

12. Frohberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. *Z. Metallkd* 1990. Vol. 81, no. 7, pp. 513–518.
13. Chiang T., Chang Y.A. The activity coefficient of oxygen in binary liquid metal alloys. *Metall. Trans.* 1976. Vol. 7B, pp. 453–457.
14. Snitko Yu.P., Surovoi Yu.N., Lyakishev N.P. The connection of interaction parameters with the atomic characteristics of components. *DAN*. 1983. Vol. 286, no. 5, pp. 1154–1156. (In Russ.).
15. Cho S.W., Suito H. Aluminum deoxidation equilibrium in liquid Ni–Fe alloys equilibrated with CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags. *Steel Res.* 1995. Vol. 66, no. 6, pp. 237–243.
16. Dashevskii V.Ya., Kanevskii A.G., Makarova N.N., Grigorovitch K.V., Kashin V.I. Deoxidation Equilibrium of Chromium in Liquid Iron-Nickel Alloys. *ISIJ International*. 2005. Vol. 45, no. 12, pp. 1783–1788.
17. Dashevskii V.Ya., Katsnelson A.M., Makarova N.N., Grigorovitch K.V., Kashin V.I. Deoxidation Equilibrium of Manganese and Silicon in Liquid Iron-Nickel Alloys. *ISIJ International*. 2003. Vol. 43, no. 10, pp. 1487–1494.
18. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation Equilibrium of Vanadium in the Iron-Nickel Melts. *ISIJ International*. 2009. Vol. 49, no. 2, pp. 149–155.
19. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Solubility of Oxygen in Carbon-containing Fe–Ni Melts. *Rare Metals*. Vol. 28. Spec. Issue. October 2009, pp. 383–387.
20. Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovitch K.V., Kanevskii A.G., Kashin V.I. Deoxidation Equilibrium of Aluminum and Silicon in the Liquid Iron-Nickel Alloys. *ISIJ International*. 2005. Vol. 45, no. 1, pp. 8–11.
21. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in complex deoxidation of Fe–Co melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 5, pp. 33–41. (In Russ.).

**Acknowledgements.** The study was supported by RFBR under the research project no.14-03-31682 mol\_a.

Received May 16, 2014

УДК 541.11

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ АССОЦИАТОВ В ЖИДКИХ БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ

**Бердников В.И.<sup>1,2</sup>**, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник (berdnikov-chel@mail.ru)  
**Гудим Ю.А.<sup>1,2</sup>**, д.т.н., профессор, зам. директора ООО ПК «Технология металлов»

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет  
 (454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

<sup>2</sup> ООО Промышленная компания «Технология металлов»  
 (454018, Россия, Челябинск, ул. Косарева, 63, офис 486)

**Аннотация.** В рамках модели идеальных ассоциированных растворов использовалась новая методика идентификации двух-трех основных ассоциатов в жидких бинарных металлических растворах с отрицательными отклонениями от закона Рауля. Минимальная погрешность идентификации достигалась в случае определения констант равновесия между ассоциатами и мономерами при тех концентрациях компонентов растворов, при которых концентрации ассоциатов получают максимальные значения («пиковые» концентрации). Выполнены сравнения рассчитанных термодинамических свойств ассоциатов со справочными термодинамическими свойствами соответствующих интерметаллидов на сплавах Fe–Al и Fe–Si при 1873 К.

**Ключевые слова:** жидкий бинарный раствор, термодинамические свойства ассоциатов, термодинамические свойства интерметаллидов.

Термодинамические свойства жидких металлических сплавов с отрицательными отклонениями от закона Рауля можно рассчитывать по модели идеальных ассоциированных растворов, полагая, что термодинамические свойства ассоциатов, образующихся в сплавах, такие же, как у соответствующих интерметаллидных соединений этих сплавов [1, 2]. Однако справочной информации о подобных соединениях и их свойствах крайне мало, что существенно ограничивает применение этого метода. Поэтому представляет интерес решение обратной задачи – используя экспериментальные данные об активностях компонентов бинарных сплавов, определить наиболее вероятные типы образующихся ассоциатов и предсказать термодинамические характеристики соответствующих интерметаллидов.

Для анализа свойств бинарного ассоциированного раствора используем систему уравнений [2]:

$$a_A + a_B + \sum_1^i K_i a_A^{p_i} a_B^{q_i} v^{p_i+q_i-1} = 1; \quad (1.1)$$

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

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

где  $a_A$ ,  $a_B$  – активности компонентов сплава  $A-B$ ;  $i$  – номер ассоциата;  $p_i$ ,  $q_i$  – стехиометрические коэффициенты ассоциатов типа  $A_{p_i} B_{q_i}$ ;  $X_B$  – мольная доля компонента  $B$  в сплаве;  $v$  – характеристика ассоциации сплава;  $K_i$  – константы равновесия химических реакций образования ассоциатов из простых веществ

$$p_i A + q_i B = A_{p_i} B_{q_i}. \quad (2)$$

Параметр  $v$  численно равен сумме молей мономеров и ассоциатов в растворе при условии, что в «чистых» жидкостях  $A$  и  $B$ , содержащих только мономеры,  $v = 1$ . Ассоциация мономеров в растворе приводит к уменьшению величины  $v$ . Вычисление этой величины не имеет прямого отношения к решаемой задаче, но оно необходимо по условиям расчетного алгоритма.

Таким образом, решение численным методом системы трех нелинейных уравнений (1) позволяет на основании данных об активностях компонентов  $a_A$  и  $a_B$  в каждой экспериментальной точке определить характеристику ассоциации  $v$  и только две константы равновесия  $K_i$  предполагаемых ассоциатов. Одновременный расчет большого числа констант  $K_i$  путем обработки при  $X_B = 0 \dots 1$  всего массива опытных данных методом наименьших квадратов (МНК) невозможен, поскольку определяемая величина  $v(X_B)$  не является константой.

Напомним, что раньше идентификация ассоциатов осуществлялась исключительно посредством МНК при допущении  $v = \text{const} = 1$ . Но в результате находились эмпирические константы комплексообразования  $k_i$ , мало пригодные для дальнейшего пользования. Связь между вычисляемыми константами  $k_i$  и  $K_i$  очевидна и определяется формулой

$$k_i = K_i \frac{\sum_{j=1}^n v(X_B)^{p_i+q_i-1}}{n}, \quad (3)$$

где  $n$  – число расчетных точек (обычно  $n = 9$ ).

Численные значения констант комплексообразования  $k_i$  в среднем в 1,5 – 5 раз меньше, чем соответствующие значения констант равновесия  $K_i$  [1].

Для многих бинарных растворов характерно наличие ассоциатов трех типов – «центрального»  $AB$  и «периферийных»  $A_pB$ , и  $AB_q$  с константами равновесия  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  соответственно. Наличие в растворе ассоциатов более сложного типа  $A_pB_q$  расчетами не подтверждается [1, 2]. Концентрационная область существования каждого периферийного ассоциата совпадает с областью существования центрального ассоциата, но практически не перекрывается областью существования другого периферийного ассоциата (рис. 1). Поэтому по уравнениям (1) при заданных значениях параметров  $p, q$  и переменных  $a_A, a_B$  можно с приемлемой точностью определять константы  $K_1, K_2$ , а затем и константы  $K_1, K_3$ . Минимальная погрешность вычислений достигается, если расчет выполняется для концентраций сплава

$$X_B^* = \frac{q_i}{p_i + q_i}. \quad (4)$$

В этом случае концентрации периферийных ассоциатов имеют максимальные («пиковые») значения. Нужные опытные значения пар  $a_A^*(X_B^*), a_B^*(X_B^*)$  могут отсутствовать, но они легко устанавливаются при

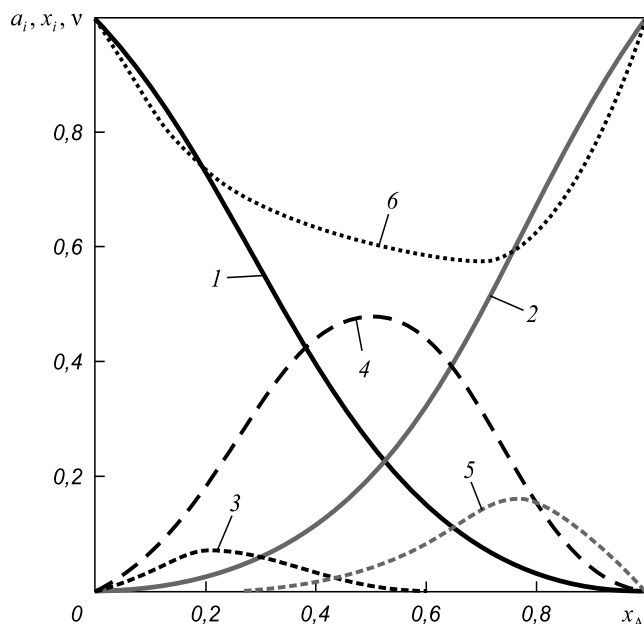


Рис. 1. Термодинамические характеристики сплава Fe–Al при 1873 К по данным работ [3]:  
1 –  $a_{Fe}$ ; 2 –  $a_{Al}$ ; 3 –  $x_{Fe_3Al}$ ; 4 –  $x_{FeAl}$ ; 5 –  $x_{FeAl_3}$ ; 6 –  $v$

интерполировании концентрационных зависимостей  $(a_A, a_B) = f(X_B)$ .

Два вычисленных значения константы  $K_1$  для центрального ассоциата несколько различаются по величине, поэтому окончательное значение этой константы уточняется по уравнениям (1) при заданных значениях констант периферийных ассоциатов  $K_2, K_3$  и значениях активностей  $a_A^*(0,5), a_B^*(0,5)$ . Однако, поскольку при этом общее число определяемых величин сокращается до двух ( $v, K_1$ ), уравнения (1.2) и (1.3) следует объединить:

$$a_A + a_B + \sum_{i=1}^i (p_i + q_i) K_i a_A^{p_i} a_B^{q_i} v^{p_i+q_i-1} = v^{-1}. \quad (5)$$

Проверка результатов расчетов проводится также по уравнениям (1), но теперь при всех найденных значениях констант  $K_i$  определяются расчетные значения активностей  $a_A$  и  $a_B$ . Средняя абсолютная погрешность аппроксимации исходных данных оценивается по формуле

$$\delta = \frac{\sum_{j=1}^n |a_{e, \text{расчет}} - a_{e, \text{опыт}}|}{n}, \quad (6)$$

где  $a_e = 1 - a_A - a_B$  – избыточная активность раствора.

Далее указанный вычислительный процесс повторяется при других возможных значениях параметров  $p$  или  $q$  периферийных ассоциатов, после чего выявляется оптимальный вариант идентификации.

В качестве примера выполним анализ бинарной системы Fe–Al при 1873 К по данным работы [3]. Термодинамические активности этого сплава приведены в

табл. 1, «пиковые» характеристики сплава – в табл. 2. В качестве ведущего компонента *B* был выбран алюминий, поэтому значения активностей железа проверялись и уточнялись по соотношению Гиббса–Дюгема.

Рассчитанные константы равновесия периферийных ассоциатов (см. табл. 2) позволили для различных комбинаций этих ассоциатов с центральным установить константы равновесия последнего (табл. 3). Выяснилось также, что достаточно было ограничиться рассмотрением ассоциатов четвертого порядка, поскольку включение в расчет ассоциатов пятого порядка уже не оказывало влияние на величину констант равновесия центрального ассоциата.

Из табл. 3 также следует, что наименьшая погрешность аппроксимации опытных данных, равная 0,002, достигается при системе ассоциатов Fe<sub>3</sub>Al–FeAl–FeAl<sub>3</sub>, характеризуемой константами равновесия 18,5, 15,4 и 87,7 соответственно, а также расчетными значениями активностей компонентов и концентрациями ассоциатов *x<sub>i</sub>*, приведенными в табл. 1 и на рис. 1. Попытки дальнейшего расширения системы ассоциатов путем

дополнительного включения в расчет одного-двух ассоциатов приводили к возрастанию погрешности аппроксимации. Также к возрастанию погрешности приводила замена простого ассоциата ассоциатом сложного типа. Так, для системы ассоциатов Fe<sub>3</sub>Al–FeAl–Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, характеризуемой константами равновесия 18,5, 20,2 и 23 250 соответственно, расчетная погрешность аппроксимации возросла до 0,023.

Аналогичный анализ был выполнен и для системы Fe–Al при 1873 К по опытным данным [4]. Была установлена та же самая система ассоциатов Fe<sub>3</sub>Al–FeAl–FeAl<sub>3</sub>, но с несколько отличающимися характеристиками погрешности аппроксимации и констант равновесия: δ = 0,003; *K<sub>i</sub>* = 16,1; 15,4; 95,7.

Изменение энергии Гиббса при образовании ассоциата по реакции (2) определяется формулой

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (7)$$

где *R* – универсальная газовая постоянная; *T* – температура.

Таблица 1

Термодинамические свойства системы Fe–Al при 1873 К

<i>X<sub>Al</sub></i>	Опытные данные [3]			Расчет						
	<i>a<sub>Fe</sub></i>	<i>a<sub>Al</sub></i>	<i>a<sub>e</sub></i>	<i>a<sub>Fe</sub></i>	<i>a<sub>Al</sub></i>	<i>a<sub>e</sub></i>	<i>x<sub>Fe<sub>3</sub>Al</sub></i>	<i>x<sub>FeAl</sub></i>	<i>x<sub>FeAl<sub>3</sub></sub></i>	<i>n</i>
0,1	0,878	0,009	0,113	0,880	0,006	0,114	0,045	0,069	1·10 <sup>-5</sup>	0,831
0,2	0,721	0,028	0,251	0,725	0,023	0,252	0,063	0,189	3·10 <sup>-4</sup>	0,726
0,3	0,550	0,064	0,386	0,555	0,058	0,387	0,054	0,330	0,003	0,666
0,4	0,388	0,122	0,490	0,394	0,116	0,490	0,033	0,444	0,014	0,632
0,5	0,249	0,209	0,542	0,257	0,202	0,541	0,014	0,485	0,042	0,605
0,6	0,142	0,331	0,527	0,150	0,323	0,527	0,004	0,435	0,088	0,584
0,7	0,069	0,488	0,443	0,071	0,485	0,444	6·10 <sup>-4</sup>	0,306	0,138	0,581
0,8	0,026	0,673	0,301	0,022	0,680	0,298	3·10 <sup>-5</sup>	0,146	0,151	0,625
0,9	0,006	0,859	0,135	0,004	0,869	0,127	3·10 <sup>-7</sup>	0,036	0,091	0,764

Таблица 2

Расчетные «пиковые» характеристики раствора и константы равновесия периферийных ассоциатов системы Fe–Al при 1873 К

Ассоциат	<i>X<sub>Al</sub></i> <sup>*</sup>	<i>a<sub>Fe</sub></i> <sup>*</sup>	<i>a<sub>Al</sub></i> <sup>*</sup>	<i>K<sub>Fe<sub>p</sub>Al</sub></i>	<i>K<sub>FeAl<sub>q</sub></sub></i>
Fe <sub>5</sub> Al	0,167	0,756	0,020	79,9	—
Fe <sub>4</sub> Al	0,2	0,721	0,028	24,0	—
Fe <sub>3</sub> Al	0,25	0,636	0,044	18,5	—
Fe <sub>2</sub> Al	0,333	0,495	0,080	10,7	—
FeAl	0,5	0,249	0,209	—	—
FeAl <sub>2</sub>	0,667	0,090	0,433	—	38,8
FeAl <sub>3</sub>	0,75	0,044	0,578	—	87,7
FeAl <sub>4</sub>	0,8	0,026	0,673	—	149
FeAl <sub>5</sub>	0,833	0,017	0,736	—	224

Таблица 3

**Константы равновесия центральных ассоциатов (числитель) и погрешности аппроксимации систем трех ассоциатов (знаменатель) для сплава Fe–Al при 1873 К**

Ассоциаты $Fe_pAl$	Ассоциаты $FeAl_q$			
	$FeAl_2$	$FeAl_3$	$FeAl_4$	$FeAl_5$
$Fe_2Al$	11,8 / 0,015	14,5 / 0,005	15,0 / 0,008	15,0 / –
$Fe_3Al$	12,7 / 0,020	15,4 / 0,002	15,9 / 0,011	15,9 / –
$Fe_4Al$	12,8 / 0,020	15,6 / 0,004	16,1 / 0,004	16,1 / –
$Fe_5Al$	12,8 / –	15,6 / –	16,1 / –	16,1 / –

Изменение этой энергии при образовании соответствующего интерметаллида по той же реакции определяется как

$$\Delta G = \Delta G_{A_p B_q}(T) - p\Delta G_A(T) - q\Delta G_B(T). \quad (8)$$

Информация о составляющих правой части формулы (8) может быть найдена в различных базах данных или других справочных изданиях.

Сопоставление этих двух расчетных характеристик величины  $\Delta G$  для сплава Fe–Al, приведенное в табл. 4, показало, что справочная информация [5, 6], полученная преимущественно расчетными методами, не согласуется как между собой, так и с результатами данной работы. Кроме того, допускается существование соединения  $FeAl_2$ , но игнорируется соединение  $Fe_3Al$ , хотя такое соединение также считается существующим [7, 8]. Поэтому необходимость в экспериментальных исследованиях термодинамических свойств алюминидов железа по-прежнему сохраняется.

Исходя из этого, был проведен аналогичный анализ более изученной бинарной системы Fe–Si при 1873 К, используя опытные данные [9]:

$X_{Si}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$a_{Si}$	0,0011	0,0072	0,0275	0,0820	0,204
$a_{Fe}$	0,838	0,607	0,386	0,215	0,103
$X_{Si}$	0,6	0,7	0,8	0,9	
$a_{Si}$	0,408	0,631	0,809	0,905	
$a_{Fe}$	0,0445	0,0193	0,0096	0,0050	

Отмечается особенность этих данных – при  $X_{Si} = 0,8 - 0,9$  отклонения  $a_{Si}$  от закона Рауля становятся положительными.

Первичная обработка приведенной информации показала, что все «правосторонние» ассоциаты типа  $FeSi_q$  в растворе должны отсутствовать, так как вычисленные для них константы  $K_i$  принимают отрицательные значения. А для комбинаций «левосторонних» ассоциатов с «центральным» были получены следующие результаты:

Система ассоциатов	$Fe_5Si-FeSi$	$Fe_4Si-FeSi$	$Fe_3Si-FeSi$	$Fe_2Si-FeSi$
$K_{Fe_p Si}/K_{FeSi}$	11 344 / 234	2986 / 87,9	1182 / 56,9	396 / 38,4
$\delta$	0,056	0,033	0,024	0,033

Попытки «улучшить» решения, включив в расчет третий ассоциат, к успеху не привели. Таким образом, оптимальное решение отвечает системе двух ассоциатов  $Fe_3Si-FeSi$  с константами равновесия 1182 и 56,9 соответственно. Достигнутая при этом погрешность аппроксимации  $\delta = 0,024$  оказалась выше, чем для сплава Fe–Al, но рассчитанные энергетические характеристики намного лучше согласуются со справочными данными (табл. 5). График с рассчитанными активностями компонентов и концентрациями ассоциатов приведен на рис. 2. Из графика следует, что экспериментальный «дефект» в области  $X_{Si} = 0,8 - 0,9$  расчетом «устраняется».

Несмотря на то, что исследования термодинамических свойств сплава FeSi как опытными, так и расчетными методами выполнялись многократно, воспроизводимость результатов была невысока. Например, в работе [10] представлена в табличном виде концентрационная зависимость  $a_{Si} = f(X_{Si})$ , значительно отличающаяся от рассмотренной выше:

$X_{Si}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$a_{Si}$	0,000059	0,0004	0,00189	0,01104	0,0525
$X_{Si}$	0,6	0,7	0,8	0,9	
$a_{Si}$	0,194	0,451	0,717	0,866	

Таблица 4

**Изменение энергии Гиббса ( $-\Delta G$ ) при образовании ассоциатов и интерметаллидов в растворе Fe–Al при 1873 К, кДж/моль**

Ассоциат	Расчет по данным		Справочные данные	
	[3]	[4]	[5]	[6]
$Fe_3Al$	45,4	43,3	–	–
$FeAl$	42,6	42,6	27,3	27,9
$FeAl_2$	–	–	23,8	10,2
$FeAl_3$	69,7	71,0	6,2	58,3

Таблица 5

**Изменение энергии Гиббса ( $-\Delta G$ ) при образовании ассоциатов и интерметаллидов в растворе Fe–Si при 1873 К, кДж/моль**

Ассоциат	Расчет по данным		Справочные данные	
	[9]	[10]	[5]	[11]
$Fe_3Si$	110,2	142,4	103,6	–
$FeSi$	62,9	104,1	74,8	69,3
$FeSi_2$	–	100,3	58,8	–

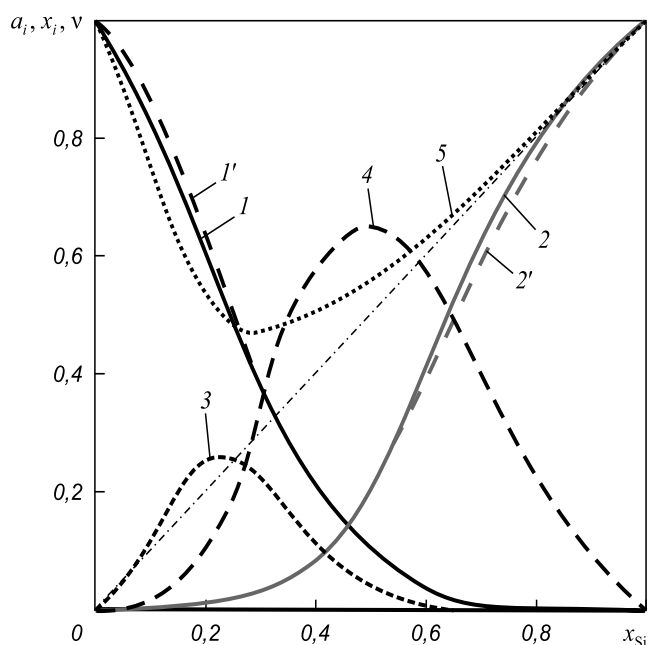


Рис. 2. Термодинамические характеристики сплава Fe–Si при 1873 К:  
 1 –  $a_{Fe}$  [9]; 1' –  $a_{Fe}$ , расчет; 2 –  $a_{Si}$  [9]; 2' –  $a_{Si}$ , расчет;  
 3 –  $x_{Fe_3Si}$ ; 4 –  $x_{FeSi}$ ; 5 –  $v$

После нахождения концентрационной зависимости  $a_{Fe} = f(x_{Si})$  по соотношению Гиббса-Дюгема и выполнения вышеописанных вычислительных процедур было установлено, что в данном случае оптимальное решение достигается для системы трех ассоциатов  $Fe_3Si-FeSi-FeSi_2$  с константами равновесия 9350, 798 и 626 соответственно. При этом возникает повышенная погрешность аппроксимации  $\delta = 0,038$  и существенное рассогласование энергетических характеристик ассоциатов и соответствующих интерметаллидов (см. табл. 5) (для интерметаллидов  $Fe_3Si$  и  $FeSi_2$  информация в базе данных [11] указана лишь для низких температур и поэтому здесь не приводится).

**Выводы.** Предложенная методика идентификации ассоциатов в жидком бинарном растворе может рассматриваться как дополнительный расчетный метод,

позволяющий прогнозировать термодинамические свойства соответствующих интерметаллидов. И наоборот, при наличии достоверных справочных данных о термодинамических свойствах интерметаллидов можно оценивать достоверность информации о свойствах самого раствора.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Термодинамические свойства бинарных металлических систем, содержащих интерметаллидные соединения. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 5. С. 37 – 41.
2. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Прогнозирование термодинамических свойств жидких интерметаллидных растворов. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 7. С. 34 – 37.
3. Desai P.D. Thermodynamic Properties of Binary Aluminum Alloys. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16. No.1. P. 110 – 124.
4. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. – М.: Металлургия, 1983. – 159 с.
5. 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.
6. Ильиных Н.И., Моисеев Г.К., Куликова Т.В. и др. Температурные характеристики расплавов Fe–Al. // Изв. Челябинского научного центра. 2003. Вып. 2. (19). С. 32 – 36.
7. Тюрин А.Г. Диаграммы химической и электрохимической устойчивости горячих металлических покрытий из низкоуглеродистой стали. // Вестник Челябинского ун-та. Сер. 4. Химия. Научный журнал. – Челябинск: ЧГУ, 1996. С. 81 – 92.
8. Морачевский А.Г., Мокриевич А.Г., Майорова Е.А. Применение модели ассоциированного раствора к жидким металлическим системам с отрицательными отклонениями от закона Рауля. // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. Вып. 7. С. 1441 – 1447.
9. Баталин Г.И. Термодинамика жидких сплавов на основе железа. – Киев.: Вища школа, 1980. – 132 с.
10. Зубов В.Л., Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция. – Днепропетровск: Системные технологии, 2002. – 704 с.
11. Электронный ресурс: «База данных HSC Chemistry 6» / Antti Roine – Pori (Finland): Outokumpu Research Oy, Information Service, 2006.

© 2014 г. Бердников В.И., Гудим Ю.А.  
 Поступила 9 сентября 2014 г.

### IDENTIFICATION OF ASSOCIATES IN LIQUID BINARY SOLUTIONS

**Berdnikov V.I.**<sup>1,2</sup>, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher* (berdnikov-chel@mail.ru)

**Gudim Yu.A.**<sup>1,2</sup>, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director of LLC Industrial company “Technology of metals”*

<sup>1</sup> South Ural State University (76, pr. Lenina, Chelyabinsk, 454080, Russia)

<sup>2</sup> LLC Industrial Company “Technology of metals” (office 486, 63, Kosareva str., Chelyabinsk, 454018, Russia)

**Abstract.** A new methodology for identification of two to three major associates in liquid binary metal solutions with negative devia-

tions from Raoult’s law was used in the model of ideal associated solutions. Minimum error identification was achieved in the case of determining the equilibrium constants between associates and monomers at the concentrations of the components of solutions in which the concentration of associates receive the maximum values (“peak” concentration). Calculated thermodynamic properties of associates were compared with standard thermodynamic properties of the respective intermetallides on alloys Fe–Al and Fe–Si at 1873 K.

**Keywords:** liquid binary solution, thermodynamic properties of associates, thermodynamic properties of intermetallides.

## REFERENCES

1. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Thermodynamic properties of binary metallic systems containing intermetallic compounds. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 5, pp. 37–41. (In Russ.).
2. 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.).
3. Desai P.D. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. Vol. 16, no. 1, 1987, pp. 110–124.
4. Batalin G.I., Beloborodova E.A., Kazimirov V.P. *Termodinamika i stroenie zhidkikh splavov na osnove alyuminiya* [Thermodynamics and structure of liquid aluminum-based alloys]. Moscow: Metallurgiya. 1983. 159 p. (In Russ.).
5. 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)* [Temperature dependence of the reduced Gibbs energy of some inorganic substances (alternative database ASTRA.OWN)]. Ekaterinburg: UrO RAN. 1997. 231 p. (In Russ.).
6. Il'inykh N.I., Moiseev G.K., Kulikova T.V., Shunyaev K.Yu., Leont'ev L.I., Lisin V.L. Thermodynamic characteristics of the Fe–Al melt. *Izv. Chelyabinskogo nauchnogo tsentra*. Issue 2. (19). 2003, pp. 32–36. (In Russ.).
7. Tyurin A.G. Diagrams of chemical and electrochemical stability of hot metal coatings on low-carbon steel. *Vestnik Chelyabinskogo un-ta. Seriya 4. Khimiya. Nauchnyi zhurnal*. Chelyabinsk: ChGU. 1996, pp. 81–92. (In Russ.).
8. Morachevskii A.G., Mokrievich A.G., Maiorova E.A. Application of the model of associated solution to liquid metal systems with negative deviations from Raoult's law. *Zhurnal prikladnoi khimii*. Vol. 66. Issue 7. 1993, pp. 1441–1447. (In Russ.).
9. Batalin G.I. *Termodinamika zhidkikh splavov na osnove zheleza* [Thermodynamics of liquid iron-based alloys]. Kiev: Vishcha shkola. 1980. 132 p. (In Russ.).
10. Zubov V.L., Gasik M.I. *Elektrometallurgiya ferrosilitsiya* [Electrometallurgy of ferrosilicon]. Dnepropetrovsk: Sistemnye tekhnologii. 2002. 704 p. (In Russ.).
11. «HSC Chemistry». Antti Roine – Pori (Finland): Outokumpu Research Oy, Information Service, 2006.

Received September 9, 2014

УДК 620.183+620.179.16

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА МЕТАЛЛА ПО АКУСТИЧЕСКИМ СТРУКТУРНЫМ ШУМАМ\*

**Муравьев В.В.<sup>1</sup>**, д. т. н., профессор, зав. кафедрой «Приборы и методы  
контроля качества» (vmuraviev@mail.ru)

**Котоломов А.Ю.<sup>2</sup>**, к.т.н., гл. сварщик

**Байтеряков А.В.<sup>1</sup>**, аспирант кафедры «Приборы и методы контроля качества»

**Дедов А.И.<sup>1</sup>**, аспирант кафедры «Приборы и методы контроля качества»

<sup>1</sup> Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова

(426069, Россия, Удмуртская Республика, Ижевск, ул. Студенческая, д. 7)

<sup>2</sup> ОАО «Газпром Трансгаз Чайковский»

(617760, Россия, Пермский край, Чайковский, Приморский бульвар, 30)

**Аннотация.** В развитие ультразвуковой структуроскопии предложен новый подход к оценке структуры металла по значению интегрального уровня акустических структурных шумов. Дано определение акустическим структурным шумам металла, методика оценки которых обоснована с позиций выбора частотного диапазона, зоны контроля, опорного сигнала, алгоритма обработки сигнала. На примере стали 45 представлены экспериментальные результаты использования структурных шумов для определения размера зерен. Выявлена однозначная зависимость между величиной зерен в образцах исследуемой стали 45, полученных после различных видов термической обработки, и усредненной амплитудой структурных шумов. Полученная зависимость удовлетворительно согласуется с теоретическими представлениями.

**Ключевые слова:** акустические структурные шумы, структуроскопия, рассеяния ультразвуковых волн, размер зерна.

Большинство методов оценки структурного состояния металла основано на измерении скорости распространения и затухания ультразвуковых (УЗ) волн [1–3]. Использование электромагнитно-акустического метода возбуждения-приема УЗ волн увеличивает возможности структуроскопии [4–6]. Значительная часть работ посвящена исследованиям напряженно-деформированного состояния изделий и термического упрочнения металлов по параметрам УЗ волн [7–11].

\* Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-У-2-1013), Программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова» на 2012–2016 гг. (проект ПСР/М2/Н2.5/МВВ).

Исследования влияния величины зерна на скорость распространения акустических волн в разных металлах и сплавах представлены в работах [1, 12]. Особый интерес представляют исследования влияния накопления усталостных повреждений на акустические характеристики [13–15].

В данной работе представлен новый подход к структуроскопии металла, основанный на использовании в качестве информативного параметра усредненного значения амплитуды структурных шумов.

Акустическая волна, распространяясь в поликристаллическом теле, порождает рассеянные волны, которые, распространяясь в произвольных направлениях