

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. А.А. Галкина

ТЕРЕХОВ Сергей Владимирович



УДК:536.7:539.219.3

***ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕПЛО- И МАССОПЕ-
РЕНОСА В СМЕСЯХ, РАСТВОРАХ И СПЛАВАХ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕПРЕРЫВНО-РЕШЕТОЧНОЙ
МОДЕЛИ ВЕЩЕСТВА***

Специальность 01.04.07 – “физика твердого тела”

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Донецк – 2008

Диссертация является рукописью

Работа выполнена в Донецком национальном техническом университете МОН Украины

Научный консультант: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник **Филиппов Александр Эльвинович**, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, доцент **Харченко Дмитрий Олегович**, Институт прикладной физики НАН Украины (г. Сумы), ведущий научный сотрудник;

доктор физико-математических наук, доцент **Смирнов Леонид Иванович**, Европейский университет (г. Киев), профессор кафедры математических и компьютерных дисциплин;

доктор физико-математических наук, профессор **Юрченко Владимир Михайлович**, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, заведующий отделом электронных свойств металлов.

Защита состоится «29» мая 2008 г. в 14-00 час. на заседании специализированного учёного совета Д 11.184.01 в Донецком физико-техническом институте (ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Донецкого физико-технического института НАН Украины (ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114).

Автореферат разослан «16» апреля 2008 г.

Учёный секретарь специализированного учёного совета, к.ф.-м.н., с.н.с.



Т.Н. Тарасенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие теории многокомпонентных систем неразрывно связано с потребностями науки и техники в материалах с заданными термодинамическими и кинетическими характеристиками. Поиск новых технологических схем получения газовых смесей, жидких растворов и твердых сплавов требует предварительного теоретического исследования. Анализ многокомпонентных систем проводится с целью уменьшения временных и материальных затрат на экспериментальное изучение таких систем. Вычисление статистической суммы (или другой функции состояния) многокомпонентной системы по последовательной схеме Гиббса осложняется отсутствием надежных экспериментальных данных по потенциалам взаимодействия. В случае известных потенциалов (например, Юкавы или Леннарда-Джонса) этот метод наталкивается на значительные математические трудности, связанные с вычислением интегралов, описывающих взаимодействие частиц и определяющих конфигурационную часть статистической суммы. С другой стороны, использование вероятностного подхода Больцмана (метода ячеек), связанного со статистическим подсчетом в фазовом пространстве числа состояний того или иного механического ансамбля атомов (молекул), наталкивается на необходимость правильного вычисления числа состояний в случае взаимодействующих частиц. В этой связи важную роль играют феноменологические модели реальных веществ. Теоретические построения базируются на очевидных физических предположениях о потенциалах взаимодействия частиц, их индивидуальных характеристиках (при игнорировании внутреннего строения частиц) и свойствах исследуемой системы.

В настоящее время существует достаточно много моделей вещества, которые можно условно разделить на континуальные (непрерывные) и решеточные (дискретные) модели. В континуальных моделях термодинамическая система представляется в виде непрерывной среды, частицы которой хаотически перемещаются по объему системы (например, газ). В этих моделях термодинамическое равновесие является следствием броуновского движения частиц, которое не нарушает условий, определяющих равновесие (*динамическое равновесие*). В решеточных моделях частицы распределяются по узлам некоторой геометрической решетки (кристалл), находящихся внутри ячеек Вигнера-Зейтца, ограниченных полиэдрами Вороного. Каждая из ячеек занята частицей определенного компонента, или остается свободной (пустая ячейка в дальнейшем называется *вакансией*). Термодинамическому равновесию системы соответствуют колебания частиц в окрестности узла (*статическое равновесие*). Таким образом, существует проблема построения такой теоретической модели, которая в предельных случаях приводит к результатам, полученным при континуальном и решеточном подходах.

Первая молекулярная теория была построена Ван дер Ваальсом, который использовал известное уравнение состояния вещества не только для описания свойств чистых веществ, но и их смесей, предполагая зависимость параметров модели от состава раствора. Если в уравнении Ван дер Ваальса для многокомпонентной системы пренебречь членом, ответственным за взаимодействие частиц, то уравнение состояния описывает *идеальный* раствор. Для такого раствора все термодинамические функции смешения, за исключением энтропии, равны нулю. Это означает, что отсутствуют такие эффекты, как изменения объема и теплосодержания при образовании раствора, а парциальные давления компонентов описываются законом Рауля [1] (для растворов закон Рауля сводится к тому, что коэффициенты активностей компонентов равны единице, а их активности – соответствующим концентрациям). Успех теории Ван дер Ваальса при описании непрерывного перехода от полностью неупорядоченной фазы (газ) к частично упорядоченной фазе (жидкости) вплоть до границы возникновения фазы с дальним порядком (кристалл) привел к появлению целого ряда континуальных моделей, в которых жидкость рассматривалась как плотный газ. В современной интерпретации модель Ван дер Ваальса получила название “теории среднего поля” (или “теории свободного объема”) [2].

Однако рентгенографические исследования жидкостей показали наличие ближнего порядка, т.е. в малой окрестности любой фиксированной точки жидкости наблюдается “кристаллоподобное” распределение атомов. Экспериментально установлено, что вблизи точки плавления практически равны плотности твердого тела и его жидкого расплава, одинаковы их термодинамические свойства. Эти данные привели Френкеля и Дебая к идее о подобии жидкого и твердого состояний (“кристаллоподобность”). Это, в свою очередь, породило новое направление в понимании вещества, обладающего решеточной структурой. В решеточных моделях на каждую молекулу действует “среднее поле” со сферической симметрией, обусловленной быстрыми флуктуациями и эффективным усреднением поля, которое порождается другими компонентами раствора. При этом ячеечная (вакансионная) модель рассматривается как частный случай решеточной модели. “Ячейками” называются области континуальной системы, периодически расположенные по объему системы, при этом каждая частица или вакансия занимает ячейку Вигнера-Зейтца [3]. Большинство исследователей отмечают, что решеточные модели более адекватно описывают термодинамические свойства реальных систем, чем континуальные теории.

Идея Френкеля-Дебая подверглась резкой критике со стороны Гильдебранда (1959), указавшего на то, что веществу присущи некоторые свойства газа, например, наличие областей неупорядоченности. Открытие в 1984 г. металлических аморфных систем, существование которых считалось невозможным при решеточном подходе, подтвердило гипотезу о “газоподобности” вещества. Таким образом, правильное отображение свойств

одно- и многокомпонентных систем должно учитывать континуальный и дискретный аспекты строения вещества.

Для расчета *тепловых свойств, термодинамических функций смешения и диаграмм равновесных состояний* используют ряд моделей. Эти модели имеют ограниченную (ввиду наличия подгоночных параметров) область применимости, что не снижает их ценности для понимания природы различных агрегатных состояний вещества. Остановимся на некоторых из них:

– *модель регулярного раствора* или “классическая” модель (Портер, Ван Лаар и др. [2]) и ее модификации, например, *квазихимическая теория (строгорегулярные растворы, кластерная модель, ассоциированные системы)*. В частности, теория регулярных веществ описывает бинарные растворы с симметричной энтальпией смешения. Однако подавляющее число реальных двухкомпонентных систем характеризуются несимметричной кривой энтальпии смешения. Кроме того, асимметричны кривые равновесия (бинодали) и кривые абсолютной неустойчивости растворов (спинодали). Для исправления указанных недостатков были введены молекулы различных размеров. Однако такое усовершенствование модели не помогло ликвидировать существенные отрицательные отклонения от закона Рауля, а также практически нулевое значение теплоты смешения. В связи с этим была предложена модель конформальных растворов;

– *конформальные растворы* (Лонге, Хиггинс и др.). Основные допущения этой модели такие же, как и для регулярных растворов. Дополнительное предположение состоит в том, что силы межмолекулярного взаимодействия приблизительно равны по порядку величины для всех пар компонентов раствора, а молекулы представляются в виде жестких сфер. Экспериментальная проверка этой теории показала ее несоответствие реальным растворам.

– “*дырочные*” модели (модель “свободного объема”: Леннард-Джонс, Девоншайр и др. [4]). Во всех вариантах таких моделей предполагается, что в отличие от теории регулярных растворов часть ячеек остается свободной. Однако и эти теоретические построения не выдержали проверки экспериментом.

– *квантовомеханическая модель (метод псевдопотенциала [5, 6])*. Использование аппарата квантовой механики для нахождения концентрационных зависимостей термодинамических функций наталкивается как на недостоверную информацию о потенциалах взаимодействия (используется псевдопотенциал), так и на математические трудности, которые связаны с решением задачи об отыскании энергетического спектра и его зависимости от состава системы. Данная модель позволила установить качественное (а иногда и количественное) совпадение энергии связи с теплотой испарения чистого вещества, рассчитать такие характеристики, как изобарная и изохорная теплоемкости, коэффициенты изотермической сжимаемости и объ-

емного расширения. При описании термодинамических функций смешения эта модель допускает значительные расхождения между теоретическими и опытными данными.

– *математическое моделирование* избыточных функций смешения сводится к их сплайн-аппроксимации полиномами, коэффициенты которых лишены физического смысла. Такой подход пригоден для представления данных в свернутом виде, но не позволяет прогнозировать свойства многокомпонентных систем по результатам о системах с меньшим числом компонентов.

Важным аспектом теории m -компонентных систем является описание *кинетических свойств и поведения системы в неравновесных условиях* с позиций единой феноменологической модели. Смещение системы от положения равновесия вызывает протекание необратимых процессов (диффузия, теплопроводность и др.), стремящихся вернуть систему в положение равновесия. Одним из таких процессов является *диффузия*. Начало изучению диффузии было положено в работах Фика, который сформулировал два закона, связывающих поток вещества с градиентом концентрации и временное изменение концентрации с дивергенцией потока. В начале XX в. Эйнштейн впервые применил к процессу диффузии модель случайных блужданий. В его модели радиус-вектор движущейся частицы мог принимать только непрерывный ряд значений и изменялся произвольным образом (*непрерывная* модель). В дальнейшем были построены теории, в которых диффузия представлялась в виде последовательности скачков заданной длины, причем вероятность каждого последующего скачка и его направление не зависели от предыдущего перемещения (*дискретная* модель). Развитие молекулярно-кинетических представлений о природе вещества привело к выявлению механизмов диффузии и установлению ее связи со случайными блужданиями атомов. Было установлено, что коэффициент диффузии определяется геометрией решетки, ее постоянной и вероятностью перескока из одного положения в другое. В этой связи Больцманом было получено уравнение для функции распределения атомов (*непрерывная* модель). Исследование транспортных процессов с использованием кинетического уравнения Больцмана осложняется “перепутыванием” функций распределения. Основными проблемами при использовании этого уравнения являются: отсутствие надежных сведений о типе столкновений (упругое или неупругое), о сечениях столкновений частиц, их геометрической форме и потенциалах взаимодействия. На аналогичные трудности наталкиваются исследователи при использовании теории Борна-Боголюбова-Грина-Кирквуда-Ивона.

Значительный прогресс в исследовании диффузии был достигнут при учете роли дефектов решетки (особенно *вакансий* (Френкель)) в процессе диффузионной эволюции системы. Идеи Френкеля позволили установить наиболее распространенный механизм диффузионной эволюции, заключа-

ющийся в обмене местами частицы и вакансии; выявить связь между параметрами диффузии и характеристиками вакансий. Вакансионные модели, экспериментальной базой которых являются эффекты Киркендалла-Смигельскаса (пластическое течение вещества в диффузионной зоне) и Френкеля 1 и 2 родов (образование и исчезновение макроскопических пор), поставили вопрос об учете распределения равновесных и неравновесных вакансий, о связи между скоростью диффузионного перемещения частиц и характеристиками дефектов.

При исследовании перестройки диффузионной зоны используют принцип “*локального (частичного) равновесия*”. При наличии неоднородностей в макроскопической системе с ростом ее объема время релаксации в равновесное состояние также увеличивается. В этой связи возможна ситуация перехода макроскопически малых областей системы в локально равновесное состояние с дальнейшим установлением равновесия между этими областями. Локально равновесное состояние части системы может быть однородным или неоднородным, но стационарным. После достижения механического и теплового равновесий происходит диффузионное выравнивание всех химических потенциалов компонентов системы. С экспериментальной точки зрения локальная квазиравновесность процесса диффузии подтверждается параболическим законом роста фаз, соответствием концентрационных кривых, получаемых при изучении диффузии в бинарных растворах, фазовым полям равновесных диаграмм состояния этих растворов [7] и другими явлениями. Эти критерии являются необходимыми, но недостаточными условиями локальной квазиравновесности диффузионной эволюции системы. Общий термодинамический подход к необратимым процессам [8] показывает, что градиенты химических потенциалов компонентов системы на характерном размере задачи должны быть значительно меньше величины самих химических потенциалов. Поэтому, в частности, для правильной интерпретации экспериментальных данных необходимо проводить опыты на сплавах, образующих диффузионную пару, с близкими составами. Это приводит к постоянству коэффициента взаимной диффузии. Таким образом, изучение концентрационной зависимости коэффициента взаимной диффузии в бинарных растворах с различными исходными составами является единственно верным критерием локальной равновесности системы. Использование приближения “*локального равновесия*” позволило получить выражения для коэффициентов взаимной диффузии и других кинетических коэффициентов. Однако такой подход не позволяет установить взаимосвязь между потоками различной термодинамической природы, а также зависимость этих потоков от концентрации компонентов в растворе. Попытка решения указанной проблемы была предпринята Онсагером [9] в его линейной теории необратимых процессов, обоснованной вариационным принципом Дьярмати [10]. В *теории Онсагера* движущей силой диффузии является градиент отношения химическо-

го потенциала компонента к температуре системы. Теория Онсагера позволила наиболее полно описать диффузию в многокомпонентных растворах, несмотря на то, что физический смысл коэффициентов Онсагера был невыясненным.

При учете вакансий выделяют два случая: *равновесные* (движущая сила перемещения вакансий равна нулю) и *неравновесные* (их химический потенциал является функцией времени и местоположения) *вакансии*. В случае неравновесных вакансий их поток исключается из рассмотрения с помощью условия отсутствия потоков всех компонентов на границе объема, занимаемого системой. В рамках формализма Онсагера были получены кинетические уравнения для диффузии и изучены эффекты, возникающие при взаимном влиянии потоков, порождаемых различными термодинамическими силами. Теория Онсагера оказалась чрезвычайно плодотворной при изучении *перекрестных необратимых процессов*, связанных с наличием градиентов различных термодинамических величин (температуры, концентрации, давления и др.), что дало возможность установить связь между кинетическими коэффициентами различных процессов. Для применения теории Онсагера необходимо знать концентрационную зависимость какой-либо термодинамической функции состояния системы (например, свободной энергии), а это требует ее модельного (или точного) выражения.

Таким образом, изучение научной литературы показывает существование нескольких проблем молекулярно-кинетической теории вещества:

- 1) ***необходимость развития континуально-решеточного подхода к исследованию чистых веществ, их смесей, растворов и сплавов;***
- 2) ***выработку новых физически обоснованных предположений о структуре и строении многокомпонентных систем с целью объединения различных моделей в единое теоретическое построение;***
- 3) ***разработку единой методики исследования термодинамических и кинетических характеристик многокомпонентных систем.***

Наличие этих проблем демонстрирует *актуальность* темы и необходимость следующего шага по пути изучения тепловых явлений и кинетических процессов в чистых веществах и многокомпонентных системах.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена на кафедрах “Электрометаллургия стали и ферросплавов” и “Высшая математика” Донецкого национального технического университета (ДонНТУ). Большая часть диссертационной работы выполнена в соответствии с основным научным направлением лаборатории электрошлакового переплава ДонНТУ; в рамках программы “Разработка методов расчета электронных, термодинамических, кинетических и оптических свойств конденсированных систем”, а также в рамках хозяйственных и государственных научно-исследовательских тем.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является построение *новой феноменологической модели* для изучения тепловых явлений и

процессов перестройки в чистых веществах и многокомпонентных системах. Модель строится на очевидных физических допущениях о структуре и строении системы при учете многочастичных нелокальных взаимодействий.

В рамках модели учитывается как “газоподобность”, так и “квазикристалличность” вещества, что указывает на ее связь с существующими моделями. В связи с этим были поставлены следующие конкретные задачи:

- ввести новые физические предположения о структуре и строении многокомпонентной системы и обосновать их с использованием общих соотношений термодинамики и статистической физики;
- получить выражение для свободной энергии многокомпонентной системы, находящейся в локальном или глобальном термодинамическом равновесии, с учетом неточности молекул (атомов), многочастичности и нелокальности их взаимодействий, а также подвижности частиц;
- анализ тепловых свойств вещества в разреженном и конденсированном состояниях;
- исследовать поведение вещества в окрестности критической точки фазового перехода;
- вывести определяющее уравнение для описания возможных типов диаграмм состояния бинарных систем и формулы для расчета избыточных термодинамических функций компонентов;
- определить связь непрерывно-решеточной модели с ранее предложенными теориями и выявить ее прогностические возможности;
- вывести систему интегро-дифференциальных уравнений диффузии для случая неточечных частиц и исследовать на их основе границы метастабильности многокомпонентных систем;
- установить связь коэффициента электропроводности многокомпонентной системы с микроскопическими параметрами частиц, их подвижностями и составом системы;
- изучить диффузионный процесс при наличии и отсутствии равновесных и неравновесных вакансий в системе;
- исследовать эффекты Киркендалла-Смигельскаса, Френкеля 1 и 2 родов и перекрестные процессы в диффузионной зоне [11];
- рассчитать свойства реальных систем при разработке новых технологий получения чистых металлов и их сплавов.

Методы исследования: теоретические – математические методы термодинамики, теоретической и статистической физики, линейной теории Онсагера (в диффузионном приближении), молекулярно-кинетической теории металлов и растворов, алгебры и математического анализа. Эти теоретические методы исследования в рамках *непрерывно-решеточной модели*

применяются для изучения тепловых свойств смесей, растворов и сплавов и эволюционного преобразования диффузионной зоны.

Научная новизна полученных результатов работы состоит в следующем:

1. Предложен *новый подход* к исследованию вещества, который объединяет в единое теоретическое построение ряд континуальных и решеточных моделей и позволяет исследовать равновесные и неравновесные состояния системы.
2. Получено новое выражение для свободной энергии системы, объединяющее виды свободной энергии для континуальных и решеточных моделей.
3. Найдены: уравнение состояния вещества, выражения для химических потенциалов компонентов системы, на основе которых проведено исследование тепловых свойств веществ, поведение вещества в окрестности критической точки фазового перехода, диаграммы фазовых равновесий, функции смешения и другие свойства, а также процессы в диффузионной зоне.
4. Доказано, что вне зависимости от типа модели (континуальной или дискретной) уравнение состояния вещества имеет *один и тот же структурный вид*.
5. В отличие от ранее предложенных моделей, в которых критический индекс параметра порядка равен $1/2$, в рамках предложенной модели значение этого индекса равно $1/3$, что соответствует экспериментальному значению этой величины [12].
6. Показано, что асимметричность спинодали связана как с отличием парциальных объемов частиц и вакансий, так и с параметрами многочастичных взаимодействий.
7. На основе теории Онсагера в рамках исследуемой модели получены уравнения эволюции многокомпонентной системы в диффузионном приближении и на их основе установлено влияние микроскопических параметров частиц на границы метастабильности растворов.
8. Получено обобщение формулы Эйнштейна для связи коэффициента электропроводности с подвижностями частиц и составом многокомпонентной системы.
9. Установлена концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии для бинарных систем при наличии и отсутствии вакансий.
10. Доказано, что при наличии в системе малого количества равновесных вакансий в диффузионной зоне пластическое движение каждого компонента происходит с индивидуальной скоростью. Кроме того, установлена конкуренция между эффектом Киркендалла-Смигельскаса и вакансионными эффектами Френкеля при наличии в системе неравновесных вакансий.

Практическая значимость полученных результатов работы продемонстрирована при расчете функций смещения, диаграмм фазовых равновесий в двойных и трехкомпонентных системах, рафинирующих возможностей реальных флюсов, скоростей испарения компонентов из расплавов. Результаты работы вошли в отчеты по государственным и хозяйственным темам, выполнявшимся в соответствии с планами НИР ДонНТУ: Г-2-81 «Разработка, исследование и освоение в опытно-промышленных условиях технологии электрошлакового переплава высококачественных металлов и сплавов с использованием постоянного тока» (№ гос. регистр. (ГР) 81021127); х/т 85-201/241 «Разработка и исследование технологии повышения качества металлов и сплавов за счет электрошлакового переплава под активными шлаковыми системами заготовок из порошковых материалов» (№ ГР 01850005588); Г-12-86 «Разработка технологии рафинирования и микролегирования специальных сплавов с использованием активных флюсов» (№ ГР 01860028315); х/т 88-204 «Разработка и исследование технологии получения легированных сплавов методом электрошлакового переплава» (№ ГР 01880015640); х/т 89-207 «Разработка технологии получения слитков хрома и сплавов на его основе методом электрошлакового переплава» (№ ГР 01890048058). Использование результатов диссертации и эмпирических данных позволило зарегистрировать девять авторских свидетельств СССР.

Личный вклад соискателя. Во всех работах автором разработана постановка задачи и ее теоретическое решение. В авторских свидетельствах использованы оценочные расчеты и реализованы идеи автора по возможному составу флюсов.

Апробация работы была проведена на конференциях: II Всесоюзная конференция «Закономерности формирования структуры эвтектического типа» (Днепропетровск, 1986); III Всесоюзная конференция «Термодинамика и материаловедение полупроводников» (Москва, 1986); VI Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Свердловск, 1986); VI Всесоюзная конференция по современным проблемам электрометаллургии стали (Челябинск, 1987); VI Всесоюзная школа-семинар «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий», (Новосибирск, 1989); Международная научно-практическая конференция «Компьютер в науке, образовании, просвещении, бизнесе и быту» (Бердянск, 2005). Результаты работы докладывались на семинарах кафедр ДонНТУ «Высшая математика» и «Электрометаллургия стали и ферросплавов», кафедры теоретической физики Новгородского университета (Великий Новгород), теоретического отдела ДонФТИ и других.

Публикации. По теме диссертации опубликовано: 1 монография, 28 работ в периодической печати, 7 тезисов и зарегистрировано 9 авторских свидетельств СССР.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора научной литературы, оригинальной части из 4 разделов, общих выводов, списка литературы, 3 приложений и изложена на 296 страницах машинописного текста. В каждой главе своя нумерация параграфов, пунктов, формул, таблиц и рисунков. Библиография содержит 345 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана краткая характеристика содержания диссертационной работы и обозначен ряд проблем, с которыми сталкивается современная молекулярно-кинетическая теория растворов. В **первом разделе** рассмотрены современные термодинамические и кинетические модели вещества и многокомпонентных систем, приведены основные теоретические представления о природе растворов, отмечены достоинства и недостатки их моделей, показаны пути решения поставленных задач. Оригинальная часть диссертационной работы изложена во втором, третьем, четвертом и пятом разделах.

Второй раздел посвящен термодинамическому и статистическому обоснованию: необходимости учета вакансий; вида функции вероятности обнаружения частицы в ячейке; зависимости парциальной энергии компонента от плотности частиц, их потенциала взаимодействия и температуры; выводу общего выражения для свободной энергии; получению уравнения состояния среды и его исследованию в окрестности критической точки фазового перехода.

Дискретный подход к проблеме “свободного объема”, обусловленного наличием области отталкивания в потенциале взаимодействия частиц, требует представления “свободного объема” в виде совокупности N_0 неточечных вакансий с парциальным объемом ω_0 . Наличие у вакансий парциального объема не означает, что они обладают “твердым ядром” и взаимодействуют между собой или с частицами. С континуальной точки зрения совокупность вакансий образует идеальную “вакансионную жидкость”, лишенную вязких свойств и поэтому не оказывающей сопротивления перераспределению частиц по объему системы V (Рис. 1).

Введение вакансий требует термодинамического и статистического обоснования. Рассмотрим гомогенную m -компонентную систему, содержащую N_i взаимодействующих частиц сорта i с парциальными объемами ω_i . Если независимыми переменными выбрать объем V , температуру T и число частиц N_i сорта i , то термодинамическим потенциалом, определяющим состояние m -компонентной системы, будет *свободная энергия*

$$F = U - ST, \quad (1)$$

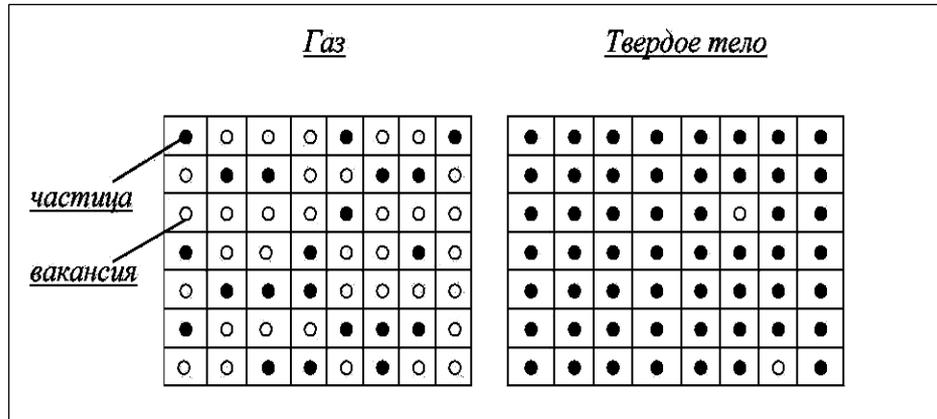


Рис. 1. Двумерное представление агрегатных состояний вещества.

где $U = ST - PV + \sum_{i=0}^m \mu_i N_i$ – внутренняя энергия, S – энтропия, T – температура по шкале Кельвина, P – давление, μ_i – химический потенциал компонента i . Величина свободной энергии (1) определяется парциальными характеристиками частиц и их взаимодействием. Для обоснования наличия “свободного объема” в системе рассмотрим бесконечно малое смещение системы из положения термодинамического равновесия. Если изменение свободной энергии (1) обусловлено изменением внутренней энергии ($d(ST) = 0$), то, воспользовавшись уравнением Дюгема-Гиббса:

$$-V dP + S dT + \sum_{i=0}^m N_i d\mu_i = 0,$$

выражениями для дифференциалов энтропии и химических потенциалов компонентов, получим равенство

$$\left(V - \sum_{i=1}^m \omega_i N_i + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N_i} \right) dP + \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N_i} + \sum_{i=1}^m s_i N_i \right) dT + \sum_{j=1}^m \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{P, T} + \sum_{i=1}^m N_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{P, T} \right) dN_j = 0.$$

Из этой формулы видно, что оно может выполняться при реализации равенств:

$$\sum_{i=1}^m \omega_i N_i - T \left(\partial S / \partial P \right)_{T, N_i} = V, \quad \sum_{i=1}^m s_i N_i = -T \left(\partial S / \partial T \right)_{P, N_i},$$

$$\sum_{i=1}^m N_i \left(\partial \mu_i / \partial N_j \right)_{P,T} = -T \left(\partial S / \partial N_j \right)_{P,T}. \quad (2)$$

Первое равенство (2) демонстрирует, что не весь объем системы занят частицами, т.е. появление “свободного объема” обусловлено энтропией взаимодействующих частиц. Обозначив $-T(\partial S/\partial P) = \omega_0 N_0$, перепишем первое уравнение (2) в виде условия плотной упаковки

$$\omega_0 n_0 + \sum_{i=1}^m \omega_i n_i = 1, \quad (3)$$

здесь $n_0 = N_0/V$ и $n_i = N_i/V$ – плотности вакансий и частиц типа i , соответственно. В частности, вариация свободной энергии (1) по объему и числу частиц должна проводиться с учетом связи (3). Если обозначить $T(\partial S/\partial T)_{P,N_i} = s_0 N_0$, то второе равенство (2) перепишется в виде $S = -s_0 N_0$, т.е. энтропия вакансий определяется энтропией взаимодействующих частиц. Третье равенство (2) (после введения обозначения

$$\left(\partial \mu_0 / \partial N_j \right)_{P,T} N_0 = T \left(\partial S / \partial N_j \right)_{P,T}$$

показывает, что изменение химического потенциала вакансий в зависимости от числа частиц обусловлено изменениями химических потенциалов всех частиц. Отсюда следует, что система подстраивается к изменяющимся внешним условиям за счет изменения энтропии взаимодействующих, неточечных частиц. Так как внутренняя энергия не изменяется, то такое состояние системы отвечает *статическому* равновесию. Статическое термодинамическое равновесие наблюдается в кристаллических телах, в которых частицы колеблются вблизи узлов некоторой геометрической решетки. С увеличением температуры частота и амплитуда колебаний возрастает, что может привести к уходу частицы из ячейки и ее миграции по объему системы (Рис. 2).

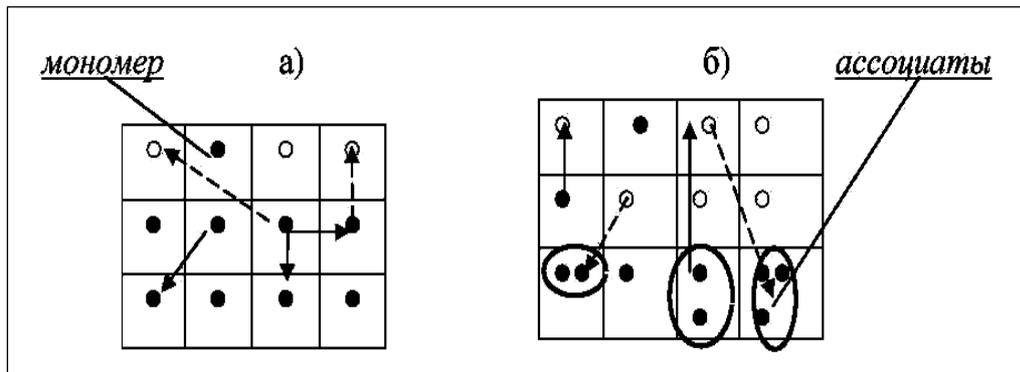


Рис. 2. Перемещение частиц по решетке без (а) и с (б) образованием ассоциатов.

Следовательно, парциальная энергия атома (молекулы) зависит от величины потенциальной ямы в выделенной ячейке, температуры и плотности частиц в окрестности ячейки. Используя закон Максвелла для распределения частиц по скоростям, найдем вероятность того, что частица сорта i будет отсутствовать в ячейке:

$$p_i = \zeta_i \exp(-\varepsilon_i / \theta), \quad (4)$$

где ζ_i – статистический коэффициент, зависящий от температуры, потенциала взаимодействия и микроскопических параметров частиц; ε_i – парциальная энергия частицы; $\theta = k_B T$ – температура в энергетических единицах измерения; k_B – постоянная Больцмана. Если парциальная энергия частицы сорта i значительно превышает ее тепловую энергию ($\varepsilon_i \gg \theta$), то по формуле (4) вероятность отсутствия такой частицы в ячейке стремится к нулю, т.е. частица лишена возможности мигрировать по объему системы. Если парциальная энергия частицы значительно меньше ее тепловой энергии ($\varepsilon_i \ll \theta$), то вероятность ухода равна статистическому коэффициенту, т.е. отлична от нуля и единицы. Это означает, что существует вероятность перехода частицы из одной ячейки в другую. Этот переход приводит к тому, что в произвольно выделенной ячейке окажутся две и более частиц, которые в дальнейшем могут скоррелировано перемещаться по объему системы. Такие группы частиц называют *ассоциатами* (комплексами или “полимерами”), в отличие от одиноких частиц, называемых “*мономерами*” (Рис. 2). Наличие ассоциатов в системе объясняется наличием области притяжения в потенциале взаимодействия частиц и возможностью неупругого рассеяния одних частиц на других.

Образование ассоциатов можно обосновать и в рамках химической теории, как реакцию образования α -меров, состоящих из α частиц. Так как физико-химические реакции согласно закону Гульдберга-Вааге не протекают с исчерпанием реагентов и продуктов реакции, то существование “полимеров” вполне достоверно, однако их число определяется константой реакции и может быть невелико по сравнению с числом “мономеров” вдали от критической точки. Следовательно, взаимодействие частиц и их перемещение по объему системы приводят к появлению “свободного объема”, возникновению ассоциатов и другим физическим эффектам, которые экспериментально наблюдаются в разреженных и конденсированных системах. Из самосогласованности термодинамики следует зависимость парциальной энергии атомов (молекул) от их плотности.

Взаимодействия частиц приводят к фазовым равновесиям, расслоению газовых смесей, спинодальному распаду твердых растворов и другим кооперативным явлениям, которые проявляются в молекулярных раство-

рах. Притяжение атомов (молекул) в первом приближении может быть описано с помощью парного потенциала взаимодействия, который определяет основной вклад во внутреннюю энергию системы. Этот потенциал заменяется на эффективный потенциал взаимодействия элементарных объемов (Рис. 3) для того, чтобы не учитывать структуру решетки и возможные

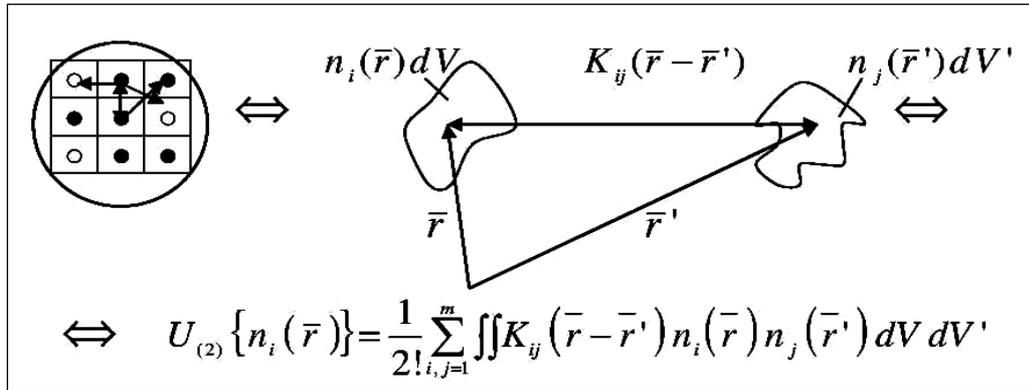


Рис. 3. Введение эффективного взаимодействия элементарных объемов.

конфигурации распределения ближайших соседей. Однако наличие двухкомпонентных систем, для которых энтальпия смешения компонентов изменяет знак при определенной концентрации, указывает на необходимость учета многочастичных взаимодействий. В дальнейшем под взаимодействием частиц будем понимать усредненную по объему системы совокупность всех допустимых взаимодействий (Ван дер Ваальсовского, Ленард-Джонсовского, упругого и т.п.), что позволяет не выделять отдельные составляющие совокупного действия одной частицы на другую и не выяснять физическую суть этого действия.

Если внутренняя энергия системы сохраняется, а изменение свободной энергии (1) определяется изменением энтропии взаимодействующих частиц, то легко показать, что система подстраивается под изменяющиеся условия путем сжатия и расширения (*динамическое равновесие*).

В связи с изложенным материалом *основными допущениями* модели являются следующие предположения: **а)** система находится в (локальном) термодинамическом равновесии; **б)** наличие “свободного объема” обусловлено взаимодействием частиц; **в)** весь объем системы разбивается на ячейки, в каждой из которых располагается либо одна частица сорта i , либо одна вакансия, т.е. число ассоциатов в системе пренебрежимо мало по сравнению с числом “мономеров”; **г)** объем ячеек не зависит от макроскопических характеристик системы; **д)** ячейки образуют произвольную геометрическую решетку, причем ее структура не учитывается; **е)** идеальные (не взаимодействуют ни между собой, ни с частицами) вакансии дают вклад только в энтропию и объем системы; **ж)** взаимодействия (в общем случае носят нелокальный и многочастичный характер) частиц определяют парци-

альную энергию ε_i частиц сорта i , которая зависит от температуры, потенциала взаимодействия и плотности частиц; з) распределение частиц по ячейкам имеет вид распределения Бернулли.

Согласно общим положениям статистической физики свободная энергия

$$F = -\theta \ln W, \quad (5)$$

где W – большая статистическая сумма. Будем считать, что конфигурация распределения частиц с парциальной энергией ε_i (для вакансий в силу их идеальности $\varepsilon_0 = 0$) по ячейкам системы при фиксированных значениях температуры, давления и химических потенциалов компонентов не изменяется от опыта к опыту. Вероятность отсутствия частицы сорта i в ячейке определим формулой (4), а вероятность обнаружения частицы в ячейке обозначим через q_i . С учетом тождественности частиц одного вида получим для большой статистической суммы выражение, являющееся распределением Бернулли:

$$W = \frac{N!}{N_0!} \prod_{i=1}^m \frac{(p_i)^{N_i} (q_i)^{N-N_i}}{N_i!}, \quad (6)$$

С учетом формулы Стирлинга $N! \approx (N/e)^N$ свободная энергия (5) системы задается выражением

$$F = \sum_{i=1}^m \tilde{\varepsilon}_i N_i + \theta \left[\sum_{i=0}^m N_i \ln(N_i/N) - \sum_{i=1}^m (N-N_i) \ln(1 - \exp(-\tilde{\varepsilon}_i/\theta)) \right], \quad (7)$$

где $\tilde{\varepsilon}_i = \varepsilon_i - \theta \ln \zeta_i$ ($i = 1 \div m$, для вакансий $\zeta_0 = 1$), т.е. парциальная энергия частиц зависит не только от плотности частиц, но и от температуры. Сравнив равенство (7) с классической формулой (1), находим, что первая сумма определяет внутреннюю энергию, вторая сумма – произведение температуры на энтропию взаимодействующих частиц. Отметим, что равенство (7) описывает свободную энергию твердого тела в том случае, когда парциальная энергия частиц определяется их колебаниями вблизи положений равновесия [13]. Если все частицы колеблются относительно центров ячеек (статическое положение равновесия), то парциальная энергия частицы значительно превышает ее тепловую энергию (выполняется неравенство $\tilde{\varepsilon}_i \gg \theta$). Отсюда следует, что в любой решеточной модели последней суммой в формуле (7) можно пренебречь. Таким образом, в этом приближении непрерывно-решеточная модель дает для свободной энергии системы выражение

$$F = \sum_{i=1}^m \tilde{\varepsilon}_i N_i + \theta \sum_{i=0}^m N_i \ln(N_i/N), \quad (8)$$

“Газоподобные” модели имеют место в том случае, когда парциальная энергия частиц значительно меньше их тепловой энергии ($\tilde{\varepsilon}_i \ll \theta$). Свободная энергия в континуальной модели определяется формулой

$$F = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i (N - N_i) + \theta \sum_{i=0}^m N_i \ln(N_i / N), \quad (9)$$

где $\varepsilon_i = -\theta \ln(\tilde{\varepsilon}_i / \theta)$. Таким образом, данное теоретическое построение объединяет два вида моделей, что позволяет рассматривать различные агрегатные состояния вещества с единой точки зрения. Другими словами, предлагаемая модель учитывает “газоподобность” и “квазикристалличность” вещества. С целью изучения связи непрерывно-решеточной модели с другими теоретическими построениями рассмотрим уравнение состояния чистого вещества.

Переходя к мольной доле атомов (молекул) $x = \omega_1 N_1 / V$ и учитывая соотношение (3), перепишем (7) для чистого вещества в виде

$$f = \frac{F}{V} = \omega_0^{-1} \left[x \xi + \theta \left\{ (1-x) \ln \left(\frac{1-x}{1+(\lambda-1)x} \right) + \lambda x \ln \left(\frac{\lambda x}{1+(\lambda-1)x} \right) \right\} \right], \quad (10)$$

где $\xi = \lambda \tilde{\varepsilon}_1 + ((1-x)\varepsilon_1 / x)$, $\varepsilon_1 = -\theta \ln(1 - \exp(-\tilde{\varepsilon}_1 / \theta))$, $\lambda = \omega_0 / \omega_1$ – отношение парциальных объемов вакансии и частицы. Уравнение состояния (с учетом его термодинамического определения

$$P = -(\partial F / \partial V)_{N_1, T} = x^2 (\partial (f/x) / \partial x)_{N_1, T}$$

имеет вид

$$P = \theta (\alpha + x^2 q) / \omega_0, \quad (11)$$

где $\alpha = \ln((1+\nu x)/(1-x))$ – конфигурационная функция, $\nu = \lambda - 1$, $q = \theta^{-1} \partial \xi / \partial x$ – функция взаимодействия. Уравнение (11) показывает, что вне зависимости от вида модели уравнение состояния вещества имеет *один и тот же структурный вид*. Допущения той или иной модели проявляются в изменении конфигурационной функции и функции взаимодействия. Исследование этого уравнения в окрестности критической точки показывает, что отношение парциальных объемов вакансии и частицы определяет критическую мольную долю атомов (молекул). Для реальных газов критическая сжимаемость лежит в пределах от 0.21 до 0.31. Это приводит к тому, что критическая мольная доля атомов (молекул) (при учете многочастичных взаимодействий) лежит в пределах от 0.498 до 0.500, что близко к значению критической мольной доли атомов (молекул) в модели Дитеричи. При этом значения параметра λ принадлежат промежутку от 0.975 до 1.003, т.е. параметр λ близок к единице для всех реальных систем. Это соответствует разбиению объема системы на ячейки практически одинакового размера.

Третий раздел посвящен исследованию однородных, m -компонентных, *решеточных* систем, свободная энергия которых определяется формулой (8), как наиболее перспективных для адекватного отображения тепловых и кинетических свойств реальных смесей, растворов и сплавов.

Учитывая гипотезу Власова [14] о нелокальности взаимодействий частиц парциальная энергия частиц была представлена в виде нелокального ряда

$$\tilde{\varepsilon}_i(\bar{r}) = K_i(\bar{r}) + \frac{1}{2!} \sum_{j=1}^m \int K_{ij}(\bar{r}-\bar{r}') n_j(\bar{r}') dV' + \frac{1}{3!} \sum_{j,k=1}^m \iint K_{ijk}(\bar{r}-\bar{r}', \bar{r}'-\bar{r}'', \bar{r}''-\bar{r}) n_j(\bar{r}') n_k(\bar{r}'') dV' dV'' + \dots,$$

который в приближении взаимодействия произвольно выделенной частицы с ближайшим окружением (короткодействующие потенциалы) для однородных систем принимает вид

$$\tilde{\varepsilon}_i = Q_i + \frac{1}{2!} \sum_{j=1}^m \frac{Q_{ij} N_i N_j}{V} + \frac{1}{3!} \sum_{j,k=1}^m \frac{Q_{ijk} N_i N_j N_k}{V^2} + \dots, \quad (12)$$

где $Q_i = V^{-1} \int K_i(\bar{r}) dV$, $Q_{ij} = V^{-1} \iint K_{ij}(\bar{r}-\bar{r}') dV dV'$, ... – усредненные по объему системы эффективные потенциалы взаимодействия. В силу того, что проводится усреднение парциальной энергии частиц по объему системы и учитывается только конфигурационная часть энтропии, свободная энергия (8) соответствует приближению теории “среднего поля” [15].

Наличие малых параметров позволяет выделить два класса чистых веществ: 1) *разреженное состояние* (малая объемная доля частиц); 2) *конденсированная среда* (малая объемная доля вакансий). В первый класс входит только идеальный газ, который описывается уравнением состояния Менделеева-Клапейрона. Второй класс образуют реальные газы (частными случаями являются газы Ван дер Ваальса, Камерлинг-Оннеса, Дитеричи и “решеточный” газ), жидкости и твердые тела.

Уравнение состояния среды во втором случае задается формулой

$$P = \xi + (\theta / \omega_0) \ln(n / n_0), \quad (13)$$

здесь функция $\xi = \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^m Q_{ij} n_i n_j + \frac{2}{3!} \sum_{i,j,l=1}^m Q_{ijl} n_i n_j n_l + \dots$, $n = N/V$ – плот-

ность ячеек, число которых равно $N = N_0 + \sum_{i=1}^m N_i$, $n_0 = N_0/N$ – плотность вакансий.

Химические потенциалы частиц имеют вид

$$\mu_i = \varphi_i + \theta \left\{ \ln(n_i / n) - (\omega_i / \omega_0) \ln(n_0 / n) \right\}, \quad (14)$$

где функции $\varphi_i = Q_i + \sum_{j=1}^m Q_{ij} n_j + \frac{1}{2!} \sum_{j,l=1}^m Q_{ijl} n_j n_l + \dots$. Для чистого вещества в

приближении, когда “свободный объем” значительно превышает объем, занятый частицами, и равенстве парциальных объемов вакансии и частицы формула (13) определяет вириальное разложение (уравнение Каммерлингга-Оннеса). Учет только парных взаимодействий частиц и равенства парциальных объемов частицы и вакансии переводит уравнение (13) в уравнение состояния “решеточного” газа. Существенное уменьшение парциального объема пустых ячеек (объемы вакансий стремятся к нулю: $\omega_0 \rightarrow 0$) при сохранении величины “свободного объема” (число вакансий: $N_0 \rightarrow \infty$) и использование правила Лопиталья для раскрытия неопределенности вида $[0/0]$ переводит уравнение (13) в уравнение Ван дер Ваальса. Если коэффициент летучести определяется стандартным состоянием вещества, то сравнение формулы (14) с выражением для химического потенциала по Льюису [16] приводит к уравнению разреженного газа ($\omega_1 n_1 \ll 1$) Дитеричи. Отметим также, что в случае бинарных систем с незначительной мольной долей вакансий ($\omega_0 n_0 \ll 1$ – конденсированная фаза) и учете, в основном, парных взаимодействий формула (14) соответствует модели регулярных растворов, а если учесть параметры трехчастичных взаимодействий – модели субрегулярных растворов. Следовательно, предложенная модель связана с другими теоретическими построениями.

Исследуем поведение чистого вещества в окрестности *критической точки фазового перехода* с использованием уравнений (13) и (14). Учет взаимодействий частиц вплоть до четырехчастичных и использование условий фазового равновесия [16] приводит к системе двух уравнений, содержащих параметр порядка $2\eta = z - y$ и полусумму мольных долей частиц $2\xi = z + y$ (y и z – мольные доли частиц в фазах 1 и 2, соответственно):

$$\begin{cases} B_1 \eta + B_2 \eta^3 = 0 \\ C_1 \eta + C_2 \eta^3 = q(1 - (T/T_c)) \end{cases}, \quad (15)$$

где $\mu_{1s}^{(2)} - \mu_{1s}^{(1)} = q(1 - (T/T_c))$; параметр $q = \Delta H_p / N_A$ определяет теплоту фазового перехода ΔH_p ; N_A – число Авогадро;

$$B_1 = 2\xi \left(G_{(2)} + G_{(3)} \xi + \frac{G_{(4)}}{2} \xi^2 + \frac{\theta}{\omega_1 \xi (1-\xi)(1+(\lambda-1)\xi)} \right); \quad \theta = k_B T;$$

$$B_2 = \frac{2}{3} G_{(3)} + G_{(4)} \xi + \frac{2\theta}{3\omega_0} \frac{(\lambda-1)^3 (1-\xi)^3 + (1+(\lambda-1)\xi)^3}{[(1-\xi)(1+(\lambda-1)\xi)]^3}; \quad C_1 = \frac{1-\xi}{\xi} \omega_1 B_1;$$

$$C_2 = \left[\frac{G_{(4)} - 2G_{(3)}}{3} - G_{(4)} \xi \right] \omega_1 - \frac{2\theta}{3} \frac{(1+(\lambda-1)\xi)^3 - (\lambda-1)^3 \xi^3}{[\xi(1+(\lambda-1)\xi)]^3}, \quad G_{(k)} = \frac{Q_{(k)}}{\omega_1^k}.$$

Нулевое (тривиальное) значение параметра порядка наблюдается только при достижении критической точки фазового перехода ($\eta = 0$ при $T = T_c$). С целью нахождения нетривиальной величины параметра порядка, которая удовлетворяет обоим уравнением системы (15), умножим первое уравнение системы на выражение $-\omega_1(1-\xi)/\xi$ и найдем сумму полученного уравнения со вторым уравнением системы (15), тогда параметр порядка

$$\eta = K (1 - (T/T_c))^{1/3}, \quad (16)$$

где $K = \sqrt[3]{\frac{q\xi}{C_2\xi - B_2\omega_1(1-\xi)}}$. Таким образом, решение системы уравнений

(15) приводит к экспериментальному значению *критического индекса* $\beta = 1/3$ [12] для температурной зависимости параметра порядка. Подставляя параметр порядка (16) в первое уравнение системы (15) получим уравнение для определения температурной зависимости величины ξ :

$$f(\xi, T) = B_1 + B_2 K^2 (1 - (T/T_c))^{2/3} = 0, \quad (17)$$

которое устанавливает связь между величиной ξ и температурой T . В непосредственной близости к критической точке фазового перехода уравнение (17) переходит в уравнение $B_1 = 0$. Следовательно, при критической температуре T_c уравнение $B_1 = 0$ задает связь между критическими значениями температуры и мольной доли частиц в системе:

$$\theta_c = -(G_{(2)} + G_{(3)}y_c + 0.5G_{(4)}y_c^2)\omega_1 y_c (1 - y_c)(1 + (\lambda - 1)y_c). \quad (18)$$

Отметим, что асимметричность спинодали по формуле аналогичной формуле (18) определяется как различием парциальных объемов вакансии и частицы, так и параметрами многочастичных взаимодействий. Если учитывать только парные взаимодействия частиц и равенство парциальных объемов вакансии и частицы, то уравнение спинодали принимает вид характерный для перехода порядок-беспорядок [17] и имеет вид уравнения Кана-Хачатуряна: $\theta = -G_{(2)} \cdot \omega_1 y(1 - y)$. Используя формулу (18), перепишем уравнение $B_1 = 0$ в малой окрестности критической точки ($\xi \cong y_c$) в виде

$$\xi = y_c + 0.5a(1 - (T/T_c)), \quad (19)$$

где $a = 2\theta_c / [(G_{(3)} + G_{(4)}y_c)\omega_1 y_c(1 - y_c)(1 + (\lambda - 1)y_c)]^{-1}$. С учетом определенных величин ξ и y_c равенство (19) принимает вид

$$v_{(1)}^{-1} + v_{(2)}^{-1} = 2v_c^{-1} + b(1 - T/T_c), \quad (20)$$

где $v_{(\alpha)} = V_{(\alpha)} / m_{(\alpha)}$ – удельный объем фазы α , занимающей объем $V_{(\alpha)}$ и

имеющей массу $m(\alpha)$, v_c – критический удельный объем, коэффициент $b = a\mathcal{G}/(\omega_p N_A)$, \mathcal{G} – молекулярная масса вещества. Равенство (20) отображает известное правило “*прямолинейного диаметра*” Кальете-Матиаса [18]. Проведенный анализ поведения вещества в малой окрестности критической точки показывает необходимость учета многочастичных взаимодействий для описания конденсированного состояния вещества. Следовательно, уравнение состояния, которое описывает непрерывный переход от газа к конденсированной среде, должно учитывать трех- и четырехчастичные взаимодействия. При учете только параметров парных взаимодействий уравнение состояния (13) описывает с малой погрешностью (до 5 %) лишь реальные газы, но не жидкости (см. таблицу).

Таблица.

Сравнение экспериментальных $P_{\text{экс.}}$ [19] и теоретических $P_{\text{теор.}}$ значений давления для газообразного азота.

T, K	$v_{жс} \cdot 10^3$ $m^3 / кг$	$v_2 \cdot 10^3$ $m^3 / кг$	$P_{\text{экс.}}$ бар	$P_{\text{теор.}}$ бар
70.00	1.193	552.600	0.39	0.39
85.00	1.297	101.700	2.29	2.33
105.00	1.514	22.230	10.83	11.00
115.00	1.714	11.470	19.40	19.46
125.00	2.324	5.016	32.05	31.85
126.25	3.289	3.289	33.96	33.96

Использование уравнения (13) позволило исследовать целый ряд других теплофизических свойств чистого вещества: критическое значение молярной части частиц при учете парных, тройных и четырехчастичных взаимодействий; температуру “идеализации” реального газа (температуру Бойля), разницу изохорной и изобарной теплоемкостей и т.д.

Для бинарного конденсированного раствора формула (14) и условия фазового равновесия позволяют получить *определяющее уравнение* для описания возможных диаграмм фазовых равновесий, которое совпадает с аналогичным уравнением в модели Данилова-Каменецкой, если раствор состоит из частиц с близкими парциальными объемами.

В работах Вакса с сотр. (см., например, [20]) указано на ограниченность представлений теории “среднего поля” для описания фазовых равновесий в ГЦК-сплавах и предложено использование модели кластерных полей. В этой модели используются операторы заполнения n_{ip} узла i частицей сорта P , причем $n_{ip} = 1$ при заполнении узла и $n_{ip} = 0$ – при от-

существовании атома сорта P в узле i . Конфигурационный гамильтониан записывается в виде ряда по операторам n_{ip} :

$$H = \sum_{p,i} \varphi_i^P n_{ip} + \sum_{p,q,i < j} v_{ij}^{pq} n_{ip} n_{jq} + \sum_{p,q,r,i < j < k} v_{ijk}^{pqr} n_{ip} n_{jq} n_{kr} + \dots,$$

где “внешние поля” φ_i^P связаны с неэквивалентностью решеточных узлов,

а величины v_{ij}^{pq}, \dots определяют взаимодействие кластера со своим окружением.

Для расчета равновесных свойств системы вычисляется термодинамический потенциал $\Omega = -T \ln \left(\text{Tr}(-\beta(H - \sum_{p,i} \mu_p n_{ip})) \right)$, ($\beta = \theta^{-1}$, $\theta = k_B T$, T

– температура, μ_p – химический потенциал частиц сорта P). Такой подход, по мнению авторов, приводит к лучшему количественному описанию диаграмм состояния ГЦК-сплавов.

В определяющее уравнение “решеточной” модели входит величина

$$W(U) = (k_B \omega_1)^{-1} \left[Q_{12} - 0,5 \left(Q_{11} \lambda + (Q_{22} / \lambda) \right) \right], \quad (21)$$

которая определяет энергию смешения компонентов в жидком (твердом) состояниях. В зависимости от знака и величины энергий смешения компонентов в жидком и твердом состояниях *определяющее уравнение* описывает различные виды диаграмм состояния. В качестве примера на Рис. 4 и 5 приведены рассчитанные диаграммы фазовых равновесий в системах $Se - Cr$ и $Cr_2O_3 - Al_2O_3$. На Рис. 5 приведена предсказанная область спинодального распада в оксидной системе. На основе данных по бинарным системам компонентов, образующих трехкомпонентный раствор, была также рассчитана диаграмма плавкости системы $Ca - CaF_2 - CaO$ (Рис. 6). Формула (14) дает также возможность рассчитывать коэффициенты активности и активности компонентов, парциальные теплоты, энтальпию образования раствора (Рис.7) и другие термодинамические функции смешения в конденсированных растворах.

Таблица и Рис. 4-7 показывают *адекватность* модели реальным системам (погрешность расчета до 5%) и демонстрируют ее прогностические возможности. Следовательно, применение модели к расчету избыточных термодинамических функций реальных бинарных систем позволяет не только предсказать функции смешения для систем с большим числом компонентов, но и позволяет использовать ее при разработке новых технологических приемов получения материалов (см. описание раздела 5).

Четвертый раздел посвящен исследованию эволюционной перестройки многокомпонентных систем в диффузионном приближении при наличии и отсутствии в них вакансий (равновесных или неравновесных); изу-

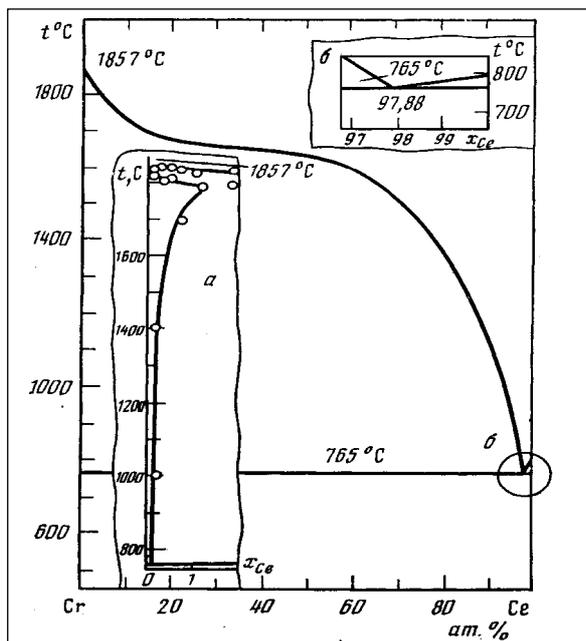


Рис. 4. Диаграмма фазовых областей в системе $\text{Ce}-\text{Cr}$: а – хромовый угол диаграммы; б – область эвтектической точки (светлые точки – данные работы [21]).

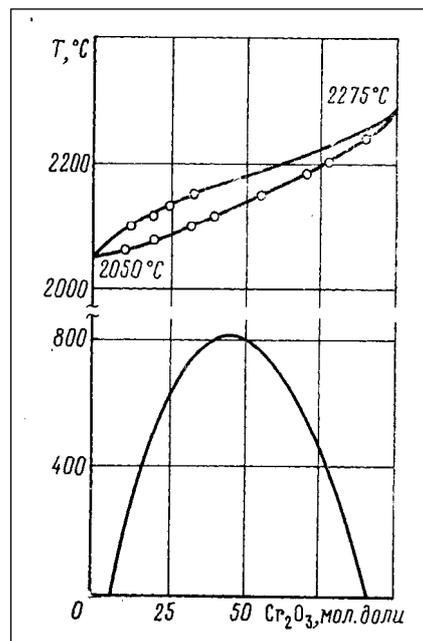


Рис. 5. Диаграмма состояния оксидного раствора $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (светлые точки – данные работы [22]).

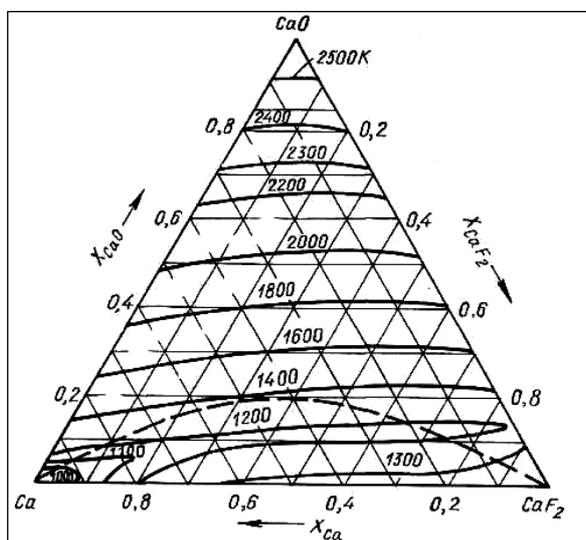


Рис. 6. Диаграмма плавкости системы $\text{Ca}-\text{CaF}_2-\text{CaO}$.

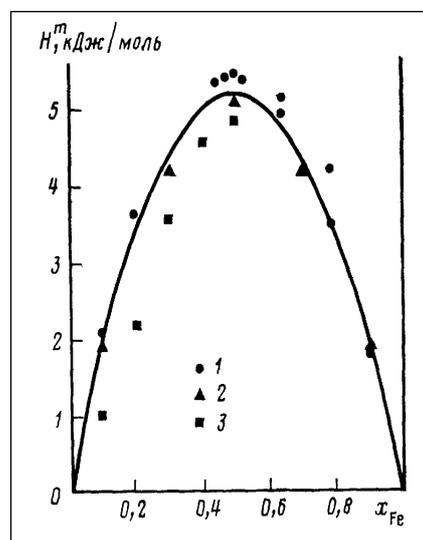


Рис. 7. Тепловой эффект образования раствора $\text{Fe}-\text{Cr}$ при $T = 1873 \text{ K}$ (1 – данные работы [23]; 2 – [24]; 3 – [25]).

чению эффектов в диффузионной зоне; перекрестных процессов. Использование принципа “локального равновесия”, линейной теории Онсагера, уравнения сохранения числа частиц и вакансий ($i = 0 \div m$)

$$(\partial n_i(\bar{r}, t) / \partial t) + \text{div} \bar{J}_i(\bar{r}, t) = 0 \quad (22)$$

и решеточной модели, в которой потоки компонентов в конденсированной системе задаются формулами

$$\bar{J}_i(\bar{r}, t) = -D_i \left[n_i(\bar{r}, t) \nabla (\varphi_i(\bar{r}, t) / \theta) + n(\bar{r}, t) \nabla (n_i(\bar{r}, t) / n(\bar{r}, t)) \right] + \bar{u}_i(\bar{r}, t) \quad (23)$$

(здесь функции $\varphi_i(\bar{r}) = K_i(\bar{r}) + \sum_{j=1}^m \int K_{ij}(\bar{r} - \bar{r}') n_j(\bar{r}') dV' + \dots$, функция

$\varphi_0 = 0$ в силу идеальности вакансий, $n_i(\bar{r}, t)$ – плотность компонента i ,

$n(\bar{r}, t) = \sum_{i=1}^m n_i(\bar{r}, t)$, D_i – коэффициенты самодиффузии, а скорость пластического движения вещества i определяется выражением

$$\bar{u}_i(\bar{r}, t) = D_i \omega_i n_i(\bar{r}, t) \frac{\sum_{u=0}^m D_u \omega_u \left[n_u(\bar{r}, t) \nabla \left(\frac{\varphi_u(\bar{r}, t)}{\theta} \right) + n(\bar{r}, t) \nabla \left(\frac{n_u(\bar{r}, t)}{n(\bar{r}, t)} \right) \right]}{\sum_{j=0}^m D_j \omega_j^2 n_j(\bar{r}, t)},$$

приводит к системе интегро-дифференциальных уравнений, описывающих перестройку m -компонентной системы в диффузионной зоне. Изучение бесконечно малого смещения системы из положения термодинамического равновесия позволяет выяснить влияние микроскопических параметров частиц на формирование границы метастабильности многокомпонентной конденсированной системы.

При отсутствии вакансий граница метастабильности определяется уравнением:

$$\min_{\bar{p}} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \det \left\{ A(\bar{p}, \xi, n_i, \theta) \right\} \right]_{\xi=0, (i=1 \div m)} = 0, \quad (24)$$

где величина

$$A(\bar{p}, \xi, n_i, \theta) = \left\{ (\xi(\bar{p}, \theta) + 1) \delta_{ij} - \frac{n_i}{n} + \frac{n_i}{\theta} Q_{ij}(\bar{p}) - \frac{\omega_i n_i}{\sum_{k=1}^m D_k \omega_k^2 n_k} \left[D_j \omega_j - \sum_{k=1}^m D_k \omega_k \frac{n_k}{n} + \sum_{k=1}^m \frac{D_k \omega_k n_k}{\theta} Q_{kj}(\bar{p}) \right] \right\} = 0, \text{ величина } \xi(\bar{p}, \theta) \text{ является корнем характеристического уравнения, полученного путем линеаризации уравнений (22) и переходе к Фурье-трансформантам малых смещений от равновесных значений плотностей компонентов } n_i, Q_{ij}(\bar{p}) - \text{Фурье-образ эффективного}$$

тического уравнения, полученного путем линеаризации уравнений (22) и переходе к Фурье-трансформантам малых смещений от равновесных значений плотностей компонентов n_i , $Q_{ij}(\bar{p})$ – Фурье-образ эффективного

двухчастичного потенциала

$$U_{ij} = K_{ij}(\bar{r} - \bar{r}') + \frac{1}{2!} \sum_{k=1}^m n_k \int [K_{ijk}(\bar{r} - \bar{r}', \bar{r}' - \bar{r}'', \bar{r}'' - \bar{r}) + K_{ikj}(\bar{r} - \bar{r}', \bar{r}' - \bar{r}'', \bar{r}'' - \bar{r})] dV' + \dots$$

Учет вакансий существенно изменяет форму границы метастабильности и значительно усложняет уравнение (24), особенно при учете корреляции в состояниях движения вакансионной и атомарной (молекулярной) подсистем.

В сильных электролитах перенос заряда и диффузия осуществляются одними и теми же частицами. Изучение процесса перестройки в таких системах приводит к следующей формуле для электропроводности

$$\sigma = \left\{ \sum_{l=1}^m D_l n_l q_l^2 \left(1 + \frac{\omega_l}{\omega_0 n_0} \sum_{u=1}^m \frac{q_u n_u}{q_l} \right)^2 - \frac{\sum_{i,k=1}^m D_i D_k \omega_i \omega_k n_i n_k q_i q_k}{\sum_{u=0}^m D_u \omega_u^2 n_u} \cdot \left(1 + \frac{\omega_i}{\omega_0 n_0} \sum_{u=1}^m \frac{q_u n_u}{q_i} \right) \cdot \left(1 + \frac{\omega_k}{\omega_0 n_0} \sum_{u=1}^m \frac{q_u n_u}{q_k} \right) \right\} \cdot \theta^{-1}, \quad (25)$$

где q_i – заряд частиц сорта i , n_0 – плотность вакансий. Формула (25) обобщает известное соотношение Эйнштейна [26], которое связывает коэффициент электропроводности и коэффициенты самодиффузии на случай многокомпонентного раствора ионов. Для бинарного раствора ионов и вакансий ($m=1$) формула (25) дает выражение для электропроводности единицы объема выражение

$$\sigma = \frac{D_0 D_{\text{ион}} n_{\text{ион}} q_{\text{ион}}^2}{\theta \left(D_0 \omega_0^2 n_0^2 + D_{\text{ион}} \omega_{\text{ион}}^2 n_{\text{ион}} n_0 \right)}. \quad (26)$$

Если объемная доля ионов в растворе невелика ($\omega_{\text{ион}} n_{\text{ион}} \ll 1$), подвижности вакансий и ионов являются величинами одного порядка ($D_0 \cong D_{\text{ион}}$), то формула (26) принимает вид:

$$\sigma = D_{\text{ион}} n_{\text{ион}} q_{\text{ион}}^2 / \theta. \quad (27)$$

Формула (27) определяет известное соотношение Эйнштейна.

Исследование самодиффузии в чистых веществах показывает, что коэффициент самодиффузии частиц существенно зависит от корреляции в состояниях движения молекул (атомов) и вакансий. Возникновение корреляции приводит к появлению излома на прямой Аррениуса. Ранее такое явление интерпретировалось, как изменение механизма диффузии. В этой связи возникает проблема правильной интерпретации экспериментальных данных при измерении коэффициента самодиффузии. Изучение самодиф-

фузии в чистых веществах с различной долей вакансий позволит выявить не только зависимость коэффициента самодиффузии от объемной доли вакансий, но и выяснить вопрос о существовании коррелятивного перемещения частиц и вакансий.

Коэффициент взаимной диффузии в конденсированном бинарном растворе при отсутствии корреляции в состояниях движения атомарной и равновесной вакансионной подсистем определяется соотношением

$$\tilde{D} = \frac{D_1 D_2 \omega^2(x)}{D_1 \omega_1^2 x + D_2 \omega_2^2 (1-x)} \left[1 + \frac{\omega_1^2 \omega_2^2 x(1-x)}{\theta \omega^3(x)} \sum_{j,k=1}^2 (-1)^{j+k} \frac{Q_{jk}}{\omega_j \omega_k} \right], \quad (28)$$

где $\omega(x) = \omega_1 x + \omega_2 (1-x)$. По своей структуре равенство (28) совпадает с аналогичным соотношением модели Гельфериха-Федосеевой-Туницкого [26], Че-Блекли-Фейголда [27], Гурова-Назарова [28] и др. Сравнение формулы (28) с экспериментальными данными для системы *Fe-Ni* при температурах 1400 ÷ 1600 К показывает хорошее качественное и количественное совпадение, причем согласие тем лучше, чем ниже температура (Рис. 8 и 9).

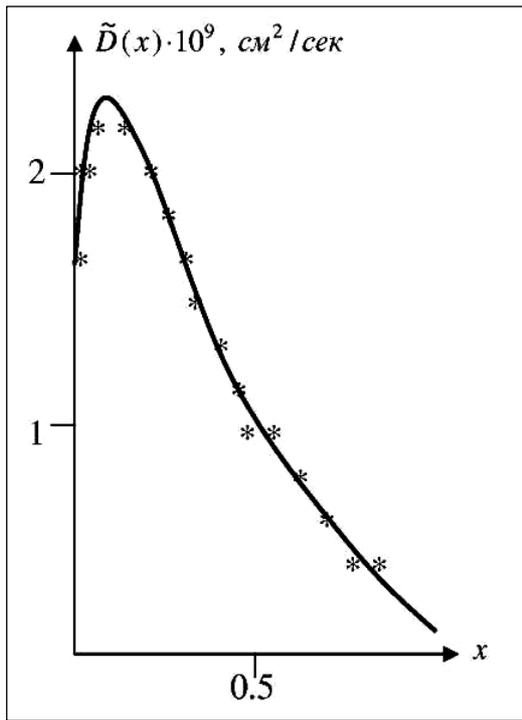


Рис. 8. Коэффициент взаимной диффузии в сплаве *Fe-Ni* при температуре $T = 1473$ К.

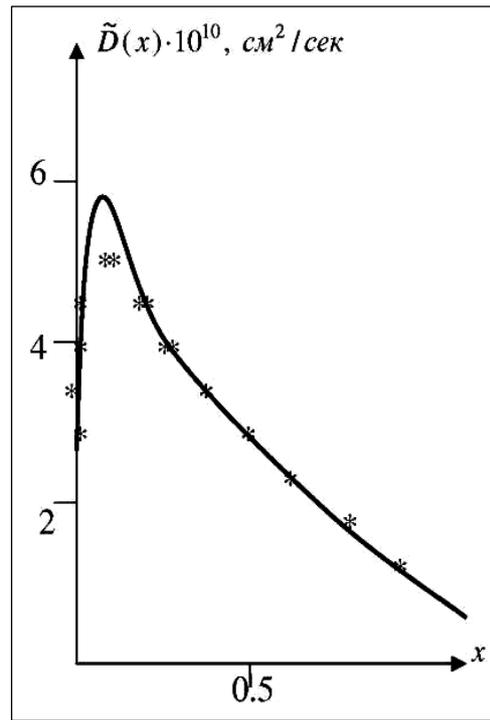


Рис. 9. Концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии в сплаве *Fe-Ni* при температуре $T = 1578$ К.

Величина, стоящая в квадратных скобках формулы (28), является термодинамическим фактором χ , который перепишем в виде

$$\chi = 1 - \frac{2W \lambda x(1-x)}{\theta \lambda^3(x)}, \quad (29)$$

здесь $\lambda(x) = x + \lambda(1-x)$, $\lambda = \omega_2 / \omega_1$ – отношение парциальных объемов

частиц, образующих раствор, $W = - \sum_{j,k=1}^2 (-1)^{j+k} \frac{Q_{jk} \omega_2}{2 \omega_j \omega_k}$ – энергия сме-

шения. Для отрицательной энергии смешения W (атом выделенного сорта пытается окружить себя частицами другого сорта) термодинамический фактор (29) положителен и взаимная диффузия происходит в направлении установления равновесных значений концентраций. Если же энергия смешения положительна (частицы одного вида стремятся к объединению), то существует критическая температура, ниже которой наблюдается “восходящая” диффузия частиц, которая приводит к спиноподобному распаду бинарного раствора (выделение новой фазы сразу по всему объему системы). Исследование зародышеобразования в сильноразбавленных, конденсированных бинарных растворах позволило выявить связь параметров взаимодействия компонентов с возникающими вокруг зародыша новой фазы упругими напряжениями, которые тормозят его рост. Отметим тот факт, что формула (28) получена при достаточно жестких ограничениях: отсутствие вакансий и корреляций в состояниях движения компонентов, короткодействующие парные потенциалы, отказ от нелинейных поправок теории Онсагера. Однако она может быть весьма полезной при решении задач о процессах, протекающих на границе раздела двух фаз; перекрестных кинетических перестройках и эффектах в диффузионной зоне; распаде твердых растворов; макрокинетике химических реакций; структурообразовании в результате пластической деформации и других процессах.

При наличии в бинарной системе неравновесных вакансий и учете корреляции в состояниях движения вакансионной и атомарной подсистем *невозможно* ввести коэффициент взаимной диффузии типа (28). Если потенциалы взаимодействия частиц локальны, то можно ввести матрицу коэффициентов взаимной диффузии Неймана. Изучение диффузии в бинарной системе в приближении регулярных растворов позволяет ввести эффективный коэффициент диффузии \tilde{D} , который связан с компонентами матрицы Неймана формулой

$$\tilde{D} = D_{11} + D_{21} = D_{22} + D_{12}, \quad (30)$$

при этом распределение неравновесных вакансий определяется конфигурацией атомарной подсистемы бинарного сплава. В формуле (30):

$$D_{is} = \frac{\sum_{j,k,l=0}^m L_{ij} L_{kl} \omega_k \left(\omega_l \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial n_s} - \omega_j \frac{\partial \tilde{\mu}_l}{\partial n_s} \right)}{\theta \sum_{k,l=0}^m L_{kl} \omega_k \omega_l}, \text{ химические потенциалы ком-}$$

понентов $\tilde{\mu}_j = \begin{cases} \theta \ln(n_0/n), & \text{при } j=0 \\ \varphi_j + \theta \ln(n_j/n), & \text{при } j \neq 0 \end{cases}$, кинетические коэффициенты

$$L_{ij} = \begin{cases} D_0 n_0, & \text{при } i=j=0 \\ q(D_0 n_i + D_i n_0), & \text{при } i=0, j \neq 0 \\ \text{или } i \neq 0, j=0 \\ 0.5(D_i n_j + D_j n_i) \delta_{ij}, & \text{при } i \neq 0, j \neq 0 \end{cases}, q - \text{коэффициент корреля-}$$

ции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем. При постоянной плотности системы n_p уравнение диффузионной эволюции вакансионной подсистемы имеет вид

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = \frac{(\omega_2 - \omega_1) n_p}{\omega_0} \operatorname{div} [\tilde{D} \nabla x]. \quad (31)$$

Из формулы (31) видно, что для системы, в которой частицы имеют равные парциальные объемы (или достаточно близкие размеры), вакансии распределяются неоднородно и стационарно. Градиентное стационарное распределение вакансий может создать эффект “каналов”, по которым диффузионное перемещение частиц происходит гораздо быстрее, чем по другим областям пространства, занятого системой.

Изучение эффектов пластического течения вещества и образования (залечивания) макропор в диффузионной зоне позволило установить следующие результаты:

- в рамках исследуемой модели инертная метка (молибденовая проволочка) в опыте Киркендалла-Смигельскаса перемещается под действием суммарного пластического течения каждого компонента, что может привести к изменению направления суммарной скорости пластического течения на противоположное. Для экспериментальной проверки предлагаемого механизма эффекта Киркендалла-Смигельскаса необходимо после начала движения инертной метки ввести в диффузионную зону дополнительный компонент в область, расположенную под некоторым углом к линии меток, или увеличить в этой области концентрацию одного из основных компонентов. Если метка изменит направление движения, то предлагаемый механизм ответственен за смещение метки;
- при отсутствии корреляции в состояниях движения атомов и вакансий эффекты Френкеля не наблюдаются. Следовательно, образование и “залечивание” пор в твердом растворе являются результатом скоррелированного

движения атомов и вакансий. Эти эффекты отсутствуют в растворах с малыми плотностями вакансий и их малой подвижностью. Следовательно, эффекты Френкеля являются чисто вакансионными эффектами. При положительности коэффициента корреляции вакансии перемещаются к стокам, этот процесс приводит к образованию в растворе макропор. В связи с этим происходит диффузионное разбухание материала, и снижаются его прочностные свойства, вплоть до механического разрушения образца. В противоположном случае вакансии стремятся равномерно распределиться по объему системы. Этот эффект приводит к “залечиванию” пор, микротрещин и других дефектов решетки, что повышает долговечность материала;

- эффекты Киркендалла-Смигельскаса и Френкеля являются конкурирующими эффектами в системах с неравновесными вакансиями. В системах с равновесными вакансиями наблюдается только пластическое течение вещества (эффект Киркендалла-Смигельскаса).

- при исследовании перекрестных, необратимых процессов были установлены соотношения между кинетическими коэффициентами, в частности, обобщено известное соотношение Эйнштейна, связывающее парциальные коэффициенты диффузии с коэффициентом вязкости соответствующего компонента:

$$D_i = g_i \theta / (\zeta_i \eta_i), \quad (32)$$

где ζ_i , η_i и g_i – коэффициенты структуры, вязкости и пропорциональности компонента i , который перемещается вдоль оси аппликат; последний коэффициент определяется градиентами плотности компонентов, химических потенциалов и температурой системы.

Пятый раздел посвящен применению решеточной модели к решению разных практических задач. В этом разделе рассчитаны термодинамические функции смещения (коэффициенты активности, активности, парциальные теплоты смещения, энтальпия образования раствора и т.п.); диаграммы равновесных состояний; скорости испарения компонентов из растворов; растворимости кислорода и алюминия в хrome; рафинирующие возможности флюсов. Рассмотрим некоторые приложения модели к разработке технологических приемов получения чистых металлов и сплавов. Для очищения металлов и сплавов от вредных примесей при их электрошлаковом переплаве в инертной атмосфере при стандартном давлении используют флюсы системы $Me - MeF_2$. Использование таких флюсов позволяет создать условия гарантированного ввода в переплавляемый металл таких высокорреакционных металлов, как щелочно- и редкоземельные (ЩЗМ и РЗМ) металлы. Эти рафинирующие добавки снижают содержание вредных примесей (кислорода, азота, серы и др.) в слитке до весьма низких концентраций. На Рис. 10 приведена рассчитанная диаграмма фазовых равновесий системы $Ca - CaF_2$. На Рис. 11 показана температурная зависи-

мость содержания металла во флюсе при температуре переплава.

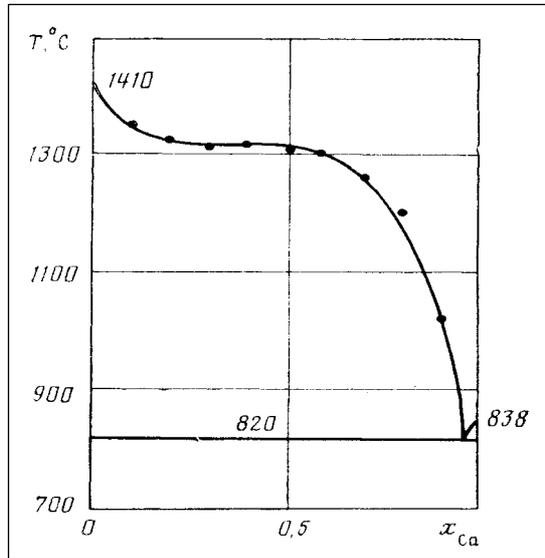


Рис. 10. Диаграмма фазовых равновесий в системе $Ca - CaF_2$ (● – данные работы [30]).

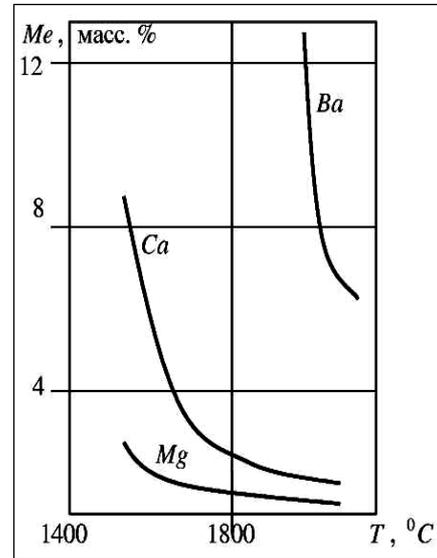


Рис. 11. Влияние температуры на равновесное содержание металлического компонента во флюсе $Me - MeF_2$.

На Рис. 12 показано содержание вредных примесей в переплавляемом металле в зависимости от содержания щелочноземельного металла во флюсе. Рис. 12 показывает, что наибольшей рафинирующей способностью обладают флюсы системы $Ca - CaF_2$. Полученные результаты позволили разработать технологию получения чистых металлов и сплавов с использованием оптимального флюса на базе этой системы.

В настоящее время алюминотермия широко используется при производстве хрома, ванадия и других металлов, а также сплавов на их основе. Качество получаемых материалов существенно зависит от содержания в них алюминия и кислорода. В связи с этим на примере системы $Cr - Al - O_2$ была изучена растворимость алюминия и кислорода в хrome, который в настоящее время является одним из перспективных конструктивных материалов. Изменения энергии Гиббса при образовании оксидов алюминия Al_2O_3 ($\Delta G_1 = -1677.4 + 0.32 T$) и хрома Cr_2O_3 ($\Delta G_2 = -1158.6 + 0.28 T$) позволяют вычислить константы равновесия этих реакций K_1 и K_2 . При исследовании равновесия между металлической фазой $Cr - Al$ и оксидной фазой $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ предполагается, что кислород находится в связанном состоянии (в виде неметаллических включений оксидной фазы). Равновесие между металлической и оксидной фазами наблюдается при определен-

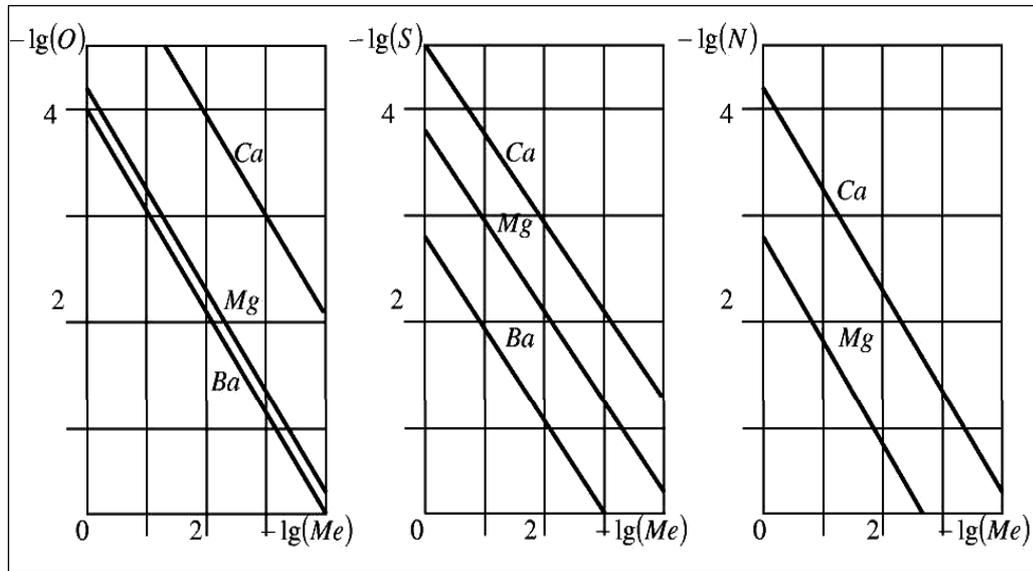


Рис. 12. Рафинирующая способность металлсодержащих фторидных флюсов системы $Me - MeF_2$ ($Me = Mg, Ca, Ba$).

ном парциальном давлении кислорода, которое имеет одно и то же значение для реакций образования Cr_2O_3 и Al_2O_3 , т.е. при выполнении ра-

венства $\frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Cr_2O_3}} = \frac{K_1}{K_2} \left(\frac{a_{Al}}{a_{Cr}} \right)^2$. При выполнении этого равенства система

$Cr - Al - O_2$ находится в термодинамическом равновесии. Для вычисления растворимости кислорода в хrome необходимо знать коэффициенты активностей (или активности) компонентов оксидного раствора $Cr_2O_3 - Al_2O_3$. Параметры теоретической модели были рассчитаны по равновесной диаграмме состояния (Рис. 5). Используя тот факт, что в алюминотермическом хrome при $T = 2173K$ содержится от 0.01 до 1 вес. % алюминия, можно найти зависимость парциального давления кислорода P_{O_2} в зависимости от содержания алюминия в хrome. Эта зависимость показана на Рис. 13.

Из рис. 13 видно, что содержание кислорода в хrome уменьшается при возрастании весовой концентрации алюминия. Кроме того, проведенный расчет позволил определить константу растворимости кислорода в хrome при $T = 2173K$: $K_{O_2}(2173) = \%O / \sqrt{P_{O_2}} = (7,785 \pm 0,101) \cdot 10^4$.

На примере раствора $Ce - Cr$ покажем другой способ анализа обеднения раствора одним из компонентов. Термодинамические функции смешения для этой системы показаны на Рис. 14 и 15.

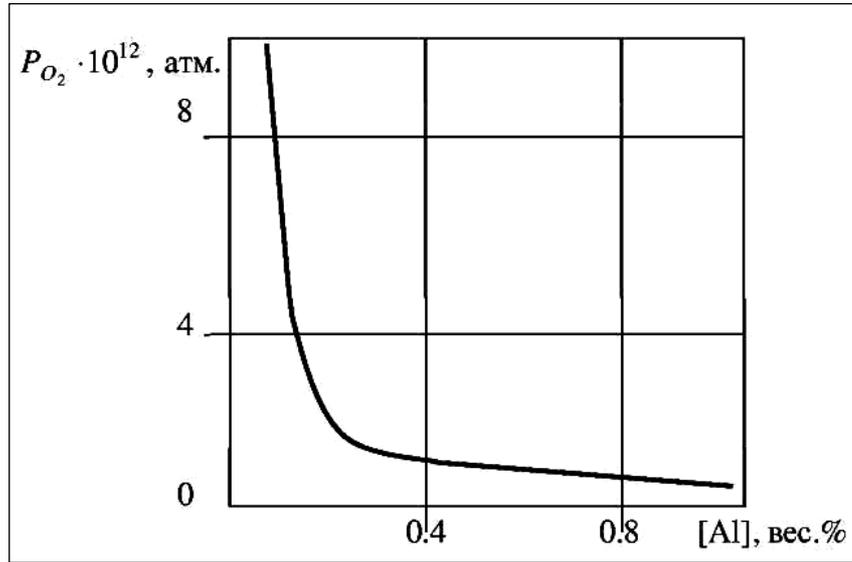


Рис. 13. Зависимость парциального давления кислорода при $T = 2173\text{ K}$ от содержания алюминия в хроме.

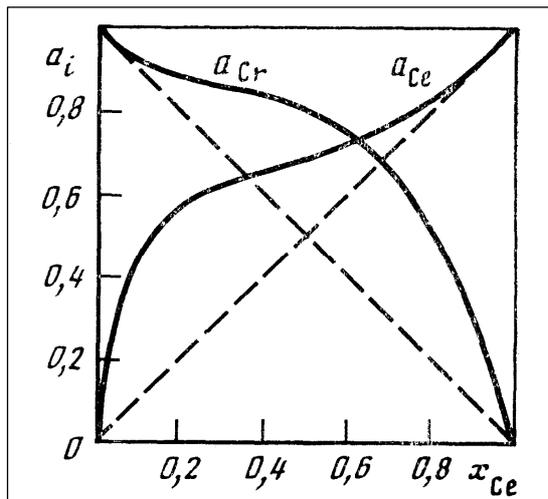


Рис. 14. Активности компонентов в растворе $\text{Ce} - \text{Cr}$.

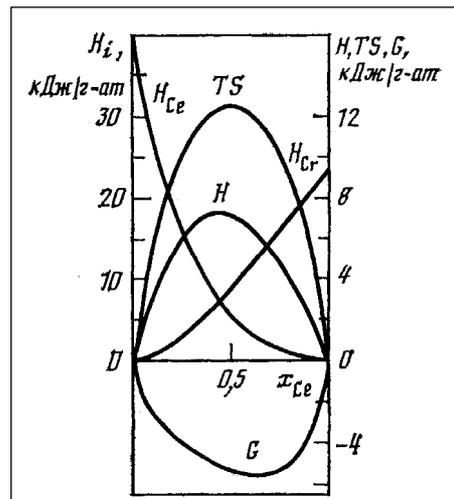


Рис. 15. Термодинамические функции смешения расплавов $\text{Ce} - \text{Cr}$.

При легировании хрома церием и другими РЗМ наблюдаются их значительные потери, связанные с испарением этих металлов и их летучих соединений из расплава металлов. Для церия такими соединениями являются: CeO и CeO_2 . Запишем химические реакции образования оксидов (круглые скобки определяют наличие данного компонента в жидкой, а фигурные – в газовой фазах):

$$(Ce) + \frac{1}{2}\{O_2\} = \{CeO\}, \text{ константа равновесия реакции } K_1 = \frac{P_{CeO}}{a_{Ce} \sqrt{P_{O_2}}},$$

$$(Ce) + \{O_2\} = \{CeO_2\}, \text{ константа равновесия реакции } K_2 = \frac{P_{CeO_2}}{a_{Ce} P_{O_2}}.$$

Суммарное давление паров церия над расплавом $Ce-Cr$ определяется как испарением самого церия, так и его оксидов:

$$\sum P_{Ce} = a_{Ce} (P_{Ce}^0 + K_1 \sqrt{P_{O_2}} + K_2 P_{O_2}),$$

где P_{Ce}^0 – давление паров церия над его жидким расплавом при стандартных условиях. Во избежание больших потерь церия из исследуемого расплава давление газовой фазы должно быть не менее 1 атм. Полагая суммарное давление паров церия $\sum P_{Ce} = 1 \text{ атм}$, получим зависимость парциального давления кислорода от содержания церия в растворе (значения величин P_{Ce}^0 , K_1 и K_2 взяты из работы [32]). Расчет показывает, при содержании церия в растворе 7 ат. % и парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ атм}$. в процессе испарения из раствора улетучивается 5.5 ат. %. При реальных значениях давления кислорода ($P_{O_2} = 10^{-10} - 10^{-8} \text{ атм}$.) потери будут значительно больше. Зависимость содержания Ce в хrome от давления кислорода показана на Рис. 16.

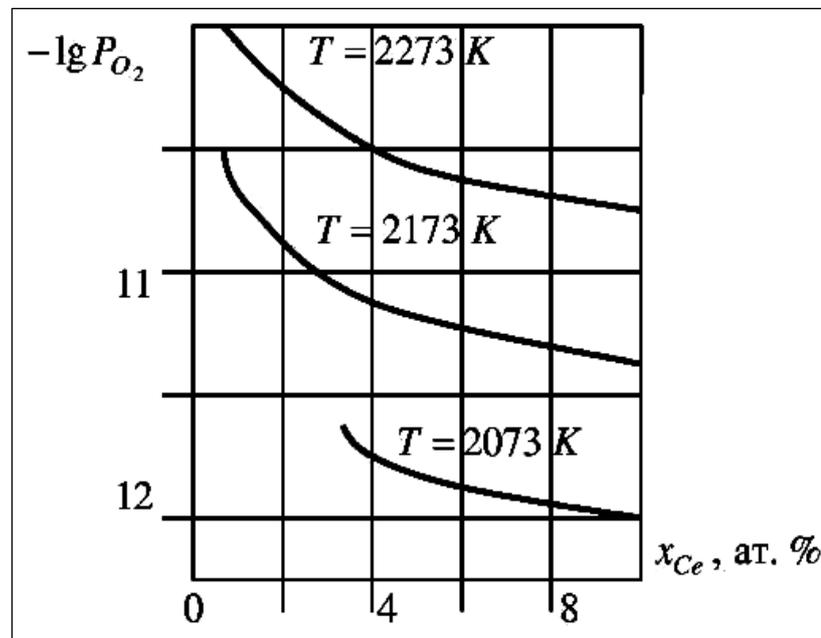


Рис. 16. Содержание церия в хrome в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах.

Приведенные данные демонстрируют адекватность непрерывно-решеточной модели реальным системам, которая была использована при разработке новых технологий получения чистых металлов и их сплавов (см. *Практическая значимость работы*), что было подтверждено получением 9 авторских свидетельств СССР. В заключение диссертационной работы приведены общие выводы, полученные при исследовании непрерывно-решеточной модели.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Критический анализ известных феноменологических моделей веществ и их растворов показал отсутствие феноменологических моделей, в которых осуществлялся бы непрерывный переход от “газоподобных” моделей к “квазикристаллическим” моделям (модель Френкеля, решеточные и ячеечные модели). В существующих моделях практически игнорируется роль многочастичных взаимодействий и геометрических размеров частиц и вакансий в формировании тепловых и кинетических свойств многокомпонентных систем, не учитывается нелокальный характер взаимодействий. Присутствие вакансий в многокомпонентной системе либо игнорируется, либо только декларируется их влияние на те или иные свойства системы. В научной литературе отсутствует единый модельный подход к изучению как равновесных, так и неравновесных состояний многокомпонентной системы. Слабо изучены термодинамические и кинетические свойства многокомпонентных систем, особенно: границы метастабильности и роль диффузии в их формировании; недостаточно исследованы электрические свойства ионных растворов и зависимость электропроводности от состава системы и мобильности частиц. Прогностические возможности современных теоретических моделей ограничены узкой областью их применимости.

2. В данной работе предложена непрерывно-решеточная модель термодинамических и кинетических свойств многокомпонентных систем. Эта модель основана на очевидных физических допущениях, часть из которых используется и в других феноменологических моделях многокомпонентных растворов. Проведенное исследование позволило получить следующие результаты:

- термодинамически и статистически обоснованы основные допущения модели, что позволило уточнить понятие “локального” равновесия, указать пределы применимости решеточных моделей. Жесткая закрепленность частиц в узлах произвольной геометрической решетки ослабляется при отказе от преобладания парциальной внутренней энергии компонентов над их тепловой энергией;
- установлена синтетическая связь предложенной модели с существующими моделями, что обосновывает ее теоретическую ценность;
- получено новое уравнение состояния чистого вещества, которое содер-

- жит в предельных случаях уравнения состояния Ван дер Ваальса, Дитеричи, Камерлинга-Оннеса и решеточного газа;
- на основе уравнения состояния получена связь различных тепловых характеристик вещества с микроскопическими параметрами частиц;
 - исследование поведения чистого вещества в окрестности критической точки и сравнение теоретических данных с экспериментальными результатами показывает иерархию многочастичных взаимодействий, т.е. образование критической точки, в основном, осуществляется эффективными двух-, трех- и четырехчастичными взаимодействиями неточечных частиц;
 - найдены выражения для химических потенциалов компонентов для конденсированной фазы, которые при определенных ограничениях соответствуют моделям регулярных и субрегулярных растворов;
 - описание диаграмм фазовых равновесий для двойных (конденсированных) растворов, которые состоят из частиц с одинаковыми парциальными объемами, приводит к формулам модели Данилова-Каменецкой;
 - в приближении двухчастичных взаимодействий известные диаграммы состояния конденсированных растворов и термодинамические функции смешения позволяют определить параметры модели и показать ее адекватность реальным растворам; параметры теоретической модели, найденные для бинарных конденсированных растворов, используются для прогнозирования тепловых свойств систем с большим числом компонентов;
 - асимметричность кривой спиноподобного распада в рамках изученной модели определяется различием в парциальных объемах частиц и их взаимодействием;
 - установлено, что энтальпия образования химического соединения в химически активных системах связана с энергиями смешения реагентов и продуктов, а также с микроскопическими параметрами компонентов растворов;
 - в рамках теории Онсагера и непрерывно-решеточной модели получены системы интегро-дифференциальных уравнений диффузионной перестройки многокомпонентных систем, которые содержат равновесные (или неравновесные) вакансии, нейтральные (или заряженные) частицы; границы метастабильности таких систем определяются микроскопическими параметрами частиц и существенно различаются для растворов с равновесными и неравновесными вакансиями;
 - изучение диффузии в сильных электролитах приводит к обобщению формулы Нернста-Эйнштейна для коэффициента электропроводности;
 - исследование самодиффузии частиц в чистых веществах демонстрирует возможность явлений типа “восходящая диффузия” в веществах, для которых присутствует или отсутствует корреляция в состояниях движения вакансионной и атомарной подсистем;
 - указано на необходимость проведения дополнительных экспериментов по определению коэффициента самодиффузии в чистом веществе в зави-

симости от объемной доли частиц, что позволит решить вопрос о корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем;

– наличие изгибов на прямой Аррениуса интерпретировано как возникновение корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем, что ранее воспринималось, как смена механизма самодиффузии;

– получена формула для коэффициента взаимной диффузии в бинарной системе; эта формула в соответствующих приближениях совпадает с результатами других авторов (Назарова-Гурова и др.) и дает удовлетворительное согласие модельных представлений о коэффициенте взаимной диффузии с экспериментальными данными;

– при наличии в бинарной системе неравновесных вакансий введена матрица коэффициентов взаимной диффузии Неймана; распределение неравновесных вакансий принимает градиентный стационарный вид в системах, компоненты которых имеют близкие парциальные объемы. Это может приводить к эффекту “каналов”, по которым диффузионное перемещение частиц будет происходить гораздо быстрее, чем по другим областям среды;

– появление зародыша новой фазы в бинарном конденсированном растворе с равновесными вакансиями сопровождается возникновением возле него “концентрационных” напряжений, вызывающих перераспределение внедренного элемента в зоне новой фазы; упругие напряжения, возникающие в окрестности зародыша новой фазы, определяются внешними полями, взаимодействием частиц, энергией смещения и парциальными объемами частиц;

– проведено исследование природы эффектов, возникающих в диффузионной зоне (эффекты Киркендалла-Смигельскаса и Френкеля 1 и 2 родов); в частности, показано, что эффекты Френкеля являются чисто вакансионными эффектами и установлен тот факт, что в диффузионной зоне эффекты Киркендалла-Смигельскаса и Френкеля для случая неравновесных вакансий являются конкурирующими эффектами;

– изучены перекрестные эффекты при одновременном протекании различных неравновесных процессов, что позволяет установить взаимосвязь между кинетическими коэффициентами различных термодинамических сил;

3. Проведенное исследование непрерывно-решеточной модели показало:

– синтетическую связь модели с существующими теоретическими представлениями о чистых веществах и многокомпонентных растворах;

– адекватность модели реальным системам;

– продемонстрированы прогностические возможности модели, ее пригодность при разработке оптимальных технологических приемов получения материалов с заданным составом системы и ее свойствами обосновывают несомненную практическую полезность непрерывно-решеточной модели;

– наличие перспективных направлений в изучении термодинамических и кинетических свойств многокомпонентных систем.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е. Термодинамика металлов. – Киев: Вища школа, 1982. – 248 с.
2. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. – М.: Metallurgia, 1990. – 360 с.
3. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. – М.: Мир, 1982. – 592 с.
4. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1956. – 507 с.
5. Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филиппов В.С. Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. – М.: Наука, 1981. – 188 с.
6. Панин В.Е., Хон Ю.А., Наумов И.И. и др. Теория фаз в сплавах. – Новосибирск: Наука, 1984. – 224 с.
7. Угасте Ю.Э., Журавска В.Я. Процессы диффузии и фазообразование в металлических системах. – Красноярск: КГУ, 1985. – 111 с.
8. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1983. – 344 с.
9. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes // Phys. Rev. – 1931. – I – № 37. – P. 1404-1410; II – № 38. – P. 2265-2269.
10. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1974. – 304 с.
11. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979. – 343 с.
12. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 381 с.
13. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. – М.: Наука, 1966. – 488 с.
14. Власов А.А. Нелокальная статистическая механика. – М.: Наука, 1978. – 264 с.
15. Кубо Р. Статистическая механика. – М.: Мир, 1967. – 452 с.
16. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. – М.: Изд-во МГУ, 1980. – 184 с.
17. Смирнов А.А. Теория диффузии в сплавах внедрения. – Киев: Наукова думка, 1982. – 168 с.
18. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. – М.: Иностранная лит-ра, 1962. – Т.2. – 628 с.
19. Варгафтик Я.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
20. Вакс В.Г., Самолюк Г.Д. О точности различных кластерных методов при описании фазовых переходов упорядочения в ГЦК-сплавах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1999. – Т.115, вып.1. – С. 158-179.
21. Кобзенко Г.Ф., Холодов А.Г., Иванченко В.Г. и др. Растворимость цезия, празеодима и неодима в хrome // Диаграммы состояния металлических

- систем. – М.: Наука. – 1971. – С. 177-180.
22. Атлас шлаков. – М.: Metallurgy, 1985. – 208 с.
23. Бурyleв Б.П. Термодинамика металлических растворов внедрения.– Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1984. – 160 с.
24. Кубашевский О., Оллокк С.Б. Metallургическая термохимия. – М.: Metallurgy, 1982. – 392 с.
25. Баталин Г.И., Курач В.П., Суравцов В.С. Энтальпии смешения жидких сплавов систем $Fe-Cr$, $Fe-Ti$ // Журнал физической химии. – 1984. – Т. 58, № 2. – С. 481-483.
26. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. – М.: Химия, 1972. – 198 с.
27. Che-Yu Li, Blakely J.W., Feingold A.H // Acta Met. – 1966. – V.14, № 11. – P. 1394-1409.
28. Назаров А.В., Гуров К.П. Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Влияние концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии на процесс взаимной диффузии // Физика металлов и металловедение. – 1974. – Т.38, № 3. – С. 486-492.
29. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. – М.: Наука, 1973. – 359 с.
30. Dworkin A.S., Bredig M.A. Miscibility of liquid metals with salts. X. Various studies in alkaline earth metal-metal fluoride and rare metal-metal difluoride and trifluoride systems // J. Phys. Chem. – 1971. – V.75, № 15. – P. 2340-2348.
31. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали.– М.: Metallurgy, 1973. – 311 с.
32. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов.– М.: Изд-во АН СССР, 1961.– 96 с.
33. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Metallurgy, 1986. – 341 с.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Монография

1. Терехов С.В. Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем. – Донецк: “Вебер” (Донецкое отделение), 2007. – 306 с.

Статьи

2. Корзун Е.Л., Терехов С.В. Расчет термодинамических свойств жидких растворов $Fe-Cr$ и $Fe-Ni$ // Журнал физической химии. – 1987. – Т.61, № 5. – С. 1186-1189.
3. Терехов С.В., Тарлов О.В., Радченко В.Н., Рябцев А.Д. Активности компонентов в шлаковых системах $CaO-CaF_2$, $Al_2O_3-CaF_2$, $Ca-CaF_2$ // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1987. – № 4. – С. 7-10.

4. Терехов С.В., Тарлов О.В., Радченко В.Н., Рябцев А.Д. Термодинамический анализ шлаковой системы $Ca-CaF_2-CaO$ // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1987. – № 4. – С. 10-12.
5. Терехов С.В., Радченко В.Н., Тарлов О.В. Расчет диаграмм эвтектического типа с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии // Журнал физической химии. – 1988. – Т.62, № 7. – С. 1950-1952.
6. Терехов С.В., Корзун Е.Л. Термодинамический анализ расплавов $Ce-Cr$ // Известия АН СССР. Металлы. – 1988. – № 4. – С. 65-68.
7. Терехов С.В. Термодинамические функции и фазовые равновесия в двойных конденсированных растворах // Известия АН СССР. Металлы. – 1988. – № 5. – С. 43-48.
8. Терехов С.В., Радченко В.Н. О растворимости кислорода в алюминотермическом хrome // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. – № 2. – С. 13-15.
9. Терехов С.В., Радченко В.Н., Иванов Е.Л. Оценка рафинирующей способности флюсов системы $Me-MeF_2$ // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1990. – № 1. – С. 11-14.
10. Терехов С.В., Радченко В.Н. Функции смешения двойных растворов тугоплавких металлов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1990. – № 3. – С. 8-11.
11. Терехов С.В., Корзун Е.Л., Радченко В.Н., Мухин Ю.М., Иванов Е.Л. Термодинамические свойства металлического компонента в металлсодержащих фторидных флюсах // Известия АН СССР. Металлы. – 1990. – № 3. – С. 40-43.
12. Терехов С.В., Корзун Е.Л. Термодинамическое описание бинарных конденсированных растворов редкоземельный элемент-хром // Журнал физической химии. – 1990. – Т.64, № 5. – С. 1203-1207.
13. Терехов С.В., Радченко В.Н. Испарение хрома из расплавов двойных систем // Известия АН СССР. Металлы. – 1990. – № 5. – С. 49-51.
14. Терехов С.В. Равновесное распределение компонентов в неоднородной системе и диффузионная кинетика его достижения // Известия АН СССР. Металлы. – 1991. – № 4. – С. 144-151.
15. Терехов С.В. Границы метастабильности и электрические свойства ионных расплавов // Известия АН СССР. Металлы. – 1991. – № 5. – С. 42-46.
16. Корзун Е.Л., Радченко В.Н., Терехов С.В. Равновесное распределение церия между шлаками системы CaF_2-CeF_3 и сплавами на основе железа // Металлы. – 1996. – № 3. – С. 21-28.
17. Шкляр В.С., Терехов С.В. О влиянии электрического поля на металл // Металлы. – 1997. – № 2. – С. 148-151.
18. Терехов С.В., Русанов А.В. Эффекты Френкеля и Киркендалла-Смигельскаса // Наука-практика. – Донецк: ДГТУ, 1998. – Вып. 3. – С. 146-151.
19. Терехов С.В., Кандыбко М.Ю., Скрыль И.П. Бинарные системы. Диаграммы состояния // Наука-практика. – Донецк: ДГТУ, 2001. – Вып. 6. – С.

71-83.

20. Терехов С.В., Кандыбко М.Ю., Романенко А.Д. Межатомные взаимодействия и химические реакции // Наука-практика. – Донецк: ДГТУ, 2001. – Вып. 6. – С. 149-154.

21. Терехов С.В., Сопильняк И.В., Левицкий Д.А. Кривая сосуществования фаз чистого вещества // Наука-практика. – Донецк: ДГТУ, 2001. – Вып. 6. – С. 195-199.

22. Терехов С.В. Физика и гиперкомплексное исчисление // Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки. – 2002. – № 2. – С. 287-294.

23. Терехов С.В. Об использовании алгебры Клиффорда в физической теории // Вестник Новгородского государственного университета. Серия: Технические науки. – 2004. – № 26. – С. 56-62.

24. Терехов С.В. Непрерывно-решеточная модель многокомпонентных растворов // Физика и техника высоких давлений. – 2005. – Т.15, № 3. – С. 47-62.

25. Терехов С.В. О возможности применения псевдокватернионов к описанию кинетических процессов // Физика и техника высоких давлений. – 2006. – Т.16, № 2. – С. 55-62.

26. Терехов С.В. Вириальное уравнение состояния “решеточного” газа и его поведение в окрестности критической точки фазового перехода // Физика и техника высоких давлений. – 2006. – Т.16, № 3. – С. 7-20.

27. Терехов С.В., Приходько А.П. Самодиффузионная стадия фазообразования в “чистом” веществе // Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – Т.28, № 12. – С. 1683-1700.

28. Terekhov S.V. Critical behaviour of one-component system in the self-consistent generalized latticed model // Phys. Lett. A. – 2007. – V.366. – P. 332-334.

29. Терехов С.В. Взаимная диффузия в конденсированных растворах // Журнал технической физики. – 2007. – Т.77, № 8. – С. 36-43. (Terekhov S.V. Interdiffusion in condensed solution // Technical Physics. – 2007. – V.52, № 8. – P. 998-1005).

Авторские свидетельства

30. Способ электрошлакового переплава тугоплавких металлов. А.с. № 138 0227. СССР / Радченко В.Н., Рябцев А.Д., Пономаренко А.Г., Корзун Е.Л., Иванов Е.Л., Тарлов О.В., Терехов С.В. – № 4040776; Заявл. 20.03.86; Зарег. 08.11.87; не публ. в открытой печати (далее – не публ.).

31. Способ рафинирования хрома. А.с. № 1400110. СССР / Тарлов О.В., Радченко В.Н., Пономаренко А.Г., Терехов С.В., Рябцев А.Д., Корнеев Л.И., Родионов В.В., Чернега Н.И., Дубровин А.С., Кузнецов В.Л. – № 40430 47; Заявл. 24.03.86; Зарег. 01.02.88; не публ.

32. Флюс для электрошлакового переплава. А.с. № 1407065. СССР / Терехов С.В., Радченко В.Н., Иванов Е.Л., Тарлов О.В., Пономаренко А.Г.,

- Корзун Е.Л., Рябцев А.Д., Литвинов В.И. – № 4116076; Заявл. 30.06.86; Зарег. 01.03.88; не публ.
33. Флюс для электрошлакового переплава. А.с. № 1407066. СССР / Радченко В.Н., Рябцев А.Д., Тарлов О.В., Иванов Е.Л., Корзун Е.Л., Терехов С.В. – № 4139123; Заявл. 28.10.86; Зарег. 01.03.88; не публ.
34. Флюс для электрошлакового переплава. А.с. № 1410540. СССР / Радченко В.Н., Терехов С.В., Корзун Е.Л., Пономаренко А.Г., Тарлов О.В., Иванов Е.Л., Рябцев А.Д., Супруненко В.В., Минаков В.Н., Статкевич В.Н., Мизин В.Г. – № 4116078; Заявл. 30.06.86; Зарег. 15.03.88; не публ.
35. Флюс для электрошлакового переплава. А.с. № 1424345. СССР / Терехов С.В., Радченко В.Н., Литвинов В.И., Иванов Е.Л., Пономаренко А.Г., Рябцев А.Д., Мухин Ю.М., Корзун Е.Л., Тарлов О.В. – № 4040777; Заявл. 20.03.86; Зарег. 15.05.88; не публ.
36. Способ электрошлакового переплава. А.с. № 1443420. СССР / Радченко В.Н., Тарлов О.В., Терехов С.В., Рябцев А.Д., Иванов Е.Л., Корзун Е.Л. – № 4210222; Заявл. 16.03.87; Зарег. 08.08.88; не публ.
37. Флюс для электрошлакового переплава. А.с. № 1503306. СССР / Радченко В.Н., Тарлов О.В., Терехов С.В., Иванов Е.Л. – № 4331739; Заявл. 28.09.87; Зарег. 22.04.89; не публ.
38. Способ получения расходуемых электродов. А.с. № 1624815. СССР / Радченко В.Н., Рябцев А.Д., Терехов С.В., Корзун Е.Л., Андреев А.А., Картазов Г.Н., Ушаков В.К., Корнеев Л.И., Семенов А.А., Слемзин А.Г., Родионов В.В., Волков Т.П. – № 4496740; Заявл. 21.10.88; Зарег. 01.10.90; не публ.

Тезисы докладов

39. Терехов С.В. К термодинамике многокомпонентных конденсированных растворов // II Всесоюзная конференция “Закономерности формирования структуры эвтектического типа”. – Днепропетровск, 1986. – Ч.1. – С. 54-55.
40. Гаврик С.И., Захаров А.Ю., Терехов С.В. Спинодальный распад и взаимная диффузия // II Всесоюзная конференция “Закономерности формирования структуры эвтектического типа”. – Днепропетровск, 1986. – С. 97-98.
41. Гаврик С.И., Захаров А.Ю., Терехов С.В. Обобщенная решеточная модель многокомпонентных растворов // III Всесоюзная конференция “Термодинамика и материаловедение полупроводников”. – Москва, 1986. – Т.1. – С. 85-86.
42. Иванов Е.Л., Корзун Е.Л., Радченко В.Н., Рябцев А.Д., Тарлов О.В., Терехов С.В. Термодинамический анализ шлаковых кальцийсодержащих расплавов // VI Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. – Свердловск, 1986. – Ч.3. – С. 128-129.
43. Терехов С.В., Радченко В.Н., Тарлов О.В. Активности компонентов металлургических шлаков $CaO - CaF_2$, $CaF_2 - Al_2O_3$, $Al_2O_3 - CaO$ // Всесоюзная конференция по современным проблемам электрометаллургии стали. –

Челябинск, 1987. – С. 6-7.

44. Корзун Е.Л., Мухин Ю.М., Терехов С.В., Радченко В.Н. О возможности введения церия в сталь // VI Всесоюзная конференция по современным проблемам электрометаллургии стали. – Челябинск, 1987. – С. 12.

45. Терехов С.В. Прогнозирование термодинамических свойств многокомпонентных систем // VI Всесоюзная школа-семинар “Применение математических методов для изучения и описания физико-химических равновесий”. – Новосибирск, 1989. – Ч.1. – С. 149-150.

АНОТАЦІЯ

Терехов С.В. Визначення основних параметрів тепло- і масопереносу в сумішах, розчинах і сплавах з використанням безперервно-гратчастої моделі речовини. – Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07– фізика твердого тіла. – Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, Донецьк, 2008.

У дисертації вперше продемонстрована необхідність розвитку континуально-гратчастого підходу до дослідження речовин, їх сумішей, розчинів і сплавів (багатокомпонентних систем); сформульовані нові фізично обґрунтовані припущення про структуру і будову багатокомпонентних систем з метою об'єднання різних моделей в єдину теоретичну побудову; розроблена єдина методика дослідження теплових і кінетичних характеристик багатокомпонентних систем. Одержаний новий вираз для вільної енергії системи, який об'єднує види вільної енергії для континуальних і гратчастих моделей. На основі теорії Онсагера в рамках досліджуваної моделі одержані рівняння еволюції багатокомпонентної системи в дифузійному наближенні і на їх основі встановлено вплив мікроскопічних характеристик частинок на межі метастабільності розчинів. Встановлена концентраційна залежність коефіцієнта взаємної дифузії для бінарних систем за наявності і відсутності вакансій. Доведено, що за наявності в системі малої кількості рівноважних вакансій в дифузійній зоні пластичний рух кожного компоненту відбувається з індивідуальною швидкістю. Встановлена конкуренція між ефектом Кіркендала-Смігельського і вакансійними ефектами Френкеля за наявності в системі нерівноважних вакансій.

Ключові слова: феноменологічна модель, рівноважні і нерівноважні стани, вакансія, теплові явища, бінодаль, спінодаль, критична точка фазового переходу, діаграми фазових рівноваг, функції зміщення, кінетичні процеси, дифузія, межа метастабільності, електропровідність, перехресні ефекти.

SUMMARY

S.V. Terekhov. Defining the basic parameters of heat and mass transfer in mixtures, solutions and alloys using the continuously-latticed model of matter. – Manuscript. Thesis for competition of doctor science degree in physics and mathematics, 01.04.07 speciality – solid state physics. Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 2008.

The necessity for development of the continuously-latticed approach to researching substances, their mixtures, solutions and alloys (multicomponent systems) has been shown for the first time by the present dissertation; the new physically grounded assumptions about the structure and morphology of the multicomponent systems aimed at integration of different models into a single theoretical construction have been enunciated; the single method of research into thermal and kinetic properties of the multicomponent systems has been worked out. A new expression of free energy of the system, integrating the types of free energy for the continued and latticed models, has been devised. On the basis of the Onsager theory within the framework of the explored model, the equations of evolution of the multicomponent system in the diffusive proximity have been deduced and, on their basis the influence of the particles' microscopic properties upon solutions' metastability limits have been deduced. Concentration dependence of the coefficient of mutual diffusion is identified for the binary systems at presence or absence of vacancies. It has been proved that when few equilibrium vacancies are present in the diffusive zone of the system, each component's plastic motion has its individual speed. Competition between the Kirkendall-Smigelskas effect and the vacancy effects of Frenkel, given that non-equilibrium vacancies are present in the system, has been identified.

Keywords: phenomenological model, equilibrium and non-equilibrium states, vacancy, thermal phenomena, binodal, spinodal, critical phase transit point, diagrams of phase equilibriums, functions of mixing, kinetic processes, diffusion, border of metastability, conductivity, cross effects.

АННОТАЦИЯ

Терехов С.В. Определение основных параметров тепло- и массопереноса в смесях, растворах и сплавах с использованием непрерывно-решеточной модели вещества. – Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, 2007.

Диссертация посвящена исследованию термодинамических и кинетических свойств многокомпонентных систем в рамках предложенной автором непрерывно-решеточной модели. Объектом исследования являются многокомпонентные системы, находящиеся в состоянии равновесия или в малой окрестности этой точки термодинамического пространства. В диссертации впервые продемонстрирована необходимость развития континуально-решеточного подхода к исследованию веществ, их смесей, растворов и сплавов (многокомпонентных систем); сформулированы новые физические обоснованные предположения о структуре и строении многокомпонентных систем с целью объединения различных моделей в единое теоретическое построение.

На основе общих положений термодинамики и статистической физики введены новые обоснованные предположения о строении и структуре многокомпонентной системы, потенциалах взаимодействий частиц, формирующих парциальные энергии компонентов и энтропию системы. Получено новое выражение для свободной энергии системы, которое объединяет виды свободной энергии для континуальных и решеточных моделей. Наличие в модели двух малых параметров (отношение парциальной энергии частиц к их тепловой энергии и объемная доля вакансий) позволяет рассматривать с единых позиций различные агрегатные состояния вещества. Найдены: уравнение состояния вещества, выражения для химических потенциалов компонентов системы, на основе которых проведено исследование тепловых свойств веществ, поведение вещества в окрестности критической точки фазового перехода, диаграммы фазовых равновесий, функции смешения и другие свойства, а также процессы в диффузионной зоне. Доказано, что в рамках предложенной непрерывно-решеточной модели уравнение состояния вещества имеет один и тот же структурный вид вне зависимости от континуальных или дискретных представлений при описании вещества. Полученные соотношения в четко оговоренных предельных случаях описывают газы Менделеева-Клапейрона, Ван дер Ваальса, Дитеричи, Каммерлинга-Оннеса, “решеточный газ”. Установлено, что в отличие от ранее предлагавшихся моделей, в которых критический индекс параметра порядка равен $\frac{1}{2}$, в рамках данной самосогласованной модели его значение равно $\frac{1}{3}$ в полном соответствии с экспериментальным значением этой ве-

личины. Такое совпадение связано не только с учетом свойств симметрии сосуществующих фаз, но и термодинамических условий их равновесия. Впервые теоретически обосновано правило “прямолинейного диаметра” Кальете-Матиаса. Показано, что асимметричность спинодали связана как с отличием парциальных объемов частиц и вакансий, так и с параметрами многочастичных взаимодействий. Если частицы и вакансии имеют одинаковые объемы и игнорируются все взаимодействия, кроме парных, то уравнение спинодали описывается такой же формулой, что и в модели Кана-Хачатуряна. Для бинарных конденсированных растворов показано, что при учете только парных потенциалов взаимодействия и равенства объемов частиц компонентов системы, полученные уравнения переходят в формулы теории регулярных растворов. Если при этом сохранять в модели трехчастичные потенциалы, то непрерывно-решеточная модель описывает субрегулярные системы. Установлено, что полученное определяющее уравнение для описания фазовых равновесий в двухкомпонентных конденсированных системах с малой погрешностью описывает различные диаграммы состояний. Равенство объемов попарно взаимодействующих частиц, образующих раствор, переводит полученное определяющее уравнение в уравнение Данилова-Каменецкой.

На основе теории Онсагера в рамках исследуемой модели получены уравнения эволюции многокомпонентной системы в диффузионном приближении и на их основе установлено влияние микроскопических характеристик частиц на границы метастабильности растворов. Получено обобщение формулы Эйнштейна для связи коэффициента электропроводности с подвижностями частиц и составом многокомпонентной системы. Доказано, что появление излома на кривой Аррениуса при снижении температуры связано с возникновением корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем. Установлена концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии для бинарных систем при наличии и отсутствии вакансий. Указано на возможность возникновения “вакансионных каналов”, по которым может происходить аномально быстрая диффузия частиц. Доказано, что при наличии в системе малого количества равновесных вакансий в диффузионной зоне пластическое движение каждого компонента происходит с индивидуальной скоростью. Установлена конкуренция между эффектом Киркендалла-Смигельскаса и вакансионными эффектами Френкеля при наличии в системе неравновесных вакансий. Продемонстрированы прогностические возможности непрерывно-решеточной модели и ее применимость к решению практических задач.

Ключевые слова: феноменологическая модель, равновесные и неравновесные состояния, вакансии, тепловые явления, бинадаль, спинодаль, критическая точка фазового перехода, диаграммы фазовых равновесий, функции смешения, кинетические процессы, диффузия, граница метастабильности, электропроводность, перекрестные эффекты.