

УДК 669:544.35:519.653

ЗНАЧЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МАЛОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СПЛАВАХ

*Большов Л.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры математики (labolshov@mail.ru)
Корнейчук С.К., к.ф.-м.н., доцент кафедры физики (korn62@mail.ru)*

Вологодский государственный университет
(160000, Россия, Вологда, ул. Ленина, 15)

Аннотация. Рассмотрены основное разложение термодинамики малоконцентрированных бинарных сплавов и термодинамические параметры взаимодействия первого, второго и третьего порядков в этих сплавах. По экспериментальным термодинамическим данным о концентрационной зависимости избыточного химического потенциала примеси в жидких сплавах бинарных систем оценены значения параметров взаимодействия первого и второго порядков в 37 таких системах. Оценки получены методом численного дифференцирования. Этот метод основан на первой интерполяционной формуле Ньютона. Приведены расчетные формулы для соответствующих оценок. Предложена простейшая теория, связывающая значение термодинамического параметра взаимодействия второго порядка с параметром взаимодействия первого порядка в жидких сплавах определенной системы. Эта теория основана на решеточной модели раствора и принципах статистической механики. В качестве модельной решетки принята решетка ГЦК. Использована модель парного взаимодействия между металлическими атомами в сплаве. Радиус взаимодействия соответствует радиусу ближайшей координационной сферы решетки. С помощью предложенной теории рассчитаны значения термодинамических параметров второго порядка для всех 37 рассмотренных в настоящей работе систем, а также значения параметров взаимодействия третьего порядка для 23 систем из числа вышеупомянутых тридцати семи. Для этих 23 систем теоретические оценки параметров взаимодействия второго порядка согласуются с экспериментальными как по знаку, так и по порядку величины. Это обстоятельство может рассматриваться как свидетельство в пользу применимости, в принципе, метода численного дифференцирования для оценки значений термодинамических параметров взаимодействия первого и второго порядков в жидких бинарных сплавах. Точность оценки значений третьей производной методом численного дифференцирования представляется недостаточной. Это делает невозможным сопоставление расчетных значений параметров взаимодействия третьего порядка с экспериментальными, полученными методом численного дифференцирования. Можно предположить, что проделанные теоретические расчеты этих параметров дают представление о порядке величин указанных коэффициентов.

Ключевые слова: термодинамика сплавов, статистическая механика, бинарные сплавы, термодинамический параметр взаимодействия, основное разложение, численное дифференцирование, интерполяционная формула Ньютона, парное взаимодействие, решеточная модель раствора.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-9-713-718

Рассмотрим бинарный сплав, включающий растворитель 1 и примесь 2. Пусть c – концентрация примеси в сплаве, выраженная в мольных долях, a_2 – термодинамическая активность примеси в растворе, γ_2 – коэффициент активности примеси $\left(\gamma_2 = \frac{a_2}{c}\right)$. Пусть $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^0$ при $c \rightarrow 0$, где γ_2^0 – начальное значение коэффициента активности. Примем условие нормировки $\gamma_2 = 1$ при $c = 1$. Тогда

$$RT \ln \gamma_2 = \mu_2^E,$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; μ_2^E – избыточный химический потенциал примеси.

Основное разложение термодинамики малоконцентрированных бинарных сплавов записывается следующим образом [1, 2]

$$\frac{\mu_2^E}{RT} = \ln \gamma_2^0 + \varepsilon_2^{(2)} c + \rho_2^{(2)} c^2 + \zeta_2^{(2)} c^3 + \dots, \quad (1)$$

где $\varepsilon_2^{(2)}$, $\rho_2^{(2)}$, $\zeta_2^{(2)}$ – термодинамические параметры взаимодействия первого, второго и третьего порядков соответственно. Аналогично определяются термодинамические параметры взаимодействия более высоких порядков. Термодинамический параметр взаимодействия первого порядка часто называют вагнеровским [3] параметром взаимодействия.

Значения термодинамических параметров взаимодействия могут представлять интерес с различных точек зрения. Рассмотрим малоконцентрированные сплавы. Под малоконцентрированными здесь понимаются сплавы, для которых сходится разложение (1). Для таких сплавов при вычислении значения величины $\ln \gamma_2$ допустимо использование усечения ряда (1), т. е. замены бесконечного ряда многочленом конечной степени. Таким образом, зная значения термодинамических параметров взаимодействия, можно рассчитывать термодинамические равновесия, в которых участвуют малоконцентрированные сплавы. Примером может служить расчет термодинамической стабиль-

ности сплавов по отношению к спиновальному распаду [2, 4].

С другой стороны, по значениям термодинамических параметров взаимодействия можно осуществлять проверку различных теорий и моделей межатомного взаимодействия в сплавах, так как эти параметры непосредственно связаны с потенциалами такого взаимодействия. Эти теории можно разделить на три группы. К первой группе относятся термодинамические теории. Примером таких теорий являются теории регулярных [5] и субрегулярных [6] растворов.

Вторую группу составляют теории, основанные на принципах статистической механики. Хронологически одной из первых таких теорий является квазихимическая [7]. За ней следуют теории, основанные на методе моментов Кирквуда [8] и его обобщении [9]. Сюда же примыкают теории, рассматривающие высокотемпературные разложения корреляционных функций [10, 11]. Существуют также статистические теории малоцентрированных сплавов, основанные на методе группового разложения [12, 13]. По значениям термодинамических параметров взаимодействия можно также проверять результаты численных расчетов термодинамических функций бинарных сплавов, выполненных методом Монте-Карло.

Третью группу теорий, проверяемых, в принципе, по значениям термодинамических параметров взаимодействия, могут составить теории, базирующиеся на современной электронной теории сплавов. В первую очередь это модели, основанные на теории функционала электронной плотности [14, 15].

Заметим, что в рамках общих теорий могут реализовываться многочисленные частные модели.

Как было сказано выше, термодинамические параметры взаимодействия могут быть рассмотрены в рамках модельных представлений с помощью статистической механики. При этом получаются формулы, связывающие эти параметры с эффективным потенциалом межатомного взаимодействия в рамках решеточной модели раствора. Такие результаты получены в отношении параметров взаимодействия первого, второго и третьего порядков [12], а в дальнейших работах автора [12] также в отношении параметров взаимодействия четвертого и пятого порядков. Однако сами по себе эти результаты представляют собой умозрительные теории, имеющие лишь формально-математическое значение. Чтобы понять природу реальных сплавов, необходимо обратиться к эмпирическому материалу. С этой точки зрения интерес представляют лишь параметры взаимодействия, значения которых могут быть достаточно точно оценены, исходя из экспериментальных термодинамических данных. К таким параметрам безусловно относятся вагнеровские параметры взаимодействия в твердых [15, 16] и жидких [17] металлических растворах. Возможно, что к ним также относятся термодинамические параметры взаимодействия второго порядка в кристаллических

сплавах [16]. Одной из основных целей настоящей работы является оценка значений параметров взаимодействия первого и второго порядков по экспериментальным данным в жидких бинарных сплавах.

В работе [17] предложен простой способ оценки вагнеровских параметров взаимодействия в бинарных сплавах методом численного дифференцирования, основанном на первой интерполяционной формуле Ньютона [18, 19]. Рассмотрим функцию $y(c) \equiv \mu_2^E$. Проинтерполируем эту функцию по системе $q + 1$ равноотстоящих узлов с шагом интерполяции h на отрезке $0 \leq c \leq qh$, где q – натуральное число. При этом i -й узел интерполяции приходится на концентрацию примеси $c_i = ih$, где $i = 0, 1, 2, \dots, q$. Обозначим $y(c_i) = y_i$. Конечную разность порядка m в i -м узле интерполяции можно определить рекуррентным образом:

$$\Delta^m y_i = \Delta^{m-1} y_{i+1} - \Delta^{m-1} y_i,$$

где $\Delta^1 y_i \equiv \Delta y_i = y_{i+1} - y_i$, $\Delta^0 y_i \equiv \Delta y_i$.

Таким образом, Δ есть символ оператора конечной разности, Δ^m – символ оператора конечной разности порядка m . Оператор Δ^m можно рассматривать как m -ую степень оператора Δ .

Запишем интерполяционный многочлен согласно первой интерполяционной формуле Ньютона [18]. Затем продифференцируем этот многочлен и найдем производную в точке $c = 0$, т. е. в нулевом узле интерполяции. Выразим результат через конечные разности $\Delta^m y_0$ в нулевом узле интерполяции. Подставим полученный результат в определение вагнеровского параметра взаимодействия как производной. Отсюда находим расчетную формулу [16, 17]

$$\varepsilon_2^{(2)} \approx \frac{1}{hRT} \sum_{m=1}^q (-1)^{m-1} \frac{\Delta^m y_0}{m}. \quad (2)$$

В работе [16] аналогичным образом была получена расчетная формула для значения термодинамического параметра взаимодействия второго порядка:

$$\rho_2^{(2)} \approx \frac{1}{h^2 RT} \left(\sum_{m=1}^q (-1)^{m-1} \frac{\Delta^m y_0}{m} \right) \sum_{k=1}^{m-1} \frac{1}{k}. \quad (3)$$

При $q = 10$ из формулы (3) получаем [16]:

$$\begin{aligned} \rho_2^{(2)} \approx \frac{1}{h^2 RT} & \left(\frac{1}{2} \Delta^2 y_0 - \frac{1}{2} \Delta^3 y_0 + \frac{11}{24} \Delta^4 y_0 - \frac{5}{12} \Delta^5 y_0 + \right. \\ & + \frac{137}{360} \Delta^6 y_0 - \frac{7}{20} \Delta^7 y_0 + \frac{363}{1120} \Delta^8 y_0 - \frac{761}{2520} \Delta^9 y_0 + \\ & \left. + \frac{7129}{25200} \Delta^{10} y_0 \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Формулой (4) можно пользоваться и при $q < 10$, если учесть в ней лишь члены, содержащие конечные разности порядка не выше q .

В работе [17] показано, что применительно к формуле (2) целесообразно выбрать значение q , минимизирующее отношение

$$\frac{|\Delta^{q+1}y_0|}{q+1}, \quad (5)$$

В настоящей работе в формулах (3) и (4) также использовано значение q , минимизирующее отношение (5).

Заметим, что, если отношение (5) минимизируется при значении $q = 0$, то в формуле (2) следует использовать $q = 1$. Аналогично, если отношение (5) минимизируется при значениях $q = 0$ или $q = 1$, то в формуле (3) и (4) следует использовать $q = 2$.

В настоящей работе для всех систем, за исключением Hg–Zn и Hg–Cd, использовано значение шага интерполяции $h = 0,1$. Оценки термодинамических параметров взаимодействия методом численного дифференцирования, сделанные по формулам (2) и (4) на основании экспериментальных данных [20] о концентрационной зависимости избыточного химического потенциала примеси μ_2^E в жидких бинарных сплавах, приведены в табл. 1. В третьем столбце таблицы приведены значения числа шагов интерполяции q , минимизирующие значение отношения (5). В скобках приведены значения q , используемые в формуле (4).

Бинарные системы, представленные в табл. 1, выбраны, по существу, случайно. В первую очередь в таблицу вошли системы, оба компонента которых принадлежат одной группе и одной подгруппе периодической системы Менделеева. Кроме того, в таблицу включены системы, одним из компонентов которых являются железо или никель, так как эти элементы играют чрезвычайно важную роль в современной технологии. Случайно сюда оказались включены также системы Al–Ag и Ag–Al.

В качестве примера использования формул (2) и (4) приведем расчет термодинамических параметров взаимодействия для системы Cu–Fe. Вычисление конечных разностей для этой системы представлено в табл. 2. В первом столбце таблицы приведены значения концентрации железа в сплаве, отвечающие узлам интерполяции функции $y(c_i)$. Между двумя соседними концентрациями оставлена пустая строка. Во втором столбце таблицы помещены значения $y_i = y(c_i) = \mu_{Fe}(c_i)$ согласно данным работы [20]. В третьем столбце таблицы помещены конечные разности первого порядка $\Delta^1 y_i \equiv \Delta y_i = y_{i+1} - y_i$. Конечные разности первого порядка располагаются в строках, оставленных пустыми и расположенными между значениями y_i и y_{i+1} . Аналогичным образом заполняются столбцы со значениями конечных разностей $\Delta^q y_i$ порядка q . Таким образом находятся значения конечных разностей $\Delta^q y_0$ в нулевом узле интерполяции $c = 0$. Этими значениями являются те, которые занимают самые верхние позиции в каждом из соответствующих столбцов табл. 2. В последней строке таблицы помещены округленные зна-

Таблица 1

Термодинамические параметры взаимодействия в малоконцентрированных жидких бинарных сплавах

Table 1. Thermodynamic parameters of interaction in low-concentrated liquid binary alloys

Система 1–2	T, К	q	Расчет по данным работы [20], формулы (2) и (4)		Теория, формулы (6) и (7)	
			$\varepsilon_2^{(2)}$	$\rho_2^{(2)}$	$\rho_2^{(2)}$	$\zeta_2^{(2)}$
Cu–Fe	1823	4	–6,9	7,8	4,8	3,0
Fe–Cu	1823	3	–6,0	6,4	4,5	2,1
Al–In	1173	3	–5,9	5,3	4,4	2,0
Hg–Zn	298	1(2)	–5,0	0,0	3,9	1,0
Zn–Cd	800	4	–4,7	8,7	3,6	0,7
Hg–Zn	573	3	–2,8	5,2	2,1	–0,3
Cu–Ag	1473	4	–2,6	2,0	1,9	–0,3
Cd–Zn	800	2	–2,4	1,2	1,7	–0,3
Na–K	384	2	–2,3	1,5	1,6	–0,3
K–Na	384	2	–1,5	0,4	1,0	–0,2
Co–Fe	1863	2	–1,2	0,8	0,8	–0,2
Al–Ag	1273	3	–0,9	2,5	0,5	–0,1
Sn–Pb	1050	5	–0,7	0,3	0,4	–0,1
Fe–Mn	1863	2	–0,6	0,3	0,3	–0,05
Mn–Fe	1863	2	–0,6	0,3	0,3	–0,05
Fe–Cr	1873	3	–0,4	1,1	0,2	–0,02
Al–Ga	1023	2	–0,3	0,1	0,2	–0,01
Ga–Al	1023	2	–0,3	0,1	0,2	–0,01
Ca–Mg	1200	3	0,8	–0,3	–0,3	–0,1
Sb–Bi	1200	1(2)	1,1	–0,1	–0,4	–0,2
Hg–Cd	298	1(2)	1,3	0,0	–0,4	–0,4
Ni–Fe	1873	1(2)	2,5	–0,1	–0,3	–1,5
Ag–Au	1350	3	2,6	–2,2	–0,2	–1,7
Ag–Al	1273	2	5,4	6,7	3,1	–6,4
Pb–Sn	1050	4	–7,9	12,4	4,9	–
Fe–Pd	1873	6	–7,0	10,5	4,9	–
Fe–Ni	1873	3	1,7	–7,2	–0,4	–
Fe–Si	1873	2	6,3	17,5	5,3	–
Pd–Fe	1873	1(2)	–1,4	–0,1	0,9	–
Fe–Co	1863	3	0,9	–1,2	0,3	–
Au–Ag	1350	4	0,9	0,4	–0,3	–
Ni–Co	1750	1(2)	1,0	0,7	–0,4	–
Hg–Cd	600	1(2)	1,4	0,4	–0,4	–
Cd–Hg	600	3	3,1	–2,1	0,1	–
Au–Cu	1550	2	3,7	–1,9	0,6	–
Cu–Au	1550	2	3,7	–1,9	0,6	–
Fe–Al	1873	2	5,8	–3,9	4,0	–
Au–Fe	1473	3	9,4	–15,5	17,9	–

Таблица 2

Значения конечных разностей (Дж/моль)
для системы Cu–Fe

Table 2. Values of the finite differences (J/mole)
for the system Cu–Fe

c_i	y_i [20]	Δy_i	$\Delta^2 y_i$	$\Delta^3 y_i$	$\Delta^4 y_i$	$\Delta^5 y_i$	$\Delta^6 y_i$
0,0	35 733						
		–9318					
0,1	26 455		2201				
		–7117		–280			
0,2	19 338		1921		–114		
		–5196		–394		–112	
0,3	14 142		1527		–226		432
		–3669		–620		320	
0,4	10 473		907		94		24
		–2762		–526		344	
0,5	7711		381		438		–593
		–2381		–88		–249	
0,6	5330		293		189		129
		–2088		101		–120	
0,7	3242		394		69		29
		–1694		170		–91	
0,8	1548		564		–22		
		–1130		148			
0,9	418		712				
		–418					
1,0	0						
$\frac{ \Delta^{q+1} y_0 }{q+1}$	9318	1100	93	28	22	72	

чения отношения $\frac{|\Delta^{q+1} y_0|}{q+1}$. Из данных табл. 2 следуют

значения конечных разностей в единицах Дж/моль: $\Delta y_0 = -9318$; $\Delta^2 y_0 = 2201$; $\Delta^3 y_0 = -280$; $\Delta^4 y_0 = -114$; $\Delta^5 y_0 = -112$; $\Delta^6 y_0 = 432$. Из последней строки табл. 2 следует, что значение q , минимизирующее отношение (5), приходится на $q = 4$. Для рассматриваемой системы формулы (2) и (4) принимают вид:

$$\varepsilon_2^{(2)} \approx \frac{1}{hRT} \left(\Delta y_0 - \frac{\Delta^2 y_0}{2} + \frac{\Delta^3 y_0}{3} - \frac{\Delta^4 y_0}{4} \right)$$

и

$$\rho_2^{(2)} \approx \frac{1}{h^2 RT} \left(\frac{1}{2} \Delta^2 y_0 - \frac{1}{2} \Delta^3 y_0 + \frac{11}{24} \Delta^4 y_0 \right).$$

Результаты расчета по этим формулам отражены в соответствующей строке табл. 1.

Очевидно, что использование метода численного дифференцирования для оценки параметров взаимодействия второго порядка требует дополнительного

обоснования, так как правильность оценки при обработке конкретных экспериментальных данных зависит от выбора шага интерполяции h , длины отрезка интерполяции qh и качества сглаживания исходных данных. С целью такого обоснования были получены простейшие теоретические оценки параметров взаимодействия $\rho_2^{(2)}$ для жидких бинарных сплавов всех рассмотренных в настоящей работе систем. При этом была использована простейшая решеточная модель жидкого раствора. В качестве модельной решетки была взята решетка ГЦК. В качестве модели межатомного взаимодействия принята модель парного взаимодействия. Будем считать, что радиус этого взаимодействия отвечает ближайшей координационной сфере. Рассмотрев такую модель с позиций статистической механики, получим теоретическое выражение для термодинамического параметра взаимодействия второго порядка. Это выражение связывает параметр $\rho_2^{(2)}$ с вагнеровским параметром взаимодействия [12, 16]:

$$\rho_2^{(2)} = \frac{\tau}{2z^2} (\varepsilon_2^{(2)})^3 + \frac{3}{2z} (\varepsilon_2^{(2)})^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_2^{(2)},$$

где z – координационное число ГЦК решетки ($z = 12$); τ – число узлов ГЦК решетки, соседних по отношению к каждому из двух соседних между собой узлов ($\tau = 4$). Записанное выше выражение может быть получено различными методами статистической термодинамики малоцентрированных сплавов [12], в том числе и методом группового разложения [13].

Таким образом, в рассматриваемой простейшей модели раствора [12, 16] имеем:

$$\rho_2^{(2)} = \frac{1}{72} (\varepsilon_2^{(2)})^3 + \frac{1}{8} (\varepsilon_2^{(2)})^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_2^{(2)}. \quad (6)$$

Результаты расчетов по формуле (6) представлены в шестом столбце табл. 1.

В первой части таблицы помещены 23 системы, для которых экспериментальное и теоретическое значение параметра $\rho_2^{(2)}$ совпадает по знаку и хорошо согласуется по порядку величины. Во второй части таблицы находятся четыре системы, для которых экспериментальное и теоретическое значение этого параметра совпадает лишь по знаку. В третьей части таблицы имеем 10 систем, для которых упомянутые значения отличаются по знаку. Таким образом, для большинства рассматриваемых систем экспериментальное и теоретическое значение термодинамического параметра взаимодействия второго порядка находятся довольно близко друг к другу. Это говорит в пользу возможности использования метода численного дифференцирования для оценки экспериментальных значений термодинамических параметров взаимодействия первого и второго порядков в жидких бинарных сплавах для большинства рассмотренных систем.

При сопоставлении теории с экспериментом следует иметь в виду, что здесь имеем дело с физикой жидкост-

ти, где теоретические модели очень приближенные, а зачастую, просто условные. С другой стороны, результаты термодинамического эксперимента также могут нести существенную погрешность. Поэтому оценки термодинамических параметров по результатам термодинамического эксперимента имеют, как правило, значительную экспериментальную неопределенность. Тем более, это относится к термодинамическим параметрам взаимодействия второго порядка, которые являются довольно тонкими термодинамическими характеристиками. Поэтому при сопоставлении экспериментальных и теоретических значений термодинамических параметров взаимодействия второго порядка невозможно ожидать математической точности. Достаточно совпадения по порядку величины. Смысл понятия порядка величины точно не определен и зависит от контекста. В данном случае значения от 1 до 10 суть величины одного порядка, так же как значения от 0 до 1. Исключение составляют сопоставления теории с экспериментом для систем Hg–Zn (для 298 K), Al–Ag, Fe–Cr, Ag–Au, но здесь значения параметров $\rho_2^{(2)}$ довольно малы.

Приведенные в предыдущем абзаце рассуждения служат пояснением, почему оценка термодинамических параметров взаимодействия второго порядка по экспериментальным данным может отличаться от теоретических оценок как по величине, так и по знаку.

В заключение рассмотрим вопрос о возможных значениях термодинамических параметров взаимодействия третьего порядка в жидких бинарных сплавах. Существует мнение, что метод численного дифференцирования недостаточно точен для вычисления производной третьего порядка. Авторы не пытаются оспаривать это мнение. Поэтому в настоящей работе не оцениваются этим методом экспериментальные значения параметров взаимодействия третьего порядка $\zeta_2^{(2)}$. Однако ориентировочное представление о порядке величины этих параметров можно получить с помощью теоретической модели, использованной выше. При этом имеем формулу [12]

$$\zeta_2^{(2)} = -\frac{1}{373 \cdot 248}(\varepsilon_2^{(2)})^6 + \frac{1}{1728}(\varepsilon_2^{(2)})^5 + \frac{5}{1728}(\varepsilon_2^{(2)})^4 - \frac{1}{24}(\varepsilon_2^{(2)})^3 - \frac{1}{6}(\varepsilon_2^{(2)})^2. \quad (7)$$

Эта формула получена методом группового разложения. Вычисленные по формуле (7) значения параметров $\zeta_2^{(2)}$ для сплавов, представленных в первой группе табл. 1, приведены в последнем столбце этой таблицы. Заметим, что во всех системах этой группы абсолютные значения параметров взаимодействия первого, второго и третьего порядков не превосходят числа 10.

Таким образом, формулы (2) и (4) представляют метод обработки экспериментальных данных, а формулы (6) и (7) – результаты статистической теории сплавов [12].

Выводы. Для оценки термодинамических параметров взаимодействия первого и второго порядков в малоконцентрированных жидких бинарных сплавах в принципе возможно использовать метод численного дифференцирования, основанный на первой интерполяционной формуле Ньютона. Эти значения оценены для тридцати семи рассмотренных в настоящей работе систем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Lupis C.H.P., Elliott J.F. Generalized interaction coefficients. Part I. Definitions // *Actametallurgica*. 1966. Vol. 14. No. 4. P. 529 – 538.
2. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. – М.: Металлургия, 1989. – 504 с.
3. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.
4. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1974. – 384 с.
5. Гильдебранд Дж.Г. Растворимость неэлектролитов. – М.: ГОНТИ, 1938. – 168 с.
6. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
7. Guggenheim E.A. Mixtures. – Oxford: Clarendon Press, 1952. – 270 p.
8. Kirkwood J.G. Order and disorder in binary liquid solutions // *Journal of physical chemistry*. 1939. Vol. 43. No. 1. P. 97 – 107.
9. Бадалян Д.А., Хачатурян А.Г. Учет корреляции в упорядочивающемся твердом бинарном растворе // *Физика твердого тела*. 1970. Т. 12. № 2. С. 439 – 447.
10. Taggart G.B., Tahir-Kheli R.A. Role of three-body potentials in disordered alloys // *Progress of theoretical physics*. 1971. Vol. 46. No. 6. P. 1690 – 1702.
11. Taggart G.B., Tahir-Kheli R.A. High temperature series expansion for the correlation functions in disordered binary alloys // *Physica*. 1973. Vol. 68. No. 1. P. 93 – 106.
12. Большов Л.А. Статистическая теория многокомпонентных и малоконцентрированных сплавов: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. – М.: МГУ, 1991. – 496 с.
13. Майер Дж., Гепперт-Майер М. Статистическая механика. – М.: Мир, 1980. – 544 с.
14. Ruban A.V., Abrikosov I.A. Configurational thermodynamics of alloys from first principles: effective cluster interactions // *Reports on progress of physics*. 2008. Vol. 71. No. 4. Id. 046501.
15. Богданов В.И., Большов Л.А., Корнейчук Е.А. и др. Межатомные взаимодействия и термодинамические параметры в малоконцентрированных твердых растворах системы Ag–Au // *Физика металлов и металловедение*. 2015. Т. 116. № 7. С. 709 – 713.
16. Большов Л.А., Богданов В.И., Горбунов В.А. Оценка значений термодинамических параметров взаимодействия второго порядка в бинарных сплавах по экспериментальным термодинамическим данным // *Физика металлов и металловедение*. 2010. Т. 109. № 4. С. 351 – 356.
17. Большов Л.А., Корнейчук С.К. Термодинамические параметры первого порядка в малоконцентрированных бинарных сплавах // *Журнал физической химии*. 2015. Т. 89. № 12. С. 1841 – 1844.
18. Демидович Б.П., Марон А.И. Основы вычислительной математики. – СПб.: Лань, 2007. – 672 с.
19. Самарин М.К. Ньютона интерполяционная формула. – В кн. «Математическая энциклопедия. Том 3». – М.: Советская энциклопедия, 1982. С. 1092.
20. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. etc. Selected values of thermodynamic properties of binary alloys. – Metals Park, Ohio: ASFM, 1973. – 1435 p.

Поступила в редакцию 14 марта 2019 г.

После доработки 19 апреля 2019 г.

Принята к публикации 3 августа 2019 г.

THERMODYNAMIC INTERACTION COEFFICIENTS IN LOW-CONCENTRATED LIQUID BINARY ALLOYS

L.A. Bol'shov, S.K. Korneichuk

Vologda State University, Vologda, Russia

Abstract. The article considers basic expansion of thermodynamics and thermodynamic interaction coefficients of the first, second and third orders of low-concentrated binary alloys. The values of interaction coefficients of the first and second orders in 37 such systems were estimated according to experimental thermodynamic data on the concentration dependence of excess chemical potential of an impurity in liquid alloys of binary systems. Estimates were obtained by the numerical differentiation method. This method is based on Newton first interpolation formula. Calculation formulas for the corresponding estimates are given. A simple theory is proposed that relates the thermodynamic interaction coefficient of the second order with the first-order one in the liquid alloy of certain system. The theory is based on the lattice model of a solution and the principles of statistical mechanics. The FCC lattice is adopted as a model lattice. The model of pair interaction between metal atoms in the alloy was used. The radius of this interaction corresponds to radius of the nearest atomic shell. Using the proposed theory, thermodynamic interaction coefficients of the second-order for all 37 systems considered in this work, as well as the values of the third order interaction coefficients for 23 systems out of 37 mentioned above, were calculated. For these 23 systems, theoretical estimates of the second-order interaction coefficients are in agreement with experimental ones both by sign and by order of magnitude. This circumstance can be considered as evidence of applicability of the numerical differentiation method for estimation of thermodynamic interaction coefficients of the first and second orders in liquid binary alloys. The accuracy of estimating the values of the third derivative by numerical differentiation is insufficient. That makes it impossible to compare the calculated values of the interaction coefficients of the third order with the experimental ones, obtained by this method. It can be assumed that the theoretical calculations just give an idea of the magnitudes' order of these coefficients.

Keywords: thermodynamics of alloys, statistical mechanics, binary alloys, thermodynamic interaction coefficient, fundamental series expansion, numerical differentiation, Newton interpolation formula, pair interaction, lattice model of solution.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-9-713-718

REFERENCES

1. Lupis C.H.P., Elliott J.F. Generalized interaction coefficients. Part I. Definitions. *Acta metallurgica*. 1966, vol. 14, no. 2, pp. 529–538.
2. Lupis C.H.P. *Chemical thermodynamics of Materials*. New York: North Holland, 1983, 581 p. (Russ. ed.: Lupis C. *Khimicheskaya termodinamika materialov*. Moscow: Metallurgiya, 1989, 503 p.).
3. Wagner C. *Thermodynamics of alloys*. Cambridge, Addison-Wesley Press., 1952. (Russ. ed.: Wagner C. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
4. Khachaturyan A.G. *Teoriya fazovykh prevrashchenii i struktura tverdykh rastvorov* [Theory of phase transitions and structure of solid solutions]. Moscow: Nauka, 1974, 384 p. (In Russ.).
5. Hildebrand Joel H. *Solubility of non-electrolytes*. New York: Reinhold publishing corporation, 1936, 203 p. (Russ. ed.: Hildebrand J.H. *Rastvorimost' neelektrolitov*. Moscow: GONTI, 1938, 168 p.).
6. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrometallurgicheskikh protsessov* [Theoretical fundamentals of electric steelmaking processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
7. Guggenheim E.A. *Mixtures*. Oxford: Clarendon Press, 1952, 270 p.
8. Kirkwood J.G. Order and disorder in binary liquid solutions. *Journal of physical chemistry*. 1939, vol. 43, no. 1, pp. 97–107.
9. Badalyan D.A., Khachaturyan A.G. Allowance of correlation in ordered solid binary solution. *Fizika tverdogo tela*. 1970, vol. 12, no. 2, pp. 439–447. (In Russ.).
10. Taggart G.B., Tahir-Kheli R.A. Role of three-body potentials in disordered alloys. *Progress of theoretical physics*. 1971, vol. 46, no. 6, pp. 1690–1702.
11. Taggart G.B., Tahir-Kheli R.A. High temperature series expansion for correlation functions in disordered binary alloys. *Physica*. 1973, vol. 68, no. 1, pp. 93–106.
12. Bol'shov L.A. *Statisticheskaya teoriya mnogokomponentnykh i malokontsentrirrovannykh splavov: diss... doktora fiz.-mat. nauk* [Statistical theory of multicomponent and low-concentration alloys: Dr. Phys.-Math. Sci. Diss.]. Moscow: 1991, 496 p. (In Russ.).
13. Mayer J.E., Goeppert Mayer M. *Statistical mechanics*. New York: John Wiley & Sons, 1948. (Russ. ed.: Mayer J., Goeppert Mayer M. *Statisticheskaya mekhanika*. Moscow: Mir, 1980, 549 p.).
14. Ruban A.V., Abrikosov I.A. Configurational thermodynamics of alloys from first principles: effective cluster interactions. *Reports on progress of physics*. 2008, vol. 71, no. 4, id. 046501.
15. Bogdanov V.I., Bol'shov L.A., Korneichuk E.A., Popov V.A., Korneichuk S.K., Badanin D.A. Interatomic interactions and thermodynamic parameters in dilute solid solutions of the Ag–Au system. *Physics of Metals and Metallography*. 2015, vol. 116, no. 7, pp. 671–675.
16. Bol'shov L.A., Bogdanov V.I., Gorbunov V.A. Estimation of the thermodynamic parameters of second-order interactions in binary alloys on the basis of experimental thermodynamic data. *Physics of Metals and Metallography*. 2010, vol. 109, no. 4, pp. 323–328.
17. Bol'shov L.A., Korneichuk S.K. Thermodynamic parameters of the first order in low-concentration binary alloys. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2015, vol. 89, no. 12, pp. 2174–2177.
18. Demidovich B.P., Maron A.I. *Osnovy vychislitelnoi matematiki* [Basics of computational mathematics]. St. Petersburg: Lan', 2007, 672 p. (In Russ.).
19. Samarin M.K. Newton interpolation formula. In: *Matematicheskaya entsiklopediya*. T. 3. [Mathematical encyclopedia. Vol. 3]. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1982, p. 1092. (In Russ.).
20. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Metals Park, Ohio: ASFM, 1973, 1435 p.

Information about the authors:

L.A. Bol'shov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Chair of Mathematics (labolshov@mail.ru)

S.K. Korneichuk, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assist. Professor of the Chair of Physics (korn62@mail.ru)

Received March, 14, 2019

Revised April 19, 2019

Accepted August 3, 2019