

УДК 541.11

О ПРИМЕНЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ИДЕАЛЬНЫХ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

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

Гудим Ю.А.^{1,2}, д.т.н., профессор, зам. директора ООО ПК «Технология металлов»

¹ООО «Технология металлов»

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

²Южно-Уральский государственный университет

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

Аннотация. Согласно модели идеальных ассоциированных растворов в типичном бинарном металлическом растворе с отрицательными отклонениями от закона Рауля обычно идентифицируются от одного до трех ассоциатов. Но в соответствии с правилом фаз число одновременно сосуществующих ассоциатов не должно превышать числа химических элементов, образующих этот раствор, т. е. быть не больше двух. Предполагается, что превышение числа ассоциатов сверх допустимого устраняется в ходе химического взаимодействия между конкурирующими ассоциатами. В систему расчетных уравнений модели идеальных ассоциированных растворов была введена специальная функция, имитирующая и учитывающая это взаимодействие.

Ключевые слова: идеальный ассоциированный раствор, жидкий металлический раствор, правило фаз, специальная функция.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-7-513-519

Модель идеальных ассоциированных растворов (ИАР) обычно используется для анализа термодинамических свойств жидких металлических растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля. Формальный аппарат модели применительно к бинарному сплаву $A-B$, содержащему ассоциаты $A_p B_q$, определяется уравнениями [1, 2]:

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

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

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

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

Здесь a_A , a_B – термодинамические активности компонентов сплава; i – номер ассоциата; x_i – мольные доли ассоциатов в сплаве; p и q – фиксированные целочисленные указатели порядка ассоциатов; X_B – мольная доля компонента B в сплаве; K_i , $\Delta G_{f,i}$ – константы равновесия и энергии Гиббса химических реакций образования ассоциатов из простых веществ (мономеров) соответственно; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; v – параметр ассоциации, представляющий собой отношение числа молей всех веществ в растворе к числу молей «чистых» жидкостей A или B .

Усредненной характеристикой ассоциированного раствора может служить величина

$$\bar{v} = \frac{\sum_1^N v(X_B)}{N}, \quad (2)$$

где N – количество экспериментальных или расчетных точек. Чем меньше значение \bar{v} , тем больше ассоциирован раствор. Зависимость $v(X_B)$ может также служить косвенной характеристикой изменения мольного объема раствора.

Система (1) содержит три уравнения: уравнение нормировки состава (1.1) и два уравнения балансов массы компонентов A и B – (1.2) и (1.3). Численное решение этой нелинейной системы позволяет однозначно определить значения только трех величин – параметра v (обязательно!), а также двух неизвестных переменных, выбор которых зависит от типа поставленной задачи. Таковыми являются:

- «прямая» задача [1]: допускается тождественность термодинамических свойств ассоциатов и соответствующих интерметаллидных соединений, используются справочные данные ΔG_f для интерметаллидов, определяются активности компонентов a_A , a_B ;
- «обратная» задача [2]: используется экспериментальная информация об активностях компонентов a_A , a_B , определяются константы равновесия K_1 , K_2 и прочие термодинамические характеристики.

При анализе свойств многокомпонентного сплава, например тройного сплава $A-B-C$, в исходную систему уравнений добавляется еще одно уравнение баланса массы компонента C , что в дальнейшем позволит определить значения переменных a_A, a_B, a_C или K_1, K_2, K_3 . Таким образом, из анализа структуры системы (1) следует правило фаз для ассоциированных растворов: «Число одновременно сосуществующих ассоциатов не превышает числа компонентов (химических элементов), образующих раствор».

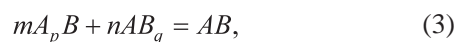
Система (1) отражает общие закономерности формирования новых фаз в средах с идеальными взаимодействиями между химическими соединениями. Например, газоконденсатная среда тоже считается идеальной (кроме сред с высоким давлением). Для описания ее также используется уравнение нормировки (закон Дальтона) и уравнения баланса масс химических элементов [3]. Аналогично формулируется и правило фаз газоконденсатной системы: «Число конденсированных фаз не превышает числа химических элементов в ней» [4]. Но есть и отличие. Если в ассоциированном растворе мономеры A и B создают лишь идеальную среду для образования метастабильных фаз – ассоциатов, то в газоконденсатной среде компоненты A и B могут создавать еще и самостоятельные конденсированные фазы. Поэтому для расчета свойств ассоциированных растворов традиционный метод многокомпонентного термодинамического анализа (МТА) оказывается непригодным [5], и необходим специализированный алгоритм типа сформулированной системой уравнений (1).

Другой пример – в геологических дисциплинах давно используется так называемое минералогическое правило фаз: «Из n компонентов при произвольных давлении и температуре могут устойчиво совместно существовать не более n минералов» [6]. Здесь под компонентами понимаются химические соединения, из которых слагаются минералы – это, в основном, простые оксидные соединения типа SiO_2, CaO и др. В работе [7] было показано, что образование типичных для минералов двойных и тройных оксидных комплексов из простых оксидов происходит почти идеально, а максимальные отклонения от идеальности при высоких температурах не превышают 8 %.

Правило фаз определяет необходимое, но недостаточное условие формирования ассоциатов в растворе. А достаточное условие формулируется так же, как в многокомпонентных газоконденсатных системах: «В максимальном наборе ассоциатов должны быть представлены все химические элементы этой системы». Например, в тройной системе $A-B-C$ невозможно одновременное существование ассоциатов A_3B, AB, AB_2 , поскольку не задействован компонент C . В этом случае расчетная система уравнений становится несовместной и, следовательно, неразрешимой.

Практика решений обратных задач по определению ассоциативных свойств бинарных металлических сплавов [2] показала, что в большинстве случаев идентифицируется три вида ассоциатов: «центральный» типа AB и два «периферийных» – «левосторонний» типа A_pB и «правосторонний» типа AB_q . Один или оба периферийных ассоциатов могут отсутствовать, но центральный ассоциат присутствует почти всегда. Размерность периферийных ассоциатов невелика, обычно $p, q \leq 4$.

Существующий алгоритм идентификации ассоциатов [2] предполагает, что области существования всех трех ассоциатов распространяются на весь концентрационный диапазон $X_B = 0 \dots 1$, что приводит к противоречию с правилом фаз. Возражение о том, что в реальном растворе неизбежно присутствуют малые примеси компонентов C, D и т. д., обеспечивающие дополнительные степени свободы в системе, не решает проблему. В этом случае, в соответствии с принципом достаточности, вакантные места займут не те ассоциаты, на которые мы рассчитываем, а другие, содержащие эти новые компоненты. Поэтому возникшее противоречие устраняется единственно возможным способом – признать, что периферийные ассоциаты взаимодействуют между собой по реакции



где $m = \frac{q-1}{pq-1}$; $n = \frac{p-1}{pq-1}$.

При прохождении реакции (3) один из периферийных ассоциатов расходуется полностью, увеличивая тем самым концентрацию центрального ассоциата. Полное взаимное поглощение обоих периферийных ассоциатов происходит при некоторой концентрации раствора X_B^0 . Если принять произвольное значение этой величины, например $X_B^0 = 0,5$, то можно получить приближенное решение задачи, полагая, что в интервале концентраций $[0 \dots X_B^0]$ будет действительна система ассоциатов (A_pB, AB) , а в интервале $[X_B^0 \dots 1]$ – система (AB, AB_q) . Это нулевое приближение можно в дальнейшем улучшить, изменяя значение X_B^0 так, чтобы в этой точке достигалось соотношение концентраций ассоциатов

$$\frac{x_{AB_q}}{x_{A_pB}} = \frac{n}{m} = \frac{p-1}{q-1}. \quad (4)$$

Непосредственное и точное решение этой задачи можно получить следующим образом. Присвоим ассоциатам A_pB, AB и AB_q номера 1, 2, и 3 соответственно. Тогда система (1) с учетом некоторых дополнительных преобразований получит следующий вид:

$$a_A + a_B + x_1 + x_2 + x_3 = 1; \quad (5.1)$$

$$a_A + px_1 + x_2 + x_3 = (1 - X_B)v^{-1}; \quad (5.2)$$

$$a_B + x_1 + x_2 + qx_3 = X_Bv^{-1}, \quad (5.3)$$

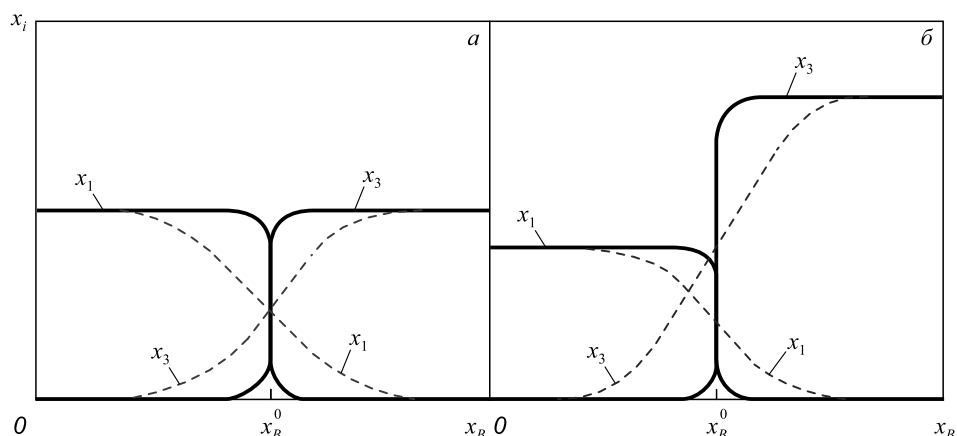


Рис. 1. Схемы изменения концентраций компонентов реакций типа $0,25A_3B + 0,25AB_3 = AB$ (а) и типа $0,2A_3B + 0,4AB_2 = AB$ (б): — — при больших значениях параметра λ ; - - - - при малых значениях параметра λ

Fig. 1. Schemes of changes in the concentrations of the reaction components such as $0,25A_3B + 0,25AB_3 = AB$ (a) and type $0,2A_3B + 0,4AB_2 = AB$ (б): — — for the large values of parameter λ ; - - - - for the small values of the parameter λ

где $x_1 = \theta_1 K_1 v^p a_A^p a_B$; $x_2 = K_2 v a_A a_B$; $x_3 = \theta_3 K_3 v^q a_A^q a_B$;
 $\theta_1 = \frac{1}{1 + \exp(-\lambda x)}$; $\theta_3 = \frac{1}{1 + \exp(\lambda x)}$; $x = mx_1 - nx_3$.

Здесь $\theta(x, \lambda)$ – специальная сигмоидная, логистическая функция с аргументом x и с заданным параметром λ . При известной величине X_B^0 аргумент x удобней представить в виде $x = X_B - X_B^0$. В этом случае численное решение системы (5) потребует меньшее число итераций.

С помощью функции θ наглядно имитируется изменение концентраций периферийных ассоциатов (рис. 1). Очевидно, что в окрестностях точки X_B^0 концентрации ассоциатов в жидкости не могут изменяться скачкообразно, а неизбежно должна образоваться зона с неравновесным промежуточным составом компонентов. В этой ситуации параметр λ будет отражать роль коэффициента диффузии ассоциатов или

константы скорости реакции. В работе [9] при определении активности компонентов в сплаве Ni–Al и в других алюминиевых сплавах отмечались сильные отклонения от средних значений в окрестностях $X_{Al} = 0,5$ и поэтому максимальная погрешность опыта принималась по результатам измерений именно в этой точке.

Переход к расчету от «3-ассоциатной» системы к «2-ассоциатной» лишь незначительно изменил результаты расчета активностей компонентов в диапазоне $X_{Ti} = 0,4 \dots 0,6$ (табл. 1). Практически не изменилась и величина погрешности аппроксимации исходных данных, рассчитанная по формуле

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^N |a_{опыт}^B - a_{расч}^B|}{N}, \quad (6)$$

Таблица 1

Расчет характеристик ассоциации для сплава Ni – Ti при 1800 К

Table 1. The calculation of the characteristics of the association for Ni-Ti alloy at 1800 K

Исходные данные [8]			3-ассоциатная система					2-ассоциатная система				
X_{Ti}	a_{Ni}	a_{Ti}	a_{Ni}	a_{Ti}	x_{Ni_2Ti}	x_{NiTi}	x_{NiTi_3}	a_{Ni}	a_{Ti}	x_{Ni_2Ti}	x_{NiTi}	x_{NiTi_3}
0,1	0,834	0,001	0,861	$4 \cdot 10^{-4}$	0,126	0,013	$5 \cdot 10^{-6}$	0,861	$4 \cdot 10^{-4}$	0,126	0,013	0
0,2	0,599	0,007	0,614	0,006	0,274	0,106	$1 \cdot 10^{-6}$	0,614	0,006	0,274	0,106	0
0,3	0,378	0,028	0,365	0,034	0,258	0,343	$1 \cdot 10^{-4}$	0,364	0,034	0,258	0,343	0
0,4	0,214	0,081	0,203	0,093	0,146	0,556	0,001	0,202	0,094	0,145	0,559	0
0,5	0,110	0,182	0,104	0,192	0,053	0,643	0,009	0,121	0,169	0,025	0,679	0
0,6	0,053	0,336	0,047	0,348	0,011	0,566	0,029	0,051	0,331	0	0,591	0,027
0,7	0,023	0,524	0,019	0,536	0,002	0,389	0,055	0,019	0,533	0	0,393	0,055
0,8	0,009	0,717	0,007	0,719	0,0001	0,208	0,065	0,007	0,719	0	0,209	0,065
0,9	0,003	0,878	0,002	0,879	$4 \cdot 10^{-6}$	0,073	0,046	0,002	0,879	0	0,073	0,046

где $a^e = 1 - a_A - a_B$ – избыточная активность компонентов сплава; $N = 9$ – число опытных и расчетных точек. Замена одного периферийного ассоциата на другой произошел при расчетной концентрации $X_{Ti}^0 = 0,56$ (табл. 2).

Аналогичные расчеты были выполнены при решении обратных задач и для других никелевых сплавов – Ni–Al и Ni–Si. Для них оптимальные решения были найдены на таких же системах ассоциатов (A_3B, AB, AB_3), но с несколько отличающимися оценками параметров X_B^0, δ и \bar{v} (см. табл. 2, рис. 2). В табл. 3 для этих сплавов приведены расчетные значения изменений энергии Гиббса ΔG_r для реакций взаимодействия периферийных ассоциатов четырех типов – одной реакции с ассоциатами третьего порядка и трех реакций с участием ассоциатов второго порядка. Последние реакции были оценены, исходя из пробных, неоптимальных решений этой задачи. Полученные отрицательные значения ΔG_r свидетельствуют о том, что все эти реакции могут протекать самопроизвольно.

На некоторых кремниевых сплавах, например Mn–Si и Fe–Si, выявлялись только левосторонние ас-

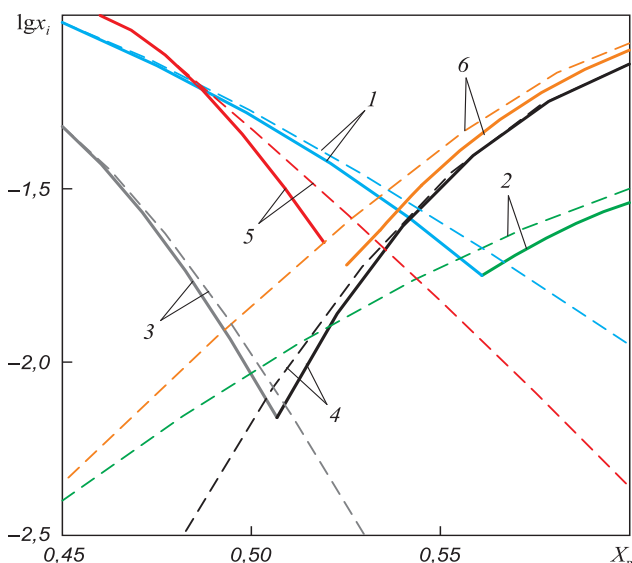


Рис. 2. Концентрации ассоциатов, рассчитанные по схеме «2 ассоциата» (—) и по схеме «3 ассоциата» (---):
 1 – x_{Ni_3Ti} ; 2 – x_{NiTi_3} ; 3 – x_{Ni_3Al} ; 4 – x_{NiAl_3} ; 5 – x_{Ni_3Si} ; 6 – x_{NiSi_3}

Fig. 2. Concentrations of associates, calculated on a “2 associates” scheme (—) and on a “3 associates” scheme (---):
 1 – x_{Ni_3Ti} ; 2 – x_{NiTi_3} ; 3 – x_{Ni_3Al} ; 4 – x_{NiAl_3} ; 5 – x_{Ni_3Si} ; 6 – x_{NiSi_3}

Таблица 2

Характеристики ассоциатов и интерметаллидов для некоторых никелевых сплавов

Table 2. The features of associates and intermetallic compounds for some nickel alloys

Исходные данные		Расчетные данные					Справочные данные, $-\Delta G$, кДж/моль			
Система	T, K	δ	\bar{v}	X_B^0	Ассоциаты	$-\Delta G$, кДж/Моль	[11]	[12]	[13]	[14]
Ni–Ti [8]	1800	0,007	0,62	0,56	Ni ₃ Ti	109,5	100,1	112,7	–	–
					NiTi	61,0	41,3	64,2	–	–
					NiTi ₃	63,6	–	–	–	–
Ni–Al [9]	1873	0,009	0,58	0,51	Ni ₃ Al	135,2	118,3	–	133,9	138,2
					NiAl	94,4	86,2	–	98,7	92,7
					NiAl ₃	121,9	96,7	–	126,8	154,4
Ni–Si [10]	1873	0,021	0,54	0,53	Ni ₃ Si	179,5	–	158,0	–	–
					NiSi	96,3	92,5	–	–	–
					NiSi ₃	127,5	–	–	–	–

Таблица 3

Изменение энергии Гиббса ($-\Delta G$) при взаимодействии ассоциатов, кДж/моль

Table 3. Gibbs energy change ($-\Delta G$) at interaction of associates, kJ/mol

Химическая реакция	Расчет для систем				Справочные данные		
	Ni–Ti	Ni–Al	Ni–Si	Среднее	Ni–Ti	Ni–Al	Ni–Si
$0,25A_3B + 0,25AB_3 = AB$	17,7	30,1	19,6	22,5	–	47,8 [13]	–
$0,2A_3B + 0,4AB_2 = AB$	15,6	23,3	13,1	17,3	2,3 [11]	–	22,8 [11]
$0,4A_2B + 0,2AB_3 = AB$	8,1	27,9	7,9	14,6	–	–	–
$0,333A_2B + 0,333AB_2 = AB$	7,1	17,4	3,4	9,3	–	–	18,0 [11]

**Изменение энергии Гиббса ($-\Delta G$) при образовании ассоциатов и интерметаллидов
в некоторых кремнистых сплавах, кДж/моль**

*Table 4. Gibbs energy change ($-\Delta G$) during the formation of intermetallic compounds
and associates in some of siliceous alloys, kJ/mol*

Система	T, К	Ассоциат	Расчет по данным				Справочные данные	
			[15]	[16]	[17]	[9]	[11]	[18]
			$\frac{0,021^*}{0,64}$	$\frac{0,034}{0,63}$	$\frac{0,012}{0,67}$	$\frac{0,015}{0,87}$		
Mn–Si	1680	Mn ₃ Si	121,2	137,1	–	–	113,2	102,9
		MnSi	66,8	83,2	–	–	70,7	70,9
Fe–Si	1873	Fe ₂ Si	–	–	97,2	–	–	–
		FeSi	–	–	57,8	–	69,3	74,8
Al–Si	1700	Al ₂ Si	–	–	–	13,3	–	–

Примечание: * Числитель – δ , знаменатель – \bar{v} .

социаты Mn₃Si и Fe₂Si (табл. 4). При этом все оценки констант равновесия для правосторонних ассоциатов получали отрицательный знак, что свидетельствовало о принципиальной невозможности образования в жидком сплаве ассоциатов подобного типа. Тем не менее, для твердого сплава Mn–Si ($T < 1433$ К) допускается существование интерметаллидов MnSi_{1,7} [11] и MnSi₂ [17], а для твердого сплава Fe–Si ($T < 900$ К) – FeSi₂ [11, 17]. Очевидно, что структуры жидких интерметаллидов не обязательно должны быть подобными структурам твердых интерметаллидов.

Для сплава Al–Si были определены характеристики только одного ассоциата Al₂Si (см. табл. 4). Расчетное значение величины константы равновесия для центрального ассоциата AlSi было меньше единицы ($K = 0,458$), что соответствовало положительному значению величины энергии Гиббса ($\Delta G_f = 12,8$ КДж/моль), т. е. такой ассоциат должен неизбежно распасться с образованием мономеров.

Появление ассоциатов второго порядка в кремнистых сплавах можно также трактовать как результат взаимодействия «односторонних» ассоциатов по химической реакции



Согласно пробным решениям, энергия Гиббса при протекании реакции (7) в сплаве Fe–Si оценивается величиной $\Delta G_r = -17,2$ КДж/моль, а в сплаве Al–Si – величиной $\Delta G_r = -4,0$ КДж/моль.

Представляет интерес заранее определять, сколько ассоциатов потребуется для адекватного описания термодинамических свойств конкретного бинарного раствора по модели ИАР. В этом случае может оказаться полезной «регулярная» функция [19]:

$$q = \frac{Q}{2,306RT}, \quad (8)$$

где Q – энергия смешения компонентов раствора (для раствора субрегулярного типа используется усредненное значение этой величины). Из графика на рис. 3, отображающего зависимость $\bar{v} = f(q)$ для всех рассмотренных выше сплавов, следует, что максимальное количество ассоциатов (три) следует ожидать при $(-q) > 2$, а минимальное количество (один) – при $(-q) < 0,5$. Последнее утверждение полностью согласуется с результатом, полученным в работе [19].

Выводы. Применение модели идеальных ассоциированных растворов будет более корректным, если учитывать химическое взаимодействие между конкурирующими ассоциатами.

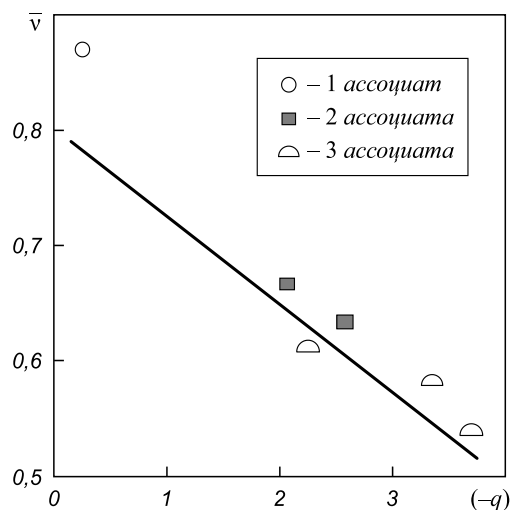


Рис. 3. График зависимости $\bar{v} = f(q)$

Fig. 3. Graph of $\bar{v} = f(q)$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Прогнозирование термодинамических свойств жидких интерметаллидных растворов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 7. С. 34 – 37.
2. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Идентификация ассоциатов в жидких бинарных растворах // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 11. С. 60 – 65.
3. Бердников В.И. Машинный расчет химического равновесия в многокомпонентных системах // Изв. вуз. Черная металлургия. 1984. № 4. С. 120 – 122.
4. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И. О применении правила фаз к анализу металлургических процессов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 12. С. 3 – 6.
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. Геологический словарь. Т. 2. / Под ред. К.Н. Кшиштофовича. – М.: Недра, 1955. – 446 с.
7. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И. О термодинамических свойствах сложных оксидных систем // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 3 – 7.
8. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, А.Г. Пономаренко и др. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.
9. Desai P.D. Thermodynamic Properties of Binary Aluminum Alloys // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16. No.1. P. 110 – 124.
10. Алпатов А.В., Падерин С.Н. Расчет параметров взаимодействия через энергию смещения. Электронный ресурс: http://steelcast.ru/interaction_coefficients_calculation_02, 2011.
11. Database HSC Chemistry 6 (База данных HSC Chemistry 6 – электронный ресурс) AnttiRoine – Pori (Finland): Research Oy Information Service, 2006.
12. Tokunaga T., Hashima K., Ohtani H., Hasebe M. Thermodynamic Analysis of the Ni – Si – Ti System Using Thermochemical Properties Determined from Ab Initio Calculations // Materials Transactions. 2004. Vol. 43. No. 5. P. 1507 – 1514.
13. 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.
14. Трусов Б.Г. База данных Terra (электронный ресурс) – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
15. Баталин Г.И., Судацева В.С. Термодинамические свойства расплавов системы марганец – кремний // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 10. С. 1539 – 1543.
16. Lee Y.E. A Thermodynamic Assessment of Liquid Mn – Si Alloy // ISIJ International. 2012. Vol. 52. No. 9. P. 1539 – 1543.
17. Turdogan E.T., Yriveson P., Beisler J.F. Kinetic and Equilibrium Considerations for Silicon Reaction between Silicate Melts and Graphite - saturated. Part 1: Reaction equilibrium // Transaction of the Metallurgical Society of AUME. 1963. Vol. 227. No. 6. P. 1258 – 1265.
18. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN) – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 231 с.
19. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И. О применении термодинамических моделей регулярных и идеальных ассоциированных растворов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 8. С. 3 – 8.

Поступила 15 декабря 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 7, pp. 513–519.

THE THERMODYNAMIC MODEL OF IDEAL ASSOCIATED SOLUTIONS

Berdnikov V.I.¹, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher* (berdnikov-chel@mail.ru)

Gudim Yu.A.^{1,2}, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director*

¹ LLC Industrial Company “Technology of metals” (63, room 486, Kosareva str., Chelyabinsk, 454018 Russia)

² South Ural State University (76, Lenina ave., Chelyabinsk, 454080, Russia)

Abstract. According to the model of ideal associated solutions, from one to three associates are usually identified in a typical binary metal solution with negative deviations from Raoult’s law. However, in accordance with the phase rule, the number of simultaneously existing associates must not exceed the number of chemical elements that form this solution, i.e. this number must not be larger than two. It is assumed that the excess over the admissible number of associates is eliminated in the course of chemical interaction between competing associates. A special function imitating and taking account of this interaction was introduced to the system of computational equations of the ideal associated solutions model.

Keywords: ideal associated solution, liquid metal solution, phase rule, special function.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-7-513-519

REFERENCES

1. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Forecasting of thermodynamic properties of liquid intermetallic solutions. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 7, pp. 34–37. (In Russ.).
2. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Identification of associates in liquid binary Solutions. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 11, pp. 60–65. (In Russ.).
3. Berdnikov V.I. Automatic calculation of the chemical equilibrium in multicomponent systems. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1984, no. 4, pp. 120–122. (In Russ.).
4. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. On Gibbs phase rule application to metallurgical processes analysis. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 12, pp. 3–6. (In Russ.).
5. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Thermodynamic properties of binary metallic systems with intermetallic compounds. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 5, pp. 37–41. (In Russ.).
6. *Geologicheskii slovar’* [Geological dictionary]. Vol. 2. Kshishtofovich K.N. ed. Moscow: Nedra. 1955. 446 p. (In Russ.).
7. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. Thermodynamical properties of complex oxide systems. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 8, pp. 3–7. (In Russ.).
8. Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Ponomarenko A.G., Belyanchikov L.N. *Fiziko-khimicheskie raschety elektrostaleplavil’nykh protsessov* [Physico-chemical calculations of EAF-processes] Moscow: Metallurgiya, 1989. 288 p. (In Russ.).
9. Desai P.D. Thermodynamic Properties of Binary Aluminum Alloys. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. Vol. 16. 1987, no. 1, pp. 110–124.

10. Alpatov A.V., Paderin S.N. *Raschet parametrov vzaimodeistviya cherez energiyu smesheniya* [The calculation parameters of the interaction through the mix energy]. Available at: http://steelcast.ru/interaction_coefficients_calculation_02, 2011. (In Russ.).
11. Database HSC Chemistry 6 (Baza dannykh HSC Chemistry 6 – elektronnyi resurs) Antti Roine – Pori (Finland): *Research Oy Information Service*, 2006.
12. Tokunaga T., Hashima K., Ohtani H., Hasebe M. Thermodynamic Analysis of the Ni–Si–Ti System Using Thermochemical Properties Determined from Ab Initio Calculations. *Materials Transactions*. Vol. 43 (2004), no. 5, pp. 1507–1514.
13. Kulikova T.V., Il'inykh N.I., Moiseev G.K., Shunyaev K.Yu. Thermodynamic properties of solid and liquid phases of alloys of Ni–Al. *Rasplavy*. 2007, no. 6, pp. 24–32. (In Russ.).
14. Trusov B.G. *Baza dannykh Terra* (Elektronnyi resurs) [Database Terra]. Moscow: MGTU im. N.E. Bauman, 2013. (In Russ.).
15. Batalin G.I., Sudavtseva V.S. Thermodynamic properties of manganese-silicon melts. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1975. Vol. 11, no. 10, pp. 1539–1543. (In Russ.).
16. Lee Y.E. A Thermodynamic Assessment of Liquid Mn–Si Alloy. *ISIJ International*. Vol. 52 (2012), no. 9, pp. 1539–1543.
17. Turdogan E.T., Yrieveson P. and Beisler J.F. Kinetic and Equilibrium Considerations for Silicon Reaction between Silicate Melts and Graphite – saturated. Part 1: Reaction equilibrium. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1963. Vol. 227, no. 6, pp. 1258–1265.
18. Moiseev G.K., Vatolin 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 dependencies of reduced Gibbs energy of some inorganic substances (alternate database ASTRA. VHV)]. Ekaterinburg: UrO RAN. 1997. 231 p. (In Russ.).
19. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. On the application of thermodynamic models of regular and ideal solutions. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2009, no. 8, pp. 3–8. (In Russ.).

Received December 15, 2014