

где T — температура, °K; C — концентрация растворенного металла (Ni или Mn), атомные доли; ΔH — разность энергий, поглощенных при растворении g -атома вещества (Ni или Mn) в α - и γ -железе; $S_K(C)$ — конфигурационная энтропия, равная $(-R \{C \ln C + (1 - C) \ln (1 - C)\})$ и $\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ — разность свободных энергий γ - и α -фаз чистого железа как функция температуры. «Относительные» свободные энергии отличаются от «полных» свободных энергий тем, что в них опущены члены, одинаковые для обеих фаз: члены, не зависящие от концентрации, и члены, зависящие от концентрации линейно.

Авторы работы [3] показали, что выражения для «относительных» свободных энергий могут быть успешно использованы для расчета фазовых границ $\alpha/\alpha + \gamma$ и $\alpha + \gamma/\gamma$ систем Fe-Ni и Fe-Mn.

Условиями равновесия α - и γ -фаз сплавов Fe-Mn при некоторой температуре T являются равенства химических потенциалов железа и марганца в этих фазах

$$\begin{cases} \mu_{Fe}^{\alpha} |_{C_{\alpha}} = \mu_{Fe}^{\gamma} |_{C_{\gamma}} \\ \mu_{Mn}^{\alpha} |_{C_{\alpha}} = \mu_{Mn}^{\gamma} |_{C_{\gamma}} \end{cases} \quad (3)$$

где C_{α} — концентрация марганца на границе $\alpha/\alpha + \gamma$, а C_{γ} — концентрация на границе $\alpha + \gamma/\gamma$. Уравнения (3) справедливы и для «относительных» химических потенциалов, определяемых из «относительных» свободных энергий согласно соотношениям:

$$\mu_{Fe}^i = \overline{f}_{Fe}^i = f_{Fe-Mn}^i + (1 - C_i) \frac{\partial f_{Fe-Mn}^i}{\partial C_i} \quad (4)$$

$(i = \alpha, \gamma)$

$$\mu_{Mn}^i = \overline{f}_{Mn}^i = f_{Fe-Mn}^i - C_i \frac{\partial f_{Fe-Mn}^i}{\partial C_i} \quad (5)$$

Авторы работы [3] в своих расчетах полагали, что $\Delta H = 2700$ кал/моль и не зависит от температуры. Нами учтена температурная зависимость ΔH . Величины $\Delta H(T)$ и $\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ вычислены из уравнений равновесия (3) при определенных температурах и соответствующих им концентрациях C_{α} и C_{γ} , взятых из экспериментально полученной диаграммы равновесия [1] (см. табл. 1). Рассчитанные таким образом значения $\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ несколько отли-

Таблица 1

$T, ^{\circ}K$	Концентрация Mn, атомные доли по экспериментальным данным [1]		$\Delta H(T)$, кал/ g -атом, по нашим расчетным данным	$\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$, кал/ g -атом	
	C_{α}	C_{γ}		по нашим расчетным данным	по данным работы [4]
1184	0	0	—	0	0
1100	0.013	0.032	1969	42	22
1000	0.023	0.075	2348	108	75
900	0.032	0.127	2465	184	180
800	0.033	0.195	2824	291	308
700	0.034	0.266	2861	382	449

чаются от данных работ [4,5] (см. табл. 1). Расчет кривых равновесия $\alpha/\alpha + \gamma$ и $\alpha + \gamma/\gamma$ по значениям $\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ [4] приводит к заметному отклонению (штриховые линии на фиг. 1) от экспериментальных кривых (сплошные

линии), поэтому и в дальнейших расчетах при высоких давлениях нам использовались величины $\Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$, вычисленные из диаграммы Fe-Mn [1].

Изменение «относительных» свободных энергий α - и γ -фаз в результате приложения давления рассчитываем по методу Кауфмана [6]

$$f_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha}(C_{\alpha}, T, P) = C_{\alpha} \Delta H(T) - TS_{\text{K}}(C_{\alpha}) + 23.9 PV_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha}(C_{\alpha}, T) \quad (6)$$

$$f_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma}(C_{\gamma}, T, P) = (1 - C_{\gamma}) \Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}(T) - TS_{\text{K}}(C_{\gamma}) + 23.9 PV_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma}(C_{\gamma}, T) \quad (7)$$

где P — давление, кбар; $V_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha}$ и $V_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma}$ — молярные объемы α - и γ -фаз Fe-Mn сплавов как функции концентрации марганца и температуры; 23.9 — коэффициент, учитывающий размерность. Изменениями объема, ΔH и S_{K} с давлением пренебрегаем.

Зависимость удельных молярных объемов α - и γ -фаз сплавов Fe-Mn от температуры и концентрации учитывается следующим образом. Аналитические выражения для атомных объемов этих фаз (\AA^3) как функций содержания марганца (в атомных долях) при 20°C из рентгеновских данных работ [1, 7-9] записываются в виде:

$$v_{\text{am}}^{\alpha}(C_{\alpha}) = 11.703 + 0.780 C_{\alpha} \quad (8)$$

$$v_{\text{am}}^{\gamma}(C_{\gamma}) = 11.334 + 1.115 C_{\gamma} \quad (9)$$

Из результатов работы [10] следует, что коэффициенты линейного расширения α -фазы сплавов Fe-Mn слабо повышаются с увеличением содержания марганца в сплаве, а γ -фазы для широкого интервала составов остаются практически постоянными. Поэтому для упрощения расчетов полагаем, что коэффициенты термического расширения α - и γ -фаз сплавов Fe-Mn равны соответствующим коэффициентам чистых α - и γ -Fe, т. е.

$$\alpha_{\text{ср}}^{\alpha\text{-Fe}} = 14.5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}, \quad \alpha_{\text{ср}}^{\alpha\text{-Fe}} = 43.5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}$$

$$\alpha_{\text{ср}}^{\gamma\text{-Fe}} = 23 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}, \quad \alpha_{\text{ср}}^{\gamma\text{-Fe}} = 70 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}$$

Используя выражения для атомных объемов α - и γ -фаз (8) и (9) и величины коэффициентов объемного расширения этих фаз, выводим следующие зависимости удельных молярных¹ объемов α - и γ -фаз от температуры и концентрации:

$$V_{\text{Fe-Mn}}^{\alpha}(C_{\alpha}, T) = 6.959 + 0.464 C_{\alpha} + 3.03 \cdot 10^{-4} T + 0.20 \cdot 10^{-4} T C_{\alpha} \quad (10)$$

$$V_{\text{Fe-Mn}}^{\gamma}(C_{\gamma}, T) = 6.689 + 0.657 C_{\gamma} + 4.68 \cdot 10^{-4} T + 0.46 \cdot 10^{-4} T C_{\gamma} \quad (11)$$

Подставляя выражения для V^{α} и V^{γ} в уравнения (6) и (7) и определяя по формулам (4) и (5) «относительные» химические потенциалы железа и марганца в α - и γ -фазах как функции концентрации, температуры и давления с помощью условий равновесия (3), получаем уравнения равновесия:

$$\Delta H(T) + 23.9 P (0.077 - 1.91 \cdot 10^{-4} T) + RT \ln \frac{C_{\alpha}}{C_{\gamma}} = 0 \quad (12)$$

¹ Для вычисления молярного объема атомный объем нужно умножить на число Авогадро ($N = 6.0228 \cdot 10^{23}$ [9]).