

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ДРУГИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

Запорожская государственная инженерная академия

Розроблено термодинамічну модель багатоконпонентної конденсованої фази, яку можна застосовувати до металевих і шлакових розплавів. Одержано інтегральні та парціальні термодинамічні функції змішування, у тому числі теплоємність. Наведено способи оцінки параметрів моделі за наявними даними про коефіцієнти активності, теплоти змішування та параметри взаємодії Вагнера.

Разработана термодинамическая модель многокомпонентной конденсированной фазы, применимая к металлическим и шлаковым расплавам. Получены интегральные и парциальные термодинамические функции смешения, в том числе теплоёмкость. Приведены способы оценки параметров модели по имеющимся данным о коэффициентах активности, теплотах смешения и параметрам взаимодействия Вагнера.

Введение. Системы управления плавкой и внепечной обработкой стали, основанные на достижениях теории металлургических процессов, получают все более широкое распространение на предприятиях металлургического комплекса. Однако повсеместно наблюдается тенденция, когда мощность используемых вычислительных средств не может быть задействована в полной мере из-за отставания уровня интеллектуальной «начинки» и прогностических возможностей таких систем, в основе которых зачастую лежат наработки 60-70х годов XX века. В частности, в теории металлических жидких растворов рутинное разложение термодинамических функций в ряд Тейлора – лучшее из того, что на данный момент не вызывает особых возражений, оставляя за скобками действительное поведение многокомпонентной металлической или шлаковой фазы в широком диапазоне концентраций.

Постановка задачи. В работе ставится задача разработать термодинамическую модель многокомпонентной конденсированной фазы, точность которой отвечала бы повышенным требованиям, предъявляемым к интеллектуальному ядру автоматизированных систем управления плавкой и внепечной обработкой стали.

Основная часть исследования. За основу вывода термодинамических функций конденсированной фазы принята термодинамическая вероятность макросостояния системы N разноразных частиц (конфигурационная статистическая сумма), первоначально полученная в работе А.Г. Пономаренко [1] на основании рассмотрения жидкого шлака на квантовомеханическом уровне:

$$Q = \exp\left(\frac{-\varepsilon_0}{R \cdot T}\right) \cdot \prod_{i=1}^k \frac{1}{n_i!} \cdot \left(\sum_{j=1}^k n_j \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_{ij}}{R \cdot T}\right) \right)^{n_i}, \quad (1)$$

где ε_0 – минимальная энергия, принимаемая за точку отсчета всех энергий взаимодействия ε_{ij} ; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная

температура; n_i, n_j – число частиц (молей) i -го и j -го элементов соответственно; ε_{ij} – энергетические параметры взаимодействия i -го и j -го элементов.

Однако последующий анализ термодинамических функций, полученных из выражения (1), показал, что для выполнения предельного закона Рауля необходимо в него ввести нормирующий множитель $\exp(-n_i)$:

$$Q = \exp\left(\frac{-\varepsilon_0}{R \cdot T}\right) \cdot \prod_{i=1}^k \frac{\exp(-n_i)}{n_i!} \cdot \left(\sum_{j=1}^k n_j \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_{ij}}{R \cdot T}\right)\right)^{n_i} \quad (2)$$

Введение нормирующего множителя согласуется с выводом, приведенным в книге Г.А. Лоренца [2] для систем с переменным числом частиц. Применяя формулу Стирлинга $n! = n^n \cdot \exp(-n)$, приходим к более простому выражению:

$$Q = \exp\left(\frac{-\varepsilon_0}{R \cdot T}\right) \cdot \prod_{i=1}^k \left(\frac{1}{n_i} \cdot \sum_{j=1}^k n_j \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_{ij}}{R \cdot T}\right)\right)^{n_i} \quad (3)$$

в котором статистическая сумма i -го энергетического состояния отнесена к одному грамм-атому частиц соответствующего сорта.

Статистические суммы (2) или (3) можно привести также к другому эквивалентному виду, в котором идеальная часть $N! / \prod_{i=1}^k n_i!$ и неидеальная часть разделены, что обеспечивает *принцип соответствия*, то есть переход к идеальному раствору при отсутствии взаимодействия между разнородными частицами ($\varepsilon_{ij} = 0$):

$$Q = \exp\left(\frac{-\varepsilon_0}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{N!}{\prod_{i=1}^k n_i!} \prod_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^k x_j \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_{ij}}{R \cdot T}\right)\right)^{n_i} \quad (4)$$

Этот же принцип проявляется также в том, что при замене в выражениях (2)-(4) экспоненты $\exp(-\varepsilon_{ij} / R \cdot T)$ первыми двумя членами ее разложения в ряд $(1 - \varepsilon_{ij} / R \cdot T)$ указанные статистические суммы становятся таковыми для хорошо изученного регулярного раствора.

С использованием известных соотношений между статистической суммой и термодинамическими функциями получено выражение для химического потенциала i -го компонента:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \left(\ln(x_i \cdot \psi_i) + 1 - \sum_{j=1}^k (x_j \cdot \psi_j \cdot \beta_{ji}) \right), \quad (5)$$

где x_i – мольная доля i -го элемента; $\psi_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^k x_j \cdot \beta_{ij}}$; $\beta_{ij} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{R \cdot T}\right)$; μ_i^0 –

химический потенциал i -го элемента в стандартном состоянии.

Компонентами любой конденсированной фазы выступают химические элементы периодической системы, что позволяет адекватно описывать фазу, не вводя какие-либо предположения о ее молекулярном составе. Наиболее актуально это для неметаллических фаз.

В неметаллических (оксидных, солевых) жидких фазах при высоких температурах отсутствуют молекулы химических соединений определенного стехиометрического состава, что подтверждается экспериментально, в частности, данными рентгеноструктурного анализа расплавов [3]. При этом выполняется принцип электронейтральности фазы в соответствии с атомной валентностью, то есть со средним количеством электронов, отдаваемых или принимаемых атомами определенного сорта. Валентность v_i при этом может быть дробной и даже переменной величиной [4], а электроны выступают в качестве $k+1$ виртуального компонента фазы с химическим потенциалом μ_e , который необходимо учитывать в парциальных энергиях Гиббса в виде члена $\mu_e \cdot v_i$. В интегральных функциях этот член исчезает. Учет электронного вклада в химический потенциал элементов впервые был предложен К. Вагнером [5] и подробно обсуждался в работах [1,6] для неметаллических фаз. Отметим, что уравнение Гиббса-Дюгема для любой фазы с электронным вкладом требует выполнения принципа электронейтральности или закона «простых кратных отношений» (если речь идет о целочисленных валентностях). С другой стороны, при описании металлического раствора замещения, в котором разнородные атомы являются одновременно донорами и акцепторами коллективизированных электронов, электронный вклад компенсируется даже в парциальных величинах.

В некоторых работах химический потенциал электронов вводится в качестве неопределенного множителя Лагранжа в связи с минимизацией энергии Гиббса гетерогенной системы [7], утрачивая при этом физический смысл и принадлежность к какой-либо фазе.

Уравнение Гиббса-Дюгема не накладывает никаких ограничений на энергетические параметры ε_{ij} в выражениях (2)-(4), допуская в общем случае их любой знак и асимметрию ($\varepsilon_{ij} \neq \varepsilon_{ji}$), однако для выполнения предельного закона Рауля необходимо и достаточно, чтобы $\varepsilon_{ii} = 0$, то есть $\beta_{ii} = \exp(-\varepsilon_{ii} / R \cdot T) = 1$. С точки зрения микросостояния фазы это означает неразличимость одноименных атомов по их энергетическим состояниям. Если же фаза состоит из атомов различных сортов с одинаковыми энергетическими микросостояниями ($\varepsilon_{ij} = 0$), то образуется идеальный раствор. В бинарных неидеальных системах с положительной энтальпией смешения всегда $\varepsilon_{12} > 0$, а с отрицательной $\varepsilon_{12} < 0$.

Таблица 1 – Интегральные и парциальные молярные функции смешения многокомпонентной системы

Функция	Символ	Формула	№
Энергия Гиббса	G_m^M	$R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^k (x_i \cdot \ln(x_i \cdot \psi_i))$	(6)
	μ_i^M	$R \cdot T \cdot \left(\ln(x_i \cdot \psi_i) + 1 - \sum_{j=1}^k (x_j \cdot \psi_j \cdot \beta_{ji}) \right)$	(7)
Коэффициент активности	γ_i	$\psi_i \cdot \exp \left(1 - \sum_{j=1}^k (x_j \cdot \psi_j \cdot \beta_{ji}) \right)$	(8)
Энтальпия	H_m^M	$\sum_{i=1}^k (x_i \cdot \Psi_i)$, где $\Psi_i = \psi_i \cdot \sum_{j=1}^k (x_j \cdot \varepsilon_{ij} \cdot \beta_{ij})$	(9)

	h_i^M	$\Psi_i + \sum_{j=1}^k (x_j \cdot \psi_j \cdot \beta_{ji} \cdot (\varepsilon_{ji} - \Psi_j))$	(10)
Энтродия	S_m^M	$\sum_{i=1}^k x_i \cdot (\Psi_i / T - R \cdot \ln(x_i \cdot \psi_i))$	(11)

В табл. 1 и 2 приведены согласованные между собой формулы для интегральных и парциальных термодинамических функций смешения, полученные из единственной статистической суммы (3) с помощью соотношений Максвелла и уравнения Гиббса-Гельмгольца без каких-либо дополнительных предположений о природе растворов. Полученные формулы дают принципиальный ответ на вопрос об энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса фазы в строгих рамках термодинамического формализма.

Таблица 2 – Интегральные и парциальные молярные функции смешения бинарной системы

Функция	Символ	Формула	№
Энергия Гиббса	G_m^M	$R \cdot T \cdot (x_1 \cdot \ln(x_1 \cdot \psi_1) + x_2 \cdot \ln(x_2 \cdot \psi_2))$	(12)
	μ_1^M	$R \cdot T \cdot (\ln(x_1 \cdot \psi_1) + 1 - x_1 \cdot \psi_1 - x_2 \cdot \psi_2 \cdot \beta_{21})$	(13)
	μ_2^M	$R \cdot T \cdot (\ln(x_2 \cdot \psi_2) + 1 - x_1 \cdot \psi_1 \cdot \beta_{12} - x_2 \cdot \psi_2)$	(14)
Энтальпия	H_m^M	$x_1 \cdot x_2 \cdot (\psi_1 \cdot \varepsilon_{12} \cdot \beta_{12} + \psi_2 \cdot \varepsilon_{21} \cdot \beta_{21})$	(12)
	h_1^M	$x_2^2 \cdot (\psi_1^2 \cdot \varepsilon_{12} \cdot \beta_{12}^2 + \psi_2^2 \cdot \varepsilon_{21} \cdot \beta_{21})$	(13)
	h_2^M	$x_1^2 \cdot (\psi_1^2 \cdot \varepsilon_{12} \cdot \beta_{12} + \psi_2^2 \cdot \varepsilon_{21} \cdot \beta_{21}^2)$	(14)
Энтродия	S_m^M	$\frac{x_1 \cdot x_2}{T} \cdot (\psi_1 \cdot \varepsilon_{12} \cdot \beta_{12} + \psi_2 \cdot \varepsilon_{21} \cdot \beta_{21}) - R \cdot (x_1 \cdot \ln(x_1 \cdot \psi_2) + x_2 \cdot \ln(x_2 \cdot \psi_2))$	(15)
	s_2^M	$(h_i^M - \mu_i^M) / T = -(\partial \mu_i^M / \partial T)_p$	(16)
Теплоемкость	C_p^M	$\frac{x_1 \cdot x_2}{R \cdot T^2} \cdot (x_1 \cdot \beta_{12} \cdot \varepsilon_{12}^2 \cdot \psi_1^2 + x_2 \cdot \beta_{21} \cdot \varepsilon_{21}^2 \cdot \psi_2^2)$	(17)

Интересно отметить, что слагаемое $1 - \sum (x_j \cdot \psi_j \cdot \beta_{ji})$, играющее важную роль в парциальных функциях (без него, в частности, не выполняется уравнение Гиббса-Дюгема), в интегральных термодинамических функциях исчезает.

Как видно из приведенных формул, рассматриваемая модель конденсированной фазы позволяет описывать реальные асимметричные металлические системы.

Для оценки соответствия реальным системам и вычисления параметров предложенной модели представляют интерес выражения для термодинамических функций бесконечно разбавленных растворов и параметров взаимодействия Вагнера, приведенные в табл. 3.

Формулы (18)-(24) позволяют получить параметры модели (β_{ij} или ε_{ij}) на основании табулированных экспериментальных данных о термодинамических функциях разбавленных растворов. Если же функции смешения известны для всего

интервала концентраций бинарной системы, используют нелинейный регрессионный анализ и формулы (12)-(15) для более точного определения искомых параметров.

Если предполагается использование термодинамической модели фазы в области разбавленных растворов, то параметры β_{ij} и ε_{ij} можно считать симметричными, что позволяет сократить их количество вдвое и упростить большинство из приведенных формул (6)-(27).

Таблица 3 – Парциальные молярные функции смешения и параметры взаимодействия в многокомпонентной системе при бесконечном разбавлении

Функция	Символ	Формула	№
Логарифм коэффициента активности	$\ln \gamma_i^\infty$	$1 - \beta_{li} - \ln \beta_{il}$	(18)
Энтальпия	h_i^∞	$-R \cdot T \cdot (\beta_{li} \cdot \ln \beta_{li} + \ln \beta_{il})$	(19)
Избыточная энтропия	$s_i^{\infty E}$	$-R \cdot (1 - \beta_{li} + \beta_{li} \cdot \ln \beta_{li})$	(20)
Параметры взаимодействия Вагнера первого порядка	$\varepsilon_i^i = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{x_i=1}$	$1 + \beta_{li}^2 - \frac{2}{\beta_{il}}$	(21)
	$\varepsilon_j^i = \varepsilon_i^j = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{x_i=1}$	$1 + \beta_{li} \cdot \beta_{lj} - \frac{\beta_{ij}}{\beta_{il}} - \frac{\beta_{ji}}{\beta_{jl}}$	(22)
Энтальпийные параметры взаимодействия первого порядка	$\eta_i^i = \left(\frac{\partial h_i^M}{\partial x_i} \right)_{x_i=1}$	$2R \cdot T \cdot \left(\beta_{li}^2 \cdot \ln \beta_{li} + \frac{\ln \beta_{il}}{\beta_{il}} \right)$	(23)
	$\eta_j^i = \eta_i^j = \left(\frac{\partial h_i^M}{\partial x_j} \right)_{x_i=1}$	$R \cdot T \cdot \left(\beta_{li} \cdot \beta_{lj} \cdot \ln \beta_{li} \cdot \beta_{lj} - \frac{\beta_{ij}}{\beta_{il}} \cdot \ln \frac{\beta_{ij}}{\beta_{il}} - \frac{\beta_{ji}}{\beta_{jl}} \cdot \ln \frac{\beta_{ji}}{\beta_{jl}} \right)$	(24)

Таблица 4 – Экспериментальные данные [8] и результаты расчета термодинамических функций системы Fe-Mn при температуре 1863 К

x_{Mn}	G_m^M , Дж/моль		μ_{Mn}^M , Дж/моль		γ_{Mn}		h_{Mn}^M , Дж/моль	
	экспер.	расчет по (12)	экспер.	расчет по (14)	экспер.	расчет по (8)	экспер.	расчет по (14)
0	—	—	$-\infty$	$-\infty$	1,33	1,327		4227
0,1	-4656	-4642	-32134	-32128	1,26	1,257	3390	3412
0,2	-7059	-7052	-22136	-22136	1,20	1,198	2680	2689
0,3	-8545	-8545	-16509	-16511	1,15	1,148	2050	2057
0,4	-9370	-9377	-12615	-12622	1,11	1,107		1511
0,5	-9638	-9645	-9638	-9645	1,07	1,073	1050	1051
0,6	-9370	-9377	-7205	-7213	1,05	1,046		675

0,7	-8545	-8545	-5133	-5131	1,03	1,026		381
0,8	-7059	-7052	-3291	-3281	1,01	1,011	170	170
0,9	-4656	-4642	-1604	-1588	1,00	1,003		43
1,0	—	—	0	0	1,00	1,000	0	0

На примере системы *Fe-Mn* при температуре 1863 К иллюстрируется исключительно точное согласие результатов расчета термодинамических функций смешения по предлагаемой модели и соответствующих экспериментальных данных. В табл. 4 представлены экспериментальные данные [8] и результаты расчета. Единственный параметр модели, необходимый для вычисления всех термодинамических функций этой симметричной бинарной системы, был определен методом нелинейной регрессии по данным об интегральной энергии Гиббса смешения в соответствии с формулой (12): $\beta_{12} = \beta_{21} = 0,8638 \pm 0,0003$, что соответствует энергии взаимодействия $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = 2268,1 \pm 0,8$ Дж/моль.

Как видно из приведенных данных, расчетный коэффициент активности марганца во всем концентрационном интервале расходится с экспериментальными значениями лишь в четвертом знаке. Все остальные расчетные термодинамические функции раствора также с высокой точностью согласуются с экспериментальными данными.

Известно [9], что избыточные парциальные мольные величины, в том числе при бесконечном разбавлении, связаны таким же соотношением $G = H - T \cdot S$, как и все термодинамические функции для неидеального раствора в целом:

$$R \cdot T \cdot \ln \gamma_i = h_i^M - T \cdot s_i^{ME} . \quad (25)$$

Из уравнений (21)-(27) и соотношения (28) становится ясным происхождение «корреляций» между избыточными парциальными функциями, о которых идет речь во многих монографиях, в частности [9-11] со ссылкой на работы Гуггенгейма [12] и Кубашевского [13].

На рис. 1 показана корреляция между коэффициентами активности $\ln \gamma_2^\infty$ жидких сплавов и параметрами взаимодействия Вагнера ε_2^2 в приближении теории регулярных растворов, квазихимической модели и предложенной модели фазы. При значительных отклонениях от идеальности (например, в системах *Fe-Si* и *Cd-Na*) предлагаемая модель лучше объясняет экспериментальные данные. Вблизи идеальных растворов все три модели дают одинаковую предельную зависимость вида $\varepsilon_2^2 = -2 \ln \gamma_2^\infty$.

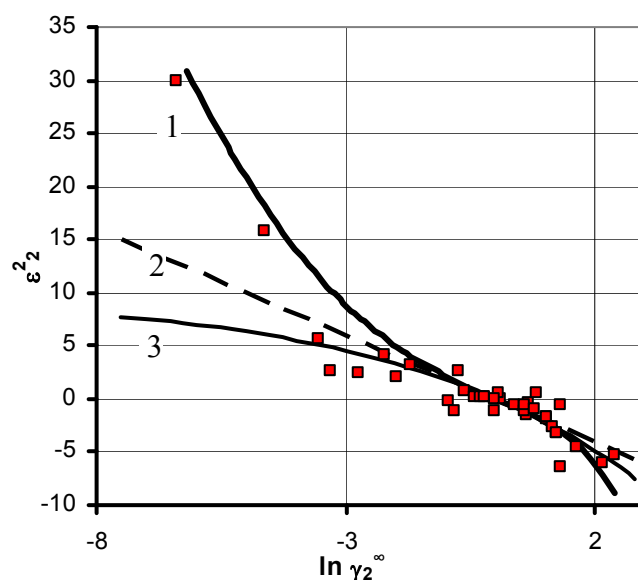


Рисунок 1 – Корреляция между коэффициентами активности $\ln \gamma_2^\infty$ и параметрами взаимодействия ε_2^2 в предложенной модели фазы (1), регулярном растворе (2) и квазихимической модели (3); экспериментальные точки из работ [9,14]

На примере системы *Fe-Mn* продемонстрируем соответствие формулы (20) для теплоемкости смешения бинарного раствора третьему закону термодинамики, согласно которому полная теплоемкость вещества (то есть все ее составляющие) должна стремиться к нулю при температурах, близких к абсолютному нулю. Подставляя в формулу значение $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = 2268,1$ Дж/моль, получаем зависимость мольной теплоемкости смешения C_p^M от абсолютной температуры (рис. 2).

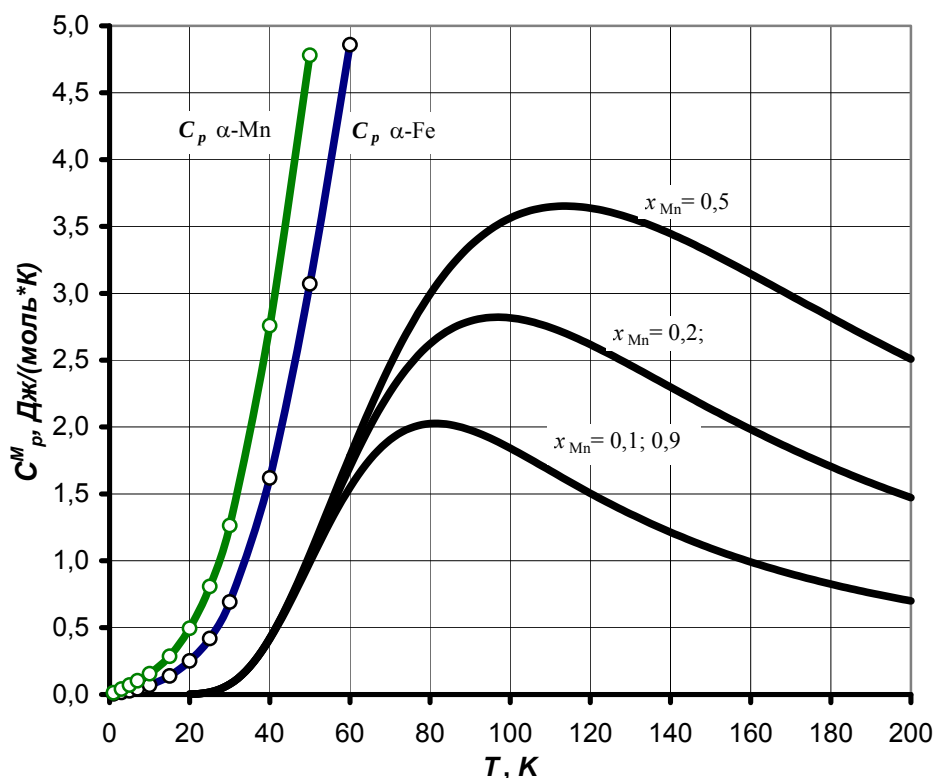


Рисунок 2 – Зависимость мольной теплоемкости смешения от температуры и состава

в сплаве Fe-Mn (расчет по формуле (20)); сравнительные кривые
теплоемкости
 C_p чистых α -Mn и α -Fe построены по экспериментальным данным работы [15]

Как видно из приведенных графиков, в разбавленном растворе максимум теплоемкости смешения достигается при более низкой температуре, чем в растворе насыщенном. Величина C_p^M разбавленного раствора ниже, чем в более насыщенном растворе во всем температурном интервале, чего и следовало ожидать. При бесконечном увеличении температуры теплоемкость смешения во всех случаях стремится к нулю, а раствор при этом становится идеальным.

Из данной модели следует также, что экстремум мольной теплоемкости смешения эквимолярного раствора ($x_1 = x_2 = 0,5$) в симметричной системе не зависит от энергий взаимодействия $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ и равен

$$C_{p\max}^M = (0,25 \delta^2 - 1) \cdot R, \quad (29)$$

где $x \approx 2,399$ – корень уравнения $\frac{x-2}{x+2} = \exp(-x)$.

Приближенно можно считать $C_{p\max}^M \approx 0,439 \cdot R \approx 3,652$ Дж/(моль·К). Однако температура, соответствующая экстремуму теплоемкости эквимолярного раствора (рис. 2), зависит от энергий взаимодействия прямо пропорционально:

$$T_{\max} = \frac{\varepsilon_{12}}{x \cdot R} = \frac{\varepsilon_{21}}{x \cdot R} \approx 0,05 \cdot \varepsilon. \quad (30)$$

При отрицательных значениях энергий взаимодействия (то есть при отрицательных отклонениях от закона Рауля) все приведенные выше формулы сохраняются, однако в отличие от случая с положительными энергиями, при данной температуре эквимолярный раствор имеет минимальную теплоемкость, а ее зависимость от состава при низких температурах приобретает бимодальный характер, как это видно на рис. 3. При температурах выше 150 К бимодальность практически исчезает и теплоемкость смешения можно считать постоянной величиной в широком диапазоне концентраций x_2 (от 0,25 до 0,75).

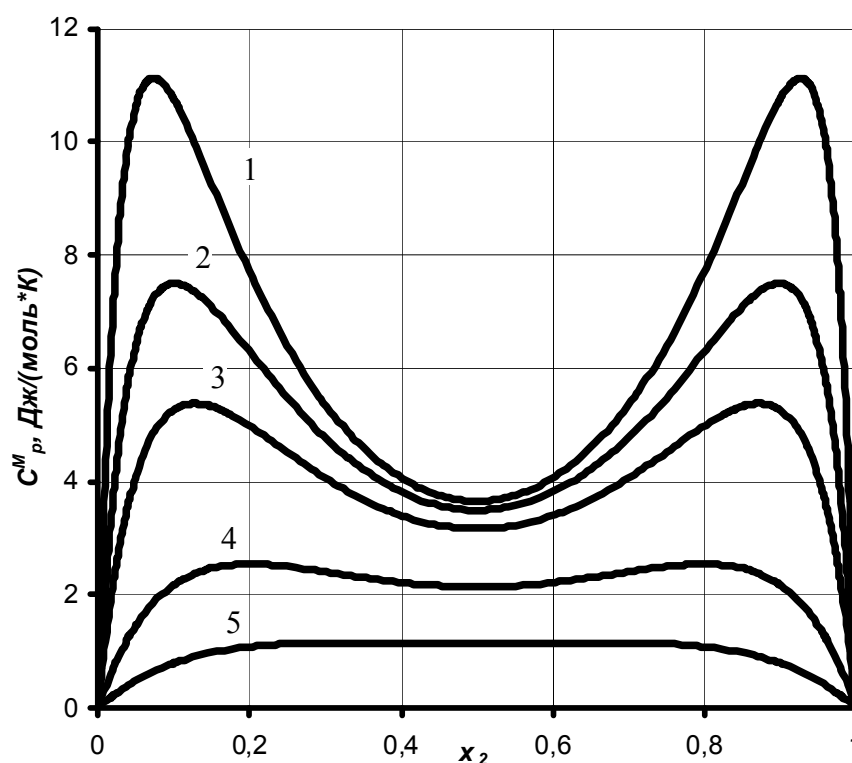


Рисунок 3 – Зависимость мольной теплоемкости смешения от состава при различных температурах (1 - 50 К; 2 - 60 К; 3 - 70 К; 4 - 100 К; 5 - 150 К) и отрицательном отклонении от закона Рауля ($\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = -1000$ Дж/моль), расчеты по формуле (20)

Сопоставление расчетных кривых C_p^M с экспериментальными значениями теплоемкости C_p чистых элементов позволяет оценить полную теплоемкость сплавов, которая должна быть всегда выше, чем взвешенная сумма теплоемкостей чистых компонентов.

Отметим, что экспериментально установленный факт «потери» теплоемкости веществом при температуре $T \sim 0$ К находит свое объяснение только в рамках квантовой механики.

Выводы. Предложенная модель конденсированной фазы позволяет описать термодинамические функции многих металлических систем с беспрецедентной точностью (пример – система *Fe-Mn*). Достоинством модели является описание всех без исключения термодинамических функций фазы с единых позиций, не требующих привлечения каких-либо дополнительных предположений о природе раствора.

Кроме того, адекватное поведение теплоемкости смешения, как при высоких, так и при низких температурах, позволяет предложить данную модель для описания не только жидких, но и твердых конденсированных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономаренко, А. Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему [Текст] / А. Г. Пономаренко // Журнал физической химии. – 1974. – Т.48, № 7. – С. 668-674; № 8. – С. 950-958.
2. Лоренц, Г. А. Статистические теории в термодинамике [Текст] / Г. А. Лоренц. – Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2001. – 192 с. – ISBN 5-93972-042-0.

3. *Kruh, R. F.* Diffraction studies of the structure of liquids [Текст] / R. F. Kruh // Chem. Rev. – 1962, V.62. – P. 319-342.
4. *Иноземцева, Е. Н.* Равновесия с участием элементов переменной валентности [Текст] / Е. Н. Иноземцева, А. Г. Пономаренко, В. И. Романенко // Донецк. политехн. ин-т. – Донецк. – 1986. – 7 с. – Деп. в Черметинформации 26.01.87. – № 3790.
5. *Wagner, C.* Thermodynamic Investigations on Ternary Amalgams [Text] / C. Wagner // Journal of Chemical Physics. – 1951. – Vol. 19. – Pp. 626-631.
6. *Харченко, А. В.* Экспериментальные основания термодинамической модели коллективизированных электронов [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // Сборник научных трудов Донецкого национального технического университета. – Серия: Metallurgy. – 2003. – Вып. 66. – С. 17-24.
7. *Храпко, С. А.* Термодинамика и кинетика взаимодействия фаз при внепечной обработке [Текст] / С. А. Храпко // Metallurgical and Mining Industry. – 2002. – № 10. – С. 121-123.
8. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys [Text] / *R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, K. K. Kelley.* – New York : J. Wiley. – 1963. – 963 с. – Bibliogr. : Pp. 948-961. – ISBN 9780471420620.
9. *Люпис, К.* Химическая термодинамика материалов [Текст] / К. Люпис. – М. : Metallurgy. – 1989. – 503 с. – Библиография в конце разделов. – ISBN 5-229-00001-5.
10. *Свидинович, Н. А.* Взаимодействие компонентов в сплавах [Текст] / Н. А. Свидинович, В. П. Глыбин, Л. К. Свирко. – М. : Metallurgy. – 1989. – 158 с. – Библиогр. : с. 152-157. – ISBN 5-229-00351-0.
11. *Куликов, И. С.* Раскисление металлов [Текст] / И. С. Куликов. – М. : – Metallurgy. – 1975. – 504 с. – Библиогр. : с. 480-489.
12. *Guggenheim, E. A.* Mixtures. The theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures solutions and alloys [Text] / E. A. Guggenheim. – Oxford : Clarendon Press. – 1952. – 270 с. – Bibliogr. : Pp. 263-268.
13. *Kubaschewski, O.* An empirical estimation of the Henrian constants of dilute metallic solutions [Text] / O. Kubaschewski // High. Temp. – High. Press. – 1981. – Vol. 3, No. 4. – Pp. 435-440.
14. *Эллиот, Д. Ф.* Термохимия сталеплавильных процессов [Текст] / Д. Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна. – М. : Metallurgy. – 1969. – 252 с. – Библиогр. : с. 247-252.
15. *Новицкий, Л. А.* Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник [Текст] / Л. А. Новицкий, И. Г. Кожевников. – М. : Машиностроение. – 1975. – 216 с. – Библиогр. : с. 204-207.

Стаття надійшла до редакції 03.04.2012 р.
Рецензент, проф. С.О. Гаврилко