

ти приблизительно на 450 МПа. Выдержка таких образцов на протяжении 20 мин при температуре 723 К существенно увеличила долю нанокристаллической фазы в аморфной матрице и прочность на 1300 МПа.



### Список литературы

1. Верецагин М. Н., Шепелевич В. Г., Остриков О. М., Цыбранкова С. Н. Особенности пластической деформации при индентировании пирамидой Виккерса поверхности аморфного сплава Fe-Cr-Mo-V-B-Si // Физика металлов и металловедение. - 2002. - Т. 93, № 5. - С. 101-104.
2. Мильман Ю. В., Галанов Б. А., Чугунова С. И. Характеристика пластичности, определяемая при измерении твердости. - Киев: Изд-во ИПМ НАН Украины, 1992. - 25 с.
3. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // Acta mater. - 2000. - № 48. - P. 279-306.
4. Глезер А. М., Утевская О. Л. Разработка методики измерения механических свойств тонких ленточных материалов // Композиционные прецизионные материалы. - М.: Металлургия, 1983. - С. 78-82.

Поступила 29.05.2008

УДК 669.11/15:546.56:546.72

**Б. А. Кириевский, М. А. Руденко, В. В. Христенко**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Ураины, Киев

### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu-Fe

*На основании анализа термодинамических параметров расплавов системы Cu-Fe, а также строения наружных электронных оболочек ионов компонентов сделан вывод о возможности двухфазного состояния расплавов указанной системы. Показано, что монотектический участок линии ликвидуса системы Cu-Fe из-за недостаточной величины энергии смешения между компонентами вырождается в точку.*

*На підставі аналізу термодинамічних параметрів розплавів системи Cu-Fe, а також будови зовнішніх електронних оболонок іонів компонентів зроблено висновок про можливість двофазного стану розплавів зазначеної системи. Показано, що монотектична ділянка лінії ліквідуса системи Cu-Fe через недостатню величину енергії змішування між компонентами вироджується в точку.*

*Results of thermodynamic parameters and outside electronic shells structure of components ions of Cu-Fe system melts analysis permit make a conclusion about biphasic state of specified system melts. It is shown, that owing to not sufficient of components energy of mixing the Cu-Fe system liquidus line degenerates in a point.*

**Ключевые слова:** расплав, монотектика, фаза, термодинамические параметры, энергия смешения, диаграмма состояния, медь, железо.

В настоящее время актуальной является разработка новых сплавов, способных сохранять высокие показатели механических свойств (например, твердости) в сочетании с удовлетворительными специальными свойствами (например, тепло- и электропроводности) при повышенных температурах (вплоть до температуры плавления основы). Наиболее распространенные из указанной группы (дисперсионнотвердеющие сплавы) способны сохранять рабочие свойства до температур, не превышающих  $0,6 \cdot T_{пл}$  основы. Одним из перспективных является метод, при котором упрочняющие дисперсные

включения формируются непосредственно в расплаве, верхний предел рабочих температур таких сплавов может достигать  $0,9 \cdot T_{пл}$  основы. В течение последних лет в ФТИМС НАН Украины разработан принципиально новый класс литейных сплавов на основе системы монотектического типа Cu-(Fe-Cr-C). Основой указанных сплавов является медь, а упрощающей фазой – (Cr-Fe-C) включения, образующиеся непосредственно в расплаве в результате его эмульгирования.

Хотя содержание железа в сплавах указанного типа почти в 5 раз превышает содержание хрома, исследования их двухфазного жидкого состояния в основном ограничивались анализом взаимодействия между медью и хромом [1]. Поэтому выяснение вопроса о возможности двухфазного состояния расплавов системы Cu-Fe представляет практический интерес.

На кривой ликвидуса диаграммы состояния бинарной системы Cu-Fe [2-4] имеется точка перегиба при 1700 К и содержании железа  $x_{Fe} = 53$  ат.%. В работе [5] она рассматривается как вырожденный в точку монотектический отрезок кривой ликвидуса. Над линией ликвидуса расплав считается гомогенным. Имеются данные [4, 6] о двухфазном состоянии переохлажденного расплава системы Cu-Fe, при этом верхняя критическая точка области двухфазного состояния (50 ат.% Fe) находится на 20 К ниже кривой равновесного ликвидуса. Поэтому целесообразно уточнить, является ли точка перегиба на линии ликвидуса вырожденной областью двухфазного состояния.

Распад раствора происходит, когда выполняется соотношение [7-9]

$$L_{см} \geq L_{см}^{крит}, \quad (1)$$

где  $L_{см}$  – параметр смешения раствора;  $L_{см}^{крит}$  – критическое значение параметра смешения раствора.

Минимальное значение параметра смешения, при котором происходит распад, составляет  $2 \cdot R \cdot T$  [7, 8].

Параметр смешения ( $L_{см}$ ) определяется выражением [7-9]

$$L_{см} = F^{изб} / x \cdot (1 - x), \quad (2)$$

где  $F^{изб}$  – избыточная свободная энергия Гиббса;  $x$  – молярная доля растворенного компонента.

Избыточные свободные энергии фаз при данной температуре определялись из выражения [7]

$$F^{изб} = R \cdot T \cdot [(1-x) \cdot \ln(a_{Cu}) + x \cdot \ln(a_{Fe}) - (1-x) \cdot \ln(1-x) - x \cdot \ln(x)], \quad (3)$$

где  $F^{изб}$  – избыточная свободная энергия Гиббса;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $a_{Cu}$ ,  $a_{Fe}$  – активности меди и железа соответственно.

Критическое значение параметра смешения определяется выражением [7, 9]

$$L_{см}^{крит} = R \cdot T \cdot 1/x \cdot (1-x). \quad (4)$$

Расчет параметров смешения в расплаве ( $L_{см}$ ) при температурах 1823 и 1873 К проводился на основании экспериментальных данных [11-14] об активностях компонентов по выражениям (1) – (3). Критические значения параметров смешения  $L_{см}^{крит}$  при соответствующих температурах рассчитывались по выражению (4). Экспериментальные данные и расчетные значения параметров смешения расплавов представлены в таблице. Кроме того, значение параметра смешения в расплаве  $L_{см}$  при температуре 1873 К определялось на основании данных об избыточных свободных энергиях [10] по выражению (2). Рассчитанное значение параметра смешения составило 30000 Дж/моль, а значение его критической величины - 62290 Дж/моль (при содержании железа  $x_{Fe} = 0,5$ ).

## Новые литые материалы

**Значения параметров смешения сплавов  $L_{см}$  и соответствующие им значения  $L_{см}^{крит}$ , рассчитанные на основании данных об активностях компонентов**

Экспериментальные данные				Литературный источник	Расчетные значения	
температура, К	содержание железа $x_{Fe}$ , мольные доли	активность железа, $a_{Fe}$	активность меди, $a_{Cu}$		параметр смешения $L_{см}$ , Дж/моль	критическое значение параметра смешения $L_{см}^{крит}$ , Дж/моль
1823	0,1	0,573	0,929	[11]	31060	60630
	0,2	0,716	0,896			
	0,3	0,763	0,878			
	0,4	0,798	0,857			
	0,5	0,832	0,829			
	0,6	0,853	0,804			
	0,7	0,867	0,780			
	0,8	0,886	0,728			
	0,9	0,925	0,557			
1873	0,1	0,503	0,950	[12]	29910	62290
	0,2	0,593	0,923			
	0,3	0,695	0,876			
	0,4	0,786	0,820			
	0,5	0,833	0,784			
	0,6	0,840	0,776			
	0,7	0,845	0,767			
	0,8	0,882	0,669			
	0,9	0,957	0,409			
1873	0,1	0,421	0,928	[13]	19170	62290
	0,2	0,467	0,884			
	0,3	0,490	0,855			
	0,4	0,523	0,832			
	0,5	0,572	0,809			
	0,6	0,637	0,772			
	0,7	0,715	0,707			
	0,8	0,804	0,588			
	0,9	0,9	0,375			
1823	0,1	0,493	0,915	[10]	31060	60630
	0,2	0,732	0,857			
	0,3	0,833	0,822			
	0,4	0,865	0,806			
	0,5	0,866	0,804			
	0,6	0,861	0,809			
	0,7	0,862	0,805			
	0,8	0,880	0,753			
	0,9	0,922	0,561			

Расчетные значения параметров смешения расплавов положительные, однако они не превышают соответствующих им критических величин. Это может свидетельствовать о гомогенности расплавов системы Cu-Fe выше температуры ликвидуса.

В дальнейшем расчет параметров смешения расплавов в точках, лежащих на линии ликвидуса, проводился путем рассмотрения равновесия между жидкой фазой на основе меди и твердым раствором на основе  $\gamma$ -Fe (исходя из условия равенства парциальных молярных свободных энергий компонентов в фазах по методике [1, 7-9]). Экспериментальные значения равновесных составов фаз при соответствующих температурах взяты из работ [6, 13]. Для описания концентрационной зависимости свободной энергии выбрали модель квазирегулярных растворов [6]. Анализ результатов расчета показывает, что значение параметра смешения ( $L_{\text{см}}$ ), максимально приближающееся к критическому ( $L_{\text{см}}^{\text{крит}}$ ), соответствует точке на кривой ликвидуса при  $T = 1688$  К и содержании железа  $x_{\text{Fe}} = 0,494$  ( $L_{\text{см}} = 35890$  Дж/моль). Для этой точки  $L_{\text{см}}^{\text{крит}} = 56440$  Дж/моль (согласно [6], эти значения составляют  $L_{\text{см}} = 30710$ ,  $L_{\text{см}}^{\text{крит}} = 56200$  Дж/моль при  $T = 1688$  К и  $x_{\text{Fe}} = 0,489$ ).

Достаточно большие положительные значения параметров смешения, не превышающие критических, свидетельствуют о том, что в расплавах системы Cu-Fe энергия связи между ионами разноименных компонентов несколько превышает энергию взаимодействия между ионами одноименных компонентов. Однако полученные результаты расчета не позволяют сделать однозначный вывод о гомогенности расплавов системы Cu-Fe.

Согласно диаграмме состояния [2-4], в системе Cu-Fe возможны следующие виды равновесий с участием жидкой фазы: равновесие расплава с  $\epsilon$ -твердым раствором на основе меди; равновесие расплава с  $\gamma$ - и  $\delta$ -твердыми растворами на основе железа. Исходя из предположения о подобии строений областей локального порядка расплавов со строением кристаллических решеток, находящихся с ними в равновесии твердых растворов [7], следует ожидать, что характер взаимодействия между ионами компонентов расплавов, находящихся в равновесии с  $\epsilon$  и  $\gamma$ -твердыми растворами, соответствует образованию областей локального порядка, строение которых характеризуется координационным числом 12. А расплавы, находящиеся в равновесии с  $\delta$ -твердым раствором, имеют строение областей локального порядка, которое характеризуется координационным числом 8. Поэтому расплавы системы Cu-Fe могут существовать в двух состояниях, строение которых характеризуется координационными числами 12 и 8.

Ионы  $\text{Cu}^{+1}$  с перекрывающимися  $3d^{10}$  наружными электронными оболочками образуют области локального порядка жидкой фазы меди (находящейся в равновесии с  $\epsilon$ -твердым раствором) со строением, характеризующимся координационным числом 12 [15]. При увеличении содержания железа в этой фазе (в области температур от 1368 до 1688 К) недостаточно ионизирующей способности окружающих ионов для расщепления  $3d^{10}$  электронных оболочек и дополнительной ионизации атомов компонентов. Поэтому внешние электронные орбитали ионов не перекрываются, и области локального порядка расплава на основе меди не изменяют своего строения. Такой же характер взаимодействия наблюдается и в расплавах, находящихся в равновесии с твердым раствором на основе  $\gamma$ -Fe вплоть до температуры 1700 К.

В расплавах, находящихся в равновесии с  $\delta$ -твердым раствором, ионы  $\text{Fe}^{2+}$  с перекрывающимися  $3d^6$  наружными ортогональными шестерками электронов образуют области локального порядка, строение которых характеризуется координационным числом 8 [15, 17]. При растворении меди в таком расплаве ионизирующей способности среды достаточно для расщепления наружных  $3d^{10+}$  электронных оболочек ионов меди до состояния  $3d^{4+6}$  и перекрывания наружных электронных орбиталей. Однако, при увеличении содержания меди сверх определенной критической величины ионизирующей способности среды оказывается недостаточно для расщепления наружных электронных оболочек ионов меди. Присутствие ионов  $\text{Cu}^{+1}$  со сферическими  $3d^{10}$  наружными электронными оболочками значительно увеличивает свободную энергию жидкой фазы, строение областей локального порядка которой характеризуется координационным числом 8, что, в свою очередь, приводит к увеличению свободой энергии всей системы.

Поэтому термодинамически более выгодным становится двухфазное состояние расплава и можно предположить, что в окрестности точки перегиба линии ликвидуса происходит изменение строения областей локального порядка расплава со строения, характеризующегося координационным числом 12, на строение, характеризующееся координационным числом 8. Согласно правилу фаз, равновесный переход от одной фазы к другой может осуществляться только через область двухфазного состояния, поэтому точку перегиба на кривой ликвидуса можно считать вырожденным монотектическим отрезком.

Вывод о вырожденности в точку монотектического отрезка кривой ликвидуса системы Cu-Fe позволяет заключить, что введение дополнительных элементов будет способствовать увеличению концентрационной протяженности области двухфазного состояния расплава. На основании подобия диаграмм состояния систем Cu-Fe и Cu-Cr [1-4] (по данным [17, 18] двухфазное состояние расплавов системы Cu-Cr достигается за счет введения углерода) можно предположить, что в качестве такой добавки можно использовать углерод.

Известно [2-4], что углерод практически не растворяется и не диффундирует в меди вплоть до температуры ее кипения. Этот факт свидетельствует о большой величине параметра смешения меди и углерода, которая значительно превосходит величину  $2 \cdot R \cdot T$ . В то же время углерод неограниченно растворяется в расплавах железа. Следовательно, энергия смешения углерода с жидким железом значительно меньше величины  $2 \cdot R \cdot T$ . С другой стороны, результаты приведенных выше термодинамических расчетов свидетельствуют о достаточно больших положительных значениях параметра смешения меди и железа в жидкой фазе. Увеличение содержания железа в жидкой фазе, находящейся в равновесии с  $\epsilon$ - и  $\gamma$ -твердыми растворами, увеличивает свободную энергию расплава. В то же время повышение содержания меди в жидкой фазе, находящейся в равновесии с  $\delta$ -твердым раствором, также сопровождается увеличением свободной энергии. Однако указанного увеличения недостаточно для образования концентрационно протяженного монотектического участка.

Ионизирующей способности ионов  $\text{Cu}^{1+}$  в фазе на основе меди недостаточно для разрушения прочных ковалентных связей между атомами углерода и ионизации их до металлического состояния. Поэтому углерод растворяется в ней в минимальных количествах, и система расплав на основе меди-углерод существует в двухфазном состоянии. Так как потенциальная энергия взаимодействия между атомами железа и углерода значительно меньше потенциальной энергии взаимодействия между атомами железа и меди, энергетически более предпочтительным является образование связей между атомами железа и углерода. В результате атомы железа переходят из жидкой фазы на основе меди в углеродосодержащую на основе железа.

С другой стороны, растворяясь в фазе на основе железа, из-за значительной величины энергии смешения меди и железа и, особенно, энергии смешения меди и углерода, углерод “вытесняет” из нее медь, которая присоединяется к меди “медной” фазы. Поэтому при наличии углерода энергетически предпочтительным состоянием расплавов системы Cu-Fe является двухфазное состояние: фаза на основе меди с минимальным содержанием в ней железа и фаза на основе железа, содержащая минимальное количество меди и практически весь имеющийся в системе углерод.

### Выводы

- На основании анализа термодинамических параметров расплавов, а также строения наружных электронных оболочек ионов компонентов системы Cu-Fe сделан вывод о возможности существования указанных расплавов в двух состояниях: жидкой фазы, строение которой характеризуется координационным числом 12, и жидкой фазы, строение которой характеризуется координационным числом 8.

- В силу недостаточно большой величины энергии смешения между медью и железом монотектический отрезок линии ликвидуса диаграммы состояния системы Cu-Fe вырожден в точку.

• Дополнительное введение в расплавы элементов, имеющих большую энергию смешения с медью, которая на много превышает величину  $2 \cdot R \cdot T$  и минимальную энергию смешения с железом (например, углерод) способствует увеличению концентрационной протяженности монотектического участка линии ликвидуса расплавов системы Cu-Fe.



### Список литературы

1. *Кириевский Б. А., Христенко В. В., Перелома Е. В.* Уточнение параметров области несмешиваемости в жидком состоянии диаграммы Cu-Cr // *Металлофизика и новейшие технологии.* - 2000. - № 5. - С. 7-15.
2. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Л. С. Гузей, Е. В. Лысова и др. - М.: Наука, 1979. - 247 с.
3. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. - М.: Металлургиздат, 1962. - Т. II. - 1488 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. - М., Машиностроение, 1996. - Т 2. - 385 с.
5. *Васильев М. В.* Аналитическое описание диаграмм состояния систем Sn-Al и Cu-Fe с ретроградной кривой // *Журн. физ. химии.* - 1983. - № 10. - С. 2413-2417.
6. *Турчанин М. А., Агравал П. Г.* Термодинамика жидких сплавов, стабильные и метастабильные фазовые равновесия в системе медь-железо // *Порошковая металлургия.* - 2001 - № 7/8. - С. 34-53.
7. *Даркен Л. С., Гурри Р. В.* Физическая химия металлов: Пер. с англ. — М.: Государственное научно-техническое издательство по черной и цветной металлургии, 1960. - 582 с.
8. *Пинес Б. Я.* Очерки по металлофизике. — Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1961. - 315 с.
9. *Кауфман Л., Бернштейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. - М.: Мир, 1972. - 326 с.
10. *Турчанин М. А., Порохня С. В., Кохан А. В.* Термодинамика образования жидких сплавов меди и железа // *Расплавы.* - 1995. - № 1. - С. 9-13.
11. *Цемехман Л. Ш., Минцис В. П., Бурyleв Б. П., и др.* Физико-химические взаимодействия в системе Fe-Cu-Ni // *Изв. вузов. Чер. металлургия.* - 1985. - № 3. - С. 1-4.
12. *Hultgreen R., Desai P. D., Hawkins D. T. et al.* Selected values of thermodynamic properties of binary alloys. - Ohio: ASM Metals Park, 1973. - 231 p.
13. *Баталин Г. И., Судавцова В. С.* Термодинамические свойства жидких сплавов Fe-Cu // *Металлы.* - 1980. - № 2. - С. 45-49.
14. *Nowakowski J.* Wspolczynniki aktywnosci skladnikow niektoruch roztworow zawierajacych miedz // *Zesz. Nauk. АУН.* - 1974. - № 434. - Р. 137-151.
15. *Григоревич В. К.* Влияние электронного строения легирующих элементов на образование металлических растворов // *Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем.* - М.: Наука, 1969. - С. 7-24.
16. Свойства элементов / Под ред. Г. В. Самсонова. - М.: Металлургия, 1976. - Т. 1. - 600 с.
17. *Кириевский Б. А., Христенко В. В., Перелома Е. В.* Влияние третьего элемента на параметры области несмешиваемости в жидком состоянии в системе Cu-Cr // *Металлофизика и новейшие технологии.* - 2000. - № 8. - С. 19-27.
18. *Аврамов Ю. С., Шляпин А. Д.* Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (теория, технология, структура и свойства). - М.: Интерконтакт наука, 2002. - 372 с.

Поступила 32.10.2008