

Ерофеев Константин Борисович

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ЖИДКИХ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ МАГНИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ
II-V ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2005

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Заслуженный деятель науки и техники РФ
Морачевский Андрей Георгиевич

Официальные оппоненты доктор технических наук, профессор
Заслуженный деятель науки и техники РФ
Лебедев Олег Андреевич

кандидат технических наук, профессор
Голод Валерий Михайлович

Ведущая организация: АО «Институт ГИПРОНИКЕЛЬ»

Защита состоится 21 апреля 2005 года в 18 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.14 в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, химический корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «СПбГПУ».

Автореферат разослан 17 марта 2005 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета

Доктор технических наук, профессор

Кондратьев Сергей Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время в России актуальной является проблема систематизации результатов исследований, создание различного рода обобщений, справочных пособий, электронных библиотек, баз и фондов данных. Применение вычислительной техники для расчетов, хранения данных в электронном виде является весьма важным. Работа над созданием баз данных началась в СССР в конце 80-х годов с созданием банка данных "ИВТАНТЕРМО". Указанная база представляет собой автоматизированную систему данных о термодинамических свойствах только индивидуальных веществ (в настоящее время – 2600 веществ, образованных из 96 химических элементов). Данные отличаются достоверностью и внутренним согласованием рекомендованных величин, охватывают определенный температурный интервал, но в банке не содержится сведений о термодинамических характеристиках фаз переменного состава, как твердых, так и жидких, которые особенно важны для металлургической практики.

В настоящее время помимо базы данных ИВТАНТЕРМО созданы учебный банк данных РАДЭН (радиационные и энергетические параметры двухатомных молекул), база данных «Термические константы веществ» Химического факультета МГУ, а также иные базы данных (THERBASE, EQUICALC, DATANAL, APPROX, HB, REPORTER и др.). Однако, в них, как и в ИВТАНТЕРМО, не содержится сведений о термодинамических свойствах расплавленных металлических систем.

Между тем, создание банка данных для расплавленных металлических систем представляет собой актуальную задачу как в теоретическом так и прикладном отношении.

Цель работы. Целью настоящей работы явились создание банка данных жидких двойных сплавов магния с элементами II-V групп Периодической системы, анализ и программная реализация способов описания и расчеты концентрационной зависимости всех термодинамических функций для жидких металлических систем как с выраженными отрицательными, так и с положительными отклонениями от идеального поведения на основе применения методов математического моделирования.

Для достижения поставленной цели использовались модели двух типов:

- формально-математические модели (ФММ), в основе которых лежит формальная аппроксимация термодинамических свойств, их параметры не имеют конкретного физического смысла (модели реализующие среднеквадратичное приближение (метод парного регрессионного анализа, метод Редлиха-Кистера и др.)) и приближение с помощью сплайн-функций;

- неформально-математические модели (НММ), параметрам которых придается конкретный физический смысл (модель идеального ассоциированного раствора (ИАР), модель регулярного ассоциированного раствора (РАР)).

В связи с этим решались следующие задачи:

1. Анализ и программная реализация способов описания и расчеты концентрационной зависимости термодинамических функций для двойных сплавов магния с помощью ФММ и НММ;

2. Проведение детального теоретического и компьютерного анализа поведения основных термодинамических функций (коэффициент активности, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) вышеуказанных двойных сплавов магния в рамках модели РАР для двойных систем, одним из компонентов которых является магний;

На защиту выносятся:

1. Банк данных термодинамических функций жидких двойных сплавов магния с элементами II-V групп Периодической системы, полученных ФММ и НММ.

2. Рекомендации по использованию методов.

3. Комплекс компьютерных программ, позволяющих произвести анализ поведения основных термодинамических функций двойных сплавов магния с элементами II – V групп Периодической системы (Mg-Sb, Mg-Bi, Mg-Sn, Mg-Pb, Mg-Ga, Mg-Tl, Mg-Zn, Mg-Al) с помощью ФММ и НММ методов.

Научная новизна работы.

- Показана возможность адекватного описания термодинамических функций (активность, коэффициент активности, функция избыточной стабильности, избыточная энергия Гиббса, энтальпия смешения и энтропия) двойных сплавов магния с элементами II – V групп Периодической системы (Mg-Sb, Mg-Bi, Mg-Sn, Mg-Pb, Mg-Ga, Mg-Tl, Mg-Zn, Mg-Al) в рамках ФММ, реализующих среднеквадратичное приближение (метод парного регрессионного анализа, метод Редлиха-Кистера и др.), и приближение с помощью сплайн-функций) и НММ (модели ИАР и РАР);

- Проведен расчет и определены параметры взаимодействия при описании двойных систем методами ИАР и РАР;

- Методами ИАР и РАР рассчитаны константы равновесия для изученных систем, осуществлено их сравнение, подтверждено, что они адекватно описывают поведение двойных систем. Подтверждено, что значения констант равновесия, рассчитанные методом ИАР, увеличиваются с увеличением отклонения систем от идеального поведения.

Практическая ценность работы.

Разработан комплекс программ для расчета и анализа термодинамических свойств и структурных характеристик двойных жидких металлических систем, одним из компонентов которых является магний, на основании первичных экспериментальных данных. Указанные программы позволяют осуществлять проверку адекватности описания термодинамических функций с помощью полученных констант равновесия реакций комплексообразования, а также создать базу данных термодинамических свойств жидких двойных сплавов магния.

Показано, что при обработке экспериментальных данных наиболее адекватные результаты получены с использованием метода Редлиха-Кистера.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на научно-технических конференциях в г. Волгограде (1999 г.) и г. Санкт-Петербурге (2004 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения (включающего выводы) и списка литературы. Материал изложен на 165 страницах, куда входят 25 рисунков и 16 таблиц. Список литературы содержит 164 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из **четырёх глав**. Во **введении** раскрыта актуальность темы диссертационной работы, представлены научная новизна, практическая ценность работы и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** рассмотрено общее состояние изученности термодинамических свойств жидких сплавов магния, осуществлен аналитический обзор литературы. Были обработаны все имеющиеся в отечественной и иностранной литературе данные по термодинамическим свойствам 14 жидких сплавов магния. Например, по системе магний-олово были обработаны данные 14 работ, по системе магний-свинец – 10 работ. Термодинамические свойства жидких сплавов магния исследовали неоднократно различными методами. Использовали метод измерения давления насыщенного пара в изопиестическом исполнении, метод измерения ЭДС концентрационных цепей с расплавленным электролитом, метод ЭДС с твердым электролитом, метод количественной термографии, высокотемпературную калориметрию смешения. Расчеты проводились на основании фазовых диаграмм. Экспериментальные термодинамические данные (концентрационные значения активности, полученные методом давления насыщенного пара, и парциальной молярной энергии Гиббса магния, полученные методом ЭДС) подвергали экспертной оценке.

Вторая глава посвящена описанию аналитического представления концентрационной зависимости термодинамических функций в двойных жидких металлических системах (методы сплайн-функций, парного регрессионного анализа и аппроксимации зависимости полиномом), сравнительной оценке методов и результатам расчета термодинамических функций, в том числе функции избыточной стабильности.

Все ФММ сначала обеспечивают аппроксимацию исходных экспериментальных таблично заданных функций, а затем реализуют расчет требуемых термодинамических свойств. Такие модели различаются между собой методом аппроксимации и классом используемых при этом функций.

Каждый способ аппроксимации использует свою меру близости приближаемой и приближающей функций. Наиболее часто используются следующие методы: интерполяции; метод наименьших квадратов; равномерное приближение; сглаживание исходных данных.

Интерполирующая функция точно проходит через все экспериментальные значения, но при этом в междуузлиях могут наблюдаться "выбросы", а ее производные могут осциллировать, т.е. интерполирующая функция, как правило, не является гладкой кривой. Кроме того, исходные данные обычно содержат неустранимую погрешность. Поэтому чаще используются другие способы приближения. Наибольшее распространение на практике получил МНК, обеспечивающий минимизацию среднеквадратического отклонения функций. Значительно реже используется равномерное приближение. В этом случае минимизируется наибольшее отклонение. К методам сглаживания относятся варианты аппроксимации, также дающие более гладкую приближающую функцию, чем интерполяция, но не имеющие отдельного названия. При этом на саму функцию или на ее производные накладываются специальные условия гладкости.

Чаще всего в термодинамике сплавов используются алгебраические полиномы различных степеней. Это, в первую очередь, простые алгебраические ряды, ряды Редлиха-Кистера, иногда - многочлены Лежандра и Чебышева.

Применение простых алгебраических рядов является наиболее простым с точки зрения математических уравнений методов. Полиномы высоких степеней (8-10) позволяют описать концентрационную зависимость термодинамических функций с хорошей точностью (не более 0.5%). Экспериментальные данные могут быть также аппроксимированы полиномами более низких степеней, при этом точность аппроксимации несколько снижается: максимальное отклонение экспериментальных данных от аппроксимирующей кривой составляют, например, 2.0% для системы магний-свинец (полином 5 степени).

Концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса для системы магний-свинец при температуре 973К с вышеуказанной точностью может быть описана полиномом типа:

$$\Delta G^{\text{изб}}(x) = 23.70 - 601.14 x + 6571.36 x^2 - 36067.29 x^3 + 113958.85 x^4 - 21537.99 x^5 + 240104.17 x^6 - 145535.71 x^7 + 36954.37 x^8$$

Применение алгебраического полинома с непрерывно повышающимися степенями, предложенного Редлихом и Кистером, является одной из распространенных форм аппроксимации функций смешения. Для избыточной энергии Гиббса $\Delta G^{\text{изб}}$, характеризующей процесс смешения, точнее для Q-функции можно записать:

$$(1) Q = \Delta G^{\text{изб}} / 2.303RT = x_1 x_2 [b + c(x_1 - x_2) + d(x_1 - x_2)^2 + e(x_1 - x_2)^3 + f(x_1 - x_2)^4 + \dots],$$

где x_1 и x_2 - молярные доли компонентов в сплаве.

Результаты применения полиномов Редлиха-Кистера для описания концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса на примере жидких сплавов магния с медью, цинком, оловом и свинцом приведены в Табл. 1.

Из Таблицы 1 видно, что увеличение степени полиномов в уравнении Редлиха-Кистера не оказывает существенного влияния на описание на разность между экспериментальными значениями $\Delta G^{\text{изб}}$ и приближаемой величиной.

Хорошие результаты получены при использовании для приближения термодинамических свойств сплайн-функций. Сплайном называется функция, состоящая из кусков, каждый из которых является алгебраическим многочленом невысокой степени. Эти куски соединены так, что сплайн и несколько его производных непрерывны в узлах аппроксимации. В проведенной работе применялись кубические сплайны.

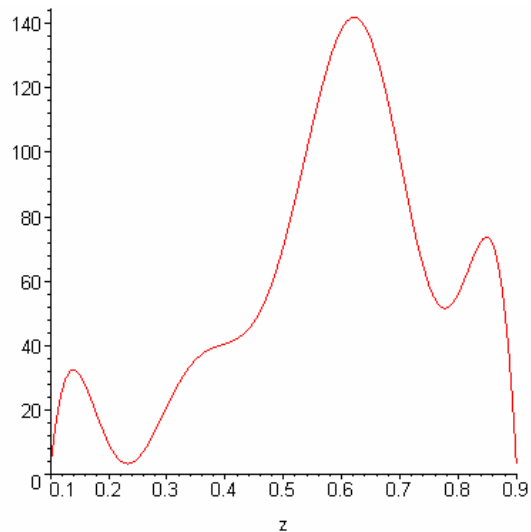
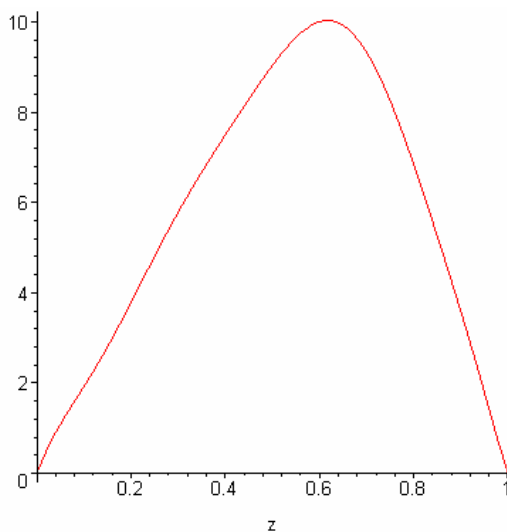
Примером успешного применения сплайн-функций для описания термодинамических свойств, является аналитическое представление экспериментальных данных жидких сплавов магний-свинец и магний-олово и последующий расчет функции избыточной стабильности (Рис. 1, 2). В результате экспериментальные данные были обработаны сплайн функцией следующего вида:

$$\Delta G^{\text{изб}} = 36.29 - 36.20 x - 13.55 (x - 0.90)^2 + 45.17 (x - 0.90)^3$$

Максимальное отклонение экспериментальных данных от аппроксимирующей кривой составляют 1.2 – 2.0% для системы магний-свинец и до 2.1% для системы магний-олово.

Табл. 1. Экспериментальные и расчетные значения избыточной энергии Гиббса при применении полиномов Редлиха-Кистера.

X _{Mg} , молярная доля	- ΔG ^{изб} , Дж/моль			
	Экспер.	Степень полинома		
		2	3	4
Mg-Pb, 650 C				
0.2	3873	4024	3997	3996
0.4	7097	7034	7083	7102
0.6	8956	8938	8952	8952
0.8	6712	6841	6787	6778
Mg-Sn, 800 C				
0.2	7546	7588	7581	7580
0.4	12214	12223	12218	12216
0.6	14144	14096	14139	14139
0.8	9457	9491	9490	9490
Mg-Cu, 827 C				
0.2	5130	5212	5016	5035
0.4	6920	6929	6915	6916
0.6	6050	6120	6067	6061
0.8	3400	3507	3491	3481
Mg-Zn, 750 C				
0.2	1101	1115	1115	1113
0.4	1767	1759	1778	1777
0.6	1826	1837	1830	1829
0.8	1223	1248	1234	1232



Избыточная энергия Гиббса $\Delta G^{изб}$ (кДж/моль), энтальпия смешения $\Delta H^{изб}$ (кДж/моль) (Рис. 1) и Функция избыточной стабильности $\Phi^{изб}$ (кДж) (Рис. 2) в системе магний-свинец при $T=973K$ 1- расч.[1] _____ эксп.

В общем случае задача аппроксимации таблично заданных функций достаточно сложна и не имеет однозначного решения. Выбор наилучшего варианта приближения термодинамических функций должен производиться с учетом погрешности экспериментальных данных, целей моделирования и требований к аппроксимирующим функциям.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что с помощью ФММ можно получить описание жидких металлических систем с хорошей точностью.

Проведена сравнительная оценка методов аналитического представления концентрационной зависимости термодинамических функций в двойных жидких металлических системах. В настоящей работе были исследованы системы с сильными отрицательными отклонениями от идеального поведения, например, Mg-Sb, Mg-Bi, Mg-Sn, а также системы с умеренными и слабыми отрицательными отклонениями от идеального поведения, например, Mg-Pb, Mg-Ga, Mg-Tl, Mg-Zn, Mg-Al.

Критериями оценки являлись молярная энергия Гиббса и энтропия. Энтальпия смешения, рассчитанная методами ЭДС, давления пара, обнаруживает хорошее соответствие со значениями энтальпии смешения, полученными калориметрическим методом. Можно отметить и хорошее согласование парциальной молярной энергии Гиббса, полученной различными методами при сопоставимых температурах (ошибка не более 5%). Только в незначительном количестве работ рассчитанные значения термодинамических величин существенно отличаются. Все изложенное делает двойные жидкие сплавы магния удобным объектом для оценки применимости различных моделей.

В **третьей главе** осуществлено описание концентрационной зависимости термодинамических функций для жидких двойных сплавов магния с помощью модели идеального ассоциированного раствора. Рассмотрены общие принципы выбора параметров модели и метод расчета. Проведены расчеты для систем со значительными отрицательными отклонениями от закона Рауля и систем с умеренными отклонениями от закона Рауля.

Наряду с интенсивным накоплением экспериментальных данных о термодинамических свойствах жидких металлических систем, предпринимаются многочисленные попытки описать наблюдаемые зависимости с помощью тех или иных модельных представлений о структуре расплавов. Характеристика наиболее распространенных НММ и лежащих в их основе теорий содержится в ряде работ отечественных и зарубежных авторов.

Пока не удастся представить термодинамические свойства систем на основании свойств чистых компонентов, поэтому для отыскания параметров НММ используются экспериментально найденные функции смешения. Применяемые в термодинамике жидких сплавов НММ можно разбить на две группы.

Модели первой группы носят статистический характер. Их основными параметрами являются характеристики отдельных атомов, координационные числа и энергия парных взаимодействий. Сюда, например, относятся различные варианты "квазихимической" модели и модели "окруженного атома".

Вторая группа моделей носит феноменологический (термодинамический) характер. Сюда относятся модели, предполагающие образование в расплавах различных ассоциатов (комплексов, кластеров). В этом случае в качестве основных параметров выступают число, состав и термодинамические характеристики ассоциативных комплексов.

К недостаткам моделей, использующих статистический подход, следует отнести необходимость учета характеристик отдельных атомов и других трудно оцениваемых параметров, громоздкость расчетных формул и невозможность выполнения расчетов и невозможность выполнения расчетов без упрощений, эти модели не позволяют описать особенности поведения концентрационных зависимостей термодинамических свойств, характерные для систем с сильным межчастичным взаимодействием между компонентами.

В последние годы для описания поведения жидких металлических систем все большее распространение получают различные варианты модели ассоциированных растворов. В этом случае рассматриваются равновесия между образующимися в расплавах ассоциатами и исходными компонентами, подчиняющиеся закону действующих масс.

Естественно предположить, что энергия взаимодействия между атомами чистых компонентов и ассоциатами значительно меньше энергии образования самих ассоциатов. Поэтому в модели ИАР пренебрегают указанными взаимодействиями, а все отклонения систем от идеального поведения объясняют образованием ассоциативных комплексов.

В современном виде модель ИАР обсуждена в монографиях Пригожина и Дефея. Ее анализу и использованию при описании термодинамических свойств жидких металлических систем посвящены многие научные работы.

Имеется также ряд работ, в которых кроме образования ассоциатов учитываются взаимодействия между компонентами равновесных расплавов. При этом большинство авторов рассматривают модель PАР.

Для учета взаимодействий между мономерами и ассоциатами вводятся соответствующие дополнительные параметры. Формальное введение этих параметров позволяет получить хорошие результаты описания интегральных термодинамических свойств некоторых реальных систем даже в предположении наличия одного типа ассоциатов. Однако их значения часто не согласуются между собой и с термодинамическими параметрами ассоциативных комплексов. Мы разделяем точку зрения Васаи и Мукаи [2], которые считают, что параметры взаимодействия должны играть второстепенную, уточняющую роль при описании свойств реальных систем.

Учитывая сказанное, при использовании модели АР необходимо сознательно контролировать и ограничивать вклад взаимодействий между ассоциатами и мономерами в термодинамические функции смешения, иначе модель теряет физический смысл и становится

формально-математической. Относительная величина такого вклада по сравнению с вкладом от образования ассоциатов уменьшается с ростом отрицательных отклонений от идеальности. Поэтому при описании систем с сильными отрицательными отклонениями модель ИАР должна давать небольшую погрешность.

Таким образом, при работе с конкретными системами необходимо сначала применить модель ИАР с разным числом и составом ассоциатов и только потом попытаться внести дополнительные параметры взаимодействия.

Модель АР является в настоящее время наиболее перспективной в термодинамике жидких сплавов. Она имеет ряд преимуществ над решеточными моделями:

- отражает объективное существование в расплаве группировок атомов;
- имеет относительно простой математический аппарат, не требующий специальных упрощений при вычислении термодинамических свойств смешения;
- объясняет характерные особенности поведения концентрационных зависимостей термодинамических функций реальных жидких металлических систем;
- ее параметры носят феноменологический характер.

В данной работе с помощью специально разработанных программ проведен подробный анализ термодинамических свойств смешения на основе ИАР и РАР и выполнен расчет ее параметров для большого числа бинарных металлических систем.

Независимыми параметрами модели ИАР являются число ассоциатов, их стехиометрические коэффициенты l_i и m_i , а также константы равновесия K_i реакции образования ассоциатов $A_l B_m$ из чистых компонентов. Для оценки энтальпии смешения необходимы сведения об энтальпиях образования ассоциатов $\Delta H_{\text{асс}}^0$. Наибольшее распространение для двойных жидких металлических систем получили методы расчета K_i и $\Delta H_{\text{асс}}^0$ по предельным наклонам кривых, выражающих зависимость энтальпии смешения от состава, предельным коэффициентам активности компонентов, по значениям термодинамических функций для отдельных составов.

Выбор параметров модели ИАР обусловлен близостью экспериментальных и модельных величин интегральных термодинамических свойств системы во всем интервале составов ($0 < x < 1$, где x – мольная доля компонента 1 в смеси). В качестве критерия близости выбран минимум суммы квадратов невязок интегральных функций. Исходя из этого, параметры модели выбирают таким образом, чтобы

$$(2) \sum [\Delta G_{\text{мод}}^{\text{изб}}(x,j) - \Delta G_{\text{экс}}^{\text{изб}}(x,j)]^2 \rightarrow \min$$

$$(3) \sum [\Delta H_{\text{мод}}^{\text{изб}}(x,j) - \Delta H_{\text{экс}}^{\text{изб}}(x,j)]^2 \rightarrow \min,$$

где индексы «эксп» и «мод» обозначают соответственно, что данное термодинамическое свойство рассчитано на основании экспериментальных данных или параметров модели.

Для нахождения концентрационных зависимостей термодинамических функций методом Ньютона решается система уравнений:

$$(4) \quad x_{acci} = K_i x_{A_i}^{l_i} x_{B_i}^{m_i}$$

$$x_{A1} = x_1 [1 + \sum (l_i + m_i - 1) x_{acci}] - \sum l_i x_{acci}$$

$$x_{B1} = (1 - x_1) [1 + \sum (l_i + m_i - 1) x_{acci}] - \sum m_i x_{acci}$$

где x_{acci} , x_{A1} , x_{B1} – мольная доля ассоциатов и мономеров, K_i – константа равновесия реакции образования i -го ассоциата.

Коэффициенты активности равны:

$$(5) \quad g_1 = [1 + \sum (l_i + m_i - 1) x_{acci} - \sum l_i x_{acci}/x_1] / x_{A1}^0$$

$$(6) \quad g_2 = [1 + \sum (l_i + m_i - 1) x_{acci} - \sum m_i x_{acci}/(1-x_1)] / x_{B1}^0$$

Энтальпия, избыточная энергия Гиббса, избыточная и полная энтропия смешения вычисляются по формулам:

$$(7) \quad \Delta H = \sum \Delta H_{acci} x_{acci} / (1 + \sum (l_i + m_i - 1) x_{acci}) - \sum \Delta H_{acci}^n x_{acci} / (1 + \sum (l_i + m_i - 1) x_{acci}^0)$$

$$(8) \quad \Delta G^{изб} = RT [x_1 \ln g_1 + (1 - x_1) \ln g_2]$$

$$(9) \quad \Delta S^{изб} = (\Delta H - \Delta G^{изб})/T$$

$$(10) \quad \Delta S = \Delta S^{изб} - R (x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1))$$

В данной работе предложен комплекс программ, написанных на языке Паскаль и основанных на применении метода двойного регрессионного анализа, позволяющего описать концентрационную зависимость термодинамических функций различной степени сложности как с помощью алгебраических полиномов, так и с применением моделей ИАР или РАР. Программы использованы для описания термодинамических функций жидких сплавов магния с элементами III-V групп периодической системы. Для жидких сплавов магния с Al, Tl, Pb, Sn, Bi достигается хорошее согласие между экспериментальными значениями термодинамических функций и результатами их описания с применением моделей как идеального, так и регулярного растворов, расхождение, как правило, не превышает +3%. При этом сохраняются характерные локальные особенности, присущие концентрационной зависимости парциальных молярных функций той или иной системы.

Диаграмма состояния системы Mg-Pb характеризуется образованием только одного соединения MgPb. Термодинамические свойства жидких сплавов магния со свинцом подробно изучены. На кривой зависимости избыточной стабильности от состава имеется один максимум в области образования этого соединения. В соответствии с ранее развитыми представлениями

при использовании модели ИАР следует принимать во внимание существование ассоциатов $MgPb$ и Mg_2Pb . При температуре 973 К получены следующие параметры модели ИАР: для Mg_2Pb К 80.0, ΔH –37.90 кДж/моль; для $MgPb$ К 10.2, ΔH –21.56 кДж/моль. В таблице 3 сопоставлены значения $\Delta G^{изб}$ и ΔH , полученные из экспериментальных данных, и соответствующие величины, рассчитанные по модели.

Табл. 2. Результаты исследования двойных магниевых систем методом ИАР

№ п/п	Система	Температура, К	Модель	Интерметаллические соединения по диаграмме состояния	Константа равновесия расч.
1	Mg-Pb	973	$MgPb+Mg_2Pb$	$MgPb$ Mg_2Pb	10.2 80.0
2	Mg-Sn	1073	$MgSn+Mg_2Sn$	$MgSn$ Mg_2Sn	50.12 255.6
3	Mg-Bi	1123	$MgBi+Mg_3Bi_2+$ $+Mg_3Bi$	$MgBi$ Mg_3Bi_2 Mg_3Bi	38.1 1250 14.0
4	Mg-Sb	1123	$MgSb+Mg_3Sb_2+$ $+Mg_3Sb$	$MgSb$ Mg_3Sb_2 Mg_3Sb	19.6 930 80.0
5	Mg-Tl	923	$MgTl+Mg_2Tl$	$MgTl$ Mg_2Tl	15.0 20.5
6	Mg-Ga	923	$MgGa+Mg_2Ga+$ $+MgGa_2$	$MgGa$ Mg_2Ga $MgGa_2$	19.24 59.66 12.36
7	Mg-Ca	1150	$MgCa+Mg_2Ca$	$MgCa$ Mg_2Ca	14.2 41.0
8	Mg-Ba	1054	$MgBa+Mg_2Ba$	$MgBa$ Mg_2Ba	8.1 17.0
9	Mg-Zn	923	$MgZn+MgZn_2$	$MgZn$ $MgZn_2$	3.19 3.19
10	Mg-Al	1020	$MgAl+Mg_3Al_2$	$MgAl$ Mg_3Al_2	0.4 0.5
11	Mg-Si	1150	$MgSi+Mg_2Si$	$MgSi$ Mg_2Si	76.19 325.19
12	Mg-Ni	1100	$MgNi+MgNi_2$	$MgNi$ $MgNi_2$	10.2 18.1
13	Mg-Sr	1180	$MgSr+Mg_2Sr$	$MgSr$ Mg_2Sr	1.2 1.4
14	Mg-Li	940	$MgLi$	$MgLi$	1.0

Модель ИАР была также применена к системам с сильными отрицательными отклонениями от идеального поведения, например, Mg-Sb, Mg-Bi, Mg-Sn, и системам с умеренными и слабыми отрицательными отклонениями от идеального поведения, например, Mg-Ga, Mg-Tl, Mg-Zn, Mg-Al (Табл. 2).

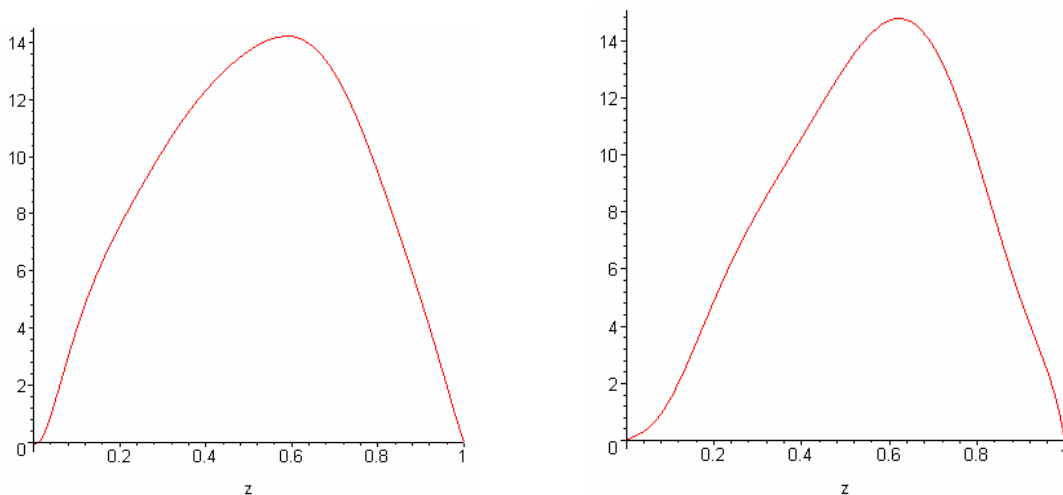
Четвертая глава посвящена описанию концентрационной зависимости термодинамических функций для жидких сплавов магния с помощью модели PАР.

Рассмотрены особенности выбора параметров модели и метод расчета. Также рассмотрены системы со значительными отрицательными и умеренными отклонениями от закона Рауля.

Модель PАР позволяет описать концентрационную зависимость термодинамических функций, принимая во внимание минимальное число ассоциатов. В рамках модели PАР можно ограничиться только одним ассоциатом MgPb, но следует ввести в расчет параметры, учитывающие взаимодействие между продуктами диссоциации соединения – магнием и свинцом (Ω_1), ассоциатом MgPb и магнием (Ω_2) и ассоциатом MgPb и свинцом (Ω_3). При составлении программы, написанной на языке Паскаль, использованы уравнения, рекомендуемые в работе Кастанета и соавторов [3]. Параметры K, Ω_1 , Ω_2 , Ω_3 подбирали по такому же принципу, как в модели ИАР: обеспечивалось максимальное приближение модельных значений термодинамических функций к экспериментальным величинам во всем концентрационном интервале. С использованием метода «секущих» осуществлялся расчет термодинамических функций – энтальпии смешения, избыточной энергии Гиббса. В рамках модели PАР получены следующие результаты: K, Ω_1 , Ω_2 , Ω_3 : 75.6; -27.2, -73.0, -49.7 кДж/моль. Как видно из данных таблицы применение модели PАР с одним ассоциатом MgPb позволяет хорошо описать экспериментально наблюдаемые зависимости $\Delta G^{изб}$, ΔH от состава (Табл. 3).

Таб.3. Величины интегральных молярных избыточной энергии Гиббса (кДж/моль) и энтальпии смешения (кДж/моль) в системе магний-свинец при 973К.

X _{Mg} , мольная доля Mg	Эксперимент		Расчет по модели			
			ИАР		PАР	
	$\Delta G^{изб}$	ΔH	$\Delta G^{изб}$	ΔH	$\Delta G^{изб}$	ΔH
0.1	-1.39	-1.98	-1.44	-1.92	-1.45	-2.02
0.2	-3.31	-3.79	-3.47	-3.78	-3.45	-3.89
0.3	-4.97	-5.71	-5.12	-5.78	-5.14	-5.96
0.4	-6.46	-7.61	-6.60	-7.49	-6.75	-7.82
0.5	-7.74	-9.12	-7.97	-9.03	-7.96	-9.31
0.6	-8.46	-9.75	-8.66	-10.0	-8.15	-9.96
0.7	-7.88	-9.10	-7.79	-9.33	-7.51	-8.80
0.8	-5.90	-7.01	-5.93	-6.85	-6.07	-6.95
0.9	-3.08	-3.71	-2.99	-3.59	-3.22	-3.82



Результаты исследования системы магний-олово методами ИАР и РАР. Зависимость интегральной молярной избыточной энергии Гиббса $\Delta G^{\text{изб}}$ (кДж/моль) (Рис. 3) и интегральной молярной энтальпии смешения ΔH (кДж/моль) системы магний-олово от состава X_{Mg} (молярная доля) при 1073К (Рис. 4) Данные работы: _____ - [1], 1 – ИАР, 2 – РАР

В рамках модели ИАР важнейшим обстоятельством является выбор числа и состава ассоциатов. Так, например для систем Mg-Sn и Mg-Pb следует принимать во внимание образование ассоциатов Mg_2Sn и MgSn , Mg_2Pb и MgPb . Для системы Mg-Sn константы равновесия реакций образования комплексов при 1073К соответственно равны: 273.13 и 67.34. Для системы Mg-Pb при 973К аналогичные величины равны 80.0 и 10.2. Применение модели РАР позволяет в рассматриваемых системах учитывать наличие только доминирующих ассоциатов за счет введения дополнительных параметров, учитывающих взаимодействие ассоциатов с чистыми компонентами. Для систем Mg-Sn и Mg-Pb в рамках модели РАР константы равновесия ассоциатов Mg_2Sn и Mg_2Pb соответственно равны 241.0 и 80.0. В системах, диаграммы состояния которых характеризуются образованием соединений, состав доминирующего ассоциата соответствует составу наиболее высокоплавящегося соединения. С помощью модели РАР были исследованы также двойные системы Mg-Ga, Mg-Tl, Mg-Zn, Mg-Al и др. (Табл. 4).

Для сопоставления результатов расчетов, выполненных при обработке концентрационных зависимостей $\Delta G^{\text{изб}}$, ΔH методами ИАР и РАР, использовали значения констант образования. Так, для системы Mg-Sn в случае модели ИАР использовали значения констант образования обоих ассоциатов (Mg_2Sn и MgSn), а в случае модели РАР принимали во внимание образование только одного соединения Mg_2Sn . Таким образом, в рамках обеих моделей при обработке данных [1] получены следующие значения констант образования при 1073 К (Табл. 5).

Таб. 4 Результаты исследования двойных магниевых систем методом PAP

№ п/п	Система	Интерметаллическое соединение по диаграмме состояния	Константа равновесия, расч.	Параметры		
				Ω_1	Ω_2	Ω_3
1	Mg-Pb	Mg ₂ Pb	75.6	-27200	-73000	-49700
2	Mg-Sn	Mg ₂ Sn	241.0	-56600	-18900	-21000
3	Mg-Bi	Mg ₃ Bi ₂	1200	-2965	-37757	-41930
4	Mg-Sb	Mg ₃ Sb ₂	1100	-4500	-2900	-8000
5	Mg-Tl	Mg ₂ Tl	26.0	-11000	-17800	-43200
6	Mg-Ga	Mg ₂ Ga	65.9	-84400	-23860	-60300
7	Mg-Ca	Mg ₂ Ca	41.0	-8400	-23800	-60360
8	Mg-Ba	Mg ₂ Ba	10.2	-4980	-57600	-56500
9	Mg-Zn	MgZn ₂	3.25	-10900	-38200	-34400
10	Mg-Al	Mg ₃ Al ₂	0.5	-30980	-58900	-55000
11	Mg-Si	Mg ₂ Si	325.0	-67409	-43846	-20362

Таб. 5 Значения констант образования при 1073 К при сопоставлении результатов расчетов, выполненных при обработке концентрационных зависимостей $\Delta G^{изб}$, ΔH методами ИАР и PАР

Исходные данные	Модель идеального раствора		Модель регулярного раствора
	КMg ₂ Sn	КMgSn	КMg ₂ Sn
$\Delta G^{изб}$	252.8	53.9	249.7
ΔH	254.0	55.6	250.3

В **пятой** главе сделаны выводы по диссертации. В **шестой** главе дан список литературы (163 ссылки).

Общие выводы работы

1. Создан банк данных жидких двойных сплавов магния с элементами II-V групп Периодической системы.
2. Разработаны алгоритмы и программы для описания и расчета концентрационных зависимостей термодинамических функций для жидких металлических систем как с выраженными отрицательными, так и с положительными отклонениями от идеального поведения на основе применения ФММ и НММ. Показано, что наилучшее приближение термодинамических свойств получено при описании систем с отрицательными отклонениями от идеальности. Для систем с положительными и знакопеременными отклонениями в ряде случаев целесообразно ввести дополнительные параметры, т.е. перейти к более сложному варианту модели ассоциированного раствора – PАР.

3. Осуществлено сравнение методов и определено, что среди ФММ метод Редлиха-Кистера, а среди НММ метод идеального ассоциированного раствора наиболее адекватно описывают жидкие металлические системы.
4. Проведен детальный теоретический и компьютерный анализ поведения термодинамических функций смешения в рамках ИАР. Показано, что модель ИАР позволяет получить (в зависимости от числа и состава ассоциатов) отрицательные, положительные и знакопеременные отклонения термодинамических свойств от идеального поведения.
5. Изучено поведение функции избыточной стабильности Даркена для жидких двойных сплавов магния в рамках модели ИАР. Показано, что в случае образования ассоциатов Al_iV_{mi} на концентрационной зависимости этой функции наблюдаются максимумы вблизи составов ассоциатов. Обнаружено, что чем больше константа равновесия реакции образования ассоциата, тем выше максимум кривой $\Delta\Phi^{изб}(x_1)$.
6. Предложена методика и разработано программное обеспечение для применения модели регулярного ассоциированного раствора к жидким двойным системам магния.
7. Выполнен расчет оптимальных параметров моделей ИАР и РАР для 14 жидких двойных систем магния с различным характером взаимодействия между компонентами;
8. Методами ИАР и РАР осуществлен расчет и сравнение констант равновесия различных систем. Указанные методы дают хорошее согласие.
9. Осуществлено сравнение методов ИАР и РАР. Показано, что учет взаимодействия между компонентами не влияет значительно на полученные результаты.

Список цитируемой литературы

1. Eckert C.A., Irwin R.B., Smith J.S. Thermodynamic Activity of Magnesium in Several Highly-Solvating Liquid Alloys // Met. Trans. – 1983. – V. 14B. – P. 451 - 454.
2. Wasai K., Mukai K. Application of the ideal associated solution model.//J.Jap.Inst.Metals.-1981.-V.45, № 6.-P. 593-602.
3. C.Bergman, R.Castanet, H.Said, M.Gilbert et al. Configuration entropy and the regular associated model for compound-forming binary systems in the liquid state//J.Less-Common Metals.-1982.-V. 85, №. 1.-P. 125-135.

Список публикаций по теме работы

1. Морачевский А.Г., Ерофеев К.Б. Расчет функции избыточной стабильности в жидких сплавах магния//Журнал прикладной химии.-1999.-Т. 72.-Вып.3.-С.382-384.

2. Ерофеев К.Б. Сравнительная оценка методов аналитического представления концентрационной зависимости термодинамических функций в двойных жидких металлических системах. – Санкт-Петербург, 1999. – 9 с. – Рукопись представлена Санкт-Петербургских государственным техническим университетом. Деп. ВИНТИ 15 июня 1999, № 1934-B99.
3. Ерофеев К.Б. Расчет функции избыточной стабильности в жидких сплавах магний-свинец, магний-олово, магний-висмут, магний-сурьма. – Санкт-Петербург, 1999. – 10 с. – Рукопись представлена Санкт-Петербургских государственным техническим университетом. Деп. ВИНТИ 03 августа 1999, № 2533-B99.
4. Морачевский А.Г., Ерофеев К.Б. Математическое моделирование в термодинамике фаз переменного состава. – В кн.: Международной традиционной научно-технической конференции «Прогрессивные методы и технологии получения и обработки конструкционных материалов и покрытий»: Тезисы докладов. Волгоград, 1999, С. 77-78.
5. Морачевский А.Г., Ерофеев К.Б. Применение моделей идеального и регулярного ассоциированных растворов к жидким сплавам системы магний-свинец//Журнал прикладной химии.-1999.-Т.72.-Вып.11.-С.1913-1914.
6. Морачевский А.Г., Ерофеев К.Б. Применение полиномов Редлиха-Кистера при описании концентрационной зависимости термодинамических свойств жидких сплавов магния//Журнал прикладной химии.-2000.-Т. 73.-Вып.6.-С.1032-1034.
7. Морачевский А.Г., Ерофеев К.Б. Моделирование термодинамических свойств жидких сплавов системы магний-олово//Журнал прикладной химии.-2001.-Т. 74.-Вып.6.-С.905 - 907.
8. Ерофеев К.Б. Расчет интегральных молярных избыточной энергии Гиббса и энтальпии смешения в системе магний-свинец с помощью модели регулярного ассоциированного раствора. – В кн.: VIII Всероссийской Конференции «Фундаментальные исследования в технических университетах»: Тезисы докладов. Санкт-Петербург, 2004, С. 238.