

УДК 541.11

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ АССОЦИАТОВ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ФОРМЕ

Бердников В.И.<sup>1</sup>, к.т.н., старший научный сотрудник (berdnikov-cher@mail.ru)  
Гудим Ю.А.<sup>2</sup>, д.т.н., профессор

<sup>1</sup> ООО Промышленная компания «Технология металлов»  
(454106, Россия, г. Челябинск, ул. Косарева, 63)

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

**Аннотация.** Бинарные жидкометаллические термодинамические системы с сильными отрицательными отклонениями от закона Рауля могут быть удовлетворительно описаны в рамках модели идеальных ассоциированных растворов при участии ассоциатов трех типов:  $A_pB$ ,  $AB$  и  $AB_q$ , где  $A$  и  $B$  – компоненты раствора;  $p$  и  $q$  – стехиометрические коэффициенты, численно равные 2, 3 или 4. Ассоциаты более сложного типа, в частности типа  $A_pB_q$ , в растворе не образуются. При этом, согласно правилу фаз ассоциированного раствора, число типов ассоциатов в каждой точке бинарного раствора не должно превышать двух. Поскольку ассоциаты  $A_pB$  и  $AB_q$  химически взаимодействуют с образованием ассоциата  $AB$ , то в полной термодинамической системе можно условно выделить подсистему, содержащую только ассоциаты  $A_pB$ ,  $AB$  и подсистему, содержащую только ассоциаты  $AB$ ,  $AB_q$ . Этот прием позволяет в каждой из подсистем определять и выражать в явном аналитическом виде концентрации и термодинамические свойства предполагаемых ассоциатов. Проверка полученных результатов осуществляется путем численного решения системы исходных балансовых уравнений с заданием вычисленных термодинамических параметров. «Сращивание» двух отдельных решений на стыке подсистем осуществляется с помощью ранее предложенных специальных функций, имитирующих диффузионное выравнивание перепадов концентраций ассоциатов в этой неравновесной области. Идентификация ассоциатов реальных растворов по данной методике может считаться достоверной и не требующей каких-либо подгоночных параметров, если вычисленные свободные энергии образования ассоциатов будут близки справочным значениям свободных энергий соответствующих интерметаллидов. Например, в процессе анализа экспериментальных данных по активностям компонентов в системе Ni–Al при 1600 °C для идентифицированных ассоциатов  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$  и  $NiAl_2$  были определены энергии образования 129,6, 93,1 и 124,2 кДж/моль соответственно. Это близко к средним значениям энергий образования соответствующих интерметаллидов, приведенным в современных базах данных, то есть 130,1, 92,5 и 126,0 кДж/моль соответственно. Аналогичный анализ был выполнен также для семи бинарных систем с алюминием, в том числе для систем, содержащих лишь один или два типа ассоциатов. Абсолютная погрешность аппроксимации изотерм активностей компонентов растворов по данному методу составила 0,001 – 0,035.

**Ключевые слова:** ассоциированный раствор, отрицательные отклонения от закона Рауля, термодинамические свойства ассоциатов, свободная энергия образования интерметаллидов, константы равновесия химических реакций, базы данных, бинарные металлические растворы с алюминием.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-2-151-156

Полагаем, что в бинарном растворе  $AB$ , имеющем отрицательные отклонения от закона Рауля, содержатся молекулы  $A$  и  $B$ , а также  $m$  ассоциатов типа  $A_pB_q$  с произвольными целочисленными стехиометрическими коэффициентами  $p$  и  $q$ . Тогда согласно модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР) [1 – 3] термодинамические свойства раствора определяются системой нелинейных уравнений [4 – 7]

$$n_A + \sum_{i=1}^m p_i n_i = N_A; \quad (1.1)$$

$$n_B + \sum_{i=1}^m q_i n_i = N_B; \quad (1.2)$$

$$n_A + n_B + \sum_{i=1}^m n_i = n, \quad (1.3)$$

где  $n_i = K_i n_A^p n_B^q$ .

В приведенных формулах  $n_A$ ,  $n_B$  и  $n_i$  – числа молекул мономеров и ассоциатов соответственно;  $n$  – число молекул всех компонентов раствора;  $N_A$  и  $N_B$  – числа молекул  $A$ - и  $B$ -содержащих компонентов раствора;  $K_i$  – константы равновесия химической реакции  $pA + qB = A_pB_q$ .

Уравнения (1.1) и (1.2) определяют балансы масс компонентов  $A$  и  $B$ , а уравнение (1.3) – суммарную массу раствора. Дополнительно для «чистых» жидкостей принимаем

$$N_A = X_A = 1; N_B = X_B = 1; n = v = 1, \quad (2)$$

где  $X_A$  и  $X_B$  – мольные доли компонентов  $A$  и  $B$  в растворе;  $v$  – параметр, характеризующий степень ассоциации раствора (в растворе будет иметь место  $v < 1$ ).

Переход от абсолютных характеристик масс  $n_A$ ,  $n_B$  и  $n_i$  к их относительным характеристикам  $x_A$ ,  $x_B$  и  $x_i$  осуществляется по формулам

$$x_A = \frac{n_A}{n}; x_B = \frac{n_B}{n}; x_i = \frac{n_i}{n} = K_i x_A^p x_B^q n^{p+q-1}. \quad (3)$$

Кроме того, учитываем, что согласно модели ИАР относительные концентрации мономеров приравниваются термодинамическим активностям соответствующих компонентов сплава:

$$x_A = a_A; x_B = a_B. \quad (4)$$

С учетом сказанного система (1) преобразуется к виду

$$a_A + \sum_{i=1}^m p_i x_i = \frac{X_A}{v}; \quad (5.1)$$

$$a_B + \sum_{i=1}^m q_i x_i = \frac{X_B}{v}; \quad (5.2)$$

$$a_A + a_B + \sum_{i=1}^m x_i = 1, \quad (5.3)$$

где  $x_i = K_i a_A^p a_B^q v^{p+q-1}$ .

Первоначально применявшаяся методика идентификации ассоциатов [8, 9] состояла в следующем. В качестве основной характеристики термодинамической системы согласно уравнению (5.3) использовалась избыточная активность компонентов раствора:

$$a_E = 1 - a_A - a_B = \sum_{i=1}^m x_i, \quad (6)$$

где  $x_i = k_i a_A^p a_B^q$ .

При этом параметр ассоциации всегда принимался постоянной величиной  $v = 1$ , а вместо константы равновесия  $K$  использовался эмпирический коэффициент комплексообразования  $k$ . Далее с помощью метода наименьших квадратов выполнялся подбор ассоциатов, тип и число которых удовлетворял минимуму невязки расчетной величины  $a_E$ . Такая в целом эффективная методика имела существенный недостаток – отсутствие иного независимого способа определения коэффициентов  $k_i$  и, следовательно, отсутствие базы справочных значений этих величин.

Многokrратно проводимые статистические обработки результатов идентификации ассоциатов, например [10], неизменно приводили к следующим заключениям:

- практически на всех сплавах должен присутствовать «центральный» ассоциат  $AB$ ;
- «левосторонние» ассоциаты получают преимущественно тип  $A_p B$ , а «правосторонние» – тип  $AB_q$ ; в этом случае коэффициенты  $p$  и  $q$  приобретают смысл порядка ассоциатов.

Поскольку «периферийные» ассоциаты вступают во взаимодействие друг с другом с образованием центрального ассоциата [7], то в растворе образуются две области – «левая» с ассоциатами  $A_p B$  и  $AB$  и «правая» с

ассоциатами  $AB$  и  $AB_q$ . Разграничение областей обычно происходит в диапазоне  $X_B = 0,45 - 0,55$  (приблизительно при  $X_B = 0,5$ ). На некоторых сплавах могут отсутствовать один или оба периферийных ассоциата. Но в целом всегда выполняется правило фаз ассоциированного раствора – число типов ассоциатов в каждой точке раствора не должно превышать числа компонентов в этом растворе [7], т.е. в бинарном растворе должно быть не более двух. Таким образом, систему уравнений (5) можно разделить на две подсистемы, одна из которых действительна при  $X_B = 0 - 0,5$ :

$$a_A + p x_1 + x_2 = \frac{X_A}{v}; \quad (7.1)$$

$$a_B + x_1 + x_2 = \frac{X_B}{v}; \quad (7.2)$$

$$a_A + a_B + x_1 + x_2 = 1, \quad (7.3)$$

где  $x_1 = K_1 a_A^p a_B v^p$ ;  $x_2 = K_2 a_A a_B v$ , а другая – при  $X_B = 0,5 - 1,0$ :

$$a_A + x_2 + x_3 = \frac{X_A}{v}; \quad (8.1)$$

$$a_B + x_2 + q x_3 = \frac{X_B}{v}; \quad (8.2)$$

$$a_A + a_B + x_2 + x_3 = 1, \quad (8.3)$$

где  $x_2 = K_2 a_A a_B v$ ;  $x_3 = K_3 a_A a_B^q v^q$ .

Таким образом, задача по идентификации ассоциатов в бинарном сплаве сводится к следующему: на основании экспериментальных определений активностей компонентов  $a_A$  и  $a_B$ , а также на основании предполагаемых значений порядков ассоциатов  $p$  и  $q$  определяются параметр ассоциации  $v$ , концентрации ассоциатов  $x_1, x_2, x_3$  и константы равновесия  $K_1, K_2, K_3$ . Подбор порядков ассоциатов несложен, поскольку он обычно ограничивается значениями 2, 3 и 4. Окончательно принимаются те значения порядков, при которых вычисленные константы равновесия получают минимальные отклонения от средних значений. Если же полученные значения констант равновесия будут меньше единицы, то это свидетельствует о невозможности образования такого ассоциата. Но поскольку константы равновесия  $K_i$  нелинейно связаны с активностями компонентов, то целесообразно усреднять не их, а соответствующие значения свободных энергий Гиббса образования ассоциатов:

$$\Delta G_i = -RT \ln K_i \quad (9)$$

с последующим определением средних величин  $K_i$  (здесь  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура). Расчетные значения  $\Delta G_i$  и  $K_i$  на краях концентрационного интервала (при  $X_B = 0,1$  и  $X_B = 0,9$ )

обычно неточны и поэтому целесообразно исключать их из рассмотрения.

На основании уравнений (7) и (8) можно получить требуемые результаты в аналитическом виде, не прибегая к численным решениям. Так, из совместного решения уравнений системы (7) определим выражения для непосредственного расчета термодинамических характеристик раствора в диапазоне  $X_B = 0 - 0,5$ :

$$v = \frac{X_B}{1 - a_A}; \quad (10)$$

$$x_1 = \frac{X_A(1 - a_A) - X_B(1 - a_B)}{X_B(p - 1)} = a_E - x_2; \quad (11)$$

$$x_2 = \frac{X_B(pa_E + a_A) - X_A(1 - a_A)}{X_B(p - 1)} = a_E - x_1; \quad (12)$$

$$K_1 = \frac{x_1}{a_B} C_A^p; \quad (13)$$

$$K_2 = \frac{x_2}{a_B} C_A; \quad (14)$$

где  $C_A = \frac{1 - a_A}{a_A X_B}$ .

Аналогично из уравнений системы (8) получим термодинамические характеристики для диапазона  $X_B = 0,5 - 1,0$ :

$$v = \frac{X_A}{1 - a_B}; \quad (15)$$

$$x_2 = \frac{X_A(qa_E + a_B) - X_B(1 - a_B)}{X_A(q - 1)} = a_E - x_3; \quad (16)$$

$$x_3 = \frac{X_B(1 - a_B) - X_A(1 - a_A)}{X_A(q - 1)} = a_E - x_2; \quad (17)$$

$$K_2 = \frac{x_2}{a_A} C_B; \quad (18)$$

$$K_3 = \frac{x_3}{a_A} C_B^q; \quad (19)$$

где  $C_B = \frac{1 - a_B}{a_B X_A}$ .

После определения усредненных параметров  $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$ ,  $\Delta G_3$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  можно дополнительно проверить расчетные значения порядков ассоциатов по следующим формулам:

$$p = \frac{\ln(a_E - C_A K_2 a_B) - \ln(K_1 a_B)}{\ln(C_A)}; \quad (20)$$

$$q = \frac{\ln(a_E - C_B K_2 a_A) - \ln(K_3 a_A)}{\ln(C_B)}. \quad (21)$$

Вновь вычисленные значения параметров  $p$  и  $q$  также не должны значительно отличаться от ранее принятых.

Окончательная проверка результатов идентификации ассоциатов состоит в определении по уравнениям систем (7), (8) активностей компонентов  $a_A$ ,  $a_B$  и параметра ассоциации  $v$ , используя установленные значения  $p$ ,  $q$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ . Аналитических способов решения такой задачи нет, поэтому проверка осуществляется численным методом. Но возможен и численный расчет по уравнениям единой системы (5) с применением методики [7], в которой используются специальные функции, позволяющие обоснованно «состыковать» результаты расчетов в области  $X_B \approx 0,5$ . Абсолютную погрешность выполненной аппроксимации можно однозначно оценить по формуле

$$\delta = \frac{\sum_1^l |a_{E\text{расч}} - a_{E\text{опыт}}|}{l}, \quad (22)$$

где  $a_{E\text{расч}}$  и  $a_{E\text{опыт}}$  – расчетные и экспериментально определенные значения избыточной активности компонентов;  $l$  – число расчетных точек.

В качестве примера приведем результаты анализа описанным методом термодинамической системы Ni–Al при 1873 К по данным [11] (табл. 1). В этой системе может самопроизвольно протекать химическая реакция



с изменением свободной энергии  $-30,1$  кДж/моль [7]. При этом замена ассоциата  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ассоциатом  $\text{NiAl}_3$  в растворе будет происходить при расчетном значении  $X_{\text{Al}} = 0,51$ . Погрешность аппроксимации избыточной активности компонентов раствора по данной модели составила 0,011.

Следующий этап проверки результатов выполненного анализа – сравнение вычисленных термодинамических свойств ассоциатов со свойствами соответствующих интерметаллидных соединений. Из табл. 2 следует, что существующие справочные данные о свободной энергии интерметаллидов системы Ni–Al [12 – 14] различаются, особенно у периферийных ассоциатов. Однако усредненные их значения мало отличаются от средних расчетных значений свободных энергий образования ассоциатов.

В табл. 3 приведены результаты расчетов для некоторых других сплавов с алюминием (для сплавов Ag–Al и Si–Al, содержащих менее трех ассоциатов, использовалась лишь одна расчетная подсистема во всем концентрационном диапазоне). Средняя абсолютная погрешность аппроксимации здесь была также невелика – 0,017. Но окончательная проверка полученных результатов оказалась невозможной, так как необходимые

Т а б л и ц а 1

**Термодинамические свойства системы Ni–Al при 1873 К**

*Table 1. Thermodynamic properties of the Ni–Al system at 1873 K*

Исходные данные [11]			Расчетные характеристики ассоциатов									Аппроксимация ( $\delta = 0,011$ )	
$X_{Al}$	$a_{Ni}$	$a_{Al}$	$v$	$x_i$			$(-\Delta G_i)$ , кДж/моль			$p$	$q$	$a_{Ni}$	$a_{Al}$
				Ni <sub>3</sub> Al	NiAl	NiAl <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Al	NiAl	NiAl <sub>3</sub>				
0,1	0,860	0,0002	0,714	0,130	0,010	–	–	–	–	–	–	0,865	0,0001
0,2	0,647	0,0012	0,567	0,207	0,145	–	127,1	90,3	–	3,31	–	0,649	0,0010
0,3	0,413	0,0046	0,511	0,187	0,395	–	130,4	93,6	–	2,92	–	0,421	0,0047
0,4	0,217	0,0152	0,511	0,095	0,673	–	131,3	93,3	–	2,91	–	0,236	0,0139
0,5	0,0726	0,0561	0,530	–	0,863	0,008	–	93,3	130,4	–	2,60	0,0631	0,0662
0,6	0,0137	0,222	0,514	–	0,674	0,090	–	94,5	130,8	–	2,57	0,0126	0,254
0,7	0,0037	0,458	0,554	–	0,404	0,134	–	94,5	120,0	–	3,03	0,0043	0,445
0,8	0,0011	0,680	0,625	–	0,178	0,141	–	92,6	115,5	–	3,70	0,0011	0,663
0,9	0,0003	0,868	0,758	–	0,038	0,094	–	–	–	–	–	0,0001	0,867
Среднее	–	–	–	–	–	–	129,6	93,1	124,2	3,1	3,0	–	–

Т а б л и ц а 2

**Свободные энергии образования ассоциатов и соответствующих интерметаллидов ( $-\Delta G_i$ ) в сплаве Ni–Al при 1873 К, кДж/моль**

*Table 2. Free energy of formation of associates and related intermetallic compounds ( $-\Delta G_i$ ) in the Ni–Al alloy at 1873 K, kJ/mol*

Ассоциат	$-\Delta G_i$ , кДж/моль	$\Delta G_i$ , кДж/моль, по справочным данным для интерметаллидов			
		[12]	[13]	[14]	Среднее
Ni <sub>3</sub> Al	129,6	138,2	118,3	133,9	130,1
NiAl	93,1	92,7	86,2	98,7	92,5
NiAl <sub>3</sub>	124,2	154,4	96,7	126,8	126,0

Т а б л и ц а 3

**Результаты идентификации ассоциатов на некоторых сплавах алюминия**

*Table 3. Results identification of associates on some aluminum alloys*

Система	$T$ , К	Источник	$\delta$	$-\Delta G_i$ , кДж/моль, для					
				Me <sub>4</sub> Al	Me <sub>3</sub> Al	MeAl	MeAl <sub>2</sub>	MeAl <sub>3</sub>	MeAl <sub>4</sub>
Fe–Al	1873	[11]	0,008	52,1	–	42,0	–	–	81,2
Mn–Al	1573	[15]	0,015	99,6	–	32,8	–	37,6	–
Ge–Al	1273	То же	0,018	51,8	–	29,3	–	37,8	–
Ag–Al	1273	“	0,025	–	55,2	17,2	–	–	–
Cu–Al	1373	“	0,035	68,8	–	47,9	–	105,9	–
Sb–Al	1300	“	0,016	–	90,5	62,1	72,3	–	–
Si–Al	1873	[16]	0,001	–	–	7,05	–	–	–
Среднее	–	–	0,017	–	–	–	–	–	–

справочные данные о соответствующих интерметаллидах в этих системах имелись в неполном составе или же вообще отсутствовали.

Следует отметить, что для некоторых других алюминиевых сплавов справочная информация об интерметаллидах была успешно получена независимыми расчетными методами [17–20]. Она тоже может приниматься во внимание при отсутствии нужной экспериментальной информации.

**Выводы.** Предложенный метод идентификации ассоциатов бинарных металлических систем в аналитической форме позволяет быстро и с наименьшими затратами оценить достоверность исходных опытных данных, достоверность используемых справочных данных, а также достоверность самой модели ИАР в применении к ассоциированным растворам.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ. – Новосибирск: СО Наука, 1966. – 512 с.
2. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. – М.: Металлургия, 1987. – 240 с.
3. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1993. – 304 с.
4. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Термодинамические свойства бинарных металлических систем, содержащих интерметаллидные соединения // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 5. С. 37–41.
5. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Прогнозирование термодинамических свойств жидких интерметаллидных растворов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 7. С. 34–38.
6. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Идентификация ассоциатов в жидких бинарных растворах // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 11. С. 60–65.
7. Бердников В.И., Гудим Ю.А. О применении термодинамической модели идеальных ассоциированных растворов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. Том 58. № 7. С. 513–519.
8. Мокриевич А.Г., Морачевский А.Г., Майорова Е.А. О расчете параметров модели идеального ассоциированного раствора при описании термодинамических свойств жидких металлических систем // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63. № 5. С. 981–985.
9. Морачевский А.Г., Мокриевич А.Г., Майорова Е.А. Применение модели ассоциированного раствора к жидким металлическим системам с отрицательными отклонениями от закона Рауля // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. Вып. 7. С. 1441–1447.
10. Шуняев К.Ю., Ватолин Н.А. Термодинамические характеристики смешения и плавления в модели ассоциированных растворов. – В кн.: Физическая химия и технология в металлургии. Сб. трудов. – Екатеринбург: Уро РАН, 1996. С. 91–99.
11. Desai P.D. Thermodynamic Properties of Binary Aluminum Alloys // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16. No.1. P. 110–124.
12. База данных и программный комплекс Tetra (Электронный ресурс) / Б.Г. Трусов. – М.: изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
13. Database HSC Chemistry 6 (База данных HSC Chemistry 6 – электронный ресурс) Antti Roine – Pori (Finland): Research Oy Information Service, 2006.
14. Куликова Т.В., Ильиных Н.И., Моисеев Г.К., Шуняев К.Ю. Термодинамические свойства твердых фаз и жидких сплавов системы Ni-Al // Расплавы. 2007. № 6. С. 24–32.
15. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. – М.: Металлургия. 1983. – 159 с.
16. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.
17. Куликова Т.В., Майорова А.В., Ильиных Н.И., Шуняев К.Ю. Равновесный состав и термодинамические свойства ассоциированных растворов систем Al-Nd и Al-Gd // Расплавы. 2008. № 4. С. 8–13.
18. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. Термодинамические расчеты взаимодействия галогенидов скандия с алюминием // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 12. С. 2205–2210.
19. Куликова Т.В., Майорова А.В., Быков В.А., Шуняев К.Ю. Термодинамические свойства расплавов на основе системы Al-Sm // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 8. С. 1325–1328.
20. Ильиных Н.И., Моисеев Г.К., Куликова Т.В. и др. Термодинамические характеристики расплавов Fe-Al // Изв. Челябинского научного центра. 2003. Вып. 2 (19). С. 32–36.

Поступила 28 сентября 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. Vol. 60. No. 2, pp. 151–156.

## IDENTIFICATION OF ASSOCIATES OF BINARY METAL SOLUTIONS IN ANALYTICAL FORM

V.I. Berdnikov<sup>1</sup>, Yu.A. Gudim<sup>2</sup>

<sup>1</sup> LLC Industrial Company “Technology of Metals”, Chelyabinsk, Russia

<sup>2</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

**Abstract.** Binary liquid-metal thermodynamic systems with strong negative deviations from Raoult’s law can be satisfactorily described within the model of ideal associated solutions when three types of associates are participating:  $A_pB$ ,  $AB$  and  $AB_q$ , where  $A$  and  $B$  are the solution components;  $p$  and  $q$  are stoichiometric coefficients numerically equal to 2, 3 or 4. More complex associates,  $A_pB_q$  in particular, do not form in the solution. In these conditions, according to the rule of phases of associated solutions, the number of associate types in each point of a binary solution must not be greater than two. Since  $A_pB$  and  $AB_q$  associates interact chemically producing the  $AB$  associate, a subsystem containing only  $A_pB$  and  $AB$  associates and a subsystem containing only  $AB$  and  $AB_q$  associates can be conventionally formed out of the complete thermodynamic system. This method allows determining and expres-

sing concentrations and thermodynamic properties of the assumed associates in an explicit analytical form in each subsystem. The obtained results, however, are normally checked by the numerical solution of a system of initial equations with set calculated thermodynamic parameters. Two separate calculated solutions at the junction of subsystems are “jointed” using the previously proposed special functions imitating diffusive leveling of the associate concentration difference in this non-equilibrium zone. Identification of real solution associates with this method can be considered as valid and not requiring any adjustable parameters if calculated free energies of the associates are close to the reference values of free energies of the respective intermetallides. For example, when experimental data of component activities at 1600 °C were analyzed in the Ni–Al system for the identified associates  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$  and, the free formation energies were found to be 129.6, 93.1 and 124.2 kJ/mole, respectively. These values are close to the average formation energy values of the respective intermetallides specified in the modern data bases, i.e. 130.1, 92.5 and 126.0 kJ/mole, respectively. Similar analyses were also performed for seven other binary systems with aluminum, including systems containing one or two types of as-

sociates. The absolute error of approximation of activity isotherms of solution components for this method was 0.001 – 0.035.

**Keywords:** associated solution, negative deviations from Raoult's law, thermodynamic properties of associates, free energy of intermetallide formation, equilibrium constants of chemical reactions, data bases, binary metal solutions with aluminum.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2017-2-151-156

## REFERENCES

1. Prigogine I., Defay R. *Chemical Thermodynamics*. London. 1954. (Russ.ed.: Prigogine I., Defay R. *Khimicheskaya termodinamika*. Novosibirsk: SO Nauka, 1966, 512 p.).
2. Morachevskii A.G. *Termodinamika rasplavlennykh metallicheskiikh i solevykh system* [Thermodynamics of melted metallic and salt systems]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 240 p. (In Russ.).
3. Morachevskii A.G., Sladkov I.B. *Termodinamicheskie raschety v metallurgii* [Thermodynamic calculations in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1993, 304 p. (In Russ.).
4. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Thermodynamic properties of binary metallic systems containing intermetallides. *Steel in Translation*. 2013, vol. 33, no. 5, pp. 274–277.
5. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Predicting the thermodynamic properties of liquid intermetallide solutions. *Steel in Translation*. 2014, vol. 44, no. 7, pp. 498–501.
6. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Identification of associates in binary solutions. *Steel in Translation*. 2014, vol. 44, no. 11, pp. 819–823.
7. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Correcting the thermodynamic model of ideal associated solutions. *Steel in Translation*. 2015, vol. 45, no. 7, pp. 488–493.
8. Mokrievich A.G., Morachevskii A.G., Maiorova E.A. Calculation of the model parameters of the ideal associated solutions at the description of thermodynamic properties in liquid metal systems. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1990, vol. 63, no. 5, pp. 981–985. (In Russ.).
9. Morachevskii A.G., Mokrievich A.G., Maiorova E.A. Application of the model of associated solution to liquid metal systems with negative deviations from Raoult's law. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1993, vol. 66, no. 7, pp. 1441–1447. (In Russ.).
10. Shunyaev K.Yu., Vatolin N.A. Thermodynamic characteristics of mixture and fusion in model associated solutions. In: *Fizicheskaya khimiya i tehnologiya v metallurgii. Sb. nauch. trudov* [Physical chemistry and technology in metallurgy. Coll. sci. papers]. Ekaterinburg: Uro RAN, 1996, pp. 91–99. (In Russ.).
11. Desai P.D. Thermodynamic Properties of Binary Aluminum Alloys. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1987, vol. 16, no.1, pp. 110–124.
12. Trusov B.G. *Baza dannykh i programnyi kompleks Terra 2.1 (elektronnyi resurs)* [Database and program complex Terra 2.1]. Moscow: MGTU im. N.E. Bauman, 2013. (In Russ.).
13. Antti Roine. Database HSC Chemistry 6 – Pori (Finland): *Research Oy Information Service*. 2006.
14. Kulikova T.V., Il'inykh N.I., Moiseev G.K., Shunyaev K.Yu. Thermodynamic properties of solid phases and liquid alloys in the Ni-Al system. *Rasplavy*. 2007, no. 6, pp. 24–32. (In Russ.).
15. Batalin G.I., Beloborodova E.A., Kazimirov V.P. *Termodinamika i stroenie zhidkikh splavov na osnove alyuminiya* [Thermodynamics and structure of liquid alloys based on aluminum]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 159 p. (In Russ.).
16. Gasik M.I., Lyakishev N.P. *Teoriya i tekhnologiya elektrometallurgii ferrosplavov* [Theory and technology of electrometallurgy of ferroalloys]. Moscow: Intermet Inzhiniring, 1999, 764 p. (In Russ.).
17. Kulikova T.V., Maiorova A.V., Il'inykh N.I., Shunyaev K.Yu. Equilibrium composition and thermodynamic properties of association solutions of Al-Nd and Al-Gd systems. *Rasplavy*. 2008, no. 4, pp. 8–13. (In Russ.).
18. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. Thermodynamic calculations of the interaction of scandium halides with aluminum. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 84, no. 12, pp. 2011–2016.
19. Kulikova T.V., Maiorova A.V., Bykov V.A., Shunyaev K.Yu. Thermodynamic properties of melts based on the Al-Sm system. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2012, vol. 86, no. 8, pp. 1185–1188.
20. Il'inykh N.I., Moiseev G.K., Kulikova T.V. etc. Thermodynamic characteristics of the Fe-Al melts. *Izv. Chelyabinskogo nauchnogo tsentra*. Issue 2 (19), 2003, pp. 32–36. (In Russ.).

## Information about the authors:

**V.I. Berdnikov**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher  
(berdnikov-cher@mail.ru)  
**Yu.A. Gudim**, Dr. Sci. (Eng.), Professor

Received September 28, 2016