

16. Охотский В.Б. // Изв. РАН. Металлы. - 1993. - № 2. - С. 12-20.
17. Смирнов Н. И., Рубан В. Л. // ЖПХ. - 1949. - № 1. - С. 1211-1214; 1951. - № 1. - С. 47-55.
18. Turkdogan E. T. // ISI. - 1972. - V. 210. - P. 21-36.
19. Линдер С. // Инжекционная металлургия. - М.: Металлургия, 1981. - С. 28-42.
20. Дорохов В. И. // Изв. АН СССР. Металлы. - 1967. - № 6. - С. 10 -20.
21. Plockinger E., Wahlster M. // Stahl u Eisen. - 1960. - № 10. - S. 659-669.
22. Plockinger E. // Stahl u Eisen. - 1956. - № 12. - S. 739-742.
23. Steinhour H. H. // Ind. Eng. Chem. - 1944. - V. 36, № 7. - P. 618-624.

Поступила 06.05.2009

УДК 669.11/15:546.56:546.72//62-9

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

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

УТОЧНЕНИЕ СТРОЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu-Fe МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

По экспериментальным данным о равновесных составах фаз рассчитаны термодинамические параметры фаз системы Cu-Fe. Установлено, что указанную систему можно считать системой монотектического типа, однако монотектический участок линии ликвидуса вырождается в точку, а сами расплавы следует считать условно гомогенными.

На основі експериментальних даних щодо рівноважних складів фаз розраховані термодинамічні параметри фаз системи Cu-Fe. Встановлено, що цю систему можна вважати системою монотектичного типу, проте монотектична ділянка лінії ліквідуса вироджується в точку, самі ж розплави слід вважати умовно гомогенними.

On experimental data about equilibrium compositions of phases the thermodynamic parameters of Cu-Fe system phases are calculated. It is established that the possible to consider this system as a monotectical type system; the monotectical segment of liquidus curve however degenerates in point. It is necessary to consider melts of this system as conditionally homogeneous.

Ключевые слова: расплав, термодинамические параметры, медь, железо, диаграмма состояния, термодинамическая модель.

В последнее время проявляется значительный интерес к разработкам новых сплавов на основе меди, способных сохранять высокие показатели механических свойств (например, твердости) в сочетании с удовлетворительными специальными свойствами (например, тепло- и электропроводности) при повышенных температурах. Температурный предел сохранения свойств существующих дисперсионнотвердеющих сплавов на медной основе не превышает 60 % температуры плавления основы. В то же время верхний предел рабочих температур сплавов на базе металлических систем монотектического типа может достигать 90 % от температуры плавления основы.

Разработан ряд новых сплавов системы Cu-(Fe-Cr-C), в которых включения упрочняющей дисперсной фазы формируются непосредственно в расплаве [1]. Основой упрочняющей фазы (включений (Fe-Cr-C)) этих сплавов является железо. Поэтому осознанное усовершенствование указанных материалов практически невозможно без анализа термодинамических свойств фаз системы Cu-Fe. Термодинамические свойства системы Cu-Fe исследовались в работе [2]. Однако, чтобы сделать однозначный вывод о возможности двухфазного состояния расплавов этой системы имеющих данных недо-

статочно. На возможность двухфазного состояния расплавов системы Cu-Fe указывает анализ строения наружных электронных оболочек ионов ее компонентов [2, 3]. Вместе с тем, более строгий вывод о типе диаграммы состояния указанной системы позволяет сделать анализ термодинамических параметров фаз.

В качестве термодинамической модели была выбрана локально-конфигурационная модель, позволяющая учитывать строение фаз в виде слагаемых конфигурационной энтропии. В рамках этой модели система уравнений межфазного равновесия двухкомпонентной системы принимает следующий вид [4]:

$$\begin{cases} R \cdot T = (U_0^{(1)} \cdot x^2 - U_0^{(2)} \cdot y^2 + \Delta U_{AA}^{(1 \rightarrow 2)}) / (q^{(1 \rightarrow 2)} - \ln[(1-y)/(1-x)]); \\ R \cdot T = (U_0^{(1)} (1-x)^2 - U_0^{(2)} (1-y)^2 + \Delta U_{BB}^{(1 \rightarrow 2)}) / (q^{(1 \rightarrow 2)} - \ln(y/x)), \end{cases} \quad (1)$$

где $R = 8,31$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура равновесия, К; $\Delta U_{AA}^{(1 \rightarrow 2)}, \Delta U_{BB}^{(1 \rightarrow 2)}$ – изменения потенциальных энергий взаимодействия атомов одного вида при переходе из фазы 1 в фазу 2; x, y – молярные доли компонента В в фазах 1 и 2 соответственно; $q^{(1 \rightarrow 2)} = \ln \beta^{(1)} - \ln \beta^{(2)}$; $\beta^{(1)}, \beta^{(2)}$ – термодинамические вероятности состояния (1) и (2) соответственно; $U_0^{(1)}$ и $U_0^{(2)}$ – параметры взаимодействия в фазах 1 и 2 соответственно.

Термодинамические свойства определялись путем решения (относительно параметров) системы из $2 \cdot N$ уравнений, полученных подстановкой в систему (1) экспериментально определенных значений равновесных составов фаз, при N значениях температуры.

Для системы Cu-Fe в литературе [5, 6] практически отсутствуют комплементарные составы фаз, находящиеся в равновесии. Поэтому на основании имеющихся данных о составах фаз при различных температурах рассчитывались аппроксимирующие функции, описывающие фазовые границы диаграммы состояния. Рассматривались уравнения, описывающие следующие виды фазовых равновесий (рисунок):

- $\alpha\text{Fe}^{(тв)} \leftrightarrow \epsilon\text{Cu}^{(тв)}$ – равновесие α -твердого раствора на основе железа с ϵ -твердым раствором на основе меди;

- $\alpha\text{Fe}^{(тв)} \leftrightarrow \gamma\text{Fe}^{(тв)}$ – равновесие α -твердого раствора на основе железа с γ -твердым раствором на основе железа;

- $\gamma\text{Fe}^{(тв)} \leftrightarrow \epsilon\text{Cu}^{(тв)}$ – равновесие γ -твердого раствора на основе железа с ϵ -твердым раствором на основе меди;

- $\gamma\text{Fe}^{(тв)} \leftrightarrow \delta\text{Fe}^{(тв)}$ – равновесие γ -твердого раствора на основе железа с δ -твердым раствором на основе железа;

- $\delta\text{Fe}^{(тв)} \leftrightarrow \text{Ж2}$ – равновесие δ -твердого раствора на основе железа с жидкой фазой на основе железа;

- $\gamma\text{Fe}^{(тв)} \leftrightarrow \text{Ж1}$ – равновесие γ -твердого раствора на основе железа с жидкой фазой на основе меди;

- $\epsilon\text{Cu}^{(тв)} \leftrightarrow \text{Ж1}$ – равновесие ϵ -твердого раствора на основе меди с жидкой фазой на основе меди.

Совместное решение уравнений для всех видов межфазных равновесий системы Cu-Fe позволило получить согласованные расчетные значения термодинамических параметров (табл. 1, 2). Расчетные значения параметров взаимодействия в жидкой фазе на основе железа (29360,1 Дж/моль) и меди (27219,5 Дж/моль) находятся в удовлетворительном соответствии со значениями параметров взаимодействия в жидкой фазе, полученными в работе [2] при разных температурах на основании экспериментальных данных (31060 Дж/моль - при 1823 К; 29910 и 19170 Дж/моль - при 1873 К).

Таблица 1. Рассчитанные значения параметра взаимодействия в фазах

Фаза	Параметр взаимодействия U_0 , Дж/моль
α	41150,0
γ	31921,4
δ	34164,4
ϵ	19831,3
Ж1	27219,5
Ж2	29360,1

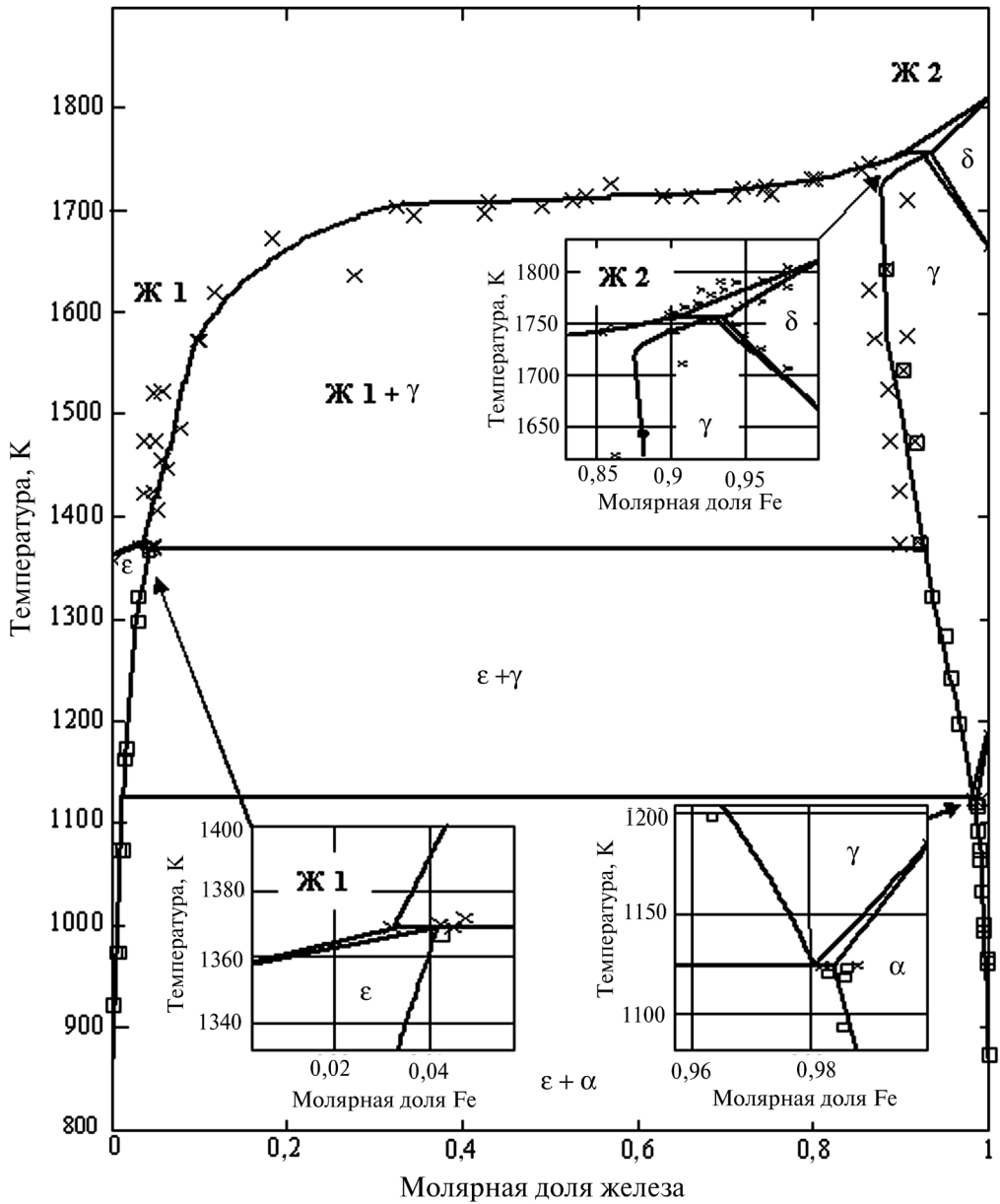


Диаграмма состояния системы Cu-Fe, построенная по расчетным значениям термодинамических параметров фаз: — - рассчитанные линии, описывающие равновесия фаз; □ - экспериментальные точки равновесных составов фаз [6]; × - экспериментальные точки равновесных составов фаз [5]

Проверку адекватности полученных значений проводили путем сравнения рассчитанных величин изменения термодинамических параметров компонентов при фазовых переходах со справочными данными (изменение энтальпий и энтропий, а также температуры фазовых переходов, табл. 2). Температуры фазовых переходов чистых компонентов вычисляли в соответствии с формулой [7]

$$T^{(1 \leftrightarrow 2)} = \Delta H^{(1 \leftrightarrow 2)} / \Delta S^{(1 \leftrightarrow 2)}, \quad (2)$$

где $\Delta H^{(1 \leftrightarrow 2)} = U^{(1)} - U^{(2)}$ - расчетное значение изменения энтальпий чистых компонентов при фазовом переходе, численно равно изменению потенциальной энергии взаимодействия

Получение и обработка расплавов

Таблица 2. Изменения термодинамических параметров компонентов и фаз системы Cu-Fe при фазовых переходах

Вид фазового перехода	Термодинамические параметры	Расчетное значение параметра	Литературное значение параметра
1	2	3	4
$\varepsilon \leftrightarrow \text{Ж1}$	изменение энтальпии меди, Дж/моль	13230,8	13050 [10]
			13263,28 [11]
			13020 [12]
	температура перехода меди, К	1357,77	1357,065 [10]
			1357,77 [11]
			1356,55 [12]
	изменение энтальпии железа, Дж/моль	17549	-
	температура перехода железа, К	1801	1801 [8]
	изменение энтропии, Дж/(моль · К)	9,7445	9,616 [10]
9,7684 [11]			
9,599 [12]			
$\delta \leftrightarrow \text{Ж2}$	изменение энтальпии меди, Дж/моль	7196,5	-
	температура перехода меди, К	1086	1086 [8]
	изменение энтальпии железа, Дж/моль	11233,35	13765,7 [10]
			13806,0 [11]
			13804,0 [12]
	температура перехода железа, К	1695,2	1811 [10]
			1809 [11]
1808 [12]			
изменение энтропии, Дж/(моль · К)	6,6266	7,6241 [11]	
$\gamma \leftrightarrow \delta$	изменение энтальпии меди, Дж/моль	2057,8	-
	изменение энтальпии железа, Дж/моль	825,8	825,8 [11]
			840 [13]
	температура перехода железа, К	1666,9	1667,5 [11]
			1664 [10]
1665 [13]			
изменение энтропии, Дж/(моль · К)	0,4954	0,4953 [11]	
$\alpha \leftrightarrow \gamma$	изменение энтальпии меди, Дж/моль	7874,3	-
	изменение энтальпии железа, Дж/моль	625,8	1012,87 [11]
			900 [13]
	температура перехода железа, К	1184,8	1184,8 [11]
1187 [12]			

продолжение табл. 2

1	2	3	4
	изменение энтропии, Дж/(моль · К)	0,5282	0,8549 [11]
α ↔ ε	изменение энтальпии меди, Дж/моль	1245,7	-
	изменение энтальпии железа, Дж/моль	19339,0	-
	изменение энтропии, Дж/(моль · К)	2,2513	-
γ ↔ ε	изменение энтальпии меди, Дж/моль	3,18	-
	изменение энтальпии железа, Дж/моль	1,11	-
	изменение энтропии, Дж/(моль · К)	0,0857	-
γ ↔ Ж1	изменение энтальпии меди, Дж/моль	6017,1	-
	изменение энтальпии железа, Дж/моль	4478,4	-
	изменение энтропии, Дж/(моль · К)	3,9017	-
Ж1 ↔ Ж2	изменение энтальпии меди, Дж/моль	17190,1	-
	изменение энтальпии железа, Дж/моль	21202,4	-
	изменение энтропии, Дж/(моль · К)	3,2203	-

между атомами одного вида при фазовом переходе, Дж/моль; $\Delta S^{(1 \leftrightarrow 2)} = R \cdot q^{(1 \leftrightarrow 2)}$ – расчетное значение изменения энтропии при фазовом переходе, Дж/(моль · К).

Для фазовых превращений, не реализующихся в обычных условиях (плавление меди со строением δ - Fe ($\delta\text{Cu}^{(тв)} \leftrightarrow \text{Ж2}$) и плавление железа со строением ε - Cu ($\varepsilon\text{Fe}^{(тв)} \leftrightarrow \text{Ж1}$), дополнительно проводили сравнение расчетных значений температур указанных переходов с данными, приведенными в литературе [8]. Рассчитанные значения термодинамических величин находятся в удовлетворительном соответствии с литературными данными (табл. 2).

Изменение конфигурационной энтропии при переходе от жидкой фазы (Ж1) к жидкой фазе (Ж2) рассчитывалось с учетом фазовых превращений, представленных на рисунке

$$\Delta S^{(\text{Ж1} \rightarrow \text{Ж2})} = \Delta S^{(\text{Ж1} \rightarrow \gamma)} + \Delta S^{(\gamma \rightarrow \delta)} + \Delta S^{(\delta \rightarrow \text{Ж2})}, \quad (3)$$

где $\Delta S^{(\text{Ж1} \rightarrow \text{Ж2})}$, $\Delta S^{(\text{Ж1} \rightarrow \gamma)}$, $\Delta S^{(\gamma \rightarrow \delta)}$, $\Delta S^{(\delta \rightarrow \text{Ж2})}$ – изменение конфигурационной энтропии при соответствующих фазовых переходах, Дж/(моль · К).

Результаты расчета показывают, что переход от жидкой фазы на основе меди (Ж1) к жидкой фазе на основе железа (Ж2) характеризуется большим изменением конфигурационной энтропии (3,2203 Дж/(моль · К)). Для сравнения следует подчеркнуть, что, например, изменение конфигурационной энтропии при переходе $\gamma\text{Fe}^{(тв)} \leftrightarrow \delta\text{Fe}^{(тв)}$ составляет 0,4954 Дж/(моль · К), что в 6,5 раз меньше, чем при переходе Ж1 ↔ Ж2. Это позволяет

заклЮчить, что жидкая фаза на основе меди (Ж1) и жидкая фаза на основе железа (Ж2) имеют различные строения.

Оценка строения областей локального порядка жидких фаз Ж1 и Ж2 приводится в работе [2], где на основе результатов анализа строения наружных электронных оболочек ионов компонентов показано, что строение областей локального порядка жидкой фазы (Ж1) характеризуется координационным числом 12, а строение областей локального порядка жидкой фазы (Ж2) - координационным числом 8.

Вывод о возможности существования расплавов системы Cu-Fe в виде двух фаз также подтверждается подобием диаграмм состояния системы Cu-Fe и Cu-Cr, которую можно считать системой монотектического типа [9]. На кривой ликвидуса диаграммы состояния системы Cu-Fe [6] имеется точка перегиба. На кривой ликвидуса диаграммы состояния системы Cu-Cr [6, 9] также имеется подобная точка, которая считается вырожденным монотектическим отрезком линии ликвидуса [9]. Кроме того, по обе стороны от точек перегиба на кривых ликвидуса диаграмм состояния систем Cu-Cr и Cu-Fe имеют место невариантные превращения. Это также свидетельствует о подобии процессов, происходящих в расплавах указанных систем [14].

Выводы

- Результаты анализа термодинамических параметров фаз позволяют считать систему Cu-Fe системой монотектического типа.
- Результаты совместного анализа термодинамических параметров фаз и особенностей строения наружных электронных оболочек ионов компонентов свидетельствуют о возможности существования расплавов системы Cu-Fe в двухфазном состоянии: фазы Ж1, строение областей локального порядка которой характеризуется координационным числом 12, и фазы Ж2, строение областей локального порядка которой характеризуется координационным числом 8.
- Концентрационная протяженность области двухфазного состояния расплавов системы Cu-Fe достаточно мала. В результате монотектический участок линии ликвидуса вырождается в точку. Поэтому расплавы указанной системы можно считать условно гомогенными.



Список литературы

1. Кириевский Б. А., Христенко В. В. Дисперсноупрочненные сплавы на основе меди со структурой типа «замороженной» эмульсии, технология производства литых электродов // Процессы литья. – 2007. – № 1-2. – С. 93-100.
2. Кириевский Б. А., Руденко М. А., Христенко В. В. Особенности строения расплавов системы Cu-Fe // Там же. – 2009. – № 3 – С 63-68 .
3. Григорович 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.
4. Пинес Б. Я. Очерки по металлофизике. – Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1961. – 315 с.
5. 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.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т 2. – С. 240-243.
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. Williams R. O. Melting points of the metallic elements having the face-centered cubic, body-centered cubic, and close-packed hexagonal structures // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1990. – Vol.11, № 3. – P. 224-226.

Получение и обработка расплавов

9. *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.
10. Свойства элементов / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: *Металлургия*, 1976. – Т. 1. – 600 с.
11. *Dinsdale A. T.* SGTE data for pure elements // *Calphad.* – 1991. – Vol. 15, № 4. – P. 317-425.
12. *Смитлз К. Д.* *Металлы: Справочник / Пер. с англ.* - М.: *Справочное изд-во*, 1980. – 447 с.
13. *Chase M. W.* Heats of transition of the elements // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* – 1983. – Vol. 4, № 1. – P. 124.
14. *Вилсон Д. Р.* Структура жидких металлов и сплавов: Пер. с англ. – М.: *Металлургия*, 1972. – 247 с.

Поступила 21.04.2009

ВНИМАНИЕ!

Предлагаем разместить в нашем журнале рекламу Вашей продукции или рекламный материал о Вашем предприятии. Редакция также может подготовить заказной номер журнала.

Стоимость заказного номера - 4000 грн.

**Расценки на размещение рекламы
(цены приведены в гривнях)**

Размещение	Рекламная площадь	Стоимость, грн.
Рекламные блоки в текстовой части журнала		
Цветные	1/2 страницы	900
	1/3 страницы	600
	1/4 страницы	300
Черно-белые	1/2 страницы	550
	1/3 страницы	380
	1/4 страницы	200
Цветная реклама на обложке		
Третья страница обложки	1 страница	2800
	1/2 страницы	1400
	1/4 страницы	700
Четвертая страница обложки	1 страница	3100
	1/2 страницы	1550
	1/3 страницы	1000

При повторном размещении рекламы - скидка 15 %

Наш адрес: **Украина, 03680, г. Киев-142, пр. Вернадского, 34/1**
Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины
Справки телефон: (044) 424-12-50, 424-04-10, 424-34-50
факс: (044) 424-35-15; **E-mail:** proclit@ptima.kiev.ua