

УДК 669.5.017.11:546.56'72'74

Древаль Л. А., Абдулов А. Р., Агравал П. Г., Приходько О. В., Турчанин М. А., Великанова Т. Я.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ Cu–Fe–Ni

Интерес исследователей к системе Cu–Fe–Ni связан с большой практической ценностью ее сплавов и композиций на ее основе, которые демонстрируют высокую коррозионную стойкость, особые магнитные, тепловые и электрические свойства. Перспективными в плане практического применения являются медь–железо–никелевые композиционные и нанокристаллические материалы. Обзор работ, посвященных исследованию свойств сплавов данной системы, представлен в [1].

Система Cu–Fe–Ni была исследована в работах [2–9]. Полученные результаты показаны на рис. 1–3. Результаты экспериментальных исследований были обобщены в [1]. В системе образуются такие кристаллические фазы: δ (Fe)-фаза (высокотемпературный ОЦК-раствор на основе железа); γ (Cu, Fe, Ni)-фаза (ГЦК-раствор на основе чистых компонентов), которая в результате расслоения образует γ (Fe)-фазу (ГЦК-раствор на основе Fe) и γ (Cu)-фазу (ГЦК-раствор на основе меди); α (Fe)-фаза (низкотемпературный ОЦК-раствор на основе железа).

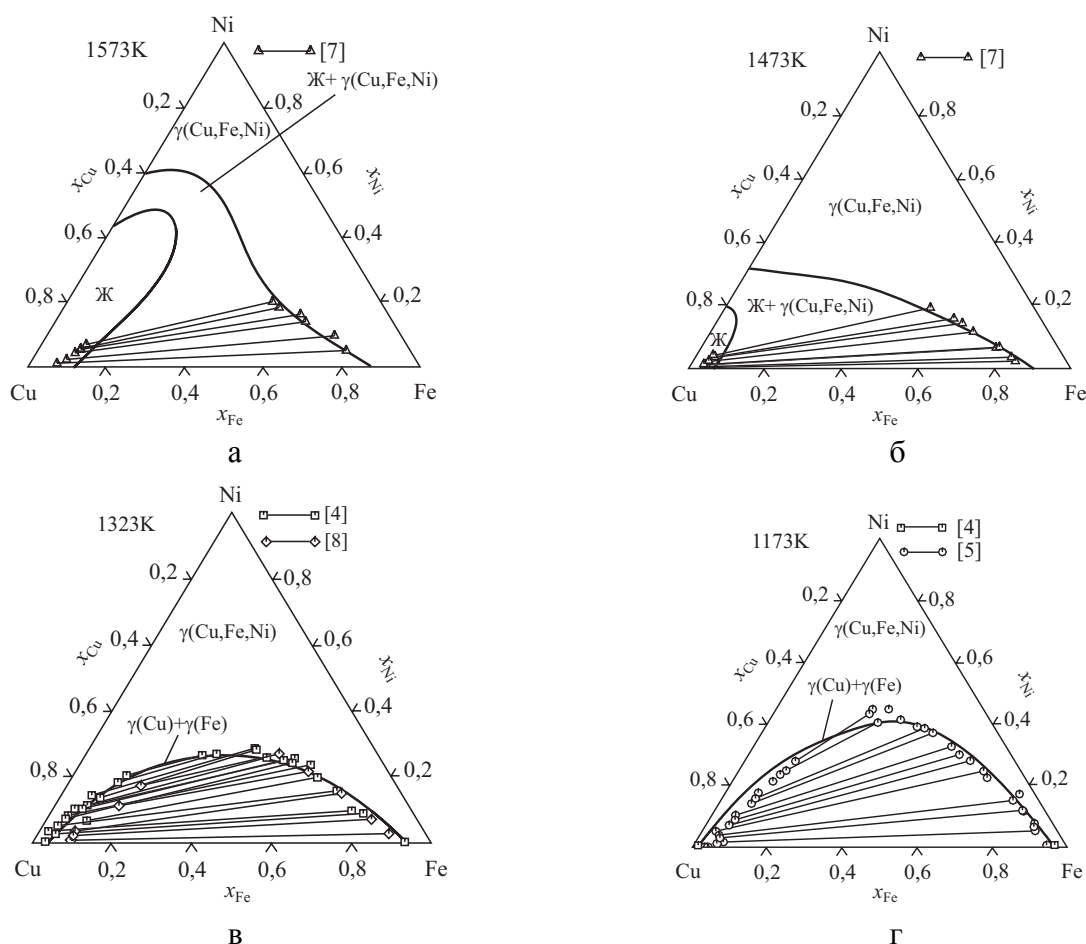


Рис. 1. Экспериментально установленные и рассчитанные фазовые границы системы Cu–Fe–Ni для изотермических сечений: а – 1573 К; б – 1473 К; в – 1323 К; г – 1173 К. Сплошными линиями показаны результаты расчетов; различными символами – результаты экспериментальных исследований

Согласно результатам работ [2–4, 7, 9] расплавы системы находятся в равновесии с $\gamma(\text{Cu, Fe, Ni})$ -фазой, образуя в системе двухфазные области $\text{Ж} + \gamma(\text{Fe})$, $\text{Ж} + \gamma(\text{Cu})$ (рис. 1, а–б, 2) и узкую трехфазную область – $\text{Ж} + \gamma(\text{Fe}) + \gamma(\text{Cu})$, которая появляется в результате расслоения $\gamma(\text{Cu, Fe, Ni})$ -фазы (рис. 2). В [2, 3] было установлено наличие критической коноды $\text{Ж} \Leftrightarrow (\gamma(\text{Fe}), \gamma(\text{Cu}))$, в которую вырождается трехфазный треугольник $\text{Ж} + \gamma(\text{Fe}) + \gamma(\text{Cu})$ при 1493 К. В [2–6, 8, 9] было исследовано положение границ области расслоения $\gamma(\text{Fe}) + \gamma(\text{Cu})$ (рис. 1, в–г, 2, а, в). Результаты большинства работ показывают, что область расслоения является практически симметричной относительно сечения $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$. В работе [9] были определены границы области расслоения $\gamma(\text{Cu, Fe, Ni})$ вдоль разреза $x_{\text{Fe}}/x_{\text{Ni}} = 1$ в интервале составов $x_{\text{Cu}} = 0,1–0,7$, рис. 2, в. Исходя из данных дифференциального термического анализа, при охлаждении и нагреве для сплавов с $x_{\text{Cu}} = 0,6$ и $0,7$ авторы [9] делают вывод о протекании тройной перитектической реакции в данной области диаграммы состояния, и существование узкого интервала температур между сольвусом и солидусом $\gamma(\text{Cu, Fe, Ni})$ -фазы. Согласно данным [8] в тройной системе образуется двухфазная область $\alpha(\text{Fe}) + \gamma(\text{Fe})$, заметная концентрационная протяженность которой вступает в противоречие с таковой для двухкомпонентных систем Cu–Fe [10] и Fe–Ni [11]. Температуры эвтектоидной трехфазной реакции $\gamma(\text{Fe}) \Leftrightarrow \gamma(\text{Cu}) + \alpha(\text{Fe})$ были определены в [3] (рис. 2, г).

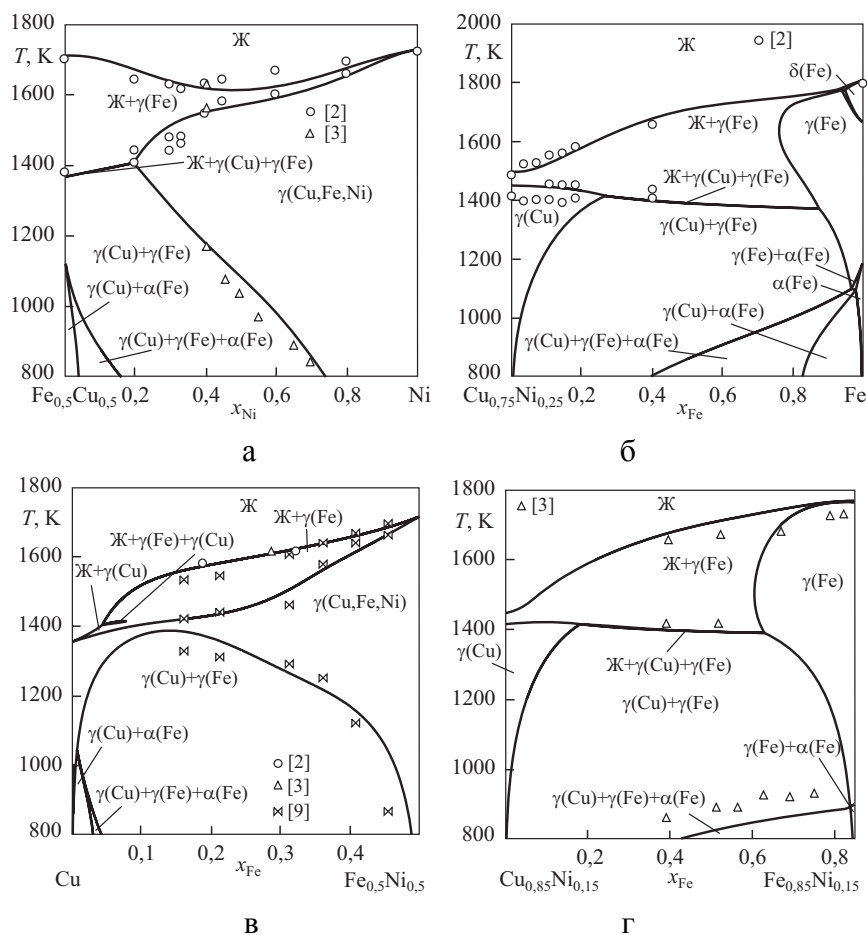


Рис. 2. Экспериментально установленные и рассчитанные фазовые границы системы Cu–Fe–Ni для политермических сечений:

а – $x_{\text{Cu}} / x_{\text{Fe}} = 1$; б – $x_{\text{Cu}} / x_{\text{Ni}} = 3$; в – $x_{\text{Fe}} / x_{\text{Ni}} = 1$; г – $x_{\text{Ni}} = 0,15$

Термодинамические свойства фаз системы Cu–Fe–Ni были исследованы в работах [12–17]. В [12] было установлено, что энтальпия смешения $\gamma(\text{Cu, Fe, Ni})$ -фазы является знакопеременной (рис. 3, а). Значения термодинамической активности железа, полученные в [13, 14], говорят

о том, что для a_{Fe} в твердых сплавах характерны положительные отклонения от идеальности (рис. 3, в). Данные [13] показывают, что поведение меди в ГЦК-растворе близко к идеальному, тогда как a_{Ni} демонстрирует отрицательные отклонения от идеальности. Термодинамические активности компонентов тройных расплавов были исследованы в работах [15–17]. В [15, 17] для a_{Cu} и a_{Fe} были установлены положительные отклонения от идеальности. В [16], наряду с положительными отклонениями от идеальности для a_{Cu} , было установлено, что отрицательные отклонения для a_{Ni} и a_{Fe} , характерные для сплавов с $x_{Cu} = 0,01$, переходят в положительные для сплавов с $x_{Cu} = 0,055$.

Целью настоящей работы является исследование энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Ni; выполнение ее термодинамического описания и расчет стабильных и метастабильных фазовых превращений с участием ее расплавов.

Энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Ni были изучены в настоящей работе при 1873 К вдоль трех лучевых разрезов с соотношением $x_{Cu}/x_{Fe} = 3, 1$ и $1/3$ в интервале составов $x_{Ni} = 0–0,55$. Исследование было выполнено с использованием высокотемпературного изопериболического калориметра, конструкция которого, методики проведения эксперимента и обработки его результатов были описаны в [18] и [19]. Согласно результатам наших исследований в изученной концентрационной области функция ΔH является знакопеременной.

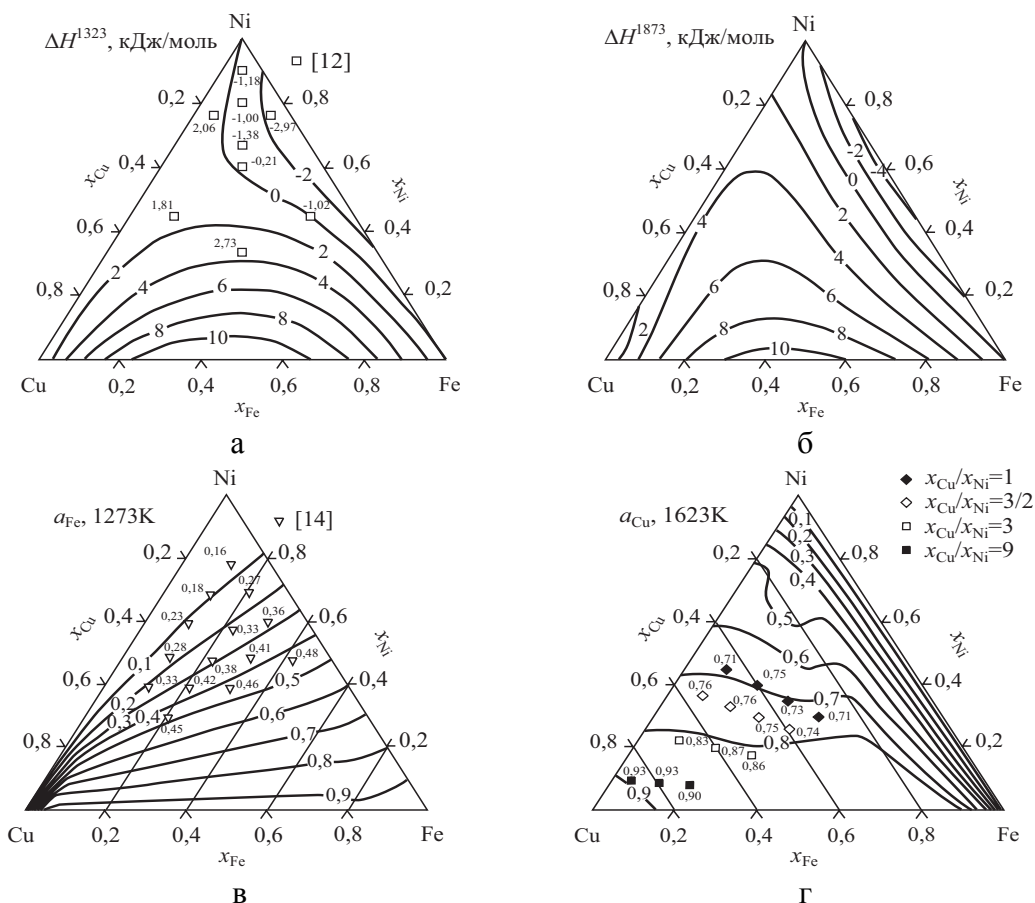


Рис. 3. Термодинамические свойства γ (Cu, Fe, Ni) и жидкой фаз системы Cu–Fe–Ni: а – интегральная энтальпия смешения ΔH при 1323 К; б – интегральная энтальпия смешения ΔH при 1873 К; в – термодинамическая активность железа a_{Fe} при 1273 К; г – термодинамическая активность меди a_{Cu} при 1623 К [17]

В настоящей работе термодинамическое описание системы Cu–Fe–Ni было выполнено в рамках CALHAD-метода. В основу термодинамического описания данной системы были

положены термодинамические описания двойных систем Cu–Fe [10], Cu–Ni [20] и Fe–Ni [11], а также экспериментальные данные о фазовых равновесиях [2–9] и термодинамических свойствах фаз тройной системы, полученные в настоящей работе и в [12–17].

Термодинамические свойства $\gamma(\text{Cu, Fe, Ni})$ фазы и жидкой фазы системы Cu–Fe–Ni, рассчитанные с использованием полученных моделей, представлены на рис. 3. На рис. 3, а, б представлены поверхности интегральной энтальпии смешения $\gamma(\text{Cu, Fe, Ni})$ -фазы и жидких сплавов системы Cu–Fe–Ni при 1323 и 1873 К, рассчитанные во всем концентрационном треугольнике. Минимальные значения интегральных энтальпий смешения фаз системы наблюдается в двойной системе Fe–Ni и составляют $\sim(-4)$ кДж/моль [11] при $x_{\text{Ni}} = 0,60$ и 1323 К и $\sim(-5)$ кДж/моль [11] при $x_{\text{Ni}} = 0,60$ и 1873 К. Замена никеля на медь в тройном расплаве приводит к постепенному увеличению значений функции ΔH , максимум которой связан с граничной бинарной системой Cu–Fe и составляет ~ 12 кДж/моль [10] при $x_{\text{Fe}} = 0,4$ и 1323 К и ~ 11 кДж/моль [10] при $x_{\text{Fe}} = 0,40$ и 1873 К. Расположение минимального и максимального значений функции ΔH расплавов тройной системы в соответствующих граничных системах указывает на исключительно важную роль парных взаимодействий в энергетике образования жидких сплавов системы Cu–Fe–Ni. На рис. 3, в, г показана концентрационная зависимость термодинамических активностей меди и железа при 1273 и 1623 К, рассчитанная во всей концентрационной области. Как видно из рис. 3, в, г, при описании экспериментальных величин a_{Cu} и a_{Fe} , полученных в [17] и [14], достигнуто удовлетворительное согласие. Результаты моделирования термодинамических активностей меди и железа указывают на большие положительные отклонения этого свойства от идеальности.

Полученное термодинамическое описание системы Cu–Fe–Ni было использовано для расчета фазовых равновесий в области существования расплавов, $\delta(\text{Fe})$, $\gamma(\text{Cu, Fe, Ni})$ и $\alpha(\text{Fe})$ -фаз. Изотермические и политермические сечения диаграммы состояния, рассчитанные в настоящей работе, представлены на рис. 1–2. Рассчитанная в настоящей работе проекция поверхности ликвидуса показана на рис. 4. На ней можно отметить примыкающую к железному углу узкую область первичной кристаллизации $\delta(\text{Fe})$ -фазы, а остальную часть концентрационного треугольника занимает поверхность первичной кристаллизации $\gamma(\text{Cu, Fe, Ni})$ -фазы. На рис. 4 двойными стрелками показаны направления понижения температуры вдоль моновариантных линий на ликвидусе, а также приведены температуры неинвариантных превращений в бинарных системах. Согласно нашим вычислениям критическая конода $\text{Ж} \Leftrightarrow (\gamma(\text{Fe}), \gamma(\text{Cu}))$ (рис. 4), имеет координаты: $\text{Cu}_{0,650}\text{Fe}_{0,188}\text{Ni}_{0,162}$ для $(\gamma(\text{Fe}), \gamma(\text{Cu}))$ -фазы и $\text{Cu}_{0,898}\text{Fe}_{0,044}\text{Ni}_{0,058}$ для жидкой фазы при 1420 К.

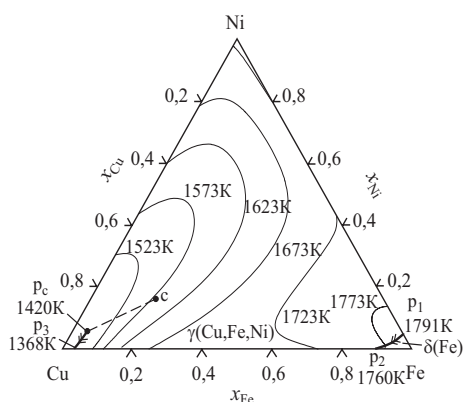


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса трехкомпонентной системы Cu–Fe–Ni

Как следует из рис. 1–2, нам удалось добиться удовлетворительного согласия между рассчитанными и экспериментально установленными в [2–4, 7, 9] границами фазовых превращений с участием жидкой фазы. Положение области $\text{Ж} + \gamma(\text{Fe}) + \gamma(\text{Cu})$ (рис. 2)

с удовлетворительной точностью соответствует экспериментальным данным [2–3, 9]. В результатах расчетах нам также удалось воспроизвести наличие тройной перитектической реакции состояния и существование узкого интервала температур между сольвусом и солидусом $\gamma(\text{Cu, Fe, Ni})$ -фаз, которые были установлены в [9] для сплавов сечения $x_{\text{Fe}}/x_{\text{Ni}} = 1$. Как видно из рис. 1, в–г, 2, а–б в настоящей работе удалось добиться корректного описания области расслоения $\gamma(\text{Cu, Fe, Ni})$ -фазы в интервале температур 1123–1323 К, а также температур трехфазной реакции $\gamma(\text{Fe}) \leftrightarrow \gamma(\text{Cu}) + \alpha(\text{Fe})$ (рис. 2, д).

Явление расслоения переохлажденных расплавов системы $\text{Cu–Fe Ж} \leftrightarrow \text{Ж}(\text{Cu}) + \text{Ж}(\text{Fe})$, где $\text{Ж}(\text{Cu})$ и $\text{Ж}(\text{Fe})$ обогащенные медью и железом жидкости, хорошо известно и подробно изучено. Анализ работ, посвященных его рассмотрению, дан в [10]. Для расплавов систем Cu–Ni и Fe–Ni расслоение расплавов экспериментально не наблюдается. В настоящей работе термодинамическая модель жидкой фазы была использована для оценки температурно-концентрационных границ метастабильной области расслоения жидкой фазы в системе Cu–Fe–Ni (рис. 5, а) Как следует из рис. 5, а, метастабильная область расслоения жидкой фазы выходит из граничной системы Cu–Fe , в которой температура расслоения имеет максимальное значение 1701 К для сплава с $x_{\text{Fe}} = 0,55$. С повышением содержания никеля в жидких сплавах температура расслоения становится ниже, а купол расслоения – уже.

В настоящей работе была рассчитана величина переохлаждения ΔT , необходимая для достижения метастабильного расслоения расплавов в системе Cu–Fe–Ni , рис. 5, б. Согласно рис. 5, б, с повышением концентрации никеля в расплавах и степень переохлаждения, требуемая для достижения расслоения расплавов увеличивается. Этот вывод подтверждается результатами работы [21], в которой признаки расслоения переохлажденных жидких сплавов были обнаружены в сплавах с $x_{\text{Fe}} = 0,2$ при $x_{\text{Ni}} = 0$ и $0,05$, полученных закалкой из жидкости методом плоского литья. Как следует из рис. 5, б, для этих сплавов величина ΔT не превышала ~ 100 К. Данные рис. 5, б позволяют высказать предположение, что для расплавов системы Cu–Fe–Ni с $x_{\text{Cu}} \approx 0,3–0,7$ и $x_{\text{Ni}} < 0,1$ может быть достигнуто объемное переохлаждение расплава, в результате чего после их неравновесной кристаллизации можно ожидать образования макроскопически неоднородной структуры.

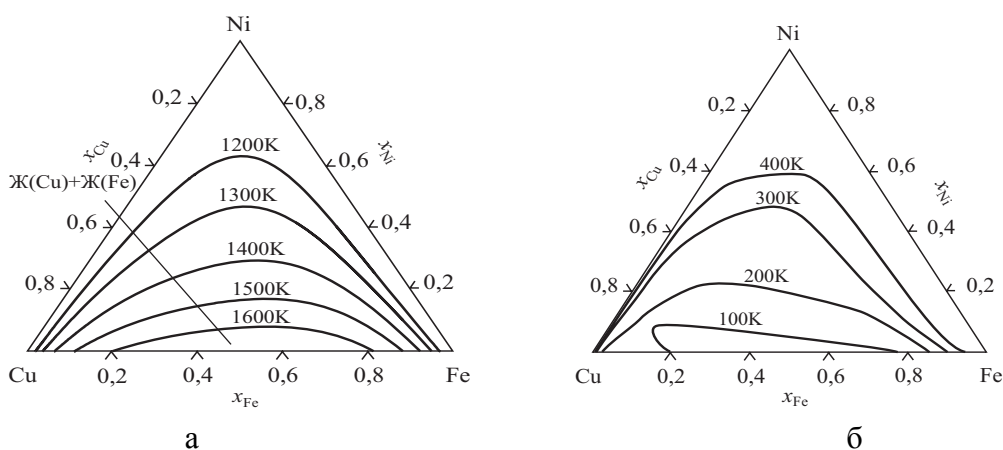


Рис. 5. Метастабильные фазовые превращения в системе Cu–Fe–Ni :

проекция поверхности метастабильного расслоения жидкой фазы (а) и проекция поверхности величины переохлаждения, необходимой для достижения метастабильного расслоения расплавов (б)

ВЫВОДЫ

Энтальпия смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Ni исследованы калориметрическим методом при 1873 К в интервале составов $x_{\text{Ni}} = 0–0,55$. Минимальное и максимальное значения функции ΔH связаны с граничными системами Fe–Ni и Cu–Fe соответственно, что

указывает на исключительно важную роль парных взаимодействий в энергетике образования трехкомпонентных жидких сплавов системы Cu–Fe–Ni. Новое термодинамическое описание системы получено с использованием экспериментальных данных настоящей работы и доступных литературных данных. Фазовые равновесия с участием жидкой, $\delta(\text{Fe})$, $\gamma(\text{Cu, Fe, Ni})$ и $\alpha(\text{Fe})$ -фаз системы Cu–Fe–Ni рассчитаны при $T > 800 \text{ K}$ и представлены в виде набора изотермических и политермических сечений, поверхности ликвидуса. Рассчитаны температурно-концентрационные границы метастабильной области расслоения жидкой фазы и проекция поверхности величины переохлаждения, необходимой для достижения метастабильного расслоения расплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Copper–Iron–Nickel* / N. Lebrun, P. Perrot, M. Turchanin, A. Serbruyns. – *Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data* / eds. G. Effenberg, S. Ilyenko. – Berlin, Springer-Verlag. V. 11D3. – P. 352–378. – [Landolt-Boernstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (new Series). Group IV : Physical Chemistry. / ed. W. Martienszen].
2. Vogel R. *Metallographische Mitteilungen aus dem Institut fuer Physikalische Chemie der Universitaet Goettingen* / R. Vogel // LXXIV. Ueber das Ternary System Iron–Copper–Nickel. – *Z. Anorg. Chem*, 1910. – V. 67. – P. 1–16.
3. Köster W. *Das System Kupfer–Nickel–Eisen*. / W. Köster, W. Dannöehl. – *Z. Metallkd*, 1935. – V. 27. – P. 220–226.
4. Hasebe M. *Analysis and Synthesis of Phase Diagrams of the Fe–Cr–Ni, Fe–Cu–Mn and Fe–Cu–Ni Systems* / M. Hasebe, T. Nishizawa // *Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, NBS Spec. Publ*, 1978. – V. 496. – No. 2. – P. 911–954.
5. Gan W. *Miscibility Gap in the Fe–Cu–Ni System at 1173K* / W. Gan, Z. Jin // *Chin. J. Met. Sci. Technol*, 1992. – V. 8. – No. 3. – P. 181–184.
6. *Thermodynamic and Kinetic Study of Diffusion Paths in the System Cu–Fe–Ni* / K. J. Ronka, A. A. Kodentsov, P. J. J. Van Loon, J. K. Kivilahti, F. J. J. Van Loo // *Metall. Mater. Trans. A*, 1996. – V. 27. – No. 8. – P. 2229–2238.
7. Ohtani H. *Solid/Liquid Equilibria in Fe–Cu Based Ternary Systems* / H. Ohtani, H. Suda, K. Ishida // *ISIJ Int*, 1997. – V. 37. – No. 3 – P. 207–216.
8. Qin G. W. *The isothermal sections of the Cu–Ni–Fe ternary system at 600, 800, 1000 and 1050°C* / G. W. Qin, G. Zhao, M. Jiang, H. X. Li, S. M. Hao // *Z. Metallkd*, 2000. – V. 91. – No. 5. – P. 379–382.
9. *Homogenization of Highly Alloyed Cu–Fe–Ni: A Phase Diagram Study* / I. Gallino, S. Curiotto, M. Baricco, M. E. Kassner, R. Busch // *J. Phase Equilib. Diffus*, 2008. – V. 29. – No. 2. – P. 131–135.
10. Turchanin M. A. *Thermodynamics of Alloys and Phase Equilibria in the Copper–Iron System* / M. A. Turchanin, P. G. Agraval, I. V. Nikolaenko // *J. Phase Equilibria*, 2003. – V. 24. – No. 4. – P. 307–319.
11. Servant C. *Thermodynamic Assessment of the Cu–Fe–Ni System* / C. Servant, B. Sundman, O. Lyon // *Calphad*, 2001. – V. 25. – No. 1. – P. 79–95.
12. Counsell J. F. *Computer Calculation of Phase Boundaries in the Fe–Cu–Ni and Fe–Cr–Ni Systems* / J. F. Counsell, E. B. Lees, P. J. Spencer // *Metallurgical Chemistry*, 1972. – V. 21. – P. 451–458.
13. Velisek J. *Thermodynamic Activities of the Components in the Pseudobinary Section Ni₃Fe–Cu at 1520 K* / J. Velisek, J. Vrestal, A. Rek // *Kovove Mater*, 1977. – V. 15. – No. 1 – P. 3–13.
14. Kontopoulos A. *Thermodynamics of Cu–Ni–Fe Solid Solutions* / A. Kontopoulos // *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*. – V. 87C. – P. C1–C5.
15. Волков В. И. *Активность железа в расплавах на основе никеля и меди* / В. И. Волков, Н. Н. Новикова, С. Е. Вайсбурд // *Изв. вуз. Черная металлургия*, 1984. – № 4. – С. 127–128.
16. Цемехман Л. Ш. *Физико-химические взаимодействия в системе Fe–Cu–Ni* / Л. Ш. Цемехман, В. П. Мицис, Б. П. Бурьялев, В. Д. Линева, В. И. Волков // *Изв. вуз. Черная металлургия*, 1985. – № 3. – С. 1–4.
17. Fujita Y. *Thermodynamic Investigation on Molten Cu–Ni–Fe Alloys by the Double Knudsen Cell-Mass Spectrometer System* / Y. Fujita, R. U. Pagator, M. Hino, T. Azakami // *J. Jpn. Inst. Met.*, 1997. – V. 61, No. 7. – P. 619–624.
18. Turchanin M. A. *Enthalpies of solution of vanadium and chromium in liquid copper by high temperature calorimetry* / M. A. Turchanin, I. V. Nikolaenko // *Journal of Alloys and Compounds*, 1996. – V. 235. – P. 128–132.
19. *Энтальпия смешения жидких сплавов системы Cu–Ti–Zr* / А. Р. Абдулов, М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, А. А. Солорев // *Металлы*, 2007. – № 1. – С. 28–34.
20. Turchanin M. A. *Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. VI. Copper–nickel system* / M. A. Turchanin, P. G. Agraval, A. R. Abdulov // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2007. – V. 46. – No. 9–10. – P. 467–477.
21. Baricco M. *Rapid solidification of Cu–Fe–Ni alloys* / M. Baricco, E. Bosco, G. Acconciaco, P. Rizzi, M. Coisson // *Mater. Sci. Eng. A*, 2004. – V. 375–377. – P. 1019–1023.