

## АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АССОЦИАТОВ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ

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

**Гудим Ю.А.<sup>1,2</sup>**, д.т.н., профессор, зам. директора ООО ПК «Технология  
металлов» (kontakt-ru@technologiya-metallov.com)

<sup>1</sup> ООО Промышленная компания «Технология металлов»

(454018, Россия, Челябинск, ул. Косарева 63, офис 486)

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет

(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

**Аннотация.** Для анализа термодинамических свойств жидких металлических систем с отрицательными отклонениями от закона Рауля применялась модель идеальных ассоциированных растворов. Для определения химического равновесия компонентов по закону действующих масс использовались не относительные, а абсолютные характеристики масс. Это позволило непосредственно определять константы равновесия между ассоциатами и мономерами раствора и, таким образом, устанавливать величину свободной энергии, затрачиваемую на образование ассоциатов из мономеров. Допущение идентичности такой энергии с энергией образования соответствующего интерметаллида из простых веществ приводит к полному исключению из модели каких-либо подгоночных параметров и дает возможность использовать справочную термодинамическую информацию, содержащуюся в известных базах данных. Ранее было сформулировано правило фаз ассоциированного раствора, согласно которому число типов ассоциатов в каждой точке бинарного раствора не должно быть более двух. Однако число известных интерметаллидов для некоторых сплавов может превышать указанный «лимит» в несколько раз. Следовательно, необходимо найти критерии для выявления ассоциатов, стабильно присутствующих в растворе. Для изучения систем с большим числом ассоциатов в растворе была использована справочная информация об интерметаллидах десяти систем типа  $A-B$ , в которых один из компонентов был алюминием или медью. Оценка возможности самопроизвольного протекания химических реакций с участием ассоциатов показала, что в области раствора с преобладающей концентрацией компонента  $A$  могут сохраняться только ассоциаты типа  $A_pB$  и  $AB$ , а в области с преобладающей концентрацией компонента  $B$  – ассоциаты  $AB$  и  $AB_q$  ( $p$  и  $q$  – стехиометрические коэффициенты, чаще всего равные двум или трем). Два стабильных «периферийных» ассоциата  $A_pB$  и  $AB_q$  также взаимодействуют между собой, образуя в зоне контакта небольшую неравновесную область, содержащую все три упомянутые ассоциаты. Стабильные ассоциаты можно также определять без анализа протекающих реакций, а считать таковыми ассоциаты с наименьшей величиной энергии образования. Поэтому интерметаллиды сложного состава типа  $A_pB_q$  могут вообще не рассматриваться в роли потенциальных ассоциатов. Системы, имеющие только один стабильный «периферийный» ассоциат, характеризуются, как правило, знакопеременными отклонениями от закона Рауля у одного из компонентов раствора.

**Ключевые слова:** металлический раствор, отрицательные отклонения от закона Рауля, энергии образования ассоциатов, химические взаимодействия ассоциатов, стабильные типы ассоциатов, базы данных, интерметаллиды.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2017-5-380-386

Модель идеальных ассоциированных растворов используется преимущественно для анализа термодинамических свойств растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля [1 – 4]. Установлено, что в металлических растворах термодинамические свойства ассоциатов могут приниматься тождественными термодинамическим свойствам соответствующих интерметаллидных соединений [5 – 8]. Это позволяет эффективно использовать существующую справочную информацию, приведенную, в частности, в базах данных [9 – 12].

Однако такая возможность реализуется лишь при условии, что химическое равновесие между ассоциатами и мономерами раствора оценивается не с учетом мольных долей этих частиц в растворе, а с учетом абсолютного числа их молей. В этом случае, вместо эмпирического коэффициента комплексообразования ассоциата, употребляется константа равновесия  $K$  химической реакции образования соответствующего интерметалли-

да из простых веществ. Константа равновесия может тоже непосредственно вычисляться на основании справочных данных о величине энергии Гиббса образования интерметаллида  $\Delta G_{f,T}$  при заданной температуре металлического раствора  $T$ . Кроме того, в расчет должна вводиться дополнительная характеристика модели – параметр ассоциации раствора  $v$ , представляющий собой отношение числа молей всех веществ раствора к числу молей «чистой» жидкости. Формально расчетный аппарат данного варианта модели выражается системой нелинейных уравнений [5 – 8]:

$$a_A + a_B + \sum_1^n x_i = 1; \quad (1.1)$$

$$a_A + \sum_1^n p_i x_i = (1 - X_B) v^{-1}; \quad (1.2)$$

$$a_B + \sum_1^n q_i x_i = X_B v^{-1}, \quad (1.3)$$

где  $x_i = K_i v^{p_i+q_i-1} a_A^{p_i} a_B^{q_i}$ ;  $K_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_{f,T,i}}{RT}\right)$ .

Здесь  $a_A$ ,  $a_B$  – термодинамические активности компонентов раствора;  $i$  – номер ассоциата;  $n$  – число ассоциатов в растворе;  $p_i$ ,  $q_i$  – стехиометрические коэффициенты ассоциатов типа  $A_{p_i}B_{q_i}$ ;  $x_i$  – мольная доля ассоциата в растворе;  $X_B$  – мольная доля компонента  $B$  в растворе;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Решение системы трех уравнений (1) позволяет однозначно определить параметр ассоциации раствора  $v$  (обязательно!), а также активности двух мономеров при заданных значениях констант  $K$  («прямая» задача) или константы двух ассоциатов при заданных значениях активностей  $a$  («обратная» задача). При анализе свойств тройного раствора  $A-B-C$  в систему уравнений добавляется еще одно уравнение материального баланса по компоненту  $C$ , что позволяет определить активности трех мономеров или константы трех ассоциатов. Отсюда следует сформулированное в работе [8] правило фаз ассоциативного раствора – число ассоциатов в каждой точке раствора не должно превышать числа химических элементов, образующих этот раствор.

Таким образом, число ассоциатов  $n$  в уравнениях (1) должно быть для бинарного сплава не более двух. Однако расчетная практика показывает, что здесь чаще всего идентифицируются три ассоциата: «левосторонний»  $A_pB$ , «центральный»  $AB$  и «правосторонний»  $AB_q$ . Возникшая конфликтная ситуация разрешается тем, что «периферийные» ассоциаты  $A_pB$  и  $AB_q$  взаимодействуют также между собой. Вследствие такого взаимодействия каждый периферийный ассоциат сохраняется только в «своей» области. В результате в каждой такой области будут действовать только два ассоциата – центральный и один из периферийных.

Граница между этими областями соответствует координате  $X_B^0$ , определяемой расчетным путем. Поскольку градиент концентраций периферийных ассоциатов слева и справа от точки  $X_B^0$  изменяется скачкообразно (в жидкости это невозможно!), то следует допустить наличие последующих диффузионных процессов, приводящих к некоторому выравниванию состава раствора и к «сглаживанию» расчетных концентраций. Этот процесс можно численно моделировать, введя в систему уравнений (1) при  $n = 3$  скорректированные выражения концентраций периферийных ассоциатов с номерами 1 и 3 [8]:

$$x_1 = \theta_1 K_1 v^{p_1+q_1-1} a_A^{p_1} a_B^{q_1}; x_3 = \theta_3 K_3 v^{p_3+q_3-1} a_A^{p_3} a_B^{q_3}, \quad (2)$$

где  $\theta_1 = [1 + \exp(\lambda \Delta X)]^{-1}$ ;  $\theta_3 = [1 + \exp(-\lambda \Delta X)]^{-1}$ ;  $\Delta X = X_B - X_B^0$ .

Здесь  $\theta_i$  – логистические (сигмоидные) функции с аргументом  $\Delta X$  и заданным параметром  $\lambda$ . При  $\lambda = 10$  погрешности определения величин  $x_i$  на краях концентрационного интервала  $X_B$  не превысят значения 0,007, что вполне приемлемо.

Справочная и экспериментально подтвержденная информация о термодинамических свойствах интерметаллидных соединений имеется лишь для малого числа бинарных сплавов. Однако в настоящее время появилась возможность получать подобную информацию расчетным путем, используя методы статистической термодинамики [13, 14, 16 – 18]. Характерно, что в этом случае одновременно определяются свойства большого числа возможных ассоциатов, иногда в 2 – 3 раза больше требуемого количества. Поэтому необходимо разработать методику, позволяющую надежно и объективно определять ассоциаты, именуемые далее «стабильными», которые сохраняются в растворах после всех возможных химических взаимодействий. Следует оговориться, что термин «стабильный» носит условный характер, поскольку структуры ассоциатов часто считаются метастабильными.

Взаимодействия односторонних «периферийных» ассоциатов между собой целесообразно рассматривать в химических реакциях с участием центрального ассоциата  $AB$ , имеющего, как правило, наибольшую массу (до 70 – 90 % общей массы всех ассоциатов). Если такая реакция является термодинамически возможной и идет до конца, то масса центрального ассоциата в ходе реакции изменится мало, а периферийный ассоциат полностью устранился. Оставшиеся стабильные периферийные ассоциаты будут также взаимодействовать между собой по схеме, описанной выше.

В качестве примера был выполнен анализ химического взаимодействия ассоциатов в пяти сплавах алюминия (табл. 1). Энергия Гиббса образования ассоциатов при 1873 °C рассчитывалась по данным работ [13 – 16], но для вычисления энергий «чистых» компонентов  $A$  и  $B$  использовались обновленные данные из базы [9]. Расчетная величина энергии образования интерметаллида  $Al_4Sm$  в системе  $Al-Sm$  получила положительное значение ( $\Delta G_{f,1873} = 9,2$  кДж/моль) и была исключена из рассмотрения, поскольку такой интерметаллид образовываться не может. Вычисленные величины свободной энергии  $\Delta G_{r,1873}$  для всех приводимых в табл. 1 химических реакций имели отрицательные знаки, что свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания этих реакций.

Из табл. 1 следует, что учет взаимодействия периферийных ассоциатов в каждой области сплава однозначно определяет тип стабильного ассоциата. Однако этот тип можно установить, не анализируя результаты прохождения реакций. Если обратить внимание на величины энергий образования ассоциатов, то становится очевидным, что типы стабильных ассоциатов во всех случаях совпадают с типами ассоциатов, имеющих наименьшие значения энергии образования (подчеркнуто). Следовательно, можно проводить отбор стабильных ассоциатов, исходя из принципа минимума свободной энергии их образования. В расчетных же программах типа [9] отбор нужных конденсированных компонентов производится

Таблица 1

Термодинамические свойства ассоциатов некоторых алюминиевых сплавов при 1873 К

Table 1. Thermodynamic properties of associates of some aluminum alloys at 1873 K

Функции	Химические реакции	Энергия Гиббса ( $-\Delta G_{1873\text{ К}}$ ), кДж/моль				
		Al–Nd [13]	Al–Gd [13]	Al–Sc [14]	Al–Y [15]	Al–Sm [16]
Образование левосторонних, центрального и правосторонних ассоциатов	$11A + 3B = A_{11}B_3$	349,5				
	$3A + B = A_3B$	119,6	120,6	462,4	<u>16,6</u>	<u>15,9</u>
	$2A + B = A_2B$	<u>107,5</u>	<u>103,1</u>	<u>332,5</u>	17,5	28,1
	$A + B = AB$	83,9	68,5	190,2	24,9	40,5
	$2A + 3B = A_2B_3$		140,9		18,5	
	$A + 2B = AB_2$	<u>97,2</u>	<u>76,3</u>	183,0	12,9	46,4
	$A + 3B = AB_3$	102,7				
Взаимодействия левосторонних ассоциатов	$0,125A_{11}B_3 + 0,625AB = A_2B$	11,3				
	$0,5A_3B + 0,5AB = A_2B$	5,7	8,6	6,2		
	$2A_2B = AB + A_3B$				6,4	0,2
Взаимодействия правосторонних ассоциатов	$A_2B_3 = AB + AB_2$		3,9		19,4	
	$0,5AB_3 + 0,5AB = AB_2$	3,9				
Стабильные ассоциаты		$A_2B$ $AB$ $AB_2$	$A_2B$ $AB$ $AB_2$	$A_2B$ $AB$ $AB_2$	$A_3B$ $AB$ $AB_2$	$A_3B$ $AB$ $AB_2$
Взаимодействия стабильных ассоциатов	$0,333A_2B + 0,333AB_2 = AB$	15,7	8,7			
	$0,2A_3B + 0,4AB_2 = AB$			24,6	16,5	18,7
Взаимодействия разносторонних нестабильных ассоциатов	$0,333A_2B + 0,333AB_2 = AB$			18,4	14,8	15,7
	$0,2A_3B + 0,4AB_2 = AB$		13,9			
	$0,053A_{11}B_3 + 0,421AB_2 = AB$	50,0				
	$0,067A_{11}B_3 + 0,267AB_3 = AB$	33,1				
	$0,143A_3B + 0,286A_2B_3 = AB$		11,0		17,3	
	$0,2A_3B + 0,4AB_2 = AB$	21,1				
	$0,25A_3B + 0,25AB_3 = AB$	28,3				
	$0,25A_2B + 0,25A_2B_3 = AB$		7,5		15,9	
	$0,4A_2B + 0,2AB_3 = AB$	20,4				
$X_B^o$		0,52	0,55	0,58	0,34	0,23

автоматически, исходя из приводящего к тому же результату принципа максимума энтропии системы.

Из табл. 1 также следует, что взаимодействовать между собой, причем в любых сочетаниях, могут не только стабильные ассоциаты, но и разносторонние нестабильные, т. е. нестабильные ассоциаты могут успешно устраняться в растворе и таким способом тоже.

На рис. 1 сплошными линиями показаны результаты расчета термодинамических свойств сплава Al–Nd, выполненные по данным табл. 1 при числе ассоциатов  $n = 2$  отдельно для левой и правой стороны графика. Все полученные кривые состыкованы в точке с координатой  $X_{Nd}^o = 0,52$ , в ней ассоциаты  $Al_2Nd$  и  $AlNd_2$  согласно реакции их взаимодействия имеют равные концентрации. На этом же графике пунктирными ли-

ниями показан скорректированный вид кривых после процедуры выравнивания (расчет при  $n = 3$ ). Как видно, области существования периферийных ассоциатов в неравновесных условиях снова начинают перекрывать друг друга, но в целом проведенная коррекция не вносит кардинальных изменений в график.

В табл. 2 приводятся результаты аналогичных расчетов для сплавов меди, располагающих ограниченными сведениями о возможных ассоциатах. В системе Cu–Ga отсутствует центральный ассоциат  $CuGa$ , поэтому роль его исполняет ассоциат  $Cu_2Ga$ , а разрыв расчетных кривых происходит при соотношении концентраций ассоциатов  $Cu_3Ga/CuGa_2 = 3:1$  и при концентрации галлия в растворе  $X_{Ga}^o = 0,22$  (рис. 2). В системе Cu–Sc отсутствует правосторонний ассоциат, поэтому исключается

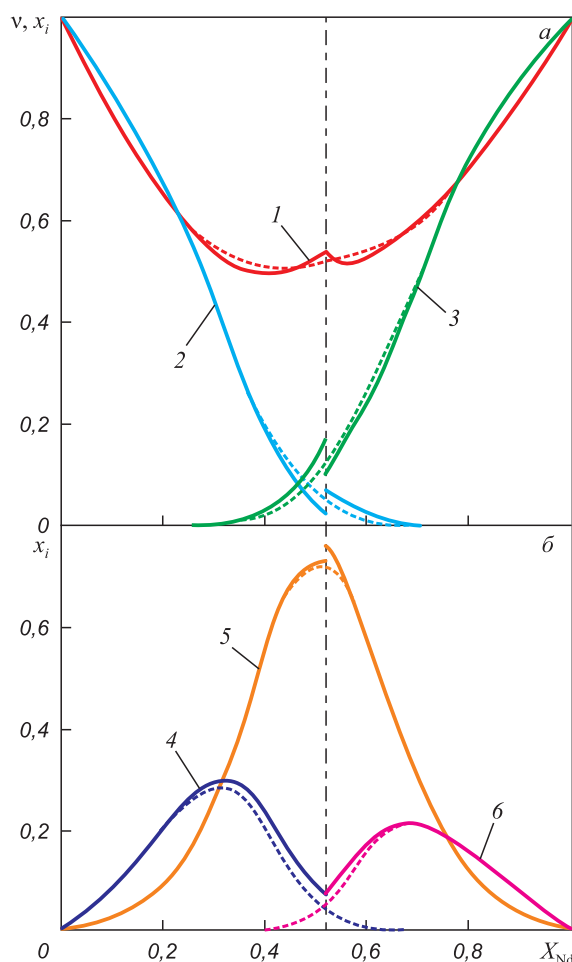


Рис. 1. Концентрационные зависимости характеристики ассоциации, мольных долей мономеров (а) и мольных долей ассоциатов (б) в сплаве Al–Nd при 1873 К:

1 –  $v$ ; 2 –  $x_{Al}$ ; 3 –  $x_{Nd}$ ; 4 –  $x_{Al_2Nd}$ ; 5 –  $x_{AlNd}$ ; 6 –  $x_{AlNd_2}$ ;  
 — с учетом взаимодействия ассоциатов; --- с учетом взаимодействия ассоциатов и последующей диффузии продуктов реакции ( $X_{Nd}^0 = 0,52$ ;  $\lambda = 10$ )

Fig. 1. Concentration dependencies of the association characteristic, molar fractions of monomers (a) and molar fractions of associates (b) in the Al–Nd alloy at 1873 K:

1 –  $v$ ; 2 –  $x_{Al}$ ; 3 –  $x_{Nd}$ ; 4 –  $x_{Al_2Nd}$ ; 5 –  $x_{AlNd}$ ; 6 –  $x_{AlNd_2}$ ;  
 — taking into account the interaction of the associates; --- taking into account the interaction of the associates and the subsequent diffusion of products of reaction ( $X_{Nd}^0 = 0.52$ ;  $\lambda = 10$ )

взаимодействие между стабильными ассоциатами. Для остальных трех медных сплавов в табл. 2 приведены результаты решения обратной задачи, т. е. результаты идентификации ассоциатов по экспериментальным определениям активностей компонентов [19, 20] с оценкой погрешности аппроксимации по формуле

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^N |a_{E, \text{опыт}} - a_{E, \text{расч}}|}{N}, \quad (3)$$

где  $a_E = 1 - a_A - a_B$  – избыточная активность компонентов сплава;  $N = 9$  – число опытных и расчетных точек.

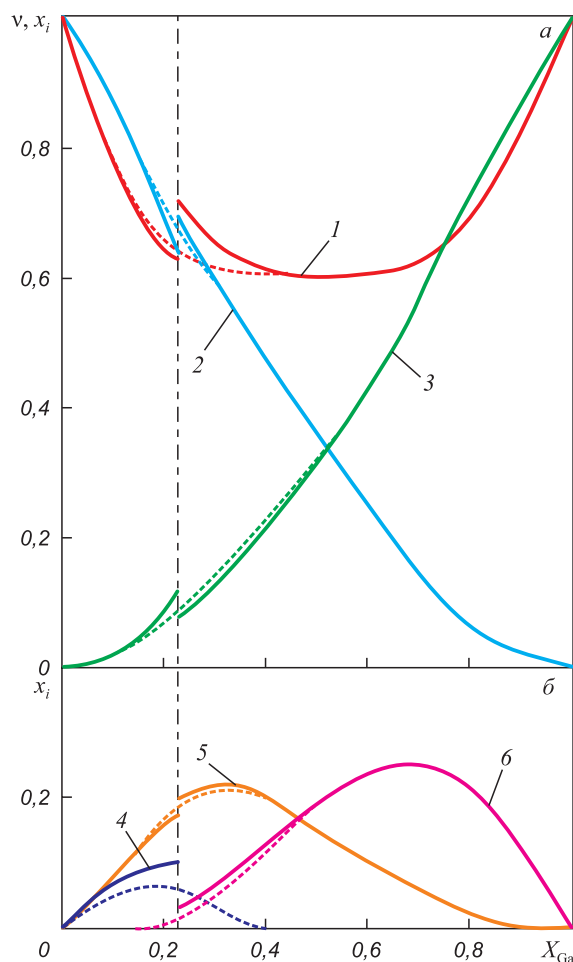


Рис. 2. Концентрационные зависимости характеристики ассоциации, мольных долей мономеров (а) и мольных долей ассоциатов (б) в сплаве Cu–Ga при 1373 К:

1 –  $v$ ; 2 –  $x_{Al}$ ; 3 –  $x_{Ga}$ ; 4 –  $x_{Al_2Ga}$ ; 5 –  $x_{AlGa}$ ; 6 –  $x_{AlGa_2}$ ;  
 — с учетом взаимодействия ассоциатов; --- с учетом взаимодействия ассоциатов и последующей диффузией продуктов реакции ( $X_{Nd}^0 = 0,22$ ;  $\lambda = 10$ )

Fig. 2. Concentration dependencies of the association characteristic, molar fractions of monomers (a) and molar fractions of associates (b) in the Cu–Ga alloy at 1373 K:

1 –  $v$ ; 2 –  $x_{Al}$ ; 3 –  $x_{Ga}$ ; 4 –  $x_{Al_2Ga}$ ; 5 –  $x_{AlGa}$ ; 6 –  $x_{AlGa_2}$ ;  
 — taking into account the interaction of the associates; --- taking into account the interaction of the associates and the subsequent diffusion of products of reaction ( $X_{Nd}^0 = 0.22$ ;  $\lambda = 10$ )

Наличие только одного стабильного периферийного ассоциата обычно приводит к возникновению знакопеременных отклонений активности соответствующего компонента системы. В сплаве меди со скандием это явление не зафиксировано, но в сплавах меди с иттрием, германием и индием положительные отклонения  $a_Y$ ,  $a_{Ge}$ ,  $a_{In}$  имели место при  $X_{Cu} = 0 \dots 0,2$ ,  $0 \dots 0,55$  и  $0 \dots 0,65$ , соответственно (см., например, график для системы Cu–In на рис. 3).

**Выводы.** В каждом составе бинарного металлического раствора  $A-B$  с отрицательными отклонениями от закона Рауля могут стабильно сосуществовать не более двух типов ассоциатов. Все иные возможные

Термодинамические свойства ассоциатов некоторых медных сплавов

Table 2. Thermodynamic properties of associates of some copper alloys

Функции	Химические реакции	Энергия Гиббса ( $-\Delta G_r$ ), кДж/моль				
		Cu–Ga (1373 K) [17]	Cu–Sc (1373 K) [18]	Cu–Y (1623 K) [19]	Cu–Ge (1500 K) [20]	Cu–In (1373 K) [20]
Образование левосторонних, центральных и правосторонних ассоциатов	$4A + B = A_4B$		102,7			
	$3A + B = A_3B$	29,1			59,9	39,2
	$2A + B = A_2B$		88,3	69,0		
	$2A + B = A_2B$	26,6				
	$A + B = AB$		65,0	31,9	3,0	
	$A + 2B = AB_2$	30,2				
Взаимодействие левосторонних ассоциатов	$0,333A_4B + 0,667AB = A_2B$		10,7			
Стабильные ассоциаты		$A_3B$ $A_2B$ $AB_2$	$A_2B$ $AB$	$A_2B$ $AB$	$A_3B$ $AB$	$A_3B$
Взаимодействие стабильных ассоциатов	$0,6A_3B + 0,2AB_2 = A_2B$	3,1				
Погрешность аппроксимации				0,064	0,027	0,008

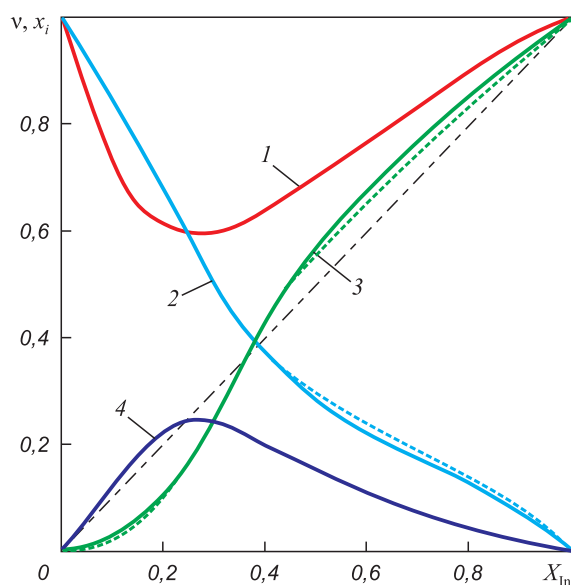


Рис. 3. Концентрационные зависимости характеристики ассоциации, молярных долей мономеров и ассоциатов в сплаве Cu–In при 1373 К:

1 –  $v$ ; 2 –  $x_{Cu}$ ; 3 –  $x_{In}$ ; 4 –  $x_{Cu_3In}$ ; — — расчет; - - - эксперимент

Fig. 3. Concentration dependencies of the association characteristic, molar fractions of monomers and associates in the Cu–In alloy at 1373 K:

1 –  $v$ ; 2 –  $x_{Cu}$ ; 3 –  $x_{In}$ ; 4 –  $x_{Cu_3In}$ ; — — calculation; - - - experiment

типы ассоциатов устраняются в ходе химических взаимодействий друг с другом. Однако вследствие диффузионных процессов в растворе может образоваться

неравновесная область, содержащая ассоциаты трех типов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ. – Новосибирск: СО Наука, 1966. – 512 с.
2. 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.
3. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1993. – 304 с.
4. 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.
5. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Термодинамические свойства бинарных металлических систем, содержащих интерметаллидные соединения // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 5. С. 37 – 41.
6. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Прогнозирование термодинамических свойств жидких интерметаллидных растворов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 7. С. 34 – 38.
7. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Идентификация ассоциатов в жидких бинарных растворах // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 11. С. 60 – 65.
8. Бердников В.И., Гудим Ю.А. О применении термодинамической модели идеальных ассоциированных растворов // Изв. вуз. Черная металлургия. Т. 58. 2015. № 7. С. 513 – 519.
9. Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс Terra 2.1 (электронный ресурс). – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
10. Database HSC Chemistry 6 / Antti Roine – Pori (Finland): Research Oy Information Service, 2006.

11. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN) / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 231 с.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х томах / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978 – 1983.
13. 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.
14. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. Термодинамические расчеты взаимодействия галогенидов скандия с алюминием // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2205 – 2210.
15. Судацова В.С., Шевченко М.А., Котова Н.В., Романова Л.А. Термодинамические свойства расплавов системы Al–Y // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 1. С. 5 – 12.
16. Куликова Т.В., Майорова А.В., Быков В.А., Шуняев К.Ю. Термодинамические свойства расплавов на основе системы Al–Sm // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 8. С. 1325 – 1328.
17. Куликова Т.В., Майорова А.В., Быков В.А. и др. Состав и равновесные характеристики расплавов Cu–Ga // Расплавы. 2010. № 6. С. 62 – 67.
18. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. Система медь-скандий: термодинамические свойства интерметаллидов и жидких сплавов // Расплавы. 2009. № 6. С. 11 – 18.
19. Рудный Е.Б. Энергия Гиббса интерметаллических фаз системы медь–иттрий // Журнал физической химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 1007 – 1011.
20. Физико-химические свойства жидкой меди и ее сплавов: Справочник / А.А. Белоусов, С.Г. Бахвалов, С.Н. Алешина и др. – Екатеринбург: УрОРАН, 1997. – 124 с.

Поступила 26 августа 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. Vol. 60. No. 5, pp. 380–386.

## ANALYSIS OF THE CHEMICAL INTERACTIONS OF ASSOCIATES IN LIQUID METAL BINARY SOLUTIONS

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

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

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

**Keywords:** binary metal solution, negative deviations from Raoult’s law, associate formation energy, chemical interactions of associates, stable types of associates, data bases, intermetallides.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2017-5-380-386

### REFERENCES

- Abstract.** The model of ideal associated solutions was used for the analysis of thermodynamic properties of liquid metal systems with negative deviations from Raoult’s law. However, absolute mass properties, rather than relative mass properties, were used for the chemical equilibrium determination according to the law of mass action. This allowed direct determination of the constants of equilibrium between solution associates and monomers and, thus, finding the value of free energy consumed for the formation of associates from monomers. With the assumption that such energy is identical to the energy of formation of the respective intermetallide from elementary substances, any adjustable parameters can be totally excluded from the model and reference thermodynamic information can be used from available data bases. The rule of associated solution phases was previously defined, which established that the number of associate types in each point of binary solution could not be greater than two. However, the number of known intermetallides for some alloys can exceed the indicated “limit” in several times. Consequently, it is necessary to find the criteria for identification of associates that stably present in solution. To study systems with a large number of associates in solution, reference information was used about intermetallides of ten A–B-type systems, in which one of the components was aluminum or copper. The assessment of possibility of spontaneous chemical reactions with the participation of associates has indicated that only  $A_pB$ - and  $AB$ -type associates can preserve in the solution area with predominant concentration of component A, and that only  $AB$ - and  $AB_q$ -type associates can preserve in the solution area with the predominant concentration of component B ( $p$  and  $q$  are stoichiometric coefficients most often equal to two or three). Two stable “peripheral” associates  $A_pB$  and  $AB_q$  also interact with one another forming a small equilibrium area in the contact zone containing all three aforementioned associates. Stable associates can also be determined without analysis of running reactions if the associates with the least formation energy are considered to be stable. Therefore,  $A_pB_q$ -type intermetallides with complex composition can be entirely omitted in the consideration of potential associates. The systems that have only one stable “peripheral” associate are characterized, as a rule, by sign-variable deviations from Raoult’s law in one of the solution components.
1. Prigogine I., Defay R. *Chemical thermodynamics*. London: Prentice Hall Press, 1954. (Russ.ed.: Prigogine I., Defay R. *Khimicheskaya termodinamika*. Novosibirsk: SO Nauka, 1966, 512 p.).
  2. Mokrievich A.G., Morachevskii A.G., Maiorova E.A. Calculation of the model parameters of the ideal associated solutions to the description of thermodynamic properties in liquid metal systems. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1990, vol. 63, no. 5, pp. 981–985. (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. Morachevskii A.G., Mokrievich A.G., Maiorova E.A. Applying the model of ideal associated solution to liquid metal systems with positive and sign-variable deviations from Raul’s law. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1993, vol. 66, Issue 9, pp. 2006–2011. (In Russ.).
  5. 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.
  6. 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.
  7. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Identification of associates in binary solutions. *Steel in Translation*. 2014, vol. 44, no. 11, pp. 819–823.
  8. 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.
  9. Trusov B.G. *Baza dannykh “Terra 2.1”* [Data base “Terra 2.1”]. Moscow: MGTU im. N.Ye. Bauman, 2007. (In Russ.).
  10. Electronic resource: Database HSC Chemistry 6 Antti Roine – Pori (Finland): *Research Oy Information Service*, 2006.
  11. Moiseev G.K., Vatin N.A., Marshuk L.A., Il’inykh N.I. *Temperaturnye zavisimosti privedennoi energii Gibbsa nekotorykh neorganicheskikh veshchestv (al’ternativnyi bank dannykh ASTRA.OWN)*

- [The temperature dependence of the reduced Gibbs energy of some inorganic substances (alternative database ASTRA OWN)]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1997, 231 p. (In Russ.).
12. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv. Spravochnoe izdanie v 4-kh tomakh* [Thermodynamic properties of individual substances. Reference book in 4 vols.]. Glushko V.P. ed. Moscow: Nauka, 1978 – 1983. (In Russ.).
  13. Kulikova T.V., Maierova A.V., Il'inykh N.I., Shunyaev K.Yu. Equilibrium composition and thermodynamic properties of association solutions of the Al–Nd and Al–Gd systems. *Rasplavy*. 2008, no. 4, pp. 8–13. (In Russ.).
  14. 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.
  15. Sudavtsova V.S., Shevchenko M.A., Kotova N.V., Romanova L.A. Thermodynamic properties of Al–Y system melts. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2011, vol. 85, no. 1, pp. 1–8.
  16. Kulikova T.V., Maierova 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.
  17. Kulikova T.V., Maierova A.V., Bykov V.A. etc. Composition and equilibrium characteristics of the Cu–Ga melts. *Rasplavy*. 2010, no. 6, pp. 62–67. (In Russ.).
  18. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. The copper-scandium system: thermodynamic properties of intermetallics and liquid alloys. *Rasplavy*. 2009, no. 6, pp. 11–18. (In Russ.).
  19. Rudnyi E.B. Gibbs energies of intermetallic phases in the Copper–Yttrium system. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 1996, vol. 70, no. 6, pp. 986–990.
  20. Belousov A.A., Bakhvalov S.G., Aleshina S.N. etc. *Fiziko-khimicheskie svoystva zhidkoi medi i ee splavov. Spravochnik* [Physico-chemical properties of liquid copper and its alloys. Reference book]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1997, 124 p. (In Russ.).
- Information about the authors:**
- V.I. Berdnikov**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor; Senior Researcher (berdnikov-chel@mail.ru)
- Yu.A. Gudim**, Dr. Sci. (Eng.), Professor; Deputy Director (kontakt-ru@technologiya-metallov.com)

Received August 26, 2015