

С.А. Храпко, кандидат техн. наук, доцент (ДонНТУ)

Анализ и сравнение формул субрегулярных растворов для многокомпонентных систем

Рассмотрены различные варианты формул теории субрегулярных растворов для многокомпонентных систем. Рассчитаны значения коэффициентов для рассмотренных формул. Показано, что корректный выбор вида формул позволяет более обоснованно использовать их в трех- и многокомпонентных системах, особенно по которым нет (или имеется ограниченное количество) экспериментальных данных.

1. Общие положения

Для вычисления термодинамических функций высокотемпературных металлургических расплавов (в частности, при расчете диаграмм состояния) широкое распространение получили различные варианты теории регулярных (ТРР) и субрегулярных растворов (ТСР). При расчете энергии смешения в многокомпонентном растворе формулы ТСР, в том числе и теории субрегулярных ионных растворов (ТСРИР, отличие состоит только в способе вычисления концентраций компонентов) обычно записывают в виде:

$$G^e = \sum_i \sum_{j>i} G_{ij}^e + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} G_{ijk}^e = \sum_i \sum_{j>i} \Omega_{ij} x_i, x_j x_i x_j + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \Omega_{ijk} x_i, x_j, x_k x_i x_j x_k, \quad (1)$$

где $G_{ij}^e = x_i x_j \Omega_{ij} x_i, x_j$ – вклад двойной системы $i-j$ в суммарную энергию смешения; $G_{ijk}^e = x_i x_j x_k \Omega_{ijk} x_i, x_j, x_k$ – вклад тройной системы $i-j-k$ в энергию смешения, x_i – концентрация компонента i .

Первое слагаемое – сумма двойных взаимодействий по всем бинарным системам, которые имеются в рассматриваемой многокомпонентной системе, второе слагаемое – то же самое, но для тройных систем. При необходимости, аналогичным образом можно учесть взаимодействия и в системах более

высокого порядка (четверные системы и выше). Функции Ω_{ij} и Ω_{ijk} – по сути, это теплоты смешения, как в ТРР, но с концентрационной зависимостью.

Рассмотрим вклады бинарных систем. В литературе предлагаются различные варианты формул для вычисления вклада каждой бинарной системы в суммарную энергию смешения (для упрощения индексы коэффициентов бинарных систем опущены). Например, рассмотрим 3-х параметрические формулы:

Г.Г. Михайлов (ТСРИР) [1]:

$$\Omega_{ij} = Ax_i^2 + Bx_ix_j + Cx_j^2, \quad (2)$$

К. Люпис ([3], с. 252-255):

$$\Omega_{ij} = ax_i + bx_ix_j + cx_j, \quad (3)$$

трехпараметрический аналог формулы Келлога [4]:

$$\Omega_{ij} = D + E x_j - x_i + F x_j - x_i^2, \quad (4)$$

Т.Г. Сабирзянов [5]:

$$\Omega_{ij} = dx_i + e + fx_j, \quad (5)$$

Предлагаемый в данной работе вариант формулы ТСР:

$$\Omega_{ij} = Mx_i^2 + N + Px_j^2. \quad (6)$$

2. Пересчет параметров бинарных систем из одной модели в другую

Рассмотрим чистую двойную систему $i-j$, в которой $x_i + x_j = 1$. В этом случае нетрудно показать (подставив $x_j = 1 - x_i$), что формулы (2)-(4) и (6) полностью идентичны друг другу по виду зависимости от состава системы и представляют собой квадратичную параболу (с тремя коэффициентами). Если известны коэффициенты для одной их формул, то параметры остальных легко вычисляются, например, если известны А, В и С, то:

$$a = A, \quad b = B - A - C, \quad c = C, \quad (7)$$

$$M = A - \frac{B}{2}, \quad N = \frac{B}{2}, \quad P = C - \frac{B}{2}, \quad (8)$$

$$D = \frac{A + B + C}{4}, \quad F = \frac{A - B + C}{4} = -\frac{b}{4}, \quad E = \frac{C - A}{2}. \quad (9)$$

Результаты пересчета при известных параметрах [1, 2], принятых за базовые¹, приведены в табл. 1. Единственным исключением является формула (5): в двойной системе $i-j$ за счет $x_i + x_j = 1$ она приводит, например, к виду:

$$\Omega_{ij} = d + e x_i + f + e x_j, \quad (10)$$

т.е. к уравнению прямой линии, у которого всего 2 коэффициента, и вычислить независимо 3 параметра формулы (5) по данным о свойствах граничной бинарной системы невозможно, поэтому в дальнейшем эта формула не рассматривается.

Таблица 1 Пересчет параметров различных формул

Система	A	B	C	a	b	c	D	E	F	M	N	P
FeO - MgO	-2500	-5000	-2500	-2500	0	-2500	-2500	0	0	0	-2500	0
FeO - CaO	-6897	-13794	-6897	-6897	0	-6897	-6897	0	0	0	-6897	0
FeO - Al ₂ O ₃	661	-16329	-4917	661	-12073	-4917	-5146,3	-2789	3018,25	8825,5	-8164,5	3247,5
FeO - SiO ₂	229	-8162	12088	229	-20479	12088	1038,75	5929,5	5119,75	4310	-4081	16169
FeO - MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FeO - Cr ₂ O ₃	1042	6382	1283	1042	4057	1283	2176,75	120,5	-1014,25	-2149	3191	-1908
MgO - CaO	2800	-7200	3200	2800	-13200	3200	-300	200	3300	6400	-3600	6800
MgO - Al ₂ O ₃	-14517	2876	-1539	-14517	18932	-1539	-3295	6489	-4733	-15955	1438	-2977
MgO - SiO ₂	-36205	-27416	3550	-36205	5239	3550	-15018	19877,5	-1309,75	-22497	-13708	17258
MgO - MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO - Cr ₂ O ₃	-3131	-12750	-34560	-3131	24941	-34560	-12610	-15715	-6235,25	3244	-6375	-28185
CaO - Al ₂ O ₃	-12302	-41264	-23342	-12302	-5620	-23342	-19227	-5520	1405	8330	-20632	-2710
CaO - SiO ₂	-11099	-44639	5980	-11099	-39520	5980	-12440	8539,5	9880	11220,5	-22319,5	28299,5
CaO - MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO - Cr ₂ O ₃	60	-11486	-3104	60	-8442	-3104	-3632,5	-1582	2110,5	5803	-5743	2639
Al ₂ O ₃ - SiO ₂	928	11565	6175	928	4462	6175	4667	2623,5	-1115,5	-4854,5	5782,5	392,5
Al ₂ O ₃ - MnO	-8403	1174	-8179	-8403	17756	-8179	-3852	112	-4439	-8990	587	-8766
Al ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃	4100	8200	4100	4100	0	4100	4100	0	0	0	4100	0
SiO ₂ - MnO	8815	-20360	-1769	8815	-27406	-1769	-3328,5	-5292	6851,5	18995	-10180	8411
SiO ₂ - Cr ₂ O ₃	15334	19948	11946	15334	-7332	11946	11807	-1694	1833	5360	9974	1972
MnO - Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Принципиальное отличие формул проявляется лишь в том случае, если рассматривается не двухкомпонентная, а многокомпонентная система. Например, если какая-то бинарная система подчиняется регулярному поведению, то это соответствует таким значениям параметров и виду формул:

Формула Г.Г.Михайлова (2):

$$A = C = B/2, \quad \Omega_{ij} = A x_i + x_j^2, \quad G_{ij}^e = A x_i + x_j^2 x_i x_j. \quad (11)$$

Формула Люписа (3):

¹ Полная таблица параметров приведена по данным: Михайлов Г.Г. Термодинамические принципы оптимизации процессов раскисления стали и модифицирования неметаллических включений. Дисс. докт. техн. наук. Москва, 1987.

$$a = c, \quad b = 0, \quad \Omega_{ij} = a x_i + x_j, \quad G_{ij}^e = a x_i + x_j x_i x_j. \quad (12)$$

Формула Келлога (4):

$$E = 0, \quad F = 0, \quad \Omega_{ij} = D, \quad G_{ij}^e = D x_i x_j. \quad (13)$$

Формула (6):

$$M = P = 0, \quad \Omega_{ij} = N, \quad G_{ij}^e = N x_i x_j. \quad (14)$$

Все приведенные формулы абсолютно идентичны, если $x_i + x_j = 1$, однако дают принципиально отличающиеся зависимости в многокомпонентной системе (когда $x_i + x_j \neq 1$). Отличие формул очевидно: при разбавлении системы $i - j$ в многокомпонентной системе ее вклад в суммарную теплоту смешения зависит от вида используемых формул: в формулах Келлога и (6) вклад падает пропорционально $x_i x_j$, в формулах Люписа пропорционально $x_i + x_j x_i x_j$, в формулах Михайлова – пропорционально $x_i + x_j^2 x_i x_j$. Таким образом, при разбавлении в формулах Келлога и (6) вклад сохраняется (и стремится к регулярному), а в формулах Люписа (а, особенно, Михайлова) резко снижается. Другими словами, последние формулы не позволяют описать (даже в качестве частного случая) регулярное поведение бинарных систем в трех- и многокомпонентных растворах!

Это легко проиллюстрировать на примере гипотетической трехкомпонентной системы, в которой каждая бинарная система подчиняется регулярному поведению (а тройные взаимодействия отсутствуют – весьма тривиальный для ГРР случай). В этом случае получим:

$$Q^{TPP} = Q_{12} x_1 x_2 + Q_{13} x_1 x_3 + Q_{23} x_2 x_3, \quad (15)$$

$$Q^{Люпис} = Q_{12} x_1 + x_2 x_1 x_2 + Q_{13} x_1 + x_3 x_1 x_3 + Q_{23} x_2 + x_3 x_2 x_3, \quad (16)$$

$$Q^{ТСРПР} = Q_{12} x_1 + x_2^2 x_1 x_2 + Q_{13} x_1 + x_3^2 x_1 x_3 + Q_{23} x_2 + x_3^2 x_2 x_3. \quad (17)$$

Отличие формул очевидно даже внешне. Например, в точке $x_1 = x_2 = x_3 = \frac{1}{3}$ получим:

$$Q^{TPP} = \frac{1}{9} Q_{12} + Q_{13} + Q_{23}, \quad (18)$$

$$Q^{Люпис} = \frac{2}{27} Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} = \frac{2}{3} Q^{TPP}, \quad (19)$$

$$Q^{ТСРИР} = \frac{4}{81} Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} = \frac{4}{9} Q^{ТПР}, \quad (20)$$

т.е. 67 и 45% (менее половины) от требуемой! Получается, что в ТСРИР для описания регулярной тройной системы необходимо ввести несуществующее тройное взаимодействие, которое по величине больше двойного вклада в 1.25 раза. При увеличении разбавления (в многокомпонентных системах) ситуация становится вовсе катастрофической. Аналогичная ситуация наблюдается и с формулами Люписа (хотя и в несколько меньшей степени).

Нетрудно показать, что и в общем случае (2) и (3) остаются те же проблемы – резкое падение вклада двойных систем в суммарную теплоту смешения. Это приводит к необходимости учитывать тройные вклады, вводить существенно большие теплоты смешения в тройных системах, а, возможно, и к необходимости учета четверных взаимодействий и взаимодействий более высокого порядка.

3. Трехкомпонентные взаимодействия

Тройные взаимодействия в формулах ТСРИР имеют вид:

$$G^{e(III)} = \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} [Q_{ijk}x_i + Q_{ijk}x_j + Q_{ijk}x_k] x_i x_j x_k. \quad (21)$$

Ситуация аналогична двойным системам – при разбавлении вклад тройной системы уменьшается. Причина – в отсутствии в квадратных скобках свободного слагаемого (без концентрации, т.е. отвечающего за трехчастичное взаимодействие $i-j-k$).

4. Универсальные формулы перехода к трех- и многокомпонентным системам

Известны формулы Кохлера (см. [3], с. 256, уравнение (10.34)) для перехода от двойных систем к многокомпонентным:

$$G^e = \sum_i \sum_{j>i} G_{ij}^e \Big|_{x_i/x_j} x_i + x_j^2, \quad (22)$$

где $G_{ij}^e \Big|_{x_i/x_j}$ – энергия взаимодействия, вычисленная для чистой двойной системы $i-j$ при том же соотношении концентраций компонентов $i-j$.

Интересно, но легко показать, что подстановка всех рассмотренных ранее формул дает идентичный результат – все получаемые формулы абсолютно одинаковы по виду зависимости от состава не только в бинарных, но и в многокомпонентных системах:

$$\Omega_{ij}^* = \frac{Ax_i^2 + Bx_ix_j + Cx_j^2}{x_i + x_j} \quad (23)$$

Неудобство (23) состоит в дробнорациональном виде и, как следствие, в существенном усложнении формул после дифференцирования (при расчете коэффициентов активности).

Известны также формулы Колинэ (см. [3], с. 256, уравнение (10.35)) для перехода от двойных систем к многокомпонентным:

$$G^e = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{x_i}{1-x_j} G_{ij}^e \Big|_{x_j} \quad (24)$$

Результаты подстановки всех рассмотренных ранее формул аналогичны формулам Кохлера – все получаемые формулы абсолютно одинаковы по виду зависимости от состава не только в бинарных, но и в многокомпонентных системах:

$$\Omega_{ij}^* = \frac{A+C}{2} + \frac{B-2C}{2} x_i + \frac{B-2A}{2} x_j + \frac{A+C-B}{2} x_i^2 + x_j^2 \quad (25)$$

Аналогичная ситуация (совпадение получаемых формул) сохраняется и в случае использования формул Кохлера и Колинэ для двухпараметрических моделей ТСП.

5. Вычисление параметров тройных систем

Вопросы выбора вида формул и физического смысла коэффициентов выходят за рамки данной статьи, поэтому ограничимся сравнением величин коэффициентов в различных моделях.

Оказывается, в первом приближении можно обойтись без повторного вычисления параметров по экспериментальным данным и для тройных систем, а вычислить их из имеющихся параметров. В качестве исходных данных используем полные формулы Михайлова [1, 2] (двойные и тройные вклады). Последовательность действий следующая:

1. вычисляем параметры формул Келлога (3) для двойных систем по аналогичным параметрам Михайлова (см. выше);
2. для тройных систем используем идентичное (21) выражение (но, естественно, коэффициенты будут другие):

$$G_{ijk}^{e(III)} = \left[Q_{ijk}^* x_i + Q_{ijk}^* x_j + Q_{ijk}^* x_k \right] x_i x_j x_k; \quad (26)$$

3. записываем новые формулы в виде суммы формулы Келлога (3) для двойных вкладов и (26);
4. приравниваем исходные формулы (для 3-х компонентной системы) к новым и вычисляем новые значения параметров Q_{ijkl}^* .

В результате получим следующие выражения для вычисления новых параметров:

$$Q_{ijk}^* = Q_{ijk} - \left[D_{jk} + \left(A_{ij} + \frac{B_{ij}}{2} \right) + \left(A_{ik} + \frac{B_{ik}}{2} \right) \right]. \quad (27)$$

Если для двойного вклада использовать формулы (6), то получим:

$$Q_{ijk}^* = Q_{ijk} - \left[B_{ij} + B_{ik} + \frac{B_{jk}}{2} \right]. \quad (28)$$

При использовании формулы Люписа (2) получим:

$$Q_{ijk}^* = Q_{ijk} - \left[A_{ij} + A_{ik} \right]. \quad (29)$$

И, наконец, при использовании формул Колинэ (25) получим:

$$Q_{ijk}^* = Q_{ijk} - \left[\left(A_{ij} + \frac{B_{ij}}{2} \right) + \left(A_{ik} + \frac{B_{ik}}{2} \right) + \frac{A_{jk} + C_{jk}}{2} \right]. \quad (30)$$

Результаты пересчета для некоторых моделей приведены в таблице 2.

Интересно отметить следующее. При использовании формул Михайлова практически все параметры тройных систем отрицательные, среднее значение параметров очень большое (36.5 ккал) и имеет отрицательный знак. Это подтверждает предположение, что в тройных и многокомпонентных системах формулы Михайлова дают заниженный (по абсолютной величине) вклад двойных систем в суммарную энергию смешения и необходимо вводить большие (отрицательные) параметры тройных систем.

Таблица 2 Результаты расчета параметров тройных систем

Система			Михайлов			TCP (6)			Келлог		
l	j	k	Q _{ijk}	Q _{ijk}	Q _{ijkk}	Q* _{ijk}	Q* _{ijk}	Q* _{ijkk}	Q* _{ijk}	Q* _{ijk}	Q* _{ijkk}
FeO	MgO	CaO	-20000	0	0	2000	19000	23000	-1000	13000	17000
FeO	MgO	Al2O3	-16000	-23000	-16000	4000	-13000	0	0	0	7000
FeO	MgO	SiO2	-20000	-60000	-20000	7000	-24000	18000	4000	-6000	36000
FeO	MgO	MnO	0	0	0	5000	5000	3000	5000	5000	3000
FeO	MgO	Cr2O3	-40000	-40000	-60000	-35000	-25000	-51000	-27000	-28000	-52000
FeO	CaO	Al2O3	-20000	-20000	-40000	31000	43000	24000	21000	32000	7000
FeO	CaO	SiO2	0	-30000	-30000	44000	33000	30000	30000	16000	14000
FeO	CaO	MnO	0	0	0	14000	14000	7000	14000	14000	7000
FeO	CaO	Cr2O3	-13200	-17300	-11300	0	5000	1000	0	0	-3000
FeO	Al2O3	SiO2	-90000	20000	-90000	-71000	29000	-85000	-83000	20000	-88000
FeO	Al2O3	MnO	0	0	0	16000	15000	7000	11000	15000	13000
FeO	Al2O3	Cr2O3	0	0	0	6000	5000	-6000	-1000	-3000	-7000
FeO	SiO2	MnO	-20000	-30000	-25000	-2000	-1000	-1000	-13000	-25000	-25000
FeO	SiO2	Cr2O3	12000	35000	27000	4000	20000	5000	0	11000	-4000
FeO	MnO	Cr2O3	0	0	0	-6000	-3000	-6000	-4000	-2000	-4000
MgO	CaO	Al2O3	-30000	-50000	-80000	-5000	-3000	-38000	3000	-13000	-34000
MgO	CaO	SiO2	-80000	-80000	-40000	-23000	-14000	36000	-17000	-31000	44000
MgO	CaO	MnO	0	0	0	7000	7000	4000	1000	1000	0
MgO	CaO	Cr2O3	0	0	0	26000	25000	28000	14000	19000	15000
MgO	Al2O3	SiO2	-20000	-40000	-90000	-1000	-41000	-76000	38000	-19000	-44000
MgO	Al2O3	MnO	-60000	-15000	-10000	-63000	-19000	-13000	-43000	6000	1000
MgO	Al2O3	Cr2O3	-10000	0	-50000	-4000	-5000	-47000	8000	17000	-45000
MgO	SiO2	MnO	-80000	-45000	-45000	-42000	3000	-11000	-27000	6000	-29000
MgO	SiO2	Cr2O3	-80000	-90000	-85000	-50000	-76000	-78000	-32000	-53000	-86000
MgO	MnO	Cr2O3	-30000	-90000	-90000	-17000	-84000	-77000	-20000	-77000	-80000
CaO	Al2O3	SiO2	-40000	-40000	-90000	40000	12000	-36000	22000	-1000	-44000
CaO	Al2O3	MnO	-36800	-51800	-26800	4000	-12000	-7000	0	-11000	0
CaO	Al2O3	Cr2O3	-34500	-40000	-20000	14000	-1000	4000	0	-12000	-3000
CaO	SiO2	MnO	-30000	-90000	-80000	25000	-25000	-37000	7000	-55000	-66000
CaO	SiO2	Cr2O3	-60000	30000	10000	-14000	60000	24000	-33000	42000	3000
CaO	MnO	Cr2O3	0	0	0	11000	6000	11000	6000	4000	6000
Al2O3	SiO2	MnO	-40000	-90000	-20000	-43000	-82000	-7000	-36000	-91000	-15000
Al2O3	SiO2	Cr2O3	30000	60000	20000	0	24000	-14000	3000	24000	-18000
Al2O3	MnO	Cr2O3	0	0	0	-9000	-5000	-9000	0	4000	-4000
SiO2	MnO	Cr2O3	0	0	0	0	10000	-10000	-24000	-10000	-22000
Среднее арифметическое			-36450			-6010			-9070		
Среднее по модулю			43300			22250			21900		

При использовании формул Келлога и (6) среднее арифметическое значение существенно меньше (в 4 ÷ 6 раз). Идеальное (нулевое) значение соответствует случаю, когда свойства тройных систем в среднем описываются суммой двойных систем. Кроме того, снизились в 2 раза (в среднем) и абсолютные значения параметров (от 43 до 22 ккал). Если посчитать количество параметров одного знака, то у Михайлова получим 6 положительных и 62 отрицательных, в (6) – 50 и 51 соответственно. Все это свидетельствует о снижении необходимости учета тройных вкладов в формулах Келлога и (6). Среднее значение тройного вклада в точке $x_i = x_j = x_k = \frac{1}{3}$ (где он практически максимальный) составляет у Михайлова 40 ккал, в (6) – 18 ккал. Это приблизительно соответствует изменению коэффициента активности в 1.76 и

1.29 раза соответственно. Т.е. формулы Михайлова без учета тройных вкладов будут работать с ошибкой вдвое большей, чем формулы Келлога и (6).

Почему это важно?

Если отсутствуют экспериментальные данные по некоторым системам, то более «качественными» будут формулы, у которых меньше необходимость учета вкладов тройных систем, т.е. такие, у которых в результате суммирования вкладов двойных систем получаются более близкие к эксперименту результаты. В этом и заключается основное преимущество формул Келлога и (6). Они позволяют более обоснованно использовать модель в тех тройных системах, по которым нет экспериментальных данных. Кроме того, появляется надежда, что в 4-х и многокомпонентных системах эти формулы будут давать более точные результаты (по аналогичной причине), особенно в системах с участием оксидов, по которым имеется ограниченное число экспериментальных данных.

Окончательные формулы (6) для коэффициента активности в многокомпонентных системах имеют вид:

$$RT \ln \gamma_i = \sum_i [Q_{i3l} x_i^2 + 3Q_{l3i} x_l^2 + Q_{il}] x_i + \sum_i \sum_{j>i} [Q_{i2jl} x_i + Q_{j2il} x_j + 2Q_{l2ij} x_l] x_i x_j - Z, \quad (31)$$

$$Z = \sum_i \sum_{j>i} Q_{ij} x_i x_j + 3 \sum_i \sum_j Q_{i3j} x_i^3 x_j + 3 \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k \sum_{\substack{k \neq i \\ k > j}}^k Q_{i2jk} x_i^2 x_j x_k. \quad (32)$$

где $Q_{i3j} = \begin{cases} M_{ij}, & \text{при } j > i \\ P_{ji}, & \text{при } j < i \end{cases}$, $Q_{ij} = \begin{cases} N_{ij}, & \text{при } j > i \\ N_{ji}, & \text{при } j < i \end{cases}$, Q_{i2jk} – обобщенное представление

параметров Q_{iijk} , Q_{ijjk} и Q_{ijkk} в виде одного трехмерного массива, при этом $Q_{i2jk} \equiv Q_{i2kj}$. При совпадении любых двух индексов значение соответствующего параметра тождественно равно нулю.

Следует отметить, что формулы (31)-(32) (с параметрами, рассчитанными по параметрам Михайлова) полностью идентичны (по результатам расчета теплот смешения и активностей компонентов) с исходными формулами Михайлова для бинарных и экспериментально исследованных трехкомпонентных систем! Отличие проявляется лишь в неизученных экспериментально тройных системах и, особенно, в многокомпонентных

системах. Однако стремление получить полностью идентичные результаты расчета может быть не совсем корректно по двум причинам.

Во-первых, с точки зрения математической статистики более правильным является повторная обработка всех имеющихся экспериментальных данных с непосредственным определением новых значений параметров для выбранных формул.

Во-вторых, если рассмотреть исходные параметры Михайлова по тройным системам, то найдем 10 систем с нулевыми значениями параметров. Возможны два варианта интерпретации этого факта: отсутствие взаимодействия в этих системах (точнее, свойства этих систем прекрасно описываются суммой двойных вкладов, и нет необходимости учета вклада тройных систем), что маловероятно, если посмотреть на существенные величины тройных параметров по другим системам; либо просто отсутствуют экспериментальные данные по этим системам. В приведенном выше пересчете использован именно первый вариант (для достижения идентичности результатов), т.е. исходные параметры Михайлова считаются истинными по всем системам (даже если они нулевые), что приводит к появлению ненулевых параметров в формулах (6) для этих систем. Если же данные в действительности отсутствуют, то пересчет должен быть несколько другим: для тех тройных систем, по которым отсутствуют экспериментальные данные, должны быть приняты нулевые значения именно новых параметров в формулах (6).

Выводы

Таким образом, предлагаемый подход при выборе вида формул ТСП позволяет более обоснованно использовать модель в тройных и многокомпонентных системах, по которым нет (или имеется ограниченное число) экспериментальных данных.

Литература

1. Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали.– М.: Металлургия, 1993.– 82 с.

2. Михайлов Г.Г., Чернова Л.А. Термодинамический анализ процессов раскисления коррозионнстойкой стали X18H10T кальцием и барием // Известия ВУЗов. Черная металлургия, 1991.- №12.- С. 37-40.
3. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.: ил.
4. Kellog Н.Н. – In Phys. Chem. in Metallurgy / Ed. R.M. Fischer, R.A. Oriani, E.T. Turkdogan. – Monroeville: U. S. Steel Research Lab., 1976. P. 49-55 (ссылка из 3).
5. Сабирзянов Т.Г. ТСП для металлических растворов.// Изв.вуз. Черная металлургия.- 1989.- N 1.- С. 1-4.