УДК 541.123.7:62–971.001.18

А.Ф.Петров, Е.Н. Ворона, А.С. Артеменко

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ 3–D ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МЕТАЛЛОИДАМИ

Предложена методика и комплекс критериев позволяющих прогнозировать термодинамические функции тройных и более сложных систем с участием 3–*d* переходных металлов.

Современное состояние вопроса. Системы на основе 3–d переходных металлов с металлоидами (*C, Si, B*) широко применяются в черной металлургии, литейном, сварочном производствах и производстве прецизионных сплавов. Сплавы 3–*d* переходных металлов с кремнием и углеродом – это различные сорта ферросилиция, силикохрома и силикомарганца, ферросиликохрома и ферросиликомарганца и многие другие ферросплавы и лигатуры. К ним относятся и стали с особыми свойствами (конструкционные, высокопрочные, жаростойкие, коррозионно–стойкие).

Расплавы 3–*d* металлов с бором служат основой для получения аморфных сплавов. Эти сплавы получают, рафинируют от примесей, а зачастую и применяют при высоких температурах в жидком виде, поэтому решение большинства связанных с ними металлургических проблем требует знания широкого комплекса физико–химических характеристик, среди которых особое значение имеют термодинамические свойства. С научной точки зрения важность такой информации очевидна, так как термодинамические функции образования жидких сплавов являются количественной мерой межатомного взаимодействия компонентов. Между тем современная теория жидкого состояния во многих случаях не позволяет достаточно надежно описывать термодинамические характеристики металлических систем, относящиеся к разряду свойств, формирующихся с участием достаточно большого числа различных вкладов в них (размерный, электронный, магнитный и.др.).

О характере межатомного взаимодействия в расплавах обычно судят по виду диаграмм состояния и концентрационных зависимостей термодинамических свойств. Так, по виду последних определяется характер межчастичного взаимодействия в расплавах: при положительных значениях энтальпий смешения делается вывод о преобладающем взаимодействии однородных атомов и отсутствии существенного взаимодействия разнородных атомов; при отрицательных значениях – преобладающим считается взаимодействие между разнородными атомами.

Постановка задачи. В связи с изложенным выше важное практическое значение имеет разработка методов оценки термодинамических характеристик многокомпонентных растворов по данным о бинарных сис-

темах. В настоящее время эта задача не имеет общепринятого решения, особенно применительно к системам с участием 3–d переходных металлов, отличающимся сложной электронной структурой (в частности наличием узких d–зон) и сильным межчастичным взаимодействием. Например, известные методы прогнозирования термодинамических свойств трехкомпонентных расплавов по данным о бинарных системах, такие, как формулы Колера, Бонье, Тупа, методы изопотенциалов и ряд полиномиальных моделей [1], носят формально математический характер и возможность их применения требует отдельного исследования в каждом конкретном случае. При этом для целого ряда систем не удается получить удовлетворительного описания данных [2–4].

В результате в настоящее время возросла актуальность проблемы поиска новых системных подходов, позволяющих взглянуть на традиционные методы решения подобных материаловедческих задач под новым углом зрения. С возросшей ролью информационных процессов в научном познании на первый план выдвигается такой подход, при котором в конкретных областях знания широко используется мощный комплекс теорий и идей математического программирования. Однако для реализации такого подхода в теории металлургических процессов и физическом металловедении расплавов нужна основа – количественные критерии, характеризующие химическую индивидуальность элементов и образованных ими веществ.

Методика исследования. В данной работе для описания термодинамики многокомпонентных систем предложен комплекс идей и методик, положенных в основу физико–химической модели структуры металлических систем в твердом и жидком состоянии [5,6].

Основными парциальными параметрами модели являются эффективные заряды (Z_i),определяемые для каждой пары реагентов (Z_i(i–j)), характеризующие зарядовое соотношение каждого из компонентов в расплаве или растворе заданного состава. Интегральными характеристиками структуры расплава до и после затвердевания являются химический эквивалент его состава (Z^y), суммирующий информацию об эффективных зарядах компонентов (Z_i) с учетом вероятности образования связей разного типа, и структурный параметр (d), характеризующий среднюю длину связей в расплаве. По физическому смыслу каждый из этих параметров является аналогом размерного, электронного и электрохимического факторов.

Используемые параметры модели характеризуют расплавы как гомогенные системы. Это допущение в известной мере идеализирует состояние их структуры. Поиск путей дополнительного учета влияния ее микронеоднородности на свойства расплавов позволил установить, что такой системный учет можно обеспечить, рассчитав по аналогии с методами определения избыточных термодинамических свойств избыточные значения ΔZ^y и Δd [7,8]. . Эти параметры определяются как разница между Z^y и d для разупорядоченных систем, (т.е. с учетом A–B взаимодействия в

сплаве АВ) и средневзвешенными их значениями (Z^y_M и d_M) найденными по Z^y и d чистых компонентов (т.е. для механической смеси без химического А–В взаимодействия).

Изложение основных материалов исследования.

Полезность ввода таких параметров, в качестве промежуточного звена между составом и свойствами, подтвердили ранее проведенные нами исследования. Показано [9] что зависимость энтальпии образования жидких сплавов 3–d переходных металлов с элементами различных групп периодической системы от параметров межатомного взаимодействия описывается уравнениями типа:

$$\Delta H = a_0 + \Delta Z^Y + \Delta d \quad (1)$$

Расчет Z^y и d в квазихимическом приближении и определение на их основе избыточных параметров ΔZ^y и Δd позволил линеаризировать экспериментальные данные для более сложных трехкомпонентных систем в виде удобном для оценки их достоверности. Так, например, для парциальной энтальпии образования элементов в расплавах марганца, хрома, железа, кобальта, никеля, с металлоидами обобщающие уравнения имеют вид:

Система Mn–Si–C (по экспериментальным данным [10]).

$$\Delta H_{Mn} = 860.8 - 1014.8 \cdot Z^Y + 116 \cdot d + 945.8 \cdot \Delta Z^Y - 825.7 \cdot \Delta d$$

r=0,98 (2)

$$\Delta H_{Si} = 60.1 + 100.8 \cdot Z^Y - 98.1 \cdot d - 13.2 \cdot \Delta Z^Y + 489.8 \cdot \Delta d$$

r=0,98 (3)

$$\Delta H_C = 525.6 - 4644.5 \cdot Z^Y + 128.3 \cdot d + 4190 \cdot \Delta Z^Y - 1638.1 \cdot \Delta d$$

r=0,75 (4)

Система Cr–Si–C (по экспериментальным данным [11]).

$$\Delta H_{Cr} = -201.3 - 29.1 \cdot Z^Y + 87.4 \cdot d - 16.8 \cdot \Delta Z^Y - 425.8 \cdot \Delta d$$

r=0,96 (5)

$$\Delta H_{Si} = 239.3 + 128.8 \cdot Z^Y - 67.8 \cdot d + 239.6 \cdot \Delta Z^Y + 376.9 \cdot \Delta d$$

r=0,97 (6)

$$\Delta H_C = -8.0 + 295.4 \cdot Z^Y - 218.5 \cdot d - 2.8 \cdot \Delta Z^Y - 13.2 \cdot \Delta d$$

r=0,74 (7)

Система Cr–B–C (по экспериментальным данным [12]).

$$\Delta H_{Cr} = -544.3 + 98.8 \cdot Z^Y + 134.4 \cdot d + 22.8 \cdot \Delta Z^Y - 238.7 \cdot \Delta d$$

r=0,96 (8)

$$\Delta H_B = -261.1 + 74.7 \cdot Z^Y - 6.7 \cdot d + 123 \cdot \Delta Z^Y - 7.9 \cdot \Delta d$$

r=0,97 (9)

$$\Delta H_C = 405.3 - 6.8 \cdot Z^Y - 184.6 \cdot d + 224.2 \cdot \Delta Z^Y + 1142.9 \cdot \Delta d$$

r=0,95 (10)

Система Mn–B–C (по экспериментальным данным [13]).

$$\Delta H_{Mn} = -891 + 235.6 \cdot Z^Y + 199.8 \cdot d + 84 \cdot \Delta Z^Y - 212.7 \cdot \Delta d$$

r=0,97 (11)

$$\Delta H_B = 1639.5 - 674.8 \cdot Z^Y - 310.1 \cdot d - 13.2 \cdot \Delta Z^Y - 93.3 \cdot \Delta d$$

r=0,98 (12)

$$\Delta H_C = -310.3 + 453.6 \cdot Z^Y - 114 \cdot d + 33.9 \cdot \Delta Z^Y + 957.4 \cdot \Delta d$$

r=0,97 (13)

Система Fe–B–C (по экспериментальным данным [14]).

$$\Delta H_{Fe} = -365.3 + 63.4 \cdot Z^Y + 120.6 \cdot d + 37 \cdot \Delta Z^Y - 140.1 \cdot \Delta d$$

r=0,97 (14)

$$\Delta H_B = -40.9 - 110.3 \cdot Z^Y + 36.6 \cdot d + 143.4 \cdot \Delta Z^Y - 124 \cdot \Delta d$$

r=0,93 (15)

$$\Delta H_C = -4935 + 1764 \cdot Z^Y + 1027.5 \cdot d - 210.9 \cdot \Delta Z^Y - 431.8 \cdot \Delta d$$

r=0,97 (16)

Система Co–B–C (по экспериментальным данным [15]).

$$\Delta H_{Co} = -649.4 - 235.3 \cdot Z^Y + 306.4 \cdot d + 317.7 \cdot \Delta Z^Y - 638 \cdot \Delta d$$

r=0,99 (17)

$$\Delta H_B = 1942.9 + 1203 \cdot Z^Y - 271.7 \cdot d + 413.4 \cdot \Delta Z^Y - 506.3 \cdot \Delta d$$

r=0,97 (18)

$$\Delta H_C = 2581 - 8886.8 \cdot Z^Y + 2227.9 \cdot d + 5345.8 \cdot \Delta Z^Y - 9121 \cdot \Delta d$$

r=0,89 (19)

Система Ni–B–C (по экспериментальным данным [16]).

$$\Delta H_{Ni} = -858.5 - 247.8 \cdot Z^Y + 375.4 \cdot d + 422 \cdot \Delta Z^Y - 706 \cdot \Delta d$$

r=0,97 (20)

$$\Delta H_B = 1953 + 112.7 \cdot Z^Y - 737 \cdot d - 602.6 \cdot \Delta Z^Y + 1259.6 \cdot \Delta d$$

r=0,99 (21)

$$\Delta H_C = -4194 + 8028.5 \cdot Z^Y - 1105.5 \cdot d - 4925.4 \cdot \Delta Z^Y + 5376 \cdot \Delta d$$

r=0,96 (22)

Установлено также, что при переходе от описания трехкомпонентных к более сложным многокомпонентным системам линеаризация парциальных энтальпий смешения в ряду 3–d переходных металлов, в большинстве случаев, достигается путем замены одного из избыточных параметров

(ΔZ^y) на величины учитывающие их среднестатистические эффективные заряды Zi^{cp}. Обобщающее уравнение данные работ [12–16] имеет следующий вид:

$$\Delta H_i = -244.8 + 6.2 \cdot Z^Y + 82.7 \cdot d - 198.5 \cdot \Delta d - 4.9 Z_i^{cp} \quad r=0{,}94 \quad (23)$$

Графическая интерпретация последнего уравнения представлена на рисунке.

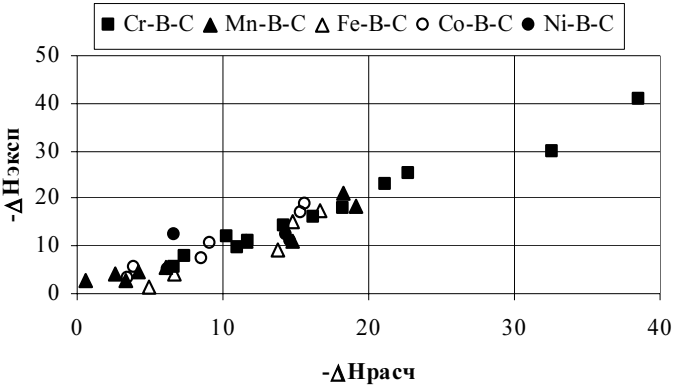

Рисунок. Соотношение между расчетными и экспериментальными значениями, по уравнению (23), парциальных энтальпий смешения для тройных систем.

Выводы. Таким образом, на примере анализа тройных систем на основе 3–d переходных металлов установлена связь парциальных термодинамических характеристик с параметрами межатомного взаимодействия. Как видно из формы описывающих эту связь уравнений, они являются однотипными и отличаются только коэффициентами при интегральных параметрах. Влияние каждого из этих параметров зависит от сочетания других и не является определяющим, что свидетельствует о многофакторном характере процесса растворения, результаты которого определяются параметрами межатомного взаимодействия между всеми компонентами расплава.

Следует отметить, что полученные уравнения являются уравнениями первой степени, в то время, как попытки аналитического описания концентрационных зависимостей термодинамических функций в рамках других моделей приводят к появлению полиномов не ниже третей степени, для установления коэффициентов которых требуется экспериментальное изучение всего диапазона концентраций. Причем ни одна из существующих моделей не обеспечивает системного перехода от бинарных к более сложным системам. Для каждой бинарной системы эмпирическим путем подбирается индивидуальная модель количественного описания и теоретического объяснения концентрационных зависимостей основных термодинамических характеристик.

Предлагаемая методика позволяет по нескольким экспериментальным (минимум четырем) реперным точкам определять парциальные термоди-

намические функции в каждой из тройных и более сложных систем, используя сочетание предложенных модельных критериев. Для этого составляется система из четырех уравнений, с четырьмя неизвестными, которая затем решается.

1. *Морачевский А.Г.* Термодинамика расплавов металлических и солевых систем. – М.: Металлургия.– 1987.– 240с.
2. *Петрушевский М.С., Рысс Г.М.* Энтальпии образования трехкомпонентных жидких сплавов железо–церий–алюминий // Изв. Вузов. Черн. Металлургия.– 1985.– №8.– С.3–6.
3. *Энтальпии* образования трехкомпонентных жидких сплавов Fe–Ce–Si и Fe–Ce–Al / Ю.О.Есин, Е.Д.Плетнева, А.Ф.Ермаков и др. // Изв. Вузов. Черн. Металлургия.– 1984.– №12.– С.1–4.
4. *Соммер Ф.* Диаграммы фаз в сплавах.– М.: Мир.– 1986.– С.128–141.
5. *Приходько Э.В.* Методика определения параметров направленного межатомного взаимодействия в молекулярных и кристаллических соединениях // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – т.17. – №11.– С. 54–62.
6. *Приходько Э.В.* Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов.– К.: Наукова думка.– 1995. – 296 с.
7. *Приходько Э.В., Петров А.Ф.* Роль направленного межатомного взаимодействия в формировании микронеоднородного строения металлических расплавов. // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 1995. – №12.– С.5–12.
8. *Приходько Э.В., Петров А.Ф.* Физико–химические критерии для оценки степени микронеоднородности металлических расплавов. // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Т.20.– №7. – С.64–74.
9. *Петров А.Ф., Приходько Э.В., Ворона Е.Н.* Физико–химические критерии для прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных металлических систем // Сб. научных трудов Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Днепропетровск. 2005. Вып.11. С. 170–179.
10. *Витусевич В.Т.* Энтальпии образования расплавов Mn–Si–C // Изв.РАН. Металлы.– 1992. – №3. – С.69–72.
11. *Витусевич В.Т.* Энтальпии образования расплавов Cr–Si–C // Изв.РАН. Металлы.– 1992. – №1. – С.49–52.
12. *Витусевич В.Т.* Энтальпии образования расплавов Cr–B–C // Изв.РАН. Металлы.– 1993. – №3. – С.35–38.
13. *Витусевич В.Т.* Энтальпии образования расплавов Mn–B–C // Изв.РАН. Металлы.–1993. – №4. – С.38–41.
14. *Витусевич В.Т., Шерецкий А.А., Шумихин В.С.* Энтальпии образования расплавов в системе Fe – B – C // Расплавы. – 1990. – №1. – С.82–85.
15. *Витусевич В.Т., Шерецкий А.А., Шумихин В.С.* Энтальпии образования расплавов Co–B–C // Изв.АН СССР. Металлы.– 1990. – №5. – С.52–54.
16. *Витусевич В.Т.* Энтальпии образования расплавов в системе Ni – B – C. // Расплавы. – 1992. – №4. – С.83–85.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. Э.В.Приходько