Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Р. Н. Ростовцев, Метод мгновенного фиксирования ЭДС в термодинамике неравновесных металлических сплавов, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2004, выпуск 27, 158–164

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu295>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.85.183.62

26 апреля 2023 г., 14:31:38

воздействия диффузионный механизм массопереноса сменяется на бездиффузионный, который определяется свойствами той среды, в которой он осуществляется.

Массоперенос в ударных волнах – явление кооперативное, сдвиговое, осуществляющееся с макроскопическими скоростями. На процессы, протекающие в средах с макроскопическими скоростями, начинают действовать силы внутреннего трения, иначе говоря, силы вязкого сопротивления. В твердых кристаллических телах это, прежде всего, силы сдвиговой вязкости, в результате действия которых возникают напряжения, определяемые по формуле

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (2)$$

где σ - сдвиговое вязкое напряжение, η - сдвиговая вязкость, $\frac{d\varepsilon}{dt}$ - скорость относительной деформации.

Учитывая, что $\eta = \nu \rho$, где ν - кинематическая вязкость, а ρ - плотность среды, а также допуская, что σ имеет тот же порядок величины, что и P – давление в среде (в данном случае давление во фронте лазерно-индуцированной ударной волны, поскольку напряжения в среде вызваны прохождением ударной волны), то можно записать:

$$P \sim \nu \rho \frac{d\varepsilon}{dt}. \quad (3)$$

Если массоперенос во фронте ударной волны происходит путем кооперативного сдвига, то коэффициент массопереноса перестает определяться диффузионной подвижностью атомов, а будет определяться свойствами среды (её кинематической вязкостью ν), и аномально высокий коэффициент массопереноса может быть оценен из соотношения:

$$D \sim \nu \sim \frac{P}{\rho \frac{d\varepsilon}{dt}}. \quad (4)$$

Подставляя в формулу (4) значения $\rho = 8,9 \cdot 10^3$ кг/м³, $\dot{\varepsilon} = 3,3 \cdot 10^7$ с⁻¹, $P = 20$ ГПа, находим $D = 0,067$ м²/с, близкое к значению, полученному по формуле (1), что подтверждает правомерность предложенной модели.

Таким образом, можно сделать вывод, что коэффициент массопереноса меди в никеле при ударном лазерном нагружении определяется вязкими свойствами сред.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Косевич А.М. Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука, 1972. 280с.
2. Мазанко В.М., Погорелов А.Е. Аномальный массоперенос циркония в α -железе при короткоимпульсном лазерном облучении // Металлофизика. 1986. Т.6. В.4. С.108-109.
3. Бекренев А.Н., Камашев А.В., Путилин В.А. Массоперенос в металлах при короткоимпульсном лазерном воздействии // Письма в ЖТФ. 1993. Т.19. В.13. С.14-15.
4. Путилин В.А., Штеренберг А.М. Массоперенос в металлах под давлением коротких импульсов лазера // Вестник СамГТУ. Серия: Физ-мат науки. 1999. Вып. 7. С.185-187.

УДК 536.77:546.3-19

Р.Н. Ростовец

МЕТОД МГНОВЕННОГО ФИКСИРОВАНИЯ ЭДС В ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Обоснована актуальность экспериментального исследования термодинамических характеристик металлических сплавов. Изложены принципиальные основы, преимущества и недостатки метода электродвижущих сил и его варианта – метода мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ). Показано успешное применение метода МФЭ для исследования термодинамических свойств твердых металлических (в том числе, неравновесных) сплавов при низких температурах.

Методы термодинамики дают возможность наиболее рациональным путем найти ответ на многие вопросы, связанные с фазовыми или химическими превращениями веществ. При помощи этих методов удастся сделать выводы о природе химической связи, проанализировать условия протекания того или иного процесса, определить границы устойчивости различных мате-

риалов при нагревании и воздействии окружающей среды, а также решать многие другие задачи металлургии, материаловедения, химической технологии, энергетики [1]. Анализ конкретных систем основан на использовании термодинамических характеристик веществ или фаз, составляющих систему. Возможности теоретических расчетов термодинамических свойств твердых и жидких фаз остаются крайне ограниченными в настоящее время. Эти свойства могут быть определены, в основном, только путем экспериментальных измерений и не подлежат уже какому-либо дальнейшему анализу, кроме проверки взаимозависимых величин на согласованность между собой [2]. Надежность численной информации, полученной в результате таких измерений, приобретает решающее значение, поэтому ни в какой другой области физической металлургии (если речь идет о термодинамических свойствах металлических сплавов) нет такой широкой проверки и перепроверки данных, как в химической термодинамике [3].

Среди методов экспериментального определения термодинамических функций металлических сплавов (наряду с калориметрией и различными вариантами исследования гетерогенных равновесий) метод электродвижущих сил (ЭДС, E) рассматривался и рассматривается как один из наиболее надежных и точных [4,5].

Принципиальные основы метода ЭДС. Определение термодинамических свойств металлических сплавов методом ЭДС в большинстве случаев основано на измерении величин электродвижущих сил концентрационных (относительно электродов) элементов типа:

Оба электрода и общий для них электролит содержат один и тот же компонент А, однако значения химического потенциала А в левом и правом электродах различны: $\Delta\mu_A^{\text{AB}} \neq \Delta\mu_A^{\text{AC}}$ [4]. В случае определения разности химических потенциалов компонента А в сплаве и чистом металле (стандартное состояние) электрохимический элемент имеет вид:

где левым (отрицательным) электродом является чистый металл А, правым (положительным) – его сплав с элементом В, более "благородным" (электроположительным), чем А. Электрод A_xB_{1-x} может или представлять собой двухфазную равновесную смесь, или быть однофазным (x – атомная доля компонента А в сплаве A_xB_{1-x}). Электролит (в большинстве случаев жидкий) обязательно должен содержать катионы A^{z+} ; $z+$ – заряд потенциалобразующего иона. Химический потенциал чистого компонента (для образцов в равновесном состоянии) всегда выше, чем его химический потенциал в насыщенном растворе. Следовательно, $\mu_A^{\text{A}} > \mu_A^{\text{A}_x\text{B}_{1-x}}$. Потенциалобразующим процессом элемента (2) является перенос А от левого электрода, где значение μ_A больше, к правому, где оно меньше. На левом электроде: $\text{A} - ze = \text{A}^{z+}$. На правом электроде: $\text{A}^{z+} + ze = \text{A}$ (в A_xB_{1-x})

В элементе (2) с замкнутой внешней цепью этот процесс будет происходить самопроизвольно, сопровождаясь разбавлением A_xB_{1-x} компонентом А, переносимым через электролит. В элементе с разомкнутой внешней цепью переносу А будет препятствовать разность электрических потенциалов, возникающих на границах электрод-электролит. В разомкнутом элементе каждый электрод находится в равновесии с электролитом при определенном потенциале электрода:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A'}{a_A''},$$

где a_A' и a_A'' – термодинамическая активность компонента А в электролите и в электроде; F – число Фарадея; R – газовая постоянная. В целом же система неравновесна, так как достаточно соединить электроды внешней цепью, чтобы процесс переноса А пошел самопроизвольно. Если приложить к электродам внешнее напряжение, равное по величине и противоположное по знаку разности потенциалов электродов

$$E_{\text{внеш}} = -(\varphi_{\text{A}_x\text{B}_{1-x} \mid \text{электролит}} - \varphi_{\text{A} \mid \text{электролит}}),$$

то система, в целом, будет находиться в электрохимическом равновесии; перенос А между электродами станет обратимым. Разность потенциалов электродов при равновесии в элементе и является его электродвижущей силой:

$$E = \varphi_{\text{A}_x\text{B}_{1-x} \mid \text{электролит}} - \varphi_{\text{A} \mid \text{электролит}} = -E_{\text{внеш}}.$$

Электрохимический элемент, рассматриваемый как термодинамическая система, вырабатывает электрическую энергию, которая равна полезной работе суммарного процесса, протекающего в нем самопроизвольно. Полезная (электрическая) работа обратимого процесса максимальна и равна убыли энергии Гиббса системы [6]. Термодинамическим условием равнове-

сия в системе, в которой возможны химические и электрические процессы, является равенство электрохимического потенциала $\langle \mu_i \rangle$ каждого i -го компонента во всех точках системы [4]. Для процесса переноса i -го компонента можно записать: $\Delta \langle \mu_i \rangle = \Delta \mu_i + z_i F E$, где F - число Фарадея; $z_i F E$ - электрическая работа, связанная с переносом заряда ($z_i F$) 1 г-иона i -го компонента между точками, с разностью потенциалов, равной E . Тогда для системы А-В:

$$\Delta \mu_A = RT \ln a_A = -z_A F E, \quad (3)$$

где $\Delta \mu_A$ - изменение химического потенциала компонента А при переносе 1 г-ат А из чистого компонента А (стандартное состояние) в $A_x B_{1-x}$; a_A - термодинамическая активность компонента А в электроде-сплаве; E - ЭДС элемента (2).

Измеряя ЭДС в зависимости от температуры, можно получить температурную зависимость $\Delta \mu_A$, а значит величины парциальных для А энтропии ($\Delta \bar{S}_A$) и энтальпии ($\Delta \bar{H}_A$) образования $A_x B_{1-x}$:

$$\Delta \bar{S}_A = - \left(\frac{\partial \Delta \mu_A}{\partial T} \right)_P = z_A F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \quad (4)$$

$$\Delta \bar{H}_A = \Delta \mu_A + T \Delta \bar{S}_A = z_A F \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right]. \quad (5)$$

Интегральные величины могут быть рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема, если известны зависимости парциальных для А величин от состава $\Delta \bar{\Phi}_A = f(x)$ в пределах от $x=0$ до текущего значения x :

$$\Delta \Phi = (1-x) \int_0^{x/1-x} \Delta \bar{\Phi}_A d \left(\frac{x}{1-x} \right), \quad (6)$$

где $\Delta \Phi$ - любая интегральная величина; $\Delta \bar{\Phi}_A$ - соответствующая ей парциальная величина компонента А.

Основные требования к эксперименту. Эксперимент по методу ЭДС должен быть поставлен таким образом, чтобы выполнялись следующие условия [7]: 1) измеряемая величина ЭДС должна сохраняться постоянной во времени при одной и той же температуре; 2) электрохимическому элементу должен соответствовать действительно тот потенциалобразующий процесс, который ему приписывается; 3) справедливость уравнения (3) должна сохраняться в условиях опыта (обратимая работа элемента). Только в таком случае измеренные значения ЭДС дадут возможность рассчитать термодинамические величины.

Сформулируем теперь основные требования, которые необходимо предъявлять к эксперименту по методу ЭДС [4], чтобы эти условия выполнялись. Прежде всего, необходимо добиться равновесия в элементе, т. е. отсутствия спонтанного переноса заряда между электродами. Ввиду этого применяется потенциометрический (компенсационный) метод измерения, при котором внешняя разность потенциалов компенсирует ЭДС элемента, и ток во внешней цепи мал. Его величина при компенсации зависит только от чувствительности применяемого нуль-гальванометра. Необходимо также, чтобы в электролите отсутствовала электронная проводимость, так как в противном случае возникнет непрерывный ток электронов через электролит, который нарушит обратимость работы элемента. Тогда не будет выполняться закон Фарадея, а значит и уравнение (3).

Во многих случаях необходимым требованием к эксперименту является создание инертной атмосферы в приборе-ячейке, чтобы не допустить окисления электродов, а в некоторых случаях - и электролита. Вообще, отсутствие каких-либо побочных процессов в исследуемом электрохимическом элементе является одним из основных требований к эксперименту. Должна быть исключена возможность взаимодействия электродов или электролита с материалами токоотводов и прибора-ячейки.

Отметим также, что каждый электрод должен находиться в равновесии с электролитом. При работе с электрохимическими элементами типа (2) возможность взаимодействия электрода $A_x B_{1-x}$ с электролитом по реакции

(где “В” – более благородный компонент сплава $A_x B_{1-x}$) является одним из важнейших факторов, ограничивающих использование “классического” метода ЭДС для исследования термодинамических свойств металлических сплавов.

Специального внимания требует случай, когда в элементе типа (2) могут присутствовать ионы потенциалобразующего металла разного заряда (что соответствует разным валентным состояниям А). Поскольку в уравнение (3) входит величина z_A , для расчетов термодинамических функций необходимо надежное знание значений этой величины. Таковы, в основном, общие требования, предъявляемые к эксперименту по методу электродвижущих сил.

Основными достоинствами метода ЭДС, позволяющего получать надежные термодинамические данные, являются следующие.

1. Непосредственно определяется величина ЭДС, пропорциональная изменению химического потенциала одного из компонентов причем, коэффициент пропорциональности в большинстве случаев известен с достаточной точностью.

2. По точности определения изменения химического потенциала (и энергии Гиббса) метод ЭДС не уступает ни одному из известных экспериментальных методов.

3. Данные, полученные методом ЭДС, с большой достоверностью могут считаться равновесными, так как в течение длительного опыта образцы выдерживаются при постоянных температурах, причем результаты измерений не изменяются со временем.

4. Метод сравнительно прост в аппаратном оформлении и предъявляет менее жесткие требования к чистоте образцов, чем калориметрические методы.

Вместе с тем использование “классического” метода ЭДС связано с рядом ограничений, основными из которых являются следующие.

1. Определение парциальных энтропий и энтальпий основано на нахождении углового коэффициента и свободного члена линейной зависимости измеряемой величины от температуры, что, естественно, снижает точность получаемых значений этих величин. Их калориметрическое определение во многих случаях может быть выполнено с большей точностью.

2. Опыты длительны и требуют в большинстве случаев непрерывной работы. Эксперимент является весьма трудоемким.

3. Для применения метода ЭДС необходимо создание обратимо работающего электрохимического элемента. Иногда это невозможно (например, из-за электрохимической близости компонентов исследуемой системы). В таких случаях метод ЭДС просто неприменим.

4. Измерения проводятся при повышенных температурах (как правило, выше 400-450°C) для ускорения установления равновесия в электрохимическом элементе, что не позволяет изучать термодинамические свойства закаленных (неравновесных) и метастабильных сплавов. Выдержка при повышенных температурах привела бы к отжигу и распаду этих твердых растворов.

Метод мгновенного фиксирования ЭДС. Совершенствование метода ЭДС электрохимических цепей, используемого для определения термодинамических характеристик металлических сплавов, направлено, в частности, на расширение круга исследуемых объектов. Основные проблемы, связанные с его использованием, заключаются в невозможности применения “классического” метода ЭДС при низких, близких к комнатной, температурах и изучения металлических систем, компоненты которых близки по электрохимическим свойствам. Японскими учеными К. Окаджима и Х. Сакао [8,9,10] был предложен новый вариант метода ЭДС, так называемый метод мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ). В работах этих авторов метод носил название TIE - Touch Instant Electromotive Force Method или “метод касания”. Основная идея метода сводится к гипотезе о том, что при замыкании электрохимической цепи, производимом в момент касания электролита поверхности электродов (до измерения электроды и электролит содержатся отдельно), устанавливающаяся в первый момент времени величина ЭДС соответствует равновесному “термодинамическому” значению, т. е. является разностью равновесных скачков электродных потенциалов. Такая величина может установиться только в результате обратимого протекания электрохимических процессов на электродах. Это предположение является обоснованным в случае быстрого установления электродных потенциалов, т. е. высоких значений токов обмена, что имеет место в электрохимических системах с солевыми электролитами [11].

В каждом опыте, при исследованиях методом МФЭ, заранее подготовленные электроды и электролит тем или иным способом приводят в соприкосновение и фиксируют ЭДС, возникающую в гальваническом элементе, (как правило, применяется осциллографическая запись сигнала). Следующим этапом является анализ полученных осциллограмм, форма которых зависит от условий проводимого эксперимента.

Впервые применение водных растворов электролитов в методе МФЭ было апробовано при изучении системы медь-теллур [12] в лаборатории химической термодинамики МГУ им. М.В.

Ломоносова. Полученные результаты хорошо согласовались с имеющимися данными "классического" варианта метода ЭДС для той же системы [13]. Аналогичное согласие результатов, полученных методом МФЭ и традиционными методами, имеется в работах [8,14]. Таким образом, одни и те же значения ЭДС, отвечающие термодинамическим свойствам образцов, могут быть зафиксированы как при измерениях в первый момент после замыкания электрохимической цепи, так и в результате длительной изотермической выдержки сплавов, приводящей к достижению равновесия в системе. Подтверждением этого вывода явилось экспериментальное и теоретическое (на основе модельных представлений) исследование кинетики установления стационарной величины ЭДС концентрационного элемента:

проведенное в работе [15]. Значение ЭДС, фиксируемое в начальный момент времени, не остается постоянным. В результате химического взаимодействия электродов с примесями электролита происходит падение этой величины со временем. Однако, если такое взаимодействие ослабевает, а активность потенциалобразующего компонента сплава, измененная в результате такого взаимодействия, восстанавливается за счет, например, диффузии компонента из объема образца к его поверхности, величина ЭДС через довольно длительное время (несколько часов) вновь достигает первоначального равновесного значения.

Низкотемпературные термодинамические исследования могут быть проведены с использованием водных растворов электролитов [12,15-17]. Применение таких электролитов для обычного "классического" варианта метода ЭДС ранее справедливо считалось невозможным, так как большинство металлов и сплавов активно взаимодействуют с водой. Применение метода МФЭ дает возможность зафиксировать равновесную величину ЭДС, "опередив" процесс коррозии электродов, и рассчитать на ее основе термодинамические свойства сплава. Использование водных растворов обладает практическими преимуществами. В первую очередь, они доступны и просты в приготовлении. Кроме того, они позволяют проводить измерения при низких температурах, что очень важно для изучения термодинамических свойств закаленных (неравновесных) сплавов. Опыт применения водных растворов солей в качестве электролитов был расширен в работах [16-22], где были изучены термодинамические свойства систем: Cd-Sb, In-Sb, In-Cu, Ni-Te, а также закаленных сплавов систем Fe-Ni, Sn-Cu, Fe-Cr-B, Co-Fe-B-Si и др.

Низкотемпературные измерения обратимых электродных потенциалов гальванических элементов для последующего расчета термодинамических свойств могут быть проведены, естественно, не только в водных растворах электролитов. Так, авторы работы [23] при исследовании бинарных сплавов цинка с железом, никелем и серебром при 298 К применяли растворы на основе пропиленкарбоната, а нами была разработана методика определения активности железа в сплавах с использованием спиртовых растворов электролитов [24].

Однако до настоящего времени метод мгновенного фиксирования ЭДС имеет ограниченное распространение. Быстрота и сравнительная простота отдельного измерения могут вызвать первоначально иллюзию легкости достижения результата. Такое заблуждение проходит при более детальном знакомстве с методом. Главную трудность во время работы представляет выбор условий эксперимента в каждом конкретном случае. Анализ и "расшифровка" большого количества получаемых осциллограмм состоят в выделении горизонтального плато - участка, отвечающего термодинамически обусловленной, равновесной величине ЭДС. С этой целью необходимо варьировать в ходе эксперимента кинетические и термодинамические параметры системы. Значение ЭДС, не зависящее от концентрации и вида электролита (при сохранении потенциалобразующего иона, например, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и NiCl_2), размеров и взаимного расположения электродов, геометрии ячейки, способа подготовки электродов к измерению, времени развертки сигнала, принимается за "истинное". Зависимость полученных величин от термодинамических параметров (состава и температуры) имеет закономерный характер. Кроме того, для дополнительного доказательства надежности результатов проводят сопоставление данных, полученных в разных концентрационных элементах, с целью проверки их взаимной согласованности. Значение ЭДС концентрационного элемента (см. (2)):

полученное методом МФЭ, сравнивается с разностью значений, определенных тем же методом в элементах типа Даниэля-Якоби:

Разность ЭДС элементов (7) и (8) должна совпадать с равновесной непосредственно измеренной величиной ЭДС элемента (2).

Специфической проблемой, возникающей при использовании метода МФЭ при низких температурах, является участие только поверхности образцов в установлении величины ЭДС (как разности скачков потенциалов на границе электрод-электролит). Возникает вопрос, насколько эта величина отвечает химическому потенциалу компонента в материале в целом, тем более, в случае закаленных образцов, в которых вследствие заторможенности диффузии можно было бы ожидать неравномерного распределения компонентов в объеме. При изучении таких образцов мы используем следующий экспериментальный прием: исследуемый электрод-сплав постепенно стачивается на наждачном круге и после снятия каждого очередного слоя вещества проводится определение химических потенциалов компонентов методом МФЭ. Практически во всех изучавшихся нами неравновесных сплавах заметной разницы в результатах измерений, проведенных на разной глубине от поверхности образца, обнаружено не было. Это свидетельствует о том, что скорость закалки материала была достаточной для того, чтобы образцы оставались однородными.

К достоинствам метода МФЭ можно отнести следующие.

1. Метод дает возможность определить непосредственно из эксперимента активность более благородного компонента сплава, а также обоих компонентов, близких по электроотрицательности, что, как уже говорилось, принципиально невозможно сделать традиционным методом ЭДС из-за протекания реакции обменного типа:

где “В” – более “благородный” компонент сплава $A_x B_{1-x}$. Таким образом, появляется возможность провести измерения в элементах двух типов:

Использование метода МФЭ дает возможность зафиксировать термодинамически равновесную величину ЭДС элемента (11) до того, как процесс (9) существенно ее изменит.

2. В случае экспериментального определения изменения химических потенциалов обоих компонентов бинарного сплава значительно упрощается расчет интегральной энергии Гиббса его образования. Эта величина может быть просто рассчитана по формуле

$$\Delta G_f(A_x B_{1-x}) = x \Delta \mu_A + (1-x) \Delta \mu_B.$$

Для этого не требуется знать зависимость изменения химического потенциала одного из компонентов от состава в широком его интервале, что необходимо для расчета ΔG_f по уравнению Гиббса-Дюгема (6).

3. Метод МФЭ позволяет проводить измерения при низких температурах, в ряде случаев с использованием водных растворов электролитов, что имеет непосредственное значение для термодинамического изучения закаленных сплавов.

Таким образом, анализ границ применимости метода мгновенного фиксирования ЭДС и расширение круга изучаемых объектов открывает перспективы его использования для термодинамического исследования новых металлических материалов, часто находящихся в неравновесных состояниях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Герасимов Я.И. Избранные труды. Общие вопросы физической химии и термодинамики. Термодинамические основы материаловедения / Под ред. Г.Ф. Воронина. М.: Наука, 1988. 333 с.
2. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 264 с.
3. Кубашевский О. Термодинамическая стабильность металлических фаз // Устойчивость фаз в металлах и сплавах / Перев. под ред. Д.С. Каменецкой. М.: Мир, 1970. 405 с.
4. Гейдерих В.А., Васильева И.А., Никольская А.В. Применение метода электродвижущих сил для исследования термодинамических свойств соединений переменного состава // Соединения переменного состава / Под ред. Б.Ф. Ормонта. Л.: Химия, 1969. С. 210-261.
5. Kubaschewski O., Alcock C. Metallurgical Thermochemistry, 5th Ed. N.Y.: Pergamon Press. 1979. 496 p.
6. Герасимов Я.И. Курс физической химии. М.: Химия, 1970. Т. 2. С. 527.
7. Лукашенко Г.М., Сидорко В.Р. Термодинамика твердых растворов на основе переходных металлов // Стабильность и фазовые равновесия в сплавах переходных металлов / Под ред. В.Н. Еременко. Киев: Наукова думка, 1991. С. 97-112.
8. Okajima K., Sakao H. On the New Method of Determination of the Activities in Molten Alloys - The Touch Instant EMF-Method // Trans. Japan. Inst. Metals. 1968. V. 9. № 1. P. 47-58.
9. Okajima K., Sakao H. Electric charge of binary molten alloys // Trans. Jap. Inst. Met. 1972. V. 13. № 3. P. 143-148.
10. Okajima K. Touch Instant Electromotive Force Method Determining Activities of Liquid Alloys // Memories of the Faculty of Engineering, Nagoya University, Japan. 1989. V. 41. № 2. P. 209-279.
11. Егоркин В.В. Термодинамическое исследование поведения цинка и кадмия в антимониде индия: Автореф. дис.... канд. хим. наук / М.: МИТХТ. 1974. С. 9.

12. Герасимов Я.И., Куценок И.Б., Гейдерих В.А. Исследование термодинамических свойств теллуридов меди методом мгновенного фиксирования ЭДС электрохимического элемента // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 3. С. 633-635.
13. Аббасов А.С., Азизов Т.Х. Исследование термодинамических свойств теллуридов меди / Баку: БГУ. 1976. Деп. в ВИНТИ. 1976. №1587-76. 4 с.
14. Куценок И.Б., Гейдерих В.А., Валуев И.А. Применение метода мгновенного фиксирования ЭДС для исследования термодинамических свойств твердых сплавов // Вест. Моск. ун-та. Сер. Химия. 1980. Т. 21. № 6. С. 554-558.
15. Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Кинетика установления стационарного значения ЭДС гальванических элементов амальгамного типа // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 10. С. 2612-2615.
16. Куценок И.Б., Гейдерих В.А. Регистрация ионов разного заряда в водных растворах электролитов методом мгновенного фиксирования ЭДС // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 3. С. 353-356.
17. Гейдерих В.А., Шевелева С.Н., Куценок И.Б., Кривошея Н.С. Термодинамические свойства теллуридов никеля // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 1068-1071.
18. Куценок И.Б., Гейдерих В.А., Герасимов Я.И., Ялканен Х. Исследование термодинамических свойств сплавов индий-медь методом мгновенного фиксирования ЭДС // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 11. С. 2712-2716.
19. Куценок И.Б., Могутнов Б.М., Ростовцев Р.Н., Гейдерих В.А. Относительная термодинамическая стабильность аустенита и мартенсита в системе железо-никель // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. №1. С. 118-120.
20. Ростовцев Р.Н., Куценок И.Б., Могутнов Б.М., Гейдерих В.А. Термодинамическое исследование неравновесных сплавов системы железо-никель // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2414-2417.
21. Куценок И.Б., Гейдерих В.А., Люцарева Н.С., Калинин А.В. Термодинамика равновесных и закаленных сплавов системы олово-медь // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2623-2626.
22. Корнилова Е.Н., Куценок И.Б., Глезер А.М., Гейдерих В.А. Термодинамические свойства аморфных сплавов системы Fe-Cr-B // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3203-3207.
23. Schwitzgebel G., Lang I., Sass R. Reversible electrode potentials of intermetallic phases of (Fe,Zn), (Ni,Zn) and (Ag, Zn) at 25°C // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1985. Bd. 146. S. 87-96.
24. Ростовцев Р.Н., Куценок И.Б., Могутнов Б.М., Гейдерих В.А. Активность железа в мартенситных и аустенитных железоникелевых сплавах и энергии Гиббса их образования // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 546-551.

УДК 539.31

Л.Р. Саитова, И.П. Семенова, И.В. Александров

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ СТРУКТУРЫ ЗАГОТОВОК ИЗ СПЛАВА ВТ6, ПОДВЕРГНУТОГО РАВНОКАНАЛЬНОМУ УГЛОВОМУ ПРЕССОВАНИЮ

Исследовано влияние геометрии оснастки на структуру, ее однородность и механическое поведение двухфазного сплава ВТ6 в процессе РКУП. Изучены особенности формирования УМЗ структуры после РКУП, реализованного на оснастке с углом пересечения каналов 120 и 135° при T=700°С.

В последние годы особый интерес исследователей направлен на формирование в металлах и сплавах ультрамелкозернистых (УМЗ) состояний с целью повышения их комплекса свойств. Перспективным методом получения объемных УМЗ образцов является интенсивная пластическая деформация (ИПД) путем равноканального углового прессования (РКУП), позволяющего сформировать в объемных заготовках УМЗ структуру без изменения их геометрических размеров [1].

Для получения УМЗ структур обычно требуется многопроходное РКУП, которое для пластичных металлов, например Cu, Al, Ti, может быть проведено уже при комнатной температуре [1,2]. Однако, для сложных малопластичных материалов, к числу которых относится двухфазный сплав ВТ6, проведение РКУП сопряжено с определенными трудностями, связанными с низкой деформируемостью сплава, высокой прочностью и его быстрым разрушением. Важным условием обеспечения стабильности свойств полученных материалов является также формирование УМЗ структуры, однородной по всему объему заготовки. Решение данной задачи может быть достигнуто путем определения оптимальных параметров РКУП-обработки материалов, таких, как температура, угол пересечения каналов в оснастке, маршрут движения заготовки, количество циклов прессования и др.

В связи с этим, целью работы является исследование особенностей формирования УМЗ структуры и механического поведения в сплаве ВТ6 при РКУП, реализованном на оснастке с разным углом пересечения каналов.

Для проведения исследований был использован сплав ВТ6 (Ti-основа; Al – 6,6%; V – 4,9%; Zr – 0,02%; Si – 0,033%; Fe – 0,18%; C – 0,007%; O₂ – 0,17%; N₂ – 0,01%; H₂ – 0,002%). Прутки диаметром 20 мм были изготовлены методом горячей прокатки с последующим отжигом при T=750°С в течение 1 часа, что позволило получить (α+β) микроструктуру преимущественно