

10. Фарбер В.М., Селиванова О.В. // Металлы. 2001. № 1. С. 110 – 115.
11. Штремель М.А. Прочность сплавов: Ч. 1. Дефекты решетки. – М.: МИСИС, 1999. – 384 с.
12. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов – М.: Металлургия, 1986. – 311 с.
13. Пышминцев И.Ю., Пумянский Д.А., Фарбер В.М. // МиТОМ. 2007. № 11. С. 20 – 27.
14. Панин В.Е. и др Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. Т. 1 – Новосибирск: Наука, 1995. – 298 с.
15. Фарбер В.М. Селиванова О.В. Структурные механизмы релаксации напряжений при холодной пластической деформации: Сб. научн. трудов «Проблемы нанокристаллических материалов». – Екатеринбург: УрОРАН, 2002. С. 207 – 223.
16. Фарбер В.М., Арабей А.Б., Пышминцев И.Ю. и др. // Производство проката. 2011. № 11. С. 14 – 21.
17. Гольдштейн М.И., Фарбер М.В. Дисперсное упрочнение стали. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.
18. Naga T, Shinohara Y, Asahi H, Terada Y. Effects of microstructure and texture on DWTT properties for high strength line pipe steels// 6th International Pipeline Conference. 2006. P. 1025.
19. Hughes D.A., Hansen N. // Acta mater. 1997. Vol. 45. No 9. P. 3871 – 3886.
20. Kuhlmann-Wilsdorf D. // Acta mater. 1999. Vol. 47. No 6. P. 1697 – 1712.

© 2012 г. В.М. Фарбер, И.Ю. Пышминцев, А.Б. Арабей,
В.А. Хотинов, Н.В. Лежнин, А.М. Мальцева
Поступила 10 января 2012 г.

УДК 536.7:541.6:669.1

И.И. Гультай, М.М. Леменёв

Московский государственный открытый университет имени В.С. Черномырдина

ИХТ-МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ОТКЛОНЕНИЙ ОТ ИДЕАЛЬНОСТИ

В предыдущих работах [1 – 3] была показана высокая эффективность применения модели ИХТ («Идеальная Химическая Теория») для описания термодинамических свойств бинарных металлических расплавов с отрицательными и знакопеременными отклонениями от идеальности. Предмет настоящего исследования – анализ возможности применения ИХТ-модели для описания положительных отклонений от идеальности в бинарных металлических расплавах, сохраняя основные положения и математический аппарат ИХТ, изначально созданные для описания только отрицательных отклонений от идеальности. Это особенно важно для единого описания тройных и многокомпонентных систем на основе двойных со всеми видами отклонений от идеальности.

Описание особенностей модели с процедурой «обращения». В работе [1] было показано, что расчет величин z (z – молярная доля мономера – основа для расчетов по ИХТ) для систем с положительными отклонениями от идеальности приводит к исходно неприемлемому результату: $\sum z_i$ оказывается больше единицы. Выходом из этой ситуации является математическая процедура «обращения» системы, которая для расчета превращается в систему с отрицательными отклонениями от идеальности.

Процедура «обращения» состоит в том, в расчете используются вместо исходных экспериментальных величин коэффициента активности $\gamma_{\text{экс}}$ (все значения которых в системах с положительными отклонениями от идеальности равны или больше единицы) ве-

личины «обращенного коэффициента активности» $(\gamma_{\text{экс}})^{\text{обр}} = 1/\gamma_{\text{экс}}$. Естественно, что все $(\gamma_{\text{экс}})^{\text{обр}}$ тогда будут меньше (или равны) единицы и, следовательно, выполняется требуемое условие: $\sum z_i = 1$.

Вся остальная схема расчета по модели ИХТ, очень подробно рассмотренная в работе [1], остается без изменения. Кратко опишем ее по ступеням применительно к разбираемому варианту – расчету с «обращенными» экспериментальными данными, т.е. с величинами $(\gamma_{\text{экс}})^{\text{обр}}$.

Ступень I. «Обращение» экспериментальных величин коэффициентов активности компонентов системы $A-B$:

$$(\gamma_{\text{экс}})_A^{\text{обр}} = 1/(\gamma_{\text{экс}})_A; \quad (\gamma_{\text{экс}})_B^{\text{обр}} = 1/(\gamma_{\text{экс}})_B. \quad (1)$$

Ступень II. Определение величины экспериментальной «обращенной молярной доли мономера» $(z_{\text{экс}})_i^{\text{обр}}$ для соответствующей x_i (x_i – атомная доля компонента i). Напомним, что коэффициенты активности мономеров, a_i , равны единице [1], поэтому

$$(z_{\text{экс}})_A^{\text{обр}} = x_A (\gamma_{\text{экс}})_A^{\text{обр}}; \quad (z_{\text{экс}})_B^{\text{обр}} = x_B (\gamma_{\text{экс}})_B^{\text{обр}}. \quad (2)$$

Ступень III. Подбор набора соединений, обеспечивающий математически адекватное описание термодинамических свойств системы. Для простоты в данном случае ограничимся одним – $\langle A_s B_q \rangle$. Формула соединения взята в кавычки, поскольку это гипотетическое, расчетное соединение, ибо практически все системы с положительными отклонениями от идеальности –

это системы эвтектического типа (редко непрерывная растворимость в твердом и жидким состоянии), никаких реальных соединений в равновесных диаграммах состояния этих систем нет. Иногда встречается случай образования низкотемпературных соединений, но тогда почти всегда расплавы демонстрируют отрицательные отклонения от идеальности (к примеру, системы Bi–Pb, Pb–Sb, Fe–Ni, Fe–V [4]).

Реакция образования соединения имеет вид



Константа равновесия реакции образования соединения $\langle\langle A_s B_q \rangle\rangle$, K_1 , выраженная через величины $(z_{\text{экс}})_i^{\text{обр}}$, имеет следующий вид

$$K_1 = \frac{(z_{\text{экс}})_i^{\text{обр}} \langle\langle A_s B_q \rangle\rangle}{[(z_{\text{экс}})_A^{\text{обр}}]^s [(z_{\text{экс}})_B^{\text{обр}}]^q}. \quad (4)$$

В дополнение к уравнению (4) существуют два независимых стехиометрических соотношения:

$$(z_{\text{экс}})_A^{\text{обр}} + (z_{\text{экс}})_B^{\text{обр}} + (z_{\text{экс}})_{\langle\langle A_s B_q \rangle\rangle}^{\text{обр}} = 1; \quad (5)$$

$$\frac{(z_{\text{экс}})_A^{\text{обр}} + s(z_{\text{экс}})_{\langle\langle A_s B_q \rangle\rangle}^{\text{обр}}}{(z_{\text{экс}})_A^{\text{обр}} + (z_{\text{экс}})_B^{\text{обр}} + (s+q)(z_{\text{экс}})_{\langle\langle A_s B_q \rangle\rangle}^{\text{обр}}} = x_A. \quad (6)$$

Решение системы уравнений (4) – (6) – ключевой момент всей задачи, однако оно требует предварительного преобразования, отраженного в следующей ступени.

Ступень IV. Выразим $(z_{\text{экс}})_{\langle\langle A_s B_q \rangle\rangle}^{\text{обр}}$ в уравнении (4) через $(z_{\text{экс}})_A^{\text{обр}}$ и $(z_{\text{экс}})_B^{\text{обр}}$ и полученное выражение подставим в уравнение (5):

$$(z_{\text{экс}})_A^{\text{обр}} + (z_{\text{экс}})_B^{\text{обр}} + K_1 [(z_{\text{экс}})_A^{\text{обр}}]^s [(z_{\text{экс}})_B^{\text{обр}}]^q = 1. \quad (5a)$$

При известных из эксперимента значениях $(z_{\text{экс}})_A^{\text{обр}}$ и $(z_{\text{экс}})_B^{\text{обр}}$ уравнение (5a) является линейным относительно K_1 и величина последней может быть определена линейным МНК (метод наименьших квадратов).

Ступень V. Теперь, подставив полученное по ступени IV значение K_1 в систему уравнений (4) – (6), можно ее решить относительно всех z_i методом нелинейного МНК, найдя все расчетные значения «обращенных атомных долей мономеров» $(z_{\text{расч}})_i^{\text{обр}}$.

Ступень VI. По найденным расчетным $(z_{\text{расч}})_A^{\text{обр}}$ и $(z_{\text{расч}})_B^{\text{обр}}$ определяем расчетные значения «обращенных коэффициентов активности» $(\gamma_{\text{расч}})_A^{\text{обр}}$ и $(\gamma_{\text{расч}})_B^{\text{обр}}$:

$$(\gamma_{\text{расч}})_A^{\text{обр}} = \frac{(z_{\text{расч}})_A^{\text{обр}}}{x_A}; (\gamma_{\text{расч}})_B^{\text{обр}} = \frac{(z_{\text{расч}})_B^{\text{обр}}}{x_B}. \quad (7)$$

Ступень VII. Определение значений констант Генри $(\gamma_i)^0$ (значения γ_i при $x_i = 0$) для расчетных «обращенных коэффициентов активности»: $[(\gamma_{\text{расч}})_A^{\text{обр}}]^0$ и

$[(\gamma_{\text{расч}})_B^{\text{обр}}]^0$. В данном случае (в наборе только одно соединение) величина константы Генри будет зависеть от значения s и q в $\langle\langle A_s B_q \rangle\rangle$: если $s(q) = 1$, то константа i -го компонента будет меньше нуля и определяется выражением [1]

$$[(\gamma_{\text{расч}})_i^{\text{обр}}]^0 = \frac{1}{1 + K_1}, \quad (8)$$

а если $s(q) > 1$, то

$$[(\gamma_{\text{расч}})_i^{\text{обр}}]^0 = 1. \quad (8a)$$

Ступень VIII. Полученные расчетные значения «обращенного коэффициента активности» $(\gamma_{\text{расч}})_i^{\text{обр}}$ пересчитываются в обычные расчетные значения $\gamma_{\text{расч}}$:

$$(\gamma_{\text{расч}})_i = \frac{1}{(\gamma_{\text{расч}})_i^{\text{обр}}} \quad (9)$$

и уже с $(\gamma_{\text{расч}})_i$ проводится последняя ступень расчета.

Ступень IX. Статистический анализ определения адекватности модели, который производится по схеме, подробно изложенной в работе [5].

Для иллюстрации численного описания расчета по предложененной модели была выбрана система Cd–Tl, диаграмма состояния которой и экспериментальные данные по активности компонентов расплавов во всем диапазоне составов при 750 К приведены в работе [4]. Диаграмма состояния системы эвтектического типа. Температура эвтектики 477 К, состав точки эвтектики $x_{\text{Tl}} = 0,71$. Имеется превращение для Tl: $\alpha \rightarrow \beta$ при 431 К.

Используя экспериментальные значения $\gamma_{\text{экс}}$ для выбранной системы Cd–Tl, провели расчеты по приведенной выше схеме, результаты которых сведены в табл. 1.

В столбцах 1 – 3 представлены исходные экспериментальные данные.

В столбцах 4 – 5 представлены величины экспериментальных «обращенных коэффициентов активности» $(\gamma_{\text{экс}})_i^{\text{обр}}$, рассчитанных («ступень I» согласно вышеизложенной схеме расчета) по уравнению (1) из данных столбцов 1 – 3.

В столбцах 6 – 7 представлены величины экспериментальных «обращенных молярных долей мономера» $(z_{\text{экс}})_i^{\text{обр}}$, рассчитанных («ступень II» схемы) по уравнению (2) из данных столбцов 1, 4 и 5.

Согласно «ступени III» схемы расчета сделали выбор набора соединений. Было найдено, что в данном случае набор из гипотетических соединений «Cd₂Tl» и «CdTl₂» позволит получить математически адекватное описание термодинамических свойств выбранной системы. С учетом такого выбора набора соединений уравнения (3) – (6) примут следующий вид.

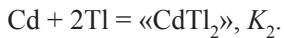
Уравнение (3):

$$2\text{Cd} + \text{Tl} = \langle\langle \text{Cd}_2\text{Tl} \rangle\rangle, K_1; \quad (3a)$$

Таблица 1

Результаты расчета по ИХТ-модели для системы Cd – Tl

Атомная доля Cd X_{Cd}	Экспериментальные		Экспериментальные «обращенные»				Расчетные «обращенные»				Расчетные	
	γ_{Cd}	γ_{Tl}	γ_{Cd}	γ_{Tl}	Z_{Cd}	Z_{Tl}	Z_{Cd}	Z_{Tl}	γ_{Cd}	γ_{Tl}	γ_{Cd}	γ_{Tl}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1,000	1,000	3,826	1,000	0,261	1,000	0	1,000	0	1,000	0,286	1,000	3,500
0,900	1,021	2,516	0,979	0,397	0,881	0,040	0,886	0,038	0,985	0,379	1,015	2,641
0,800	1,068	1,971	0,936	0,507	0,749	0,101	0,749	0,101	0,936	0,505	1,069	1,979
0,700	1,162	1,538	0,861	0,650	0,602	0,195	0,605	0,193	0,864	0,644	1,158	1,553
0,600	1,259	1,323	0,794	0,756	0,477	0,302	0,473	0,305	0,789	0,763	1,267	1,311
0,500	$1,377 \pm 0,060$	$1,186 \pm 0,058$	0,726	0,843	0,363	0,422	0,361	0,425	0,723	0,850	1,383	1,177
0,400	1,513	1,097	0,661	0,912	0,264	0,547	0,266	0,546	0,665	0,911	1,504	1,098
0,300	1,664	1,042	0,601	0,960	0,180	0,672	0,184	0,666	0,613	0,952	1,633	1,051
0,200	1,813	1,012	0,552	0,988	0,110	0,791	0,113	0,783	0,563	0,979	1,776	1,022
0,100	1,925	1,001	0,519	0,999	0,052	0,899	0,051	0,895	0,514	0,995	1,945	1,005
0	1,932	1,000	0,517	1,000	0	1,000	0	1,000	0,465	1,000	2,150	1,000



Уравнение (4):

$$K_1 = \frac{(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\langle\langle \text{Cd}_2\text{Tl} \rangle\rangle}}{[(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}}]^2 [(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}}]}; \quad (4a)$$

$$K_2 = \frac{(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\langle\langle \text{CdTl}_2 \rangle\rangle}}{[(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}}][(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}}]^2}. \quad (4b)$$

Уравнение (5):

$$(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}} + (z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}} + (z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\langle\langle \text{Cd}_2\text{Tl} \rangle\rangle} + (z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\langle\langle \text{CdTl}_2 \rangle\rangle} = 1. \quad (5a)$$

Уравнение (6):

$$\frac{(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}} + 2(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\langle\langle \text{Cd}_2\text{Tl} \rangle\rangle} + (z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\langle\langle \text{CdTl}_2 \rangle\rangle}}{(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}} + (z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}} + 3(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\langle\langle \text{Cd}_2\text{Tl} \rangle\rangle} + 3(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\langle\langle \text{CdTl}_2 \rangle\rangle}} = x_{\text{Cd}}. \quad (6)$$

Далее, согласно «ступени IV» схемы расчета выражим $(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\langle\langle \text{Cd}_2\text{Tl} \rangle\rangle}$ в (4a) через $(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}}$ и $(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}}$, аналогично выразим $(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\langle\langle \text{CdTl}_2 \rangle\rangle}$ в (4b) и полученные выражения вместе в (5):

$$(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}} + (z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}} + K_1 [(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}}]^2 (z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}} + K_2 (z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}} [(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}}]^2 = 1. \quad (5b)$$

Подставив данные столбцов 6 – 7 в уравнение (5), вычислили линейным МНК значения констант равновесия реакций образования соединений $\langle\langle \text{Cd}_2\text{Tl} \rangle\rangle$, $K_1 = 2,50$ и $\langle\langle \text{CdTl}_2 \rangle\rangle$, $K_2 = 1,15$.

После этого, подставив полученные значения K_1 и K_2 в систему уравнений (4a) – (6), решили эту систему

(«ступень V» схемы) относительно всех z_i методом нелинейного МНК, найдя все расчетные значения «обращенных атомных долей мономеров» $(z_{\text{расч}})^{\text{обр}}_i$. Полученные значения интересующих нас в данном случае $(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}}$ и $(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}}$ внесены в столбцы 8 и 9 соответственно.

По найденным расчетным $(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}}$ и $(z_{\text{екс}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}}$ определяем («ступень VI» схемы) расчетные значения «обращенных коэффициентов активности» $(\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}}$ и $(\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}}$:

$$(\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}} = \frac{(z_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}}}{x_{\text{Cd}}}; (\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}} = \frac{(z_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}}}{x_{\text{Tl}}}. \quad (7)$$

Полученные значения $(\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}}$ и $(\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}}$ внесены соответственно в столбцы 10 и 11 табл. 1 без концевых точек, где $x_i = 0$.

Константы Генри компонентов системы, т.е. $(\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}}$ при $x_{\text{Cd}} = 0$ и $(\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}}$ при $x_{\text{Tl}} = 0$, рассчитывались («ступень VII» схемы расчета) по уравнению (8), так как в обоих соединениях присутствует единичный атом компонента и, следовательно, величины обеих констант Генри будут меньше единицы. Соответственно, они будут равны

$$[(\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}}]^o = 1/(1 + K_2) = 1/(1 + 1,15) = 0,465; \\ [(\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}}]^o = 1/(1 + K_1) = 1/(1 + 2,50) = 0,286 \quad (8)$$

и эти значения также внесены в столбцы 10 и 11.

В заключительных столбцах 12 и 13 табл. 1 представлены результаты расчетов по «ступени VII» схемы:

$$(\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}} = \frac{1}{(\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Cd}}}; (\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}} = \frac{1}{(\gamma_{\text{расч}})^{\text{обр}}_{\text{Tl}}}. \quad (9)$$

Теперь, имея экспериментальные $\gamma_{\text{акс}}$ и расчетные $\gamma_{\text{расч}}$ значения коэффициентов активности компонентов расплавов, по методике, описанной в работе [5], провели заключительную «ступень IX» схемы расчета: статистическую обработку результатов – оценили гипотезу об адекватности модели. Поскольку полученные расчетные значения критерия Фишера ($F_{\text{расч}} = 0,06$ для Cd и 0,28 для Tl) менее табличных величин ($F_{\text{табл}} = 1,80$ для Cd и 1,78 для Tl) как для Cd, так и для Tl, то гипотеза об адекватности модели не отвергается.

Результаты расчетов систем и их анализ. Из справочника [4] была сделана выборка всех систем с положительными отклонениями от идеальности при полном интервале исследованного состава. Всего таких систем оказалось 31.

В предыдущих сообщениях [1 – 3] было показано, что для описания свойств систем с отрицательными и знакопеременными отклонениями от идеальности требуется задаться набором от одного до четырех соединений.

Из всех проанализированных систем с положительными отклонениями от идеальности при задании одним соединением описаны только две, причем обе симметричные, т.е. кривые зависимости логарифма коэффициента активности от состава одинаковы для обоих компонентов, а остальные системы описаны набором из двух соединений. Расчеты показали, что описание всех их производится одним набором соединений: A_2B и AB_2 , другие наборы или дают худшие показатели при статистической обработке, или вообще не позволяют описать свойства систем. Такое единобразие в наборе соединений и сравнительно простое описание свойств по сравнению с предыдущими типами отклонений от идеальности [1 – 3] объясняется тем, что существует всего один вид зависимости коэффициента активности от состава для положительных отклонений (для отрицательных и знакопеременных – по четыре) и достаточно плавный (без перегибов и максимумов) вид кривых для этих зависимостей для всех рассмотренных систем.

Все результаты расчетов сведены в табл. 2. В ней в столбцах 1 – 2 данные об описываемой системе. Системы расположены в алфавитном порядке по первому компоненту, который исследовался экспериментально. В столбцах 3 – 5 приведены значения констант равновесия реакций образования соединений, соответствующих или набору A_2B и AB_2 , или только AB для данной системы. В столбцах 6 – 9 приведены результаты статистических расчетов.

Для иллюстрации зависимости величин констант равновесия реакций образования соединений от температуры приведены результаты обсчетов экспериментальных данных работы [6] по системе Cd-Al (табл. 2, № 31), где измерения проводились для нескольких температур. Для всех температур принят единый набор соединений – « Cd_2Al » и « CdAl_2 », величины полученных значений констант равновесия для них K_1 и K_2 показаны в табл. 2 (столбцы 3 и 4) вместе с результатами ста-

тистического расчета (столбцы 6 – 9). Предположили обычно хорошо выполняемое в данном случае (жидкая металлическая фаза, сравнительно небольшой интервал температур) упрощение, что теплоемкость реагентов равна теплоемкости продуктов реакции, т.е. ΔC_p принимается равной нулю и соответственно $\Delta H = \text{const}$. В этом случае зависимость $K_i = f(T)$ обычно принимают в виде упрощенного соотношения: $\ln K_i = (A/T) + B$.

Для K_1 получено выражение:

$$\ln K_1 = (4623/T) - 1,487. \quad (10)$$

Для K_2 :

$$\ln K_2 = (4537/T) - 1,259. \quad (11)$$

Отклонение значений K_i , рассчитанных по формулам (10) и (11), от приведенных в табл. 2, находится в пределах 1 – 2 %.

Отметим, что аналогичная зависимость величин констант равновесия реакций образования соединений от температуры выполняется и в случае стандартного применения модели ИХТ к расплавам с отрицательными и знакопеременными отклонениями от идеальности, т.е. где «обращение» не требуется [1 – 3].

В заключении хотелось бы остановиться на следующем. В настоящей работе подчеркивалось, что математическая процедура «обращения», превращающая систему с положительными отклонениями в систему с отрицательными отклонениями от идеальности, сделана только для расчета термодинамических свойств в рамках ИХТ-модели, поскольку никаких реальных соединений в равновесных диаграммах состояния этих систем нет и в расчетах оперировали с гипотетическими соединениями. Однако при изучении вязкости и процессов неравновесной кристаллизации расплавов двойных металлических эвтектических систем [7] было показано, что в них возможно образование метастабильных фаз, стехиометрия которых близка к химическим соединениям. При этом на концентрационных зависимостях вязкости жидких сплавов в этих областях составов наблюдаются максимумы, которые указывают на реализацию в жидком состоянии близкого упорядочения. Использование таких исследований возможно поможет для установления связи величин констант равновесия реакции образования соединений с физическими свойствами чистых металлов и в случае систем с положительными отклонениями от идеальности.

Выводы. Для описания моделью ИХТ термодинамических свойств систем с положительными отклонениями от идеальности предложена процедура «обращения», позволяющая привести эти системы к виду, позволяющему использовать основные положения и математический аппарат модели ИХТ для расчета этих систем. Показаны в общем виде операции расчета с

Таблица 2

Сводная таблица результатов расчетов для систем с положительными отклонениями от идеальности

№ п/п	Система <i>I–J</i>	<i>T, K</i>	Значения полученных величин кон- стант равновесия для заданных соединений A_iB_j			Результаты статистических расчетов для			
			A_2B	AB_2	AB	$F_{\text{расч}}$	$F_{\text{табл}}$	$F_{\text{расч}}$	$F_{\text{табл}}$
	<i>I</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
1	Ag – Cu	1423	2,41	2,53		1,52	1,78	1,23	1,78
2	Ag – Si	1700	0,70	2,61		0,21	1,78	0,16	1,80
3	Al – Ga	1023			0,16	0,01	1,74	0,01	1,74
4	Al – In	1173	8,17	6,52		0,43	1,78	0,29	1,78
5	Al – Sn	973	4,56	2,00		0,08	1,80	0,33	1,78
6	Al – Zn	1000	1,41	1,13		0,20	1,80	0,10	1,78
7	Bi – Hg	593	0,33	1,12		0,10	1,80	0,03	1,80
8	Bi – Sn	600	0,17	0,34		0,01	1,80	0,01	1,80
9	Bi – Zn	873	1,40	6,60		1,62	1,78	1,56	1,80
10	Cd – Ga	700	5,30	5,90		0,69	1,78	0,44	1,78
11	Cd – In	800	1,13	0,67		0,17	1,80	0,24	1,80
12	Cd – Pb	773	3,47	2,42		0,53	1,80	1,66	1,78
13	Cd – Sn	773	0,91	0,72		0,07	1,80	0,04	1,80
14	Cd – Tl	750	2,50	1,15		0,06	1,80	0,27	1,78
15	Cd – Zn	800	2,38	2,70		0,15	1,78	0,08	1,78
16	Cu – Fe	1823	7,30	7,24		0,12	1,78	0,26	1,78
17	Cu – Ni	1823	1,24	1,34		0,32	1,80	0,70	1,80
18	Cu – Pb	1473	5,20	4,27		1,02	1,78	1,67	1,78
19	Cu – Tl	1573	6,29	3,26		0,95	1,80	1,19	1,78
20	Fe – Mn	1863			0,32	0,08	1,74	0,08	1,74
21	Fe – Pd	1873	1,47	1,38		0,09	1,80	0,95	1,80
22	Ga – Zn	750	0,54	0,87		0,07	1,80	0,01	1,80
23	In – Pb	673	0,75	0,38		0,01	1,80	0,01	1,80
24	In – Tl	723	0,89	0,56		0,02	1,80	0,02	1,80
25	In – Zn	700	2,80	5,80		1,46	1,78	1,76	1,78
26	K – Na	384	1,59	1,89		0,14	1,78	0,15	1,78
27	Ni – Pd	1873	0,68	0,59		0,10	1,80	0,11	1,80
28	Pb – Sn	1050	3,73	1,08		0,09	1,80	0,63	1,78
29	Sn – Tl	723	1,35	1,06		0,13	1,80	0,15	1,80
30	Sn – Zn	750	0,96	2,66		1,26	1,78	0,03	1,80
31	Cd – Al	1723	6,00	7,00		0,91	1,78	0,87	1,78
32	Cd – Al	1373	6,40	7,70		1,16	1,78	1,38	1,78
33	Cd – Al	1323	7,20	8,40		1,10	1,78	1,35	1,78
34	Cd – Al	1273	8,80	10,30		1,64	1,78	1,47	1,78

«обращенными» данными и численный пример по приведенной схеме.

Для описания свойств системы требуется задаться набором из двух соединений, причем набор для всех

систем одинаков: A_2B и AB_2 . Показано, что зависимость величин констант равновесия реакций образования соединений от температуры хорошо описывается упрощенным соотношением $\ln K_i = (A/T) + B$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гультай И.И., Леменёв М.М. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2005. № 1. С. 7 – 12.
2. Гультай И.И., Леменёв М.М. // Расплавы. 2008. № 3. С. 74 – 82.
3. Гультай И.И., Леменёв М.М. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 11. С. 36 – 40.
4. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys / Hultgren R. et al. – ASM, Metals Park (Ohio). 1973. – 1435 p.
5. Гультай И.И., Леменёв М.М., Адлер Ю.П. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1997. № 1. С. 3 – 5.
6. Baker E.H // Trans. Inst. Mining and Metallurgy. 1978. C87, No. 12, P. 278.
7. Ладьянов В.И., Волков В.А., Камаева Л.В. // Металлы. 2006. № 1. С. 11 – 15.

© 2012 г. И.И. Гультай, М.М. Леменёв

Поступила 10 октября 2011 г.

УДК 669.14.018.583-176

A.A. Редикульцев, A.C. Юрковских

Уральский федеральный университет

ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА ПРОЦЕССЫ ДЕФОРМАЦИИ И ПЕРВИЧНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА Fe–3 % Si¹

Острота текстуры технического сплава Fe–3 % Si, использующегося в промышленности как электротехническая анизотропная холоднокатаная сталь (ЭАС), может быть существенно улучшена за счет введения при выплавке меди [1 – 4]. Показано [4], что содержание в стали до 0,7 % Cu^{*} не приводит к ухудшению магнитных свойств, поэтому добавки меди в таком количестве вполне допустимы.

В настоящее время в сталь, производимую по любому варианту, рекомендуется (или допускается) вводить при выплавке до 0,2 % Cu. Однако существенное обострение текстуры при вторичной рекристаллизации и выигрыш в магнитных свойствах наблюдается только для ЭАС с нитридным ингибирированием. При этом содержание меди должно быть ограничено 0,4 – 0,6 % [1].

Известно, что растворимость меди в чистом железе при комнатной температуре составляет 0,2 %. Таким образом, логично полагать, что вся избыточная медь в сплаве должна находиться в виде частиц медьсодержащей фазы, которая может служить дополнительной ингибиторной фазой при первичной или вторичной рекристаллизации, обостряя конечную ребровую текстуру (110)[001]. В различных исследованиях [4 – 7] в структуре наблюдались частицы ε-фазы (чистой меди), простых или комплексных сульфидов, оксидов или силицидов. Однако трудно ожидать, что столь разные по структуре, химическому составу и морфологии фазы могут одинаковым образом влиять на процессы деформации и рекристаллизации сплава Fe–3 % Si. Таким образом, до настоящего времени механизм улучшения конечных свойств ЭАС за счет наличия меди остается неясным.

Цель работы заключалась в исследовании влияния меди на формирование структуры при деформации и первичной рекристаллизации (ПР) монокристаллов технического сплава Fe–3 % Si с нитридным ингибирированием.

Материал и методика исследования

Исследования проводили на двух сериях образцов промышленного сплава Fe–3 % Si (готовой электротехнической анизотропной стали нитридного варианта ингибирирования [1]). Обработку производили в лабораторных условиях. Состав стали контролировали с применением химического и рентгеноспектрального анализов. Химический состав образцов приведен ниже:

Серия	Химический состав, % (по массе)						
	C	Si	Al	N	Mn	S	Cu
Первая	0,002	3,12	0,008	0,002	0,28	0,003	0,53
Вторая	0,002	3,10	0,007	0,002	0,24	0,003	0,05

Для холодной прокатки в лабораторных условиях использовали шестивалковый стан с диаметром бочки рабочих валков 135 мм, опорных валков 250 мм; длина бочки соответственно 325 и 306 мм. Максимально допустимое суммарное усилие прокатки стана – 85 т. Термообработку проводили в лабораторных печах СУЗЛ 0,6×13/12. Конкретные схемы и параметры обработок, применявшиеся в экспериментах, указаны в тексте соответствующих разделов.

Магнитные свойства измеряли в однополосочном аппарате TWM-8S. Магнитная индукция определялась при фиксированных значениях напряженности магнитного поля. Погрешности определения магнитной индукции $B \pm 0,5 \% \pm 2$ единицы последнего разряда. Все полученные данные усредняли по десяти измере-

¹ Работа выполнена на оборудовании лаборатории «Структурных методов анализа и свойств материалов и наноматериалов» ЦКП УрФУ в рамках программы ФЦП Министерства образования и науки РФ (госконтракт 02.740.11.0537).

* Здесь и далее % (по массе).