

Перший в цьому році випуск нашого журналу присвячений 100-річчю від дня народження Георгія Івановича Баталіна — знаного вченого і експериментатора в галузі фізичної хімії, педагога, лауреата Державної премії України. Майже 35 років життя професора Г.І.Баталіна були пов'язані з хімічним факультетом Київського університету імені Тараса Шевченка, де впродовж більш ніж двох десятиліть він завідував кафедрою фізичної хімії та деякий час був деканом. Науковій спільноті Г.І.Баталін широко відомий своїми працями в галузі термодинаміки і структури металічних та оксидних систем. Всі, хто працював разом з Г.І.Баталіним, обайливо зберігають пам'ять про цю яскраву, всебічну особистість. У даному номері журналу зібрані матеріали наукових читань, які були проведені з нагоди цієї урочистої дати.

УДК 541.11

Н.В.Головата*, Н.І.Усенко, Н.В.Котова

ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ “ОТОЧЕНОГО АТОМА” ДО ОПИСУ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЕЯКИХ МЕТАЛІЧНИХ РОЗПЛАВІВ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: golovatanataliya@gmail.com

Метод розрахунку термодинамічних властивостей бінарних рідких металічних сплавів, розроблений на кафедрі фізичної хімії Київського університету імені Тараса Шевченка Г.І.Баталіним та О.А.Белобородовою на базі моделі “оточеного атома”, який надає можливість розраховувати властивості для всього концентраційного інтервалу за обмеженою кількістю експериментальних даних, застосовано для розплавів систем Mn—Cu(In, Gd, Sm, Nd), що характеризуються додатними, від’ємними, а також знакозмінними термохімічними властивостями. Показано добре узгодження експериментальних та розрахованих значень ентальпій змішування розплавів вказаних систем.

К л ю ч о в і с л о в а: модель “оточеного атома”, металічні розплави, термодинамічні властивості.

ВСТУП. Дослідження останніх років свідчать про те, що можливість та умови отримання нових металічних матеріалів (аморфних, квазікристалічних і нанокристалічних), яким притаманний комплекс унікальних технологічних властивостей, значною мірою пов'язані з особливостями структурного стану і фізико-хімічної поведінки рідкої фази.

Одержання надійних експериментальних термодинамічних даних для рідких сплавів та їх наступне узагальнення з метою розуміння особливостей взаємодії їх компонентів необхідні для встановлення кількісного зв'язку між мак-

роскопічними властивостями розплавів і характером міжмолекулярних взаємодій у них. Це є одним з головних завдань фізичної хімії, яке сприяє розв'язанню багатьох фундаментальних та практичних проблем. Так, надійна термодинамічна інформація щодо властивостей рідкої фази необхідна для розрахунків фазових рівноваг у багатокомпонентних системах, які, в свою чергу, є основою для розробки технологічних схем отримання та функціонування сучасних матеріалів. Ця інформація дозволяє встановити зв'язок між структурою і властивостями твердої і рідкої фаз та зрозуміти, на-

© Н.В.Головата, Н.І.Усенко, Н.В.Котова, 2018

скільки рідина зберігає впорядкування, власне твердим сполукам. Висвітлення цього питання є фундаментальним і нагальним завданням теорії рідкого стану.

Однак визначення термодинамічних властивостей фаз при високих температурах є складним і трудомістким експериментальним завданням, що потребує суттєвих витрат енергії та матеріалів. У зв'язку з цим розробка методів моделювання і прогнозування фізико-хімічних, зокрема, термодинамічних, властивостей рідких сплавів має суттєво оптимізувати процес надходження цієї важливої інформації.

Моделі рідких металічних розчинів повинні враховувати, що розплави металів характеризуються наявністю ближнього порядку, існування якого на даний час не викликає сумнівів [1–3]. Розплав не є виключно хаотичним статистичним розподілом атомів — характерна для твердого стану взаємодія компонентів спостерігається також і в рідкому стані, що має наслідком присутність у розчині свого роду “кластерів” змінного складу — достатньо міцних, щоб існувати деякий час, значний порівняно з періодом коливань атомів. У загальному випадку очікується прояв певних особливостей концентраційної залежності вільної енергії при такому складі кластерів, який відповідає складу сполук, що утворюються в твердому стані.

Існують різні моделі рідких розчинів, які описують їх термодинамічні функції з урахуванням міжатомних взаємодій, відповідальних за наявність ближнього порядку. В ряді моделей міжатомні взаємодії враховуються в припущенні адитивності парних взаємодій. Це стосується, наприклад, моделі регулярного розчину [4] та “квазіхімічної” моделі Гуттенхайма [5, 6]. Проте, спираючись на моделі, засновані на парних взаємодіях, неможливо описувати асиметричні концентраційні залежності термодинамічних функцій змішування, експериментально встановлені для великого числа металічних систем [7].

Більш придатною для таких випадків виявилася модель “оточеного атома” (surrounded atom, в подальшому SA), яку запропонували автори роботи [8]. Подібна модель була розвинута також паралельно іншою групою дослі-

дників [6] під назвою моделі “центрального атома”. Сутність цих моделей ідентична, вони ґрунтуються на тих самих засадах, тож їх розгляд можна об'єднати під спільною назвою модель “оточеного атома” (SA). Ця модель є більш загальною, ніж регулярні моделі, хоча для неї теж може бути справедливим припущення про адитивність парних взаємодій як окремих випадок. Основна ідея моделі SA полягає в описі парціальних термодинамічних функцій системи в термінах імовірностей різних конфігурацій найближчої оболонки сусідніх атомів. При цьому враховується вплив цих конфігурацій на поле, яке діє на “центрального атома”.

МЕТОД РОЗРАХУНКУ. Модель оточеного атома, так само як модель регулярного розчину і квазіхімічна, заснована на застосуванні канонічного розподілу Гіббса, за допомогою якого можна виразити всі термодинамічні функції розчину через суму його станів. Оскільки точний розрахунок суми станів розчину — надзвичайно складна теоретична задача, в різних статистичних моделях розчинів застосовуються різні наближення для розрахунку статистичної суми. Основне наближення полягає в тому, що статистична сума розчину представляється у вигляді добутку елементарних статистичних сум для окремих видів руху і конфігураційної суми станів, яка враховує енергії різноманітних можливих взаємних розташувань частинок (конфігурацій) у системі. В моделі регулярного розчину суми станів окремих видів руху для частинки у розчині беруть такими ж, як у стані чистого компонента, у припущенні, що від конфігурації системи вони не залежать. У такому разі термодинамічні функції змішування регулярного розчину визначаються лише конфігураційною частиною статистичної суми.

У моделі ж SA вводяться до розгляду зміни при утворенні розчину в частотах коливань для кожної частинки, яка розглядається як осцилятор Ейнштейна в наближенні високих температур. Одновимірному осцилятору при високій температурі відповідає статистична сума $q_{vib} = T/\theta$. Потенціальна енергія взаємодії даного атома зі своїм оточенням, а також характеристична температура коливань θ змінюються залежно від природи центрального атома та скла-

Таблиця 1

Внески різних типів оточених атомів у потенціальну енергію розчину

Оточені атоми А			Оточені атоми В		
Склад оточення	Енергія	$T_{\text{хар}}^*$	Склад оточення	Енергія	$T_{\text{хар}}^*$
Z А, 0 В	$Nm_0E_A^0$	θ_A	0 А, Z В	$Np_0E_B^0$	θ_B
(Z-1) А, 1 В	$NZm_1E_A^1$	θ_A^1	1 А, (Z-1) В	$NZp_1E_B^1$	θ_B^1
...	...	...	...	...	...
(Z-j) А, j В	$NC_Z^j m_j E_A^j$	θ_A^j	i А, (Z-i) В	$NC_Z^i p_i E_B^i$	θ_B^i
...	...	...	...	...	...
0 А, Z В	$Nm_Z E_A^Z$	θ_A^Z	Z А, 0 В	$Np_Z E_B^Z$	θ_B^Z

* $T_{\text{хар}}$ — характеристична температура.

ду його оточення. Елементарним енергоносієм в моделі SA приймається не пара атомів, а оточений атом, тобто центральний атом у силовому полі своїх Z найближчих сусідів. Такий вибір енергоносія краще узгоджується з експериментальними даними, наприклад, з розсіювання рентгенівських променів рідкими металами [1–3]. Слід зазначити, що в якості центрального атома може бути не тільки окремий атом, а і комплекс, іон, вакансія або дефект ґратки, що розширює межі застосування теорії [8].

Табл. 1 ілюструє внесок різних типів оточення центрального атома в потенціальну енергію взаємодії частинок у розчині та дає уявлення про величини, якими оперує модель SA.

Якщо прийняти, що середнє координаційне число атомів А (В) у розчині дорівнює Z, то оточення кожного атома може складатись з різної кількості атомів А та В (колонки 1, 4 табл. 1). m_j — це ймовірність знайти центральний атом А, оточений j атомами В та (Z-j) атомами А, а p_i — ймовірність знайти центральний атом В, оточений i атомами А та (Z-i) атомами В. Кожне можливе оточення атома А реалізується C_Z^j способами (C_Z^j — число сполучень із Z по j), а кожне оточення В — C_Z^i способами. Враховуючи загальну кількість атомів N у розчині ($N = N_A + N_B$), можна записати, що загальна кількість у розчині атомів А (або В) у відповідному оточенні становить $NC_Z^j m_j$ (або

$NC_Z^i p_i$). Величини E_A^j та E_B^i — це потенціальні енергії взаємодії атомів А або В зі своїм оточенням. Тож добутки виду $NC_Z^j m_j E_A^j$, наведені в колонках 2 і 5 табл. 1, дають внесок даного оточення в загальну потенціальну енергію розчину. Величини θ_A^j та θ_B^i є характерними температурами коливань, які в моделі SA змінюються залежно від виду оточення.

Враховуючи все викладене вище, потенціальну енергію розчину Φ записують як суму потенціальних енергій кожного атома в силовому полі найближчих сусідів [8]:

$$\Phi(m_j, p_i) = Nx E_A^0 + N(1-x) E_B^0 + N \sum_{j=1}^Z C_Z^j m_j (E_A^j - E_A^0) + N \sum_{i=1}^Z C_Z^i p_i (E_B^i - E_B^0), \quad (1)$$

де x — мольна частка компоненту А; $E_{A(B)}^0$ — потенціальна енергія чистих компонентів. Перші два доданки формули (1) характеризують потенціальну енергію чистих компонентів, інші — зміну потенціальної енергії розчину за рахунок змішування.

Розрахунок числа конфігурацій $g(m_j, p_i)$, які відповідають заданим значенням m_j та p_i , в теорії “оточеного атома” здійснюється методом Гуггенхайма. Алгоритм Гуггенхайма для пар атомів переноситься на оточені атоми. Застосування відповідної статистики дозволяє отримати формулу для статистичної суми розчину у вигляді:

$$Z = \Omega_{\text{конф}} Q_{\text{кол}} = \sum_{m_j, p_i} \left[g(m_j, p_i) \exp\left(-\frac{\Phi(m_j, p_i)}{kT}\right) \times \prod_{j=0}^Z \left(T/\theta_A^j\right)^{3NC_Z^j m_j} \prod_{i=0}^Z \left(T/\theta_B^i\right)^{3NC_Z^i p_i} \right].$$

ОБГОВОРЕННЯ РОЗРАХУНКІВ. Оскільки теоретично визначити E_A^j , E_B^i , θ_A^j та θ_B^i на даний час не є можливим, надалі в модель вводяться деякі спрощення, обмежується число параметрів моделі і приймається закон їх зміни із складом оточення [9]. В роботі [9] було показано, що для металічних розплавів найбільш прийнятним може бути опис термодинамічних

властивостей розчину з використанням чотирьох основних параметрів — α , β , σ та π , які можуть бути знайдені з експериментальних значень парціальних ентальпій змішування та парціальних надлишкових ентропій змішування компонентів при нескінченному розведенні:

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{Z\Delta\bar{H}_A^\infty + (1-2Z)\Delta\bar{H}_B^\infty}{Z(Z-1)(3Z-1)}; \\ \beta &= \frac{(1-2Z)\Delta\bar{H}_A^\infty + Z\Delta\bar{H}_B^\infty}{Z(Z-1)(3Z-1)}; \\ \sigma &= \frac{Z\Delta\bar{S}_A^{ex\infty} + (1-2Z)\Delta\bar{S}_B^{ex\infty}}{1.5RZ(Z-1)(3Z-1)}; \\ \pi &= \frac{(1-2Z)\Delta\bar{S}_A^{ex\infty} + Z\Delta\bar{S}_B^{ex\infty}}{1.5RZ(Z-1)(3Z-1)}.\end{aligned}$$

При цьому найкращі результати можна отримати, якщо прийняти параболічний закон для зміни наведених нижче величин зі складом оточення:

$$\begin{aligned}v_j &= N_0(E_A^j - E_A^0) = \alpha j(2Z - j); \\ v_i &= N_0(E_B^i - E_B^0) = \beta i(2Z - i); \\ \ln \theta_A^j / \theta_B &= \sigma j(2Z - j); \\ \ln \theta_B^i / \theta_A &= \pi i(2Z - i).\end{aligned}$$

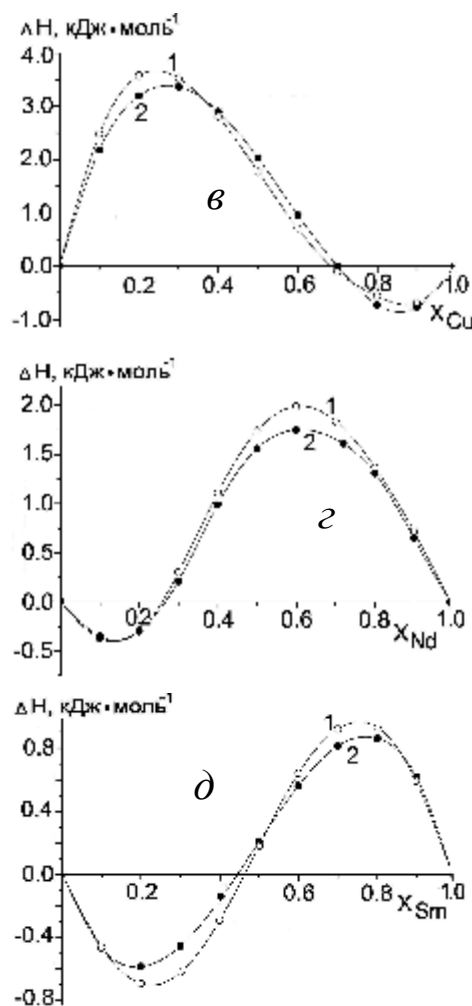
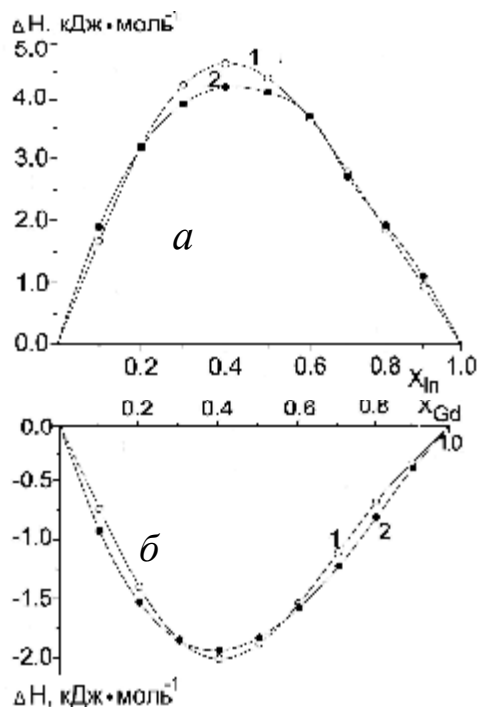
На основі формул, що пов'язують термодинамічні функції розчину із сумою станів, у рамках моделі SA можна отримати такий вираз для ентальпії змішування металічних розплавів [10]:

$$\begin{aligned}\Delta H &= -D \frac{x\alpha \sum_1^Z C_Z^j j(2Z-j) \exp(j\lambda + j(2Z-j)[\alpha/RT - 1.5\sigma])}{\sum_1^Z C_Z^j \exp(j\lambda + j(2Z-j)[\alpha/RT - 1.5\sigma])} - \\ &- \frac{(1-x)\beta \sum_1^Z C_Z^i i(2Z-i) \exp(i\lambda + i(2Z-i)[\beta/RT - 1.5\pi])}{\sum_1^Z C_Z^i \exp(-i\lambda + i(2Z-i)[\beta/RT - 1.5\pi])}. \quad (2)\end{aligned}$$

У рівнянні (2) параметр λ , який за своєю сутністю є множником Лагранжа і може приймати одне єдине додатне значення для кожного складу подвійної системи, знаходиться шля-

хом розв'язання рівняння ступеня $2Z$ відносно $\exp \lambda$ за ітераційною процедурою, що здійснюється за програмою, розробленою на кафедрі фізичної хімії.

На даний час, незважаючи на прогрес у розвитку теоретичних *ab initio* методів розрахунку енергій зв'язку, структури, термодинамічних властивостей конденсованих фаз для рідких розчинів головним джерелом достовірної термодинамічної інформації залишається експеримент. Однак у зв'язку з технічними труднощами проведення високотемпературних експериментальних досліджень визначення термодинамічних властивостей металічних сплавів не завжди може бути успішно здійснене. Тому важливим завданням фізичної хімії сплавів є отримання термодинамічної інформації за обмеженою кількістю експериментальних вимірювань. Зокрема, значний інтерес становить вивчення можливості оцінки величин надлишкових термодинамічних функцій та активностей компонентів у широкій області концентрацій на основі калориметричних вимірювань парціальних ентальпій змішування при нескінченному розведенні. Враховуючи те, що експериментальні дані для розведених розчинів часто відсутні, точність визначення цих величин екстраполяційними методами оцінити важко. Для вирішення цих питань на кафедрі фізичної хімії Київського університету імені Тараса Шевченка було розроблено метод розрахунку ентальпії змішування бінарних рідких металічних сплавів в усій області концентрацій за експериментальними даними парціальних ентальпій змішування при нескінченному розведенні або за значеннями інтегральної ентальпії змішування в обмежених областях складів [9, 10]. Створено дві програми, які на основі застосування ітераційного методу дозволяють розраховувати ΔH змішування в усій області концентрацій або за двома значеннями парціальних ентальпій змішування компонентів при нескінченному розведенні (програма 1), або за двома експериментальними значеннями інтегральної ентальпії змішування (програма 2). Пізніше співробітниками кафедри зазначені програ-



ми були адаптовані для сучасної обчислювальної техніки [11].

Незважаючи на те, що теорія була розроблена в кінці 60-х, використання її положень для опису термодинамічних властивостей розплавів актуально і сьогодні. Нині моделювання термодинамічних характеристик бінарних металічних розплавів на основі теорії SA продовжують використовувати для вирішення різноманітних завдань [12–14]. Прогрес обчислювальної техніки дозволив вдосконалити процедуру проведення моделювання та збільшити точність розрахунків. Нещодавно авторами цієї статті модель SA була застосована для коректної інтерполяції ентальпій змішування розплавів ряду подвійних систем [15, 16].

У даній роботі теорію SA використано для моделювання концентраційних залежностей інтегральних ентальпій змішування подвійних розплавів мангану з різними металами Періодичної системи, а саме сплавів Mn–Cu(In, Nd, Sm, Gd). Для систем, вибраних для моделювання, властиві невеликі значення теплових ефектів змішування при утворенні розплавів, тому вони не є придатними для апроксимації широко вживаною в термодинаміці рід-

Порівняння експериментальних (1) і розрахованих за моделлю SA (2) значень інтегральних ентальпій змішування розплавів систем: Mn–In (а), Mn–Gd (б), Mn–Cu (в), Mn–Nd (г), Mn–Sm (д).

ких сплавів моделлю регулярного асоційованого розчину. Так, сплави Mn–Gd характеризуються незначними від'ємними величинами ентальпій змішування, сплави Mn–Gd — невеликими додатними значеннями, а в системах Mn–Cu(Nd, Sm) спостерігаються складні залежності ентальпій змішування від складу, що мають знакозмінний характер. Моделювання проводилося для систем, в яких раніше нами вже були визначені концентраційні залежності ентальпій змішування, що дає змогу порівняти результати експерименту та модельного опису систем [17–19].

На першому етапі моделювання було розраховано значення інтегральних ентальпій змішування в усьому інтервалі концентрацій за даними з парціальних ентальпій змішування компонентів при нескінченному розведенні $\Delta\bar{H}_i^\infty$ за програмою 1. Результати модельних розрахунків у порівнянні з експериментальними даними наведено на рисунку. Порівняння експериментальних і розрахованих значень інтегральних ентальпій змішування дозволяє зробити висновок, що модель SA добре відтворює хід концентраційної залежності ΔH , це стосується як абсолютних величин інтегральних ентальпій змішування, так і координат екстремумів та координат точок перетину кривих інтегральних ΔH з віссю абсцис.

Слід відзначити, що за самою своєю суттю ані модифікації моделей регулярних розчинів, ані модифікації моделей асоційованих розчинів не дають змоги відтворити складний хід залежностей у випадку систем із знакозмінними відхиленнями від ідеальності, в той час як це завдання успішно вирішує модель SA. Добре узгодження результатів експерименту і моделювання за значеннями перших парціальних ентальпій при нескінченному розведенні підкреслює як справедливості основних засад, на яких ґрунтується теорія SA, так і надзвичайну важливість перших парціальних ентальпій змішування для передбачення особливостей взаємодії компонентів в усьому інтервалі концентрацій. Саме ці величини найбільш чітко свідчать про зміну характеру міжатомної взаємодії при внесенні окремого атома А в матрицю компонента В. Вони дають переконливу картину перебудови хімічних зв'язків при переході від стану, в якому атом А зв'язаний із атомами того самого виду, до стану, в якому атом А зв'язаний виключно з атомами іншого компонента. Можна стверджувати, що характер цієї перебудови повністю визначає енергетику змішування компонентів в усьому концентраційному інтервалі.

На другому етапі моделювання було взято по два експериментальних значення інтегральних ентальпій змішування в кожній систе-

Т а б л и ц я 2

Експериментальні та змодельовані за SA парціальні ентальпії змішування компонентів рідких сплавів Mn–Cu(In, Nd, Sm, Gd) (кДж·моль⁻¹)

Сплав	$\Delta\bar{H}_{Me}^\infty$	$\Delta\bar{H}_{Me}^\infty$ (SA)	$\Delta\bar{H}_{Mn}^\infty$	$\Delta\bar{H}_{Me}^\infty$ (SA)
Mn–Cu	20.10 ± 4.90	28.99	-18.0 ± 6.60	-14.50
Mn–In	16.72 ± 2.33	19.05	9.53 ± 1.79	10.32
Mn–Nd	-3.75 ± 1.82	-4.92	7.32 ± 2.28	10.74
Mn–Sm	-5.30 ± 1.53	-6.71	6.76 ± 1.59	8.35
Mn–Gd	-7.55 ± 1.70	-9.25	-3.69 ± 1.70	-4.70

мі та розраховано за програмою 2 модельні значення перших парціальних ентальпій змішування компонентів. У табл. 2 наведено порівняння експериментальних і змодельованих значень $\Delta\bar{H}_i^\infty$. Зіставлення експериментальних і змодельованих значень свідчить про добре узгодження в межах експериментальної похибки між ними, а відтак про придатність моделі SA відтворювати складні знакозмінні концентраційні залежності ентальпій змішування.

ВИСНОВКИ. Таким чином, коректна інтерполяція термодинамічних функцій змішування за допомогою моделі “оточеного атому” залишається зручним і достовірним способом оцінки характеру взаємодії компонентів у розплавах, що дозволяє широко застосовувати цей метод для передбачення властивостей мало досліджених в експериментальному плані металічних систем. Особливо слід відзначити, що серед усіх моделей розчинів модель “оточеного атома” є найбільш придатною для опису ентальпій змішування в системах, що характеризуються складною знакозмінною концентраційною залежністю цих величин. Модернізоване авторами програмне забезпечення дозволяє проводити моделювання термодинамічних властивостей зазначених розплавів ефективно і з високою точністю. Незважаючи на те, що модель добре відтворює хід концентраційної залежності ΔH при невеликих відхиленнях від ідеальної поведінки, при суттєвій взаємодії компонентів, на нашу думку, доцільніше використовувати модель асоційованого розчину [16].

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ "ОКРУЖЕННОГО АТОМА" К ОПИСАНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Н.В.Головатая *, Н.И.Усенко, Н.В.Котова

Киевский национальный университет
имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13,
Киев, 01601, Украина

* e-mail: golovatanataliya@gmail.com

Метод расчета термодинамических свойств бинарных жидких металлических сплавов, разработанный на кафедре физической химии Киевского университета имени Тараса Шевченко Г.И.Баталиным и Е.А.Белобородовой на базе модели "окруженного атома", который дает возможность рассчитывать свойства для всего концентрационного интервала по ограниченному числу экспериментальных данных, применен для расплавов систем Mn—Cu(In, Gd, Sm, Nd), характеризующихся положительными, отрицательными, а также знакопеременными термохимическими свойствами. Показано хорошее согласование экспериментальных и рассчитанных значений энтальпий смешения расплавов указанных систем.

К л ю ч е в ы е с л о в а: модель "окруженного атома", металлические расплавы, термодинамические свойства.

APPLICATION OF THE "SURROUNDED ATOM" MODEL TO THE DESCRIPTION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOME METALLIC MELTS

N.V.Golovata *, N.I.Usenko, N.V.Kotova

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: golovatanataliya@gmail.com

Previously at the Physical Chemistry Department of Taras Shevchenko National University of Kyiv G.I.Batalin and O.A.Beloborodova developed the method for calculating the thermodynamic properties of binary liquid metal alloys based on the "surrounded atom" model. This method gave the possibility to calculate the thermodynamic properties of binary systems through the entire composition range using very few experimental data. In present paper, this method was used for the melts of the Mn—Cu (In, Gd, Sm, Nd) binary systems, that demonstrate positive, negative or alternating in sign thermochemical properties. A good agreement between the experimental and calculated values of the enthalpies of mixing has

been demonstrated for these systems. The described technique can be widely used to predict the thermodynamic properties of metal systems yet unexplored.

K e y w o r d s: "surrounded atom" model, metallic melts, thermodynamic properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Найдек В.Л., Мельник С.Г., Верховлюк А.М. Кластеры – структурные составляющие металлических расплавов // Металл. литьё Украины. -2015. -266, № 7. -С. 21–24.
2. Roik O.S., Muratov O.S., Yakovenko O.M. et al. X-ray diffraction studies and reverse Monte–Carlo simulations of the liquid binary Fe–Si and Fe–Al alloys // J. Mol. Liq. -2014. -197. -P. 215–222.
3. Перевертайло В.М., Логинова О.Б., Лысовенко С.А. О критериях поверхностной активности и классификации изотерм поверхностного натяжения на основе данных о структуре расплава // Сверхтвердые материалы. -2015. -4. -С. 28–38.
4. Guggenheim E.A. Mixtures. -Oxford: Clarendon Press, 1952.
5. Prigogine I. The Molecular Theory of Solutions. -Amsterdam: North Holland, 1957.
6. Lupis C.H.P., Elliott J.F. Prediction of enthalpy and entropy interaction coefficients by the "central atoms" theory // Acta Met. -1967. -15. -P. 265–276.
7. Percus J.K., Yevick G.J. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates // Phys. Rev. -1958. -110. -P. 1–13.
8. Hicter P., Mathieu D.C., Durand F., Bonnier E. A Model for the Analysis of Enthalpies and Entropies of Liquid Binary Alloys // Adv. in Phys. -1967. -16. -P. 523–533.
9. Баталин Г.И., Белобородова Е.А. Применение теории "окруженного атома" в термодинамике жидких металлических сплавов // Журн. физ. химии. -1971. -45, № 8. -P. 1954–1960.
10. Белобородова Е.А. Взаимодействие компонентов бинарных жидких сплавов германия с p-, d- и f-металлами периодической системы: автореф. дисс. ... докт. хим. наук. -Киев, 1987.
11. Головата Н.В. Характер фазових рівноваг та термодинамічні властивості сплавів потрійних систем Gd–Al–Ga, Gd–Ge–Ga і Gd–Si–Ga: автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 1999.
12. Do Chieu Ha, Nguyen Nhat Khanh. The Surrounded Atom Theory of Order-disorder Phase Transition in Binary Alloys // Comm. in Physics. -2011. -21. -P. 33–37.
13. Bichara C., Bergman C., Mathieu J.-C. Monte–Carlo calculations of thermodynamic properties of alloys in the case of the surrounded atom model //

- Acta Metall. -1985. -**33**. -P. 91–95.
14. Pellegatti A., Marinelli F., Mathieu J.-C. Parabolic laws of the surrounded-atom model from ab initio calculations on clusters // J. Phys. France. -1990. -**51**. -P. 121–130.
 15. Усенко Н., Котова Н., Іванов М., Головата Н. Термохімія сплавоутворення феруму із стибієм: експеримент та моделювання // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Хім. -2015. -**51**. -С 48–51.
 16. Головата Н., Котова Н., Усенко Н. Моделювання термодинамічних властивостей розплавів в сис- темах Cu–Lu та Fe–Lu // Там же. -2017. -**53**. -С. 69–71.
 17. Turchanin M.A., Nikolaenko I.V. Enthalpies of Formation of Liquid (Copper+Manganese) Alloys // Metall. Mat. Trans. B. -1997. -**28B**. -P. 473–478.
 18. Ivanov M., Berezutski V., Usenko N. Mixing enthalpies in liquid alloys of manganese with the lanthanides // Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.). -2011. -**102**, № 3. -P. 278–281.
 19. Berezutskii V.V., Ivanov M.I. Mixing enthalpies in samarium–transition Metal melts // Powder Metall. Met. Ceram. -2009. -**48**, № 7–8. -P. 454–461.
 - entropy interaction coefficients by the “central atoms” theory. *Acta Met.* 1967. **15**: 265.
 7. Percus J.K., Yevick G.J. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinate. *Phys. Rev.* 1958. **110**: 1.
 8. Hicter P., Mathieu D.C., Durand F., Bonnier E. A Model for the Analysis of Enthalpies and Entropies of Liquid Binary Alloys. *Adv. in Phys.* 1967. **16**: 523.
 9. Batalin G.I., Bieloborodova O.A. Application of the theory of the “surrounded atom” in the thermodynamics of liquid metal alloys. *J. Phys. Chem.* 1971. **45** (8): 1954. [in Russian].
 10. Bieloborodova O.A. Doctoral (Chem.) Thesis. (Kyiv, 1987). [in Russian].
 11. Golovata N.V. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kyiv, 1999). [in Russian].
 12. Do Chieu Ha, Nguyen Nhat Khanh The Surrounded Atom Theory of Order-disorder Phase Transition in Binary Alloys. *Comm. in Physics*. 2011. **21**: 33.
 13. Bichara C., Bergman C., Mathieu J.-C. Monte–Carlo calculations of thermodynamic properties of alloys in the case of the surrounded atom model. *Acta Metall.* 1985. **33**: 91.
 14. Pellegatti A., Marinelli F., Mathieu J.-C. Parabolic laws of the surrounded-atom model from ab initio calculations on clusters. *J. Phys. France*. 1990. **51**: 121.
 15. Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Golovata N. Thermochemistry of alloy formation of a fume with a percussion: experiment and modeling. *Bull. Kyiv Univ. Ser. Chem.* 2015. **51**: 48.
 16. Golovata N., Kotova N., Usenko N. Simulation of thermodynamic properties of melts in Cu–Lu and Fe–Lu systems. *Bull. Kyiv Univ. Ser. Chem.* 2017. **53**: 69.
 17. Turchanin M.A., Nikolaenko I.V. Enthalpies of Formation of Liquid (Copper+Manganese) Alloys. *Metall. Mat. Trans. B.* 1997. **28B**: 473.
 18. Ivanov M., Berezutski V., Usenko N. Mixing enthalpies in liquid alloys of manganese with the lanthanides. *Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.)*. 2011. **102** (3): 278.
 19. Berezutskii V.V., Ivanov M.I. Mixing enthalpies in samarium–transition Metal melts. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2009. **48** (7–8): 454.

REFERENCES

1. Naidek V.L., Melnik S.G., Verkhovlyuk A.M. Clusters – structural constituents of metallic melts. *Metal. molding of Ukraine*. 2015. **266** (7): 21. [in Russian].
2. Roik O.S., Muratov O.S., Yakovenko O.M., Kazimirov V.P., Golovataya N.V., Sokolskii V.E. X-ray diffraction studies and reverse Monte–Carlo simulations of the liquid binary Fe–Si and Fe–Al alloys. *J. Mol. Liq.* 2014. **197**: 215.
3. Perevertaylo V.M., Loginova O.B., Lysovenko S.A. About criteria of surface activity and classification of surface tension isotherms on the basis of data on the structure of the melt. *Superhard materials*. 2015. **4**: 28. [in Russian].
4. Guggenheim E.A. *Mixtures*. (Oxford: Clarendon Press, 1952).
5. Prigogine I. *The Molecular Theory of Solutions*. (Amsterdam: North Holland, 1957).
6. Lupis C.H.P., Elliott J.F. Prediction of enthalpy and

Надійшла 15.12.2017