

ТРЕХПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СУБРЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ

Бердников В.И.¹, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник (berdnikov-chel@mail.ru)

Гудим Ю.А.^{1, 2}, д.т.н., профессор, заместитель директора

¹ ООО Промышленная компания «Технология металлов»
(454018, Россия, г. Челябинск, ул. Косарева, 63)

² Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Изменение избыточной энергии Гиббса бинарного раствора субрегулярного типа может быть с невысокой погрешностью аппроксимировано уравнением $\Delta G^E = Q_0 x_1^m x_2^n$, где x_i – мольные доли компонентов в растворе; Q_0 – энергия смешения; m и n – численные константы. Фиксированные параметры Q_0 , m и n определяются методом наименьших квадратов по экспериментальным данным величин ΔG^E и активностей компонентов бинарного раствора. Полученные расчетные выражения позволяют работать с субрегулярными растворами так же, как с регулярными, и получать более простые выражения активностей компонентов многокомпонентных растворов.

Ключевые слова: бинарный раствор субрегулярного типа, энергия смешения, термодинамические свойства, трехмерная модель.

Термодинамические свойства бинарного раствора обычно определяют выражением

$$Q = \frac{\Delta G^E}{x_1 x_2}, \quad (1)$$

в котором Q – энергия смешения (взаимообмена); $\Delta G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$ – изменение избыточной энергии Гиббса; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; x_i и γ_i – соответственно мольные доли и коэффициенты активности компонентов раствора.

Для регулярного раствора энергия смешения является константой, для субрегулярного раствора она является линейной функцией от концентрации компонентов, поэтому необходим второй параметр, характеризующий в графической интерпретации угол наклона этой линии к оси абсцисс. Для растворов со свойствами, несколько отличающимися от свойств строго субрегулярных растворов (а таких большинство), необходимы еще дополнительные параметры, учитывающие кривизну такой линии. Представление энергии смешения в форме степенного полинома $Q = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_1^2 + \dots$ решает возникшую проблему, однако замена физически осмысленной характеристики Q ее математическим эквивалентом в виде набора коэффициентов a_i существенно снижает наглядность подобного приема.

Для оценочных расчетов, не требующих повышенной точности, предлагается альтернативная модель субрегулярных растворов, согласно которой уравнение (1) заменяется выражением

$$Q_0 = \frac{\Delta G^E}{x_1^m x_2^n}, \quad (2)$$

где Q_0 – фиксированная константа, характеризующая усредненную величину энергии смешения раствора во всем интервале его концентраций; m , n – эмпирические константы, характеризующие степень отклонения термодинамических свойств данного раствора от свойств регулярного раствора (можно полагать, что численные значения параметров m и n тем больше отличаются от единицы, чем большую величину имеет избыточная энтропия раствора).

Таким образом, предлагаемая модель в каждой расчетной точке отражает приближенное равенство

$$\Delta G^E = Q x_1 x_2 \approx Q_0 x_1^m x_2^n. \quad (3)$$

Численные значения параметров Q_0 , m и n для каждого бинарного раствора можно определить посредством обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов (МНК) в соответствии с условием

$$\left(Q_0 \sum_1^k x_1^m x_2^n - \sum_1^k \Delta G^E \right)^2 = \min, \quad (4)$$

где k – количество экспериментальных точек.

После логарифмирования слагаемых уравнения (4) и выполнения стандартных процедур МНК получим систему линейных уравнений третьего порядка:

$$\left. \begin{aligned} \ln Q_0 + m \sum \ln x_1 + n \sum \ln x_2 &= \sum \ln \Delta G^E; \\ \ln Q_0 \sum \ln x_1 + m \sum \ln^2 x_1 + n \sum (\ln x_1 \ln x_2) &= \\ &= \sum (\ln \Delta G^E \ln x_1); \\ \ln Q_0 \sum \ln x_2 + m \sum (\ln x_1 \ln x_2) + n \sum \ln^2 x_2 &= \\ &= \sum (\ln \Delta G^E \ln x_2), \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

решение которой определит значения параметров Q_0 , m и n .

При обработке данных с отрицательными отклонениями от закона Рауля во избежание «вычислительного конфликта» знак переменной ΔG^E принимается положительным, а знак вычисленной константы Q_0 – отрицательным. Системы со знакопеременными отклонениями от закона Рауля можно обрабатывать лишь в концентрационном интервале, не претерпевающем смену знака ΔG^E . Отметим также, что численную величину параметра Q_0 можно задать произвольно, например, принять ее равной значению Q при $x_1 = x_2 = 0,5$. Тогда параметры m и n определятся из аналогичной системы уравнений второго порядка, но погрешность аппроксимации в таком случае будет несколько выше.

Парциальные характеристики бинарного раствора можно установить на основании его интегральных характеристик по формуле [1]

$$\frac{RT \ln \gamma_i}{(1 - x_i)^2} = \frac{d(Qx_i)}{dx_i}, \quad i = 1, 2. \quad (6)$$

Учитывая, что согласно равенству (3) $Q \approx Q_0 x_1^{m-1} x_2^{n-1}$, получим для данной расчетной модели:

$$RT \ln \gamma_1 \approx Q_0 [m x_1^{m-1} (1 - x_1)^{n+1} + (1 - n) x_1^m (1 - x_1)^n]; \quad (7.1)$$

$$RT \ln \gamma_2 \approx Q_0 [n x_2^{n-1} (1 - x_2)^{m+1} + (1 - m) x_2^n (1 - x_2)^m]. \quad (7.2)$$

Очевидно, что при $m = n = 1$ эти уравнения приводятся к известному выражению для регулярных растворов: $RT \ln \gamma_i \approx Q_0 (1 - x_i)^2$, $i = 1, 2$.

При сравнении характеристик смешения различных растворов целесообразно использовать безразмерные и независимые от температуры, так называемые, «регулярные функции» [1]:

$$q = \frac{Q}{2,303RT} = \frac{\Delta g^E}{x_1 x_2}; \quad (8.1)$$

$$q_0 = \frac{Q_0}{2,303RT} = \frac{\Delta g^E}{x_1^m x_2^n}, \quad (8.2)$$

где $\Delta g^E = x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2$.

Численные значения регулярных функций невелики и обычно варьируются в пределах от –4 до 1.

В табл. 1 приводятся результаты аппроксимации термодинамических свойств системы Ti–Fe по описанной модели, а в табл. 2 – результаты расчета параметров модели для некоторых субрегулярных бинарных растворов. Погрешность аппроксимации в обоих случаях оценивалась величиной стандартного статистического отклонения σ . Обработка приведенных, а также других экспериментальных данных показала, что погрешность аппроксимации, как правило, ниже у систем, многократно и подробно исследованных, т.е. содержащих минимальное количество экспериментальных погрешностей. Погрешность аппроксимации также снижается для систем, близких к идеальному режиму ($q \rightarrow 0$).

Таким образом, трехпараметрическая расчетная модель позволяет многие бинарные растворы, условно относящиеся к типу субрегулярных, «превращать» в, практически, регулярные (рис. 1), а «регуляризация» свойств бинарных растворов позволяет беспрепятственно использовать полученную информацию для определения термодинамических свойств многокомпонентных растворов, причем многими известными методами [7]. Например, активности компонентов многокомпонентных растворов могут быть определены на основании характеристик смешения бинарных растворов по уравнению [8]

$$RT \ln \gamma_l = \sum_{i=1}^k Q_{li} x_i - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k Q_{ij} x_i x_j; \quad l = 1, 2, \dots, k, \quad (9.1)$$

Т а б л и ц а 1

Аппроксимация термодинамических свойств системы Ti–Fe (1873 К)

Исходные данные [3]					Расчетные характеристики (при $Q_0 = -56\,140$ Дж/моль, $m = 1,024$ и $n = 0,966$)			
x_{Fe}	a_{Fe}	$-\Delta G^E$, Дж/моль	$-Q$, Дж/моль	$-q$	a_{Fe}	$-\Delta G^E$, Дж/моль	$-Q_0$, Дж/моль	$-q_0$
0,1	0,006	4803	53 360	1,488	0,006	4794	56 230	1,568
0,2	0,020	8679	54 240	1,513	0,020	8703	55 980	1,561
0,3	0,047	11 576	55 120	1,537	0,049	11 589	56 070	1,564
0,4	0,108	13 419	55 910	1,559	0,103	13 408	56 180	1,597
0,5	0,191	14 151	56 600	1,579	0,191	14 131	56 210	1,568
0,6	0,310	13 739	57 250	1,597	0,319	13 730	56 170	1,566
0,7	0,493	12 175	57 980	1,617	0,484	12 179	56 120	1,565
0,8	0,668	9439	58 990	1,645	0,671	9439	56 130	1,565
0,9	0,856	5451	60 570	1,689	0,855	5453	56 120	1,565
Стандартное отклонение σ					0,005	13	77	0,002

Таблица 2

Расчетные характеристики некоторых субрегулярных систем

Система	Номер	T, К	Исходные данные	Расчетные характеристики				Стандартное отклонение σ	
				Q_0 , Дж/моль	q_0	m	n	Q_0 , Дж/моль	q_0
Ni–Al	1	1873	[2]	–129 320	–3,606	1,069	0,938	1231	0,034
Ni–Ti	2	1800	[4]	–76 610	–2,223	0,931	1,092	803	0,023
Ti–Fe	3	1873	[3]	–56 140	–1,565	1,024	0,966	77	0,002
Fe–Al	4	1873	[2]	–48 230	–1,345	1,057	0,930	297	0,008
V–Fe	5	2193	[5]	–18 240	–0,434	0,730	1,288	1275	0,030
Fe–Ni	6	1873	[3]	–11 410	–0,318	1,234	0,823	669	0,018
Mn–Fe	7	1550	[3]	5070	0,171	1,189	0,593	267	0,009
Co–Fe	8	1873	[3]	8180	0,228	0,969	1,659	457	0,013
Sn–Al	9	960	[2]	10 790	0,587	1,076	0,850	168	0,009
Sn–Fe	10	1873	[6]	31 420	0,876	0,927	1,093	431	0,012

или, что то же самое

$$RT \ln \gamma_l = \sum_{i=1}^k \frac{\Delta G_{li}^E}{x_i} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \Delta G_{li}^E; \quad l=1, 2, \dots, k. \quad (9.2).$$

Отсюда для трехкомпонентного раствора получим

$$\left. \begin{aligned} RT \ln \gamma_1 &= \frac{\Delta G_{12}^E + \Delta G_{31}^E}{x_1} - s; \\ RT \ln \gamma_2 &= \frac{\Delta G_{12}^E + \Delta G_{23}^E}{x_2} - s; \\ RT \ln \gamma_3 &= \frac{\Delta G_{31}^E + \Delta G_{23}^E}{x_3} - s, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где $s = \Delta G_{12}^E + \Delta G_{23}^E + \Delta G_{31}^E$.

В качестве примера определим активности компонентов сплава Ti–Ni–Fe при 1873 К, используя данные табл. 2. В этом случае уравнения (10) в безразмерной форме примут вид:

$$\left. \begin{aligned} \lg \gamma_{\text{Ti}} &= \frac{\Delta g_{\text{Ni-Ti}}^E + \Delta g_{\text{Ti-Fe}}^E}{x_{\text{Ti}}} - s; \\ \lg \gamma_{\text{Ni}} &= \frac{\Delta g_{\text{Ni-Ti}}^E + \Delta g_{\text{Fe-Ni}}^E}{x_{\text{Ni}}} - s; \\ \lg \gamma_{\text{Fe}} &= \frac{\Delta g_{\text{Ti-Fe}}^E + \Delta g_{\text{Fe-Ni}}^E}{x_{\text{Fe}}} - s, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где $s = \Delta g_{\text{Ni-Ti}}^E + \Delta g_{\text{Ti-Fe}}^E + \Delta g_{\text{Fe-Ni}}^E$; $\Delta g_{\text{Ni-Ti}}^E = -2,136 x_{\text{Ti}}^{0,931} x_{\text{Ni}}^{1,092}$; $\Delta g_{\text{Ti-Fe}}^E = -1,565 x_{\text{Fe}}^{1,024} x_{\text{Ti}}^{0,966}$; $\Delta g_{\text{Fe-Ni}}^E = -0,318 x_{\text{Ni}}^{1,234} x_{\text{Fe}}^{0,823}$.

Исходные данные для системы Ni–Ti в табл. 2 определены для температуры 1800 К, поэтому значение регулярной функции q_0 для этой системы при 1873 К было пересчитано в соответствии с уравнением (8.2). Расчетные изотермы активности титана и никеля этой системы приведены на рис. 2.

Выводы. Изменение избыточной энергии Гиббса бинарного раствора субрегулярного типа может быть с невысокой погрешностью аппроксимировано уравнением $\Delta G^E = Q_0 x_1^m x_2^n$. Предлагаемый метод позволяет получать более простые выражения активности компонентов в многокомпонентном растворе.

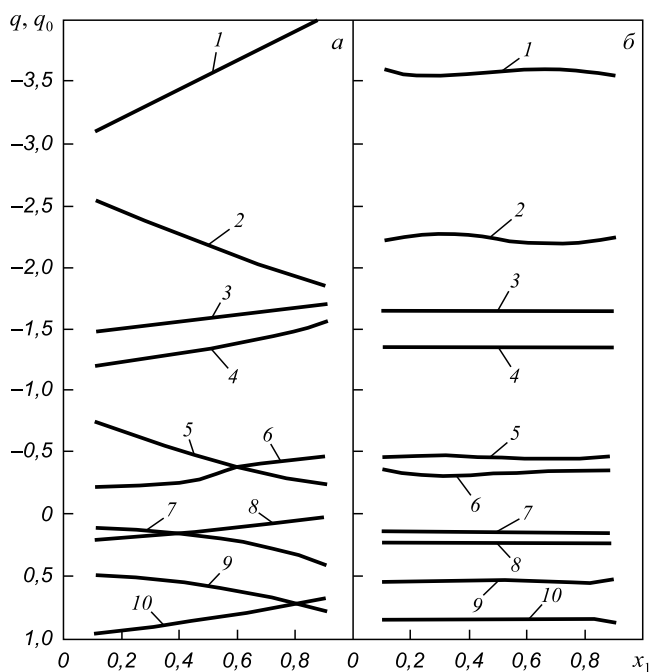


Рис. 1. Концентрационные зависимости регулярных функций некоторых бинарных систем, рассчитанных по уравнениям (8.1) – а; (8.2) – б. Номера кривых соответствуют номерам систем в табл. 2; концентрации x_1 относятся к химическим элементам, записанным в наименованиях систем справа

Fig. 1. Concentration dependencies of regular functions of some binary systems calculated by equations (8.1) – a; (8.2) – b. The numbers of the curves correspond to the numbers of the systems in Table 2; concentrations x_1 are related to the chemical elements written in the names of the systems on the right side

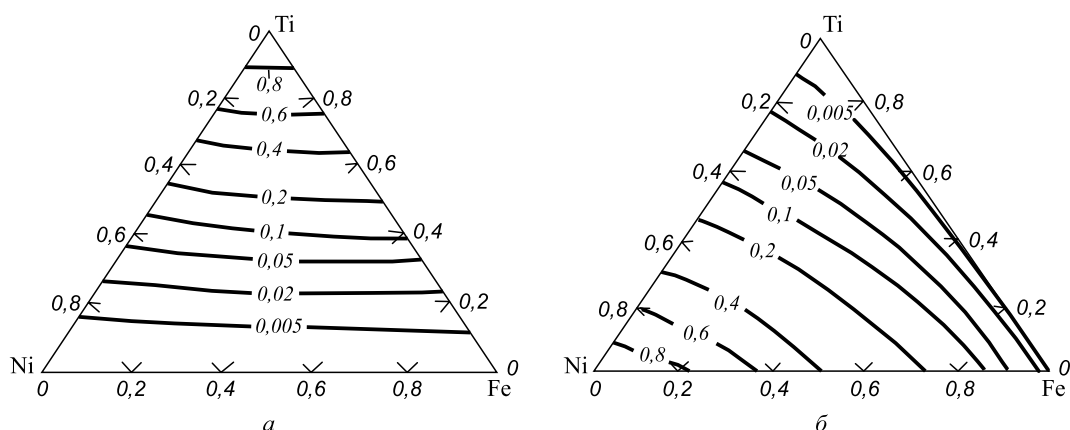


Рис. 2. Изотермы активностей титана (а) и никеля (б) в системе Ti–Ni–Fe при температуре 1873 К

Fig. 2. Isotherms of activities of titanium (a) and nickel (b) in the system Ti–Ni–Fe at 1873 K

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. Аппроксимация концентрационной зависимости активности компонентов бинарного раствора // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 8. С. 21–25.
- Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. – М.: Металлургия. 1983. – 159 с.
- Баталин Г.И. Термодинамика жидких сплавов на основе железа. – Киев: Вища школа. 1980. – 132 с.
- Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, А.Г. Пономаренко, Л.Н. Белянчиков. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.
- Кубашевский О., Олкок С.Б. Металлургическая термохимия / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 290 с.
- Петрушевский М.С., Абрамичева Л.Е., Гельд П.В. К термодинамике жидких растворов, характеризующихся большими положительными отклонениями от закона Рауля // Изв. вуз. Черная металлургия. 1973. № 6. С. 5–8.
- Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1993. – 304 с.
- Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. – Свердловск: Металлургиздат, 1955. – 164 с.

Поступила 25 сентября 2013 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 4, pp. 226–229.

THREE-PARAMETER MODEL OF SUBREGULAR SOLUTIONS

Berdnikov V.I.¹, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher (berdnikov-chel@mail.ru)

Gudim Yu.A.^{1,2}, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director

¹ LLS Industrial Company “Technology of metals” (63, Kosareva str., Chelyabinsk, 454018, Russia)

² South Ural State University (76, Lenina ave., Chelyabinsk, 454080, Russia)

Abstract. Excess Gibbs energy change of subregular-type binary solution can be approximated with an insignificant error by the equation: $\Delta G^E = Q_0 x_1^m x_2^n$, where x_i – mole fractions of components in a solution; Q_0 – mixing energy; m and n – numeric constants. Fixed parameters Q_0 , m and n were determined by the least square method using experimental values of ΔG^E and component activities of a binary solution. The obtained calculated expressions allow working with subregular solutions the same way as with regular solutions and getting simpler expressions of component activities in a multicomponent solution.

Keywords: binary solution of subregular type, displacement energy, thermodynamic properties, three-dimensional model.

REFERENCES

- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. Approximation of concentration dependency of activity of binary solution components. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2006, no. 8, pp. 21–25. (In Russ.).
- Batalin G.I., Beloborodova E.A., Kazimirov V.P. *Termodinamika i stroenie zhidkikh splavov na osnove alyuminiya* [Thermodynamics and structure of liquid aluminum-based alloys]. Moscow: Metallurgiya. 1983. 159 p. (In Russ.).
- Batalin G.I. *Termodinamika zhidkikh splavov na osnove zheleza* [Thermodynamics of liquid iron-based alloys]. Kiev: Vishcha shkola. 1980. 132 p. (In Russ.).
- Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Ponomarenko A.G., Belyanchikov L.N. *Fiziko-khimicheskie raschety elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Physical-chemical calculations of electric furnace steelmaking processes] Moscow: Metallurgiya, 1989. 288 p. (In Russ.).
- Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, New York, Pergamon Press. 1967. (Russ.ed.: Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgicheskaya termokhimiya*. Moscow: Metallurgiya, 1982. 392 p.).
- Petrushevskii M.S., Abramychева L.E., Gel'd P.V. Thermodynamics of liquid solutions with high positive deviations from Raoult's law. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 1973, no. 6, pp. 5–8. (In Russ.).
- Morachevskii A.G., Sladkov I.B. *Termodinamicheskie raschety v metallurgii* [Thermodynamic calculations in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1993. 304 p. (In Russ.).
- Kozheurov V.A. *Termodinamika metallurgicheskikh shlakov* [Thermodynamics of metallurgical slags]. Sverdlovsk: Metallurgizdat, 1955. 164 p. (In Russ.).

Received September 25, 2013