

УДК 669.5.017.11:546.56'72'73'74'76'881

Древаль Л. А., Абдулов А. Р., Агравал П. Г., Соловьев Н. В., Приходько О. В., Турчанин М. А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ Cu–Fe–V, Cu–Fe–Cr И Cu–Fe–Co**

Сплавы на основе меди и железа, демонстрирующие склонность к расслоению в жидком состоянии, представляют интерес для разработки новых композиционных материалов с особыми механическими, теплофизическими, магнитными и электрическими свойствами [1, 2]. Такие композиционные материалы содержат фазу, богатую медью, обладающую высокой электропроводностью и теплопроводностью, и фазу, богатую железом, обладающую высокой прочностью и особыми магнитными свойствами [3]. Уровень свойств материалов определяется специфическими макро- и микроструктурами, которые формируются в процессе затвердевания расслоившейся жидкой фазы. Для сплавов с мелкодисперсной капельной структурой, в которых капли одной фазы распределены в другой фазе, регулирование уровня свойств связано с регулированием размера, объемной доли и состава распределенных частиц. В системах на основе Cu–Fe, характеризующихся стабильным расслоением жидкой фазы, могут быть получены композиционные порошки и объемные сплавы с сердцевинной структурой. Для подобных композиционных материалов последовательность фаз в центральной и периферийной частях можно контролировать путем изменения объемных долей двух жидкостей [3].

Фазовая диаграмма системы Cu–Fe приведена на рис. 1 согласно [4]. Для данной системы характерен весьма пологий характер линии ликвидуса. Расслоение жидких сплавов в системе Cu–Fe является метастабильным. Граница области расслоения показана на рис. 1 штриховой линией. Для расслоения расплавов в концентрационной области  $x_{Fe} \approx 0,4-0,6$  требуемое переохлаждение не превышает 20 К. Изменить характер расслоения, т. е. сделать его стабильным, возможно за счет введения в расплав железа и меди добавок третьего компонента. Согласно результатам работы [3] область расслоения жидкой фазы является стабильной в системах Cu–Fe–V, Cu–Fe–Cr, и остается метастабильной в системе Cu–Fe–Co. Эффективная разработка новых сплавов на базе системы Cu–Fe требует наличия термодинамической базы данных для надежного прогнозирования составов жидкой и твердой фаз, моделирования процессов равновесного и неравновесного затвердевания в многокомпонентных системах. Создание такой базы данных предполагает наличие информации о фазовых превращениях и термодинамических свойствах фаз. Данные о фазовых превращениях в системах Cu–Fe–V, Cu–Fe–Cr и Cu–Fe–Co представлены в литературе [5–8]. Термодинамические свойства жидких сплавов на сегодняшний день не изучены, что затрудняет проведение корректного термодинамического описания выбранных систем.

Целью настоящей работы является исследование энтальпий смешения жидких сплавов данных трехкомпонентных систем и определение характера взаимодействия компонентов в них.

В настоящей работе были впервые исследованы энтальпий смешения жидких сплавов данных трехкомпонентных систем и установлен характер взаимодействия компонентов в них.

Энтальпии смешения жидких сплавов систем Cu–Fe–V, Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co были исследованы с использованием высокотемпературного изопериболического калориметра [9, 10] при температуре 1873 К. При проведении опытов были использованы электролитические медь (99,99 мас. %), хром (99,95 мас. %), железо (99,95 мас. %), кобальт (99,98 мас. %), металлический ванадий (99,70 мас. %). Эксперименты проводились в защитной среде спектрально-чистого аргона (99,997 об. %). Исследование теплот смешения было выполнено вдоль разрезов  $x_{Cu}/x_{Fe} = 3, 1$  и  $1/3$  в области составов  $x_{V,Co} = 0-0,55$  для систем Cu–Fe–V, Cu–Fe–Co и  $x_{Cr} = 0-0,45$  для системы Cu–Fe–Cr. Методики проведения эксперимента и обработки его результатов были подробно описаны в [11].

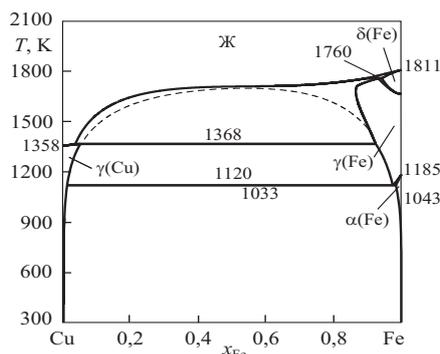


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Cu–Fe [4]

Интегральная энтальпия смешения расплавов  $\Delta H$  была описана во всей концентрационной области с использованием выражения Муджиану-Редлиха-Кистера [12]. При расчете  $\Delta H$  при 1873 К в системах Cu–Fe–V и Cu–Fe–Cr в качестве стандартного состояния для хрома и ванадия были приняты чистые жидкие переохлажденные металлы. Уравнения, описывающие интегральную энтальпию смешения расплавов тройных систем, имеют вид:

– система Cu–Fe–V:

$$\begin{aligned} \Delta H = & x_{Cu}x_{Fe} \cdot (73316,72 - 15,82 \cdot T + 9100,15 \cdot (x_{Cu} - x_{Fe}) + 2428,96 \cdot (x_{Cu} - x_{Fe})^2 - \\ & - 233,62 \cdot (x_{Cu} - x_{Fe})^3) + x_{Cu}x_{V} \cdot (121287,28 - 22,65 \cdot T + 18829,20 \cdot (x_{Cu} - x_{V}) - \\ & - 15156,60 \cdot (x_{Cu} - x_{V})^2) + x_{Fe}x_{V} \cdot (-34679,00 + 10209,00 \cdot (x_{Fe} - x_{V})) + \\ & + x_{Cu}x_{Fe}x_{V} \cdot (-550602,24 \cdot x_{Cu} + 73474,79 \cdot x_{Fe} - 182499,29 \cdot x_{V}) \text{ Дж/моль}; \end{aligned} \quad (1)$$

– система Cu–Fe–Cr:

$$\begin{aligned} \Delta H = & x_{Cu}x_{Fe} \cdot (73316,72 - 15,82 \cdot T + 9100,15 \cdot (x_{Cu} - x_{Fe}) + 2428,96 \cdot (x_{Cu} - x_{Fe})^2 - \\ & - 233,62 \cdot (x_{Cu} - x_{Fe})^3) + x_{Cu}x_{Cr} \cdot (83730,00 - 10,00 \cdot T - 1371,45 \cdot (x_{Cu} - x_{Cr}) - \\ & - 1271,47 \cdot (x_{Cu} - x_{Cr})^2) - 14550,00 \cdot x_{Fe}x_{Cr} + x_{Cu}x_{Fe}x_{Cr} \cdot (-115798,97 \cdot x_{Cr} - \\ & - 89317,24 \cdot x_{Cu} + 116631,53 \cdot x_{Fe}) \text{ Дж/моль}; \end{aligned} \quad (2)$$

– система Cu–Fe–Co:

$$\begin{aligned} \Delta H = & x_{Cu}x_{Fe} \cdot (73316,72 - 15,82 \cdot T + 9100,15 \cdot (x_{Cu} - x_{Fe}) + 2428,96 \cdot (x_{Cu} - x_{Fe})^2 - \\ & - 233,62 \cdot (x_{Cu} - x_{Fe})^3) + x_{Cu}x_{Co} \cdot (34709,90 - 1164,90 \cdot (x_{Cu} - x_{Co}) + 9639,00 \cdot (x_{Cu} - x_{Co})^2) + \\ & + x_{Fe}x_{Co} \cdot (-9753,82 + 505,82 \cdot (x_{Fe} - x_{Co})^2) + x_{Cu}x_{Fe}x_{Co} \cdot (207885,70 \cdot x_{Co} - \\ & - 32445,31 \cdot x_{Cu} + 1628,58 \cdot x_{Fe}) \text{ Дж/моль}. \end{aligned} \quad (3)$$

На рис. 2 показаны изотермы интегральной энтальпии смешения жидких сплавов тройных систем, рассчитанные согласно уравнениям (1)–(3).

Интегральные энтальпии смешения расплавов всех исследованных систем являются знакопеременными. Отрицательные значения функций  $\Delta H$  наблюдаются вблизи граничных систем железо-третий компонент и связаны с характером взаимодействия компонентов в этих системах. Минимум функции  $\Delta H$  для системы Cu–Fe–V составил 9,7 кДж/моль для сплава  $Fe_{0,43}V_{0,57}$  [13], для Cu–Fe–Cr 3,9 кДж/моль для сплава  $Fe_{0,5}Cr_{0,5}$  [14], для Cu–Fe–Co 2,4 кДж/моль для сплава  $Fe_{0,5}Co_{0,5}$  [15]. Положительные значения интегральной энтальпии, обусловлены взаимодействием компонентов в граничных системах медь-железо и медь-третий компонент. Максимум функции  $\Delta H$  для системы Cu–Fe–V составил 19,9 кДж/моль для сплава  $Cu_{0,55}V_{0,45}$  [16], для Cu–Fe–Cr 16,3 кДж/моль для сплава  $Cu_{0,5}Cr_{0,5}$  [17], для систем Cu–Fe–Co 11,0 кДж/моль для сплава  $Cu_{0,54}Fe_{0,46}$  [4].

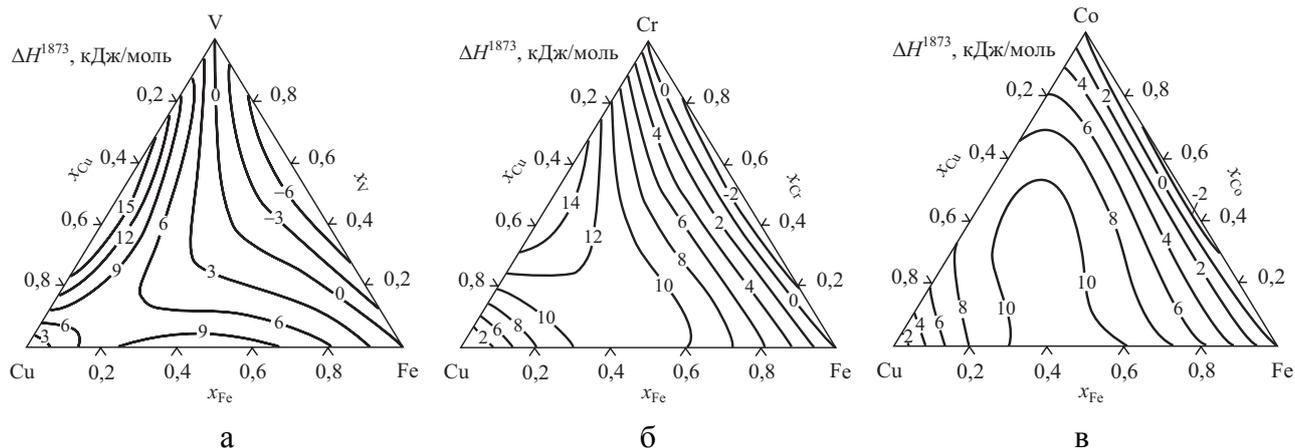


Рис. 2. Интегральная энтальпия смешения жидких сплавов  $\Delta H$  (кДж/моль) при 1873 К в системах Cu–Fe–V (а), Cu–Fe–Cr (б) и Cu–Fe–Co (в)

Расположение минимального и максимального значений функции  $\Delta H$  в соответствующих граничных системах указывает на важную роль парных взаимодействий при образовании тройных расплавов. В частности, образование обширного плато на изотермах  $\Delta H$  систем Cu–Fe–Cr и Cu–Fe–Co (рис. 2, б, г) обусловлено совместным действием значительных положительных вкладов от взаимодействий медь-железо, медь-хром и медь-железо, медь-кобальт, соответственно.

С другой стороны, некоторые особенности концентрационного хода функции  $\Delta H$  определяются вкладом от тройного взаимодействия между компонентами, который в различных участках концентрационного треугольника ведет себя неодинаково, изменяясь как по величине, так и по знаку. На рис. 3 представлены результаты расчета вклада тройного взаимодействия в интегральную энтальпию смешения тройных жидких сплавов. Для систем Cu–Fe–V и Cu–Fe–Cr (рис. 3, а, б) данный вклад является отрицательным в большей части концентрационного треугольника.

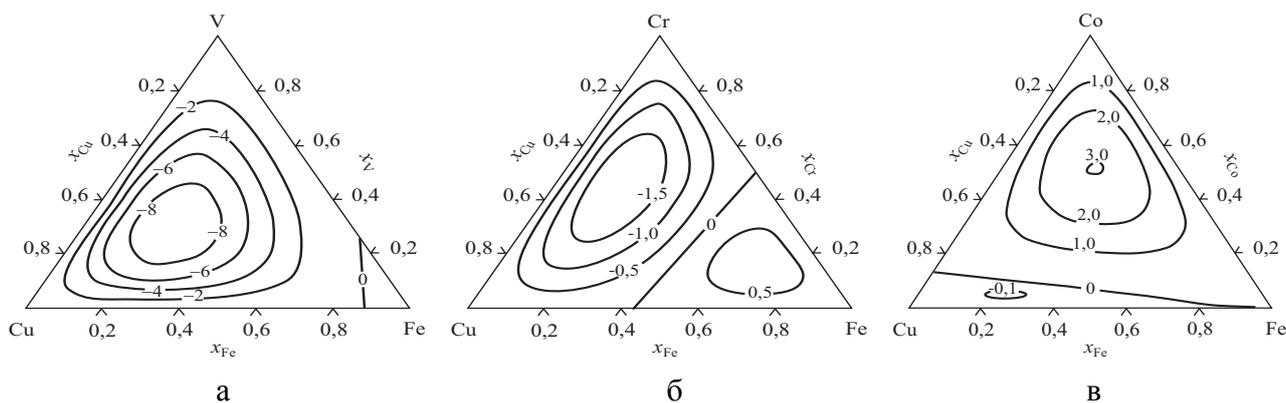


Рис. 3. Вклад тройного взаимодействия в интегральную энтальпию смешения жидких сплавов систем Cu–Fe–V (а), Cu–Fe–Cr (б) и Cu–Fe–Co (в)  $\Delta H$ , связанные с взаимодействиями в системах Cu–Fe и Cu–V, приводит к образованию на ее изотерме седловины

В тоже время для сплавов, расположенных в области составов, примыкающей к железному углу концентрационного треугольника, этот вклад является положительным. Тройное взаимодействие между компонентами системы Cu–Fe–Co вносит положительный вклад в интегральную энтальпию смешения в большей части концентрационного треугольника (рис. 3, в). С другой стороны, в области составов близких к граничной системе Cu–Fe вклад от взаимодействия компонентов в этой системе является отрицательным и незначительным по величине. Учитывая погрешности при изучении энтальпии смешения и ее описании,

вклад тройного взаимодействия в энтальпию смешения расплавов систем Cu–Fe–V и Cu–Fe–Cr можно считать преимущественно отрицательным, а системы Cu–Fe–Co – преимущественно положительным. Наиболее интенсивное тройное взаимодействие компонентов наблюдается в системе Cu–Fe–V, для которой вклад тройного взаимодействия в  $\Delta H$  является существенным и сопоставимым по величине с вкладами от взаимодействия компонентов в граничных системах. Значительный отрицательный вклад от тройного взаимодействия, ослабляя положительные отклонения от идеальности функции, является не большим по величине.

Слабое взаимодействие характерно для компонентов жидких сплавов системы Cu–Fe–Cr, для которой вклад тройного взаимодействия. В целом следует отметить, что в системах Cu–Fe–V и Cu–Fe–Cr вклад тройного взаимодействия в функции  $\Delta H$  ослабляет, а в системе Cu–Fe–Co, усиливает положительные отклонения от идеальности, связанные с парными взаимодействиями компонентов в граничных системах медь-железо и медь-третий компонент.

Термодинамическое описание систем Cu–Fe–V, Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co было выполнено в рамках CALPHAD-метода. В основу термодинамического описания тройных систем были положены термодинамические описания двойных систем Cu–Fe [4], Cu–V [16], Cu–Cr [17], Cu–Co [18], Fe–Cr [14], Fe–V [13], Fe–Co [15], а также экспериментальные данные об энтальпиях смешения, полученные в настоящей работе и информация о фазовых равновесиях в тройных системах, систематизированная в [5–8].

Полученные термодинамические описания систем были использованы для расчета границ области расслоения жидких сплавов. На рис. 4, в качестве примера, приведены рассчитанные области расслоения в системах Cu–Fe–V и Cu–Fe–Co. Как следует из рис. 4, область расслоения жидких сплавов является стабильной в системе Cu–Fe–V и метастабильной в системе Cu–Fe–Co.

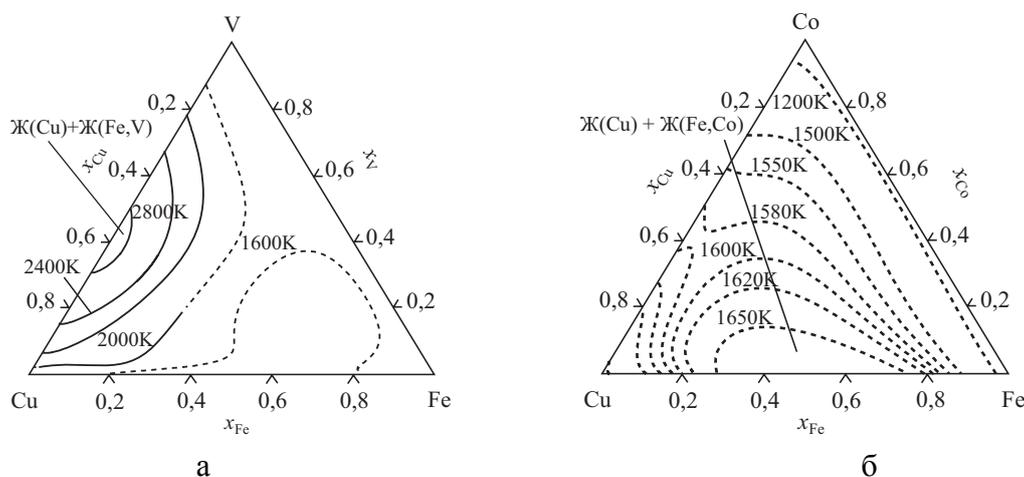


Рис. 4. Рассчитанные области расслоения жидкой фазы в системах Cu–Fe–V (а) и Cu–Fe–Co (б). Штриховыми линиями показана метастабильная область расслоения, сплошными линиями стабильная область расслоения жидкой фазы

Для системы Cu–Fe–V максимальная температура расслоения жидких сплавов расположена в граничной системе Cu–V и составляет 2872 К при  $x_V = 0,4$ . Существование стабильной области расслоения жидких сплавов в системе Cu–Fe–V в широкой области температур и концентраций указывает на возможность получения в этой системе сплавов с сердцевинной структурой.

Для системы Cu–Fe–Co максимальная температура расслоения жидких сплавов расположена в граничной системе Cu–Fe и составляет 1701 К при  $x_{Fe} = 0,55$ . Как следует из рис. 4, б, при заданной концентрации меди и с увеличением содержания кобальта в тройных расплавах температуры метастабильного расслоения жидкой фазы понижаются между соответствующими значениями в граничных системах Cu–Fe и Cu–Co.

В настоящей работе была рассчитана величина переохлаждения  $\Delta T$ , необходимая для достижения метастабильного расслоения расплавов в системе Cu–Fe–Co (рис. 5). Для расплавов системы Cu–Fe–Co в широком интервале составов переохлаждение, необходимое для достижения расслоения, не превышает 25–50 К. С повышением концентрации кобальта в расплавах величина переохлаждения  $\Delta T$  становится больше.

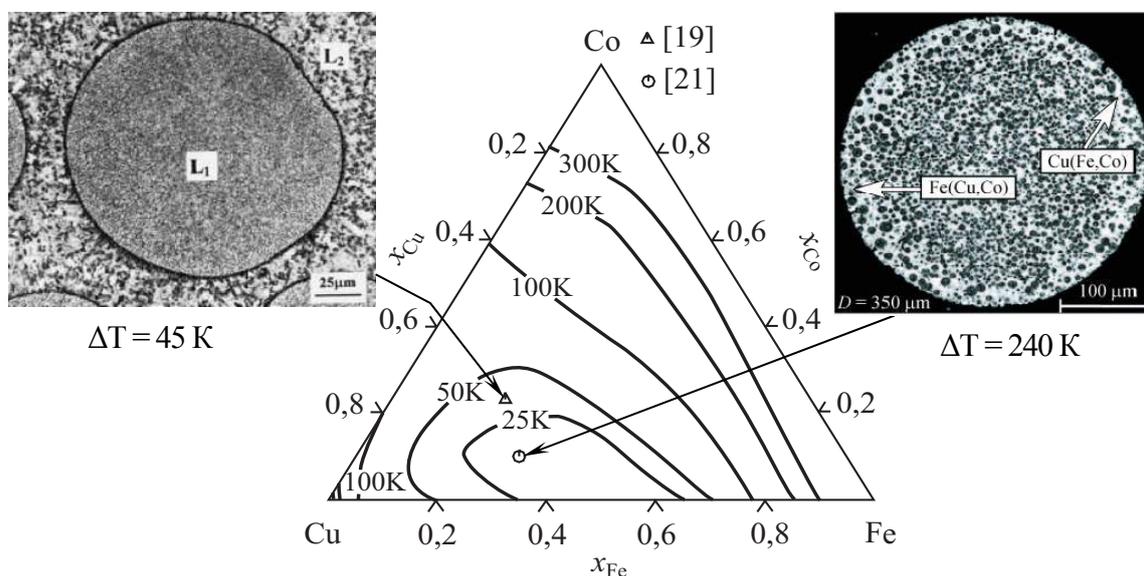


Рис. 5. Проекция поверхности степени переохлаждения  $\Delta T$ , необходимой для достижения метастабильного расслоения расплавов в системе Cu–Fe–Co

Влияние величины переохлаждения и скорости охлаждения на микроструктуру, формирующуюся в сплавах с метастабильным расслоением жидкой фазы было исследовано в работах [19–21]. Результаты этих работ показывают, что при небольших значениях переохлаждения (до 100 К) и скоростей охлаждения расплавов в сплавах формируются крупные капли одной фазы, распределенные в другой (рис. 5) [19–21]. В тоже время, в условиях значительного переохлаждения (свыше 200 К) и большой скорости охлаждения расслоившегося расплава в системе могут быть получены сплавы с мелкодисперсной капельной структурой (рис. 5) [21]. Таким образом, регулирование степени переохлаждения и скорости охлаждения расплавов позволяет эффективно контролировать микроструктуру, формирующуюся в ходе их затвердевания, а, следовательно, влиять на их физические и магнитные свойства, которые являются структурно чувствительными.

### ВЫВОДЫ

При температуре 1873 К выполнены калориметрические исследования энтальпий смешения расплавов систем Cu–Fe–V, Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co вдоль разрезов с  $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$ ,  $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$  и  $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$  в интервале составов  $x_{V,Co} = 0–0,55$  и  $x_{Cr} = 0–0,45$ .

Интегральные энтальпии смешения расплавов трехкомпонентных систем  $\Delta H$  были описаны во всей концентрационной области с использованием выражения Муджиану-Редлиха-Кистера. Концентрационный ход этих функций указывает на исключительно важную роль парных взаимодействий при образовании трехкомпонентных жидких сплавов. Вклад тройного взаимодействия в энтальпию смешения расплавов систем Cu–Fe–V и Cu–Fe–Cr является преимущественно отрицательным, а систем Cu–Fe–Co – преимущественно положительным.

В рамках calphad-метода проведено термодинамическое описание систем. Рассчитаны области расслоения жидких сплавов систем Cu–Fe–V и Cu–Fe–Co. Область расслоения жидких сплавов является стабильной в системе Cu–Fe–V и метастабильной в системе Cu–Fe–Co.

Построена проекція поверхності величини переохладження, необхідної для досягнення метастабільного розщеплення расплавів в системі Cu–Fe–Co. Показана можливість ефективного контролю мікроструктури сплаву путем регулювання режиму охолодження расплавів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Design and formation mechanism of self-organized core/shell structure composite powder in immiscible liquid system / C. P. Wang, X. J. Liu, P. S. Rong, C. Shen, Y. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida. – *Applied physics letter*, 2007. – V. 91, No. – 141904. – P. 141904-1–141904-3.
2. Self-formed pencil-like bulk composite materials consisting of copper alloy and stainless steel / C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida // *Journal of Materials Research*, 2008. – V. 23, No. 4. – P. 933–940.
3. Formation of Core-Type Macroscopic Morphologies in Cu–Fe Base Alloys With Liquid Miscibility Gap / C. P. Wang, X. J. Liu, Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida // *Metallurgical and Materials Transactions A.*, 2004. – V. 35A. – No. 4. – P. 1243–1253.
4. Turchanin M. A. Thermodynamics of Alloys and Phase Equilibria in the Copper–Iron System / M. A. Turchanin, P. G. Agraval, I. V. Nikolaenko // *Journal of Phase Equilibria*, 2003. – V. 24. – No. 4. – P. 307–319.
5. Ohtani H. Solid/Liquid Equilibria in Fe–Cu Based Ternary Systems / H. Ohtani, H. Suda, K. Ishida // *ISI International*, 1997. – V. 37. – No. 3. – P. 207–216.
6. Phase Equilibria in Fe–Cu–X (X : Co, Cr, Si, V) Ternary Systems / C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida // *Journal of Phase Equilibria*, 2002. – V. 23. – No. 3. – P. 236–245.
7. Velikanova T. Chromium–Copper–Iron / T. Velikanova, M. A. Turchanin // *Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data* / eds. G. Effenberg, S. Ilyenko. – Berlin: Springer-Verlag, 2006. V. 11C2. – P. 183–209. – [Landolt-Boernstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (new series). – Group IV : Physical Chemistry. / ed. W. Martiensel].
8. Turchanin M. Cobalt–Copper–Iron / M. Turchanin, T. Velikanova // *Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data* / eds. G. Effenberg, S. Ilyenko. – Berlin, Springer-Verlag, 2007. V. 11D2, P. 446–471. – [Landolt-Boernstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (new series). – Group IV: Physical Chemistry. / ed. W. Martiensel].
9. Nikolaenko I. V. Enthalpies of Formation of Liquid Binary (Copper + Iron, Cobalt, and Nickel) Alloys / I. V. Nikolaenko, M. A. Turchanin // *Metallurgical and Materials Transactions B.*, 1997. – V. 28B. – No. 6. – P. 1119–1130.
10. Turchanin M. A. Enthalpies of Formation of Liquid (Copper + Manganese) Alloys / M. A. Turchanin, I. V. Nikolaenko // *Metallurgical and Materials Transactions B.*, 1997. – V. 28B. – No. 3. – P. 473–478.
11. Mixing enthalpy of Liquid Cu–Ni–Ti Alloys at 1873 K / M. A. Turchanin, A. R. Abdulov, P. G. Agraval, L. A. Dreval // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2006. – V. 2006. – No. 6. – P. 500–504.
12. Muggianu Y. M. Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth–gallium–tin at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial excess functions of mixing / Y. M. Muggianu, M. Gambino, J. P. Bros // *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1975. – V. 7. – No. 1. – P. 83–88.
13. Huang W. A. Thermodynamic Evaluation of the Fe–V–C System / W. A. Huang // *Zeitschrift für Metallkunde*, 1991. – V. 1991. – No. 5. – P. 391–401.
14. Andersson J. O. Thermodynamic Properties of the Cr–Fe System / J. O. Andersson, B. Sundman // *CALPHAD*, 1987. – V. 11. – No. 1. – P. 83–92.
15. Phase Equilibria in the Fe–Co Binary System / I. Ohnuma, H. Enoki, O. Ikeda, R. Kainuma, H. Ohtani, B. Sundman, K. Ishida // *Acta Materialia*, 2002. – V. 50. – P. 379–393.
16. Turchanin M. A. Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. III. Copper–chromium system / M. A. Turchanin // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2006. – V. 45. – № 9–10. – P. 457–467.
17. Turchanin M. A. Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. II. The copper–vanadium system / M. A. Turchanin // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2006. – V. 45, No. 5–6. – P. 272–278.
18. Turchanin M. A. Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. V. Copper–cobalt system / M. A. Turchanin, P. G. Agraval // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2007. – V. 46, Nos. 1–2. – P. 77–89.
19. Kim D. I. The metastable liquid miscibility gap in Cu–Co–Fe alloys / D. I. Kim, R. Abbaschian // *Journal of Phase Equilibria*, 2000. – V. 21. – No. 1. – P. 25–31.
20. Effects of Supercooling and Cooling Rate on the Microstructure of Cu–Co–Fe Alloys / A. Munitz, A. M. Bamberger, S. Wannaparhun, R. Abbaschian // *Journal of Materials Science*, 2006. – V. 41, No. 10. – P. 2749–2759.
21. Dai F. Phase separation and rapid solidification of liquid Cu<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Co<sub>10</sub> ternary peritectic alloy / F. Dai, C. Cao, B. We // *Science in China Series G : Physics, Mechanics and Astronomy*, 2007. – V. 50. – Issue 4. – P. 509–518.