

УДК 544.3:546.56'72'82'831'832

Агравал П. Г., Древаль Л. А., Турчанин М. А.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ СПЛАВОВ Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) И МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ С ИХ УЧАСТИЕМ

Интерес к сплавам систем Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) обусловлен возможностью получения на их основе аморфных сплавов. Так, например, в [1] был получен высокоэнтропийный аморфный сплав $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$. Разработка научных основ получения подобных материалов связана с разработкой термодинамических моделей фаз, конкурирующих в ходе аморфного твердения, а также расчета стабильных и метастабильных фазовых превращений с их участием. Поэтому целью настоящей работы является разработка термодинамических моделей жидких и твердых сплавов систем Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) и их использование для моделирования метастабильных фазовых превращений.

Модели энергии Гиббса фаз. Концентрационная и температурная зависимости энергии Гиббса тройного раствора ϕ была описана выражением:

$$G^{\phi}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Fe}}, x_{\text{Me}}, T) = \sum_{i=\text{Cu, Fe, Me}} x_i ({}^{\circ}G_i^{\phi}(T) - H_i^{\text{SER}}) + \Delta G^{\phi}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Fe}}, x_{\text{Me}}, T), \quad (1)$$

где ${}^{\circ}G_i^{\phi}(T) - H_i^{\text{SER}}$ – энергия Гиббса чистого элемента $i = \text{Cu, Fe, Me}$ (Ti, Zr или Hf) со структурой ϕ , рассчитываемой согласно базы данных для чистых элементов [2];

$\Delta G^{\phi}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Fe}}, x_{\text{Me}}, T)$ – энергия Гиббса смешения фазы ϕ , которая для твердых растворов была рассчитана по следующему выражению:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\phi}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Fe}}, x_{\text{Me}}, T) = RT \sum_{i=\text{Cu, Fe, Me}} x_i \ln(x_i) + x_{\text{Cu}} x_{\text{Fe}} \sum_{i=0}^m {}^i L_{\text{Cu-Fe}}^{\phi} (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^i + \\ + x_{\text{Cu}} x_{\text{Me}} \sum_{i=0}^m {}^i L_{\text{Cu-Me}}^{\phi} (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Me}})^i + x_{\text{Fe}} x_{\text{Me}} \sum_{i=0}^m {}^i L_{\text{Fe-Me}}^{\phi} (x_{\text{Fe}} - x_{\text{Me}})^i + \\ + \Delta G^{\text{магн}, \phi}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Fe}}, x_{\text{Me}}, T), \end{aligned} \quad (2)$$

где m – степень полинома Редлиха-Кистера;

${}^i L_{\text{Cu-Fe}}^{\phi}$, ${}^i L_{\text{Cu-Me}}^{\phi}$ и ${}^i L_{\text{Fe-Me}}^{\phi}$ – параметры, характеризующие двойное взаимодействие компонентов расплава;

$\Delta G^{\text{магн}, \phi}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Fe}}, x_{\text{Me}}, T)$ – магнитный вклад в энергию Гиббса, который учитывался только для ОЦК растворов систем, содержащих железо. Энергия Гиббса смешения тройного расплава системы Cu–Fe–Me была описана выражением:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{Ж}}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Fe}}, x_{\text{Me}}, T) = RT \sum_{i=\text{Cu, Fe, Me}} x_i \ln(x_i) + \Delta G_{\text{Cu-Me}}^{\text{изб}, \text{Ж}}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Me}}, T) + \Delta G_{\text{Fe-Me}}^{\text{изб}, \text{Ж}}(x_{\text{Fe}}, x_{\text{Me}}, T) + \\ + \Delta G_{\text{Cu-Fe}}^{\text{изб}, \text{Ж}}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Fe}}, T) + \Delta G_{\text{Cu-Fe-Me}}^{\text{изб}, \text{Ж}}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Fe}}, x_{\text{Me}}, T). \end{aligned} \quad (3)$$

В данном выражении слагаемые $\Delta G_{\text{Cu-Me}}^{\text{изб,Ж}}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Me}}, T)$ и $\Delta G_{\text{Fe-Me}}^{\text{изб,Ж}}(x_{\text{Fe}}, x_{\text{Me}}, T)$ представляют избыточную энергию Гиббса смешения жидких сплавов систем Cu-Me и Fe-Me. Они были описаны моделью ассоциированного раствора (АР), параметрами которой являются число ассоциатов n , их состав, энтальпии ΔH_n и энтропии ΔS_n их образования [3]. Избыточная энергия Гиббса смешения расплава системы Cu-Fe $\Delta G_{\text{Cu-Fe}}^{\text{изб,Ж}}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Fe}}, T)$ была описана математической моделью на основе полиномов Редлиха-Кистера:

$$\Delta G_{\text{Cu-Fe}}^{\text{изб,Ж}}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Fe}}, T) = x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}} \sum_{i=0}^m {}^iL_{\text{Cu-Fe}}^{\text{Ж}}(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^i, \quad (4)$$

где ${}^iL_{\text{Cu-Fe}}^{\text{Ж}} = A_i + B_iT + C_iT \ln T$ – параметр, описывающий при помощи полинома специального вида температурную зависимость избыточного вклада в энергию Гиббса жидкого сплава;

A_i, B_i, C_i – коэффициенты модели.

В выражении (3) вклад в энергию Гиббса смешения от тройного взаимодействия компонентов расплава представлен слагаемым:

$$\Delta G_{\text{Cu-Fe-Me}}^{\text{изб,Ж}}(x_{\text{Cu}}, x_{\text{Fe}}, x_{\text{Me}}, T) = x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}x_{\text{Me}}(x_{\text{Cu}}L_{\text{Cu}} + x_{\text{Fe}}L_{\text{Fe}} + x_{\text{Me}}L_{\text{Me}}), \quad (5)$$

где $L_{\text{Cu}}, L_{\text{Fe}}$ и L_{Me} – коэффициенты модели, описывающие тройное взаимодействие. Предполагается, что в расплаве не наблюдаются сильные тройные взаимодействия, для учета которых пришлось бы принять во внимание гипотезу об образовании тройных ассоциатов. Все расчеты проводились с использованием программы Thermo-Calc.

Термодинамические свойства жидких сплавов. Для проведения расчетов были использованы параметры моделей, найденные нами ранее [4–7], которые адекватно воспроизводят термодинамические свойства расплавов граничных бинарных систем. Для нахождения коэффициентов $L_{\text{Cu}}, L_{\text{Fe}}$ и L_{Me} была использована ранее полученная нами экспериментальная информация об интегральной энтальпии смешения при 1873 К.

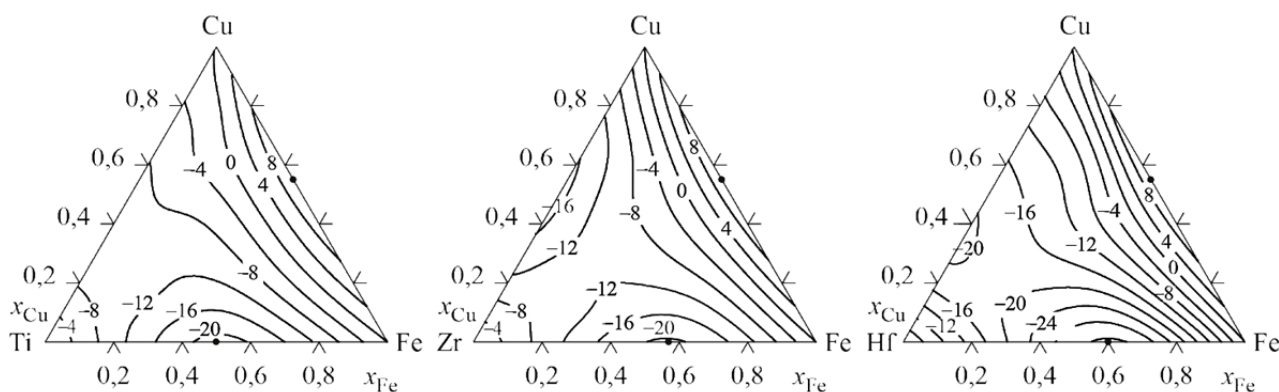


Рис. 1. Изотермы интегральной энтальпии смешения ΔH (кДж/моль) жидких сплавов систем Cu-Fe-(Ti, Zr, Hf) при температуре 1873 К. Точками показано положение экстремумов функций

На рис. 2 представлены результаты расчетов избыточной энергии Гиббса расплавов Cu-Fe-Me при температуре 1873 К. Из рисунка видно, что определяющую роль в спектре значений и топологии функций энтальпии и энергии Гиббса смешения трехкомпонентных жидких сплавов играют парные взаимодействия, при этом наиболее интенсивным является

взаимодействие FeMe. Именно оно определяет топологические особенности изотерм $\Delta G^{\text{изб}}$ трехкомпонентных сплавов, смещая их экстремумы в соответствующие двойные системы. Только для системы Cu–Fe–Zr пологий минимум $\Delta G^{\text{изб}}$ находится в трехкомпонентной области. В результате совместного влияния парные взаимодействия FeMe и CuMe и тройное взаимодействие обеспечивают отрицательные значения функций ΔH и $\Delta G^{\text{изб}}$ расплавов в широкой концентрационной области. Связанная с ними высокая термодинамическая стабильность расплавов определяет их склонность к аморфизации. Наличие в каждой из систем двух сильных межчастичных взаимодействий, связанных с бинарными системами Cu–Me и Fe–Me, приводит к формированию на поверхности ΔH характерной седловины точки (в случае системы Cu–Fe–Ti она существенно смещена к системе Cu–Ti).

Положительные отклонения термодинамических свойств от идеальности характерны только для сплавов в узких концентрационных областях, граничащих с бинарной системой Cu–Fe. Такие особенности топологии функций $\Delta G^{\text{изб}}$ делают рассматриваемые расплавы интересными для моделирования расслоения в ходе их быстрого охлаждения и переохлаждения при закалке.

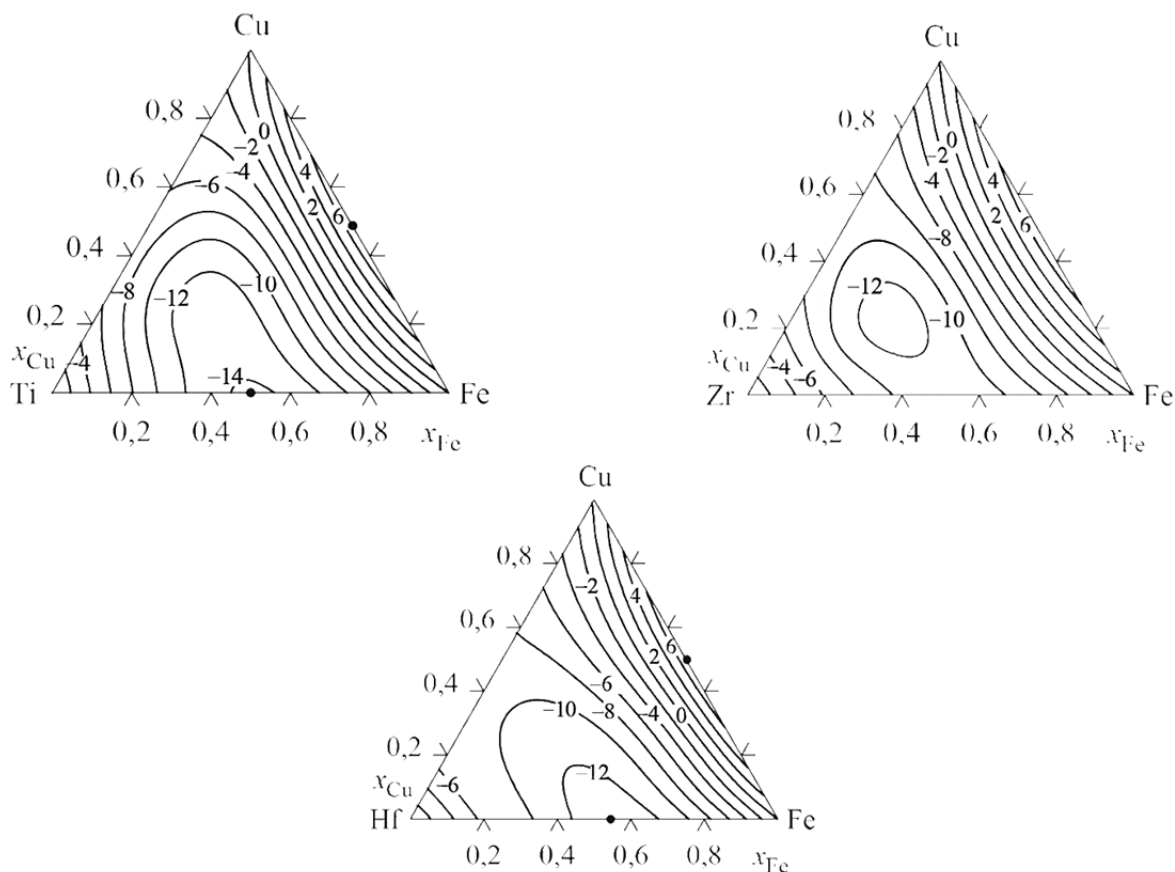


Рис. 2. Изотермы избыточной энергии Гиббса смешения $\Delta G^{\text{изб}}$ (кДж/моль) жидких сплавов систем Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) при температуре 1873 К. Точками показано положение экстремумов функций

Полученные в настоящей работе параметры моделей AP для жидких сплавов и параметры моделей температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств ГЦК и ОЦК растворов на основе чистых компонентов были использованы нами для расчета метастабильных диаграмм состояния систем Cu–Fe–Me.

На рис. 3, а показано рассчитанное метастабильное изотермическое сечение системы Cu–Fe–Zr при 800 К вместе с линиями $x_0^{Ж/(Cu)}$, $x_0^{Ж/(\alpha Fe)}$ и $x_0^{Ж/(\beta Zr)}$, которые указывают на составы сплавов, в которых наблюдается равенство между энергией Гиббса жидкой и соответствующей кристаллической фазы ((Cu), (αFe) или (βMe)) при 800 К. На рис. 3, б для системы Cu–Fe–Zr показана проекция рассчитанного купола расслоения переохлажденных жидких сплавов в виде набора линий $x_{бин}^{Ж}$, рассчитанных при определенных температурах. Как видно, расслоение возможно в расплавах, богатых медью и железом.

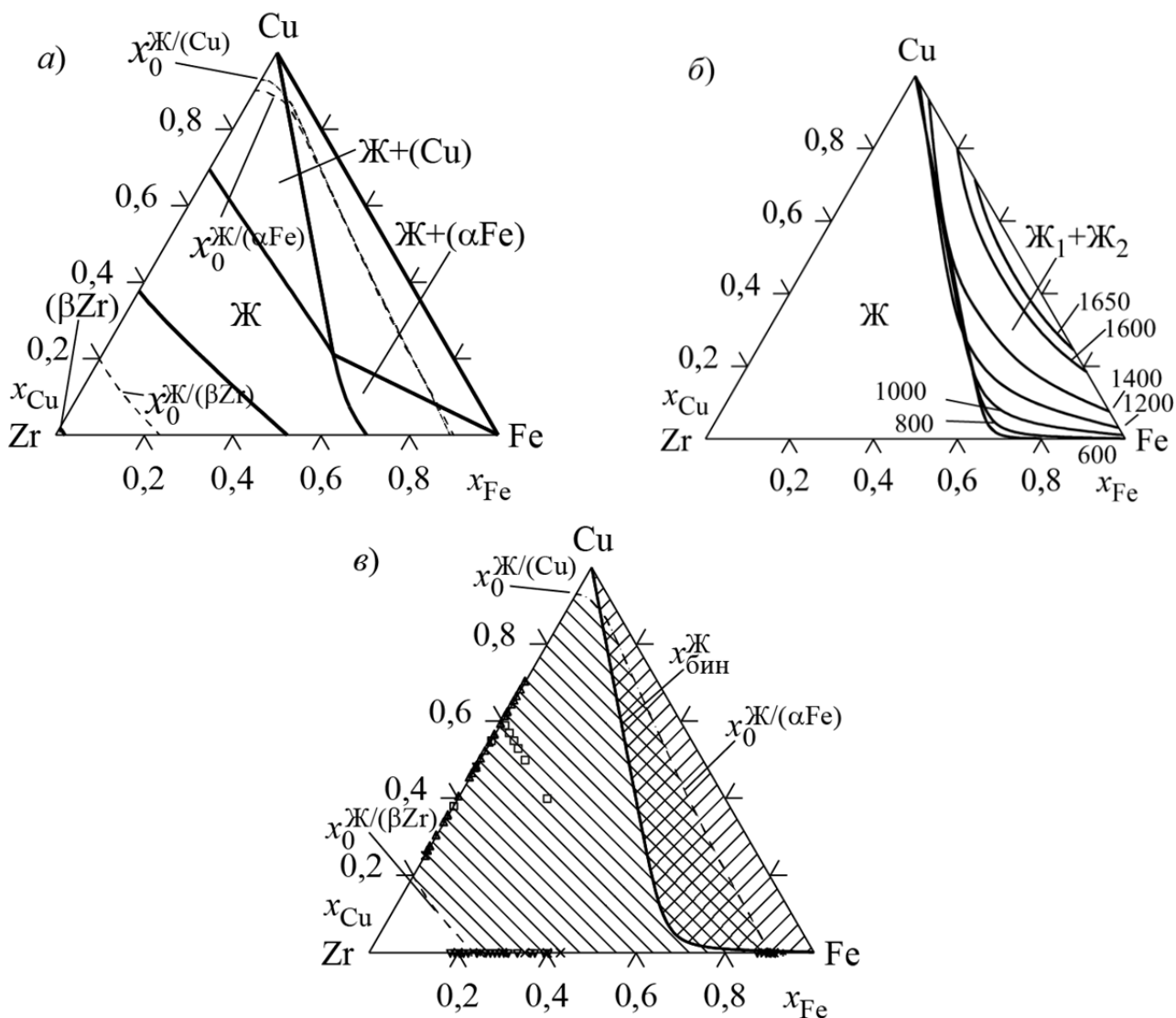


Рис. 3. Фазовая диаграмма метастабильных превращений (а), изотермы бинодали расслоения жидкой фазы $x_{бин}^{Ж}$ (б), экспериментально установленные составы и прогнозируемые концентрационные области получения быстрозакаленных (в) аморфных сплавов системы Cu–Fe–Zr при температуре 800 К. Различными символами показаны составы быстрозакаленных аморфных сплавов

Проведенные расчеты позволяют прогнозировать концентрационные области получения аморфных сплавов в рассматриваемых трехкомпонентных системах. В частности, на рис. 3, в показана прогнозируемая область получения быстрозакаленных аморфных сплавов системы Cu–Fe–Zr. Эта область на концентрационном треугольнике залита нисходящей

штриховкой. Ее границы соответствуют положению линии $x_0^{Ж/(βZr)}$ со стороны циркониевого угла концентрационного треугольника и комбинации линий $x_0^{Ж/(Cu)}$ и $x_0^{Ж/(αFe)}$ со стороны системы Cu–Fe. Корректность такого прогноза подтверждается тем, что большинство составов, экспериментально полученных в данной системе быстрозакаленных аморфных сплавов (показаны символами на сторонах и внутри концентрационного треугольника) попадают в данную концентрационную область. Концентрационная область расслоения переохлажденных расплавов, ограниченная изотермой $x_{б\text{ин}}^{Ж}$ при 800 К, показана на рис. 3, в восходящей штриховкой. Расплавы, составы которых одновременно попадают в области аморфизации и расслоения, при переохлаждении могут последовательно расслаиваться и аморфизоваться, формируя расслоившиеся двухфазные аморфные сплавы.

Рис. 4 получен комбинированием участков метастабильных линий ликвидуса (Cu), (αFe) и (βMe) фаз, линий $x_0^{Ж/(βMe)}$, $x_0^{Ж/(Cu)}$ и $x_0^{Ж/(αFe)}$, а также изотерм $x_{б\text{ин}}^{Ж}$ для трех рассматриваемых систем при 800 К. Внутренние участки концентрационного треугольника, ограниченные жирными сплошными линиями, соответствуют прогнозируемым интервалам, в которых могут быть получены быстрозакаленные аморфные сплавы АС. Как видно из рисунка, в каждой из трехкомпонентных систем данная область охватывает большую часть концентрационного треугольника и не распространяется только на сплавы, богатые титаном, цирконием и гафнием, с одной стороны, и богатые одновременно медью и железом, с другой стороны. В концентрационной области АС можно выделить два специфических участка.

Первый из них, как рассматривалось выше для системы Cu–Fe–Zr, образован в результате перекрытия области АС и изотермы $x_{б\text{ин}}^{Ж}$ при 800 К. В данной концентрационной области (показана по аналогии с рис. 3, в перекрещенной штриховкой) можно ожидать образование расслоившихся аморфных сплавов (РАС). Для систем Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) это предположение нуждается в экспериментальном подтверждении.

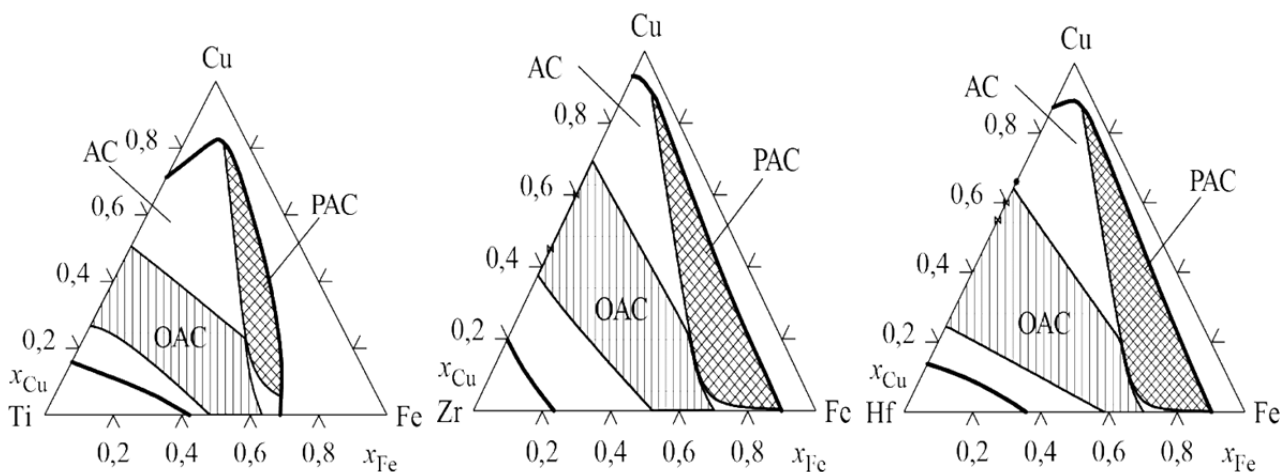


Рис. 4. Прогнозируемые концентрационные области получения быстрозакаленных, расслаивающихся и объемных аморфных сплавов систем Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) при температуре 800 К. Различными символами даны составы объемных аморфных сплавов

Второй специфический участок – это концентрационная область, ограниченная метастабильными линиями ликвидуса (показана на рис. 4 вертикальной штриховкой), которая, в контексте рассматриваемых представлений, может соответствовать образованию объемных аморфных сплавов (ОАС). Данное предположение подтверждается тем фактом, что известные составы экспериментально полученных объемных аморфных сплавов (показаны на рис. 4 символами) корректно согласуются с прогнозируемыми концентрационными

областями ОАС. Следует отметить, что в каждой из систем линии $x_{\text{бин}}^{\text{Ж}}$ проходят в непосредственной близости к участкам ОАС, но не пересекают их. Поэтому, согласно результатам наших расчетов, в рассматриваемых системах не следует ожидать образование расслоившихся объемных аморфных сплавов.

ВЫВОДЫ

Предложен и описан подход, в рамках которого, опираясь на экспериментальные данные о термодинамических свойствах тройных расплавов Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) и двухкомпонентных расплавов граничных бинарных систем, а также на моделирование их температурно-концентрационной зависимости в рамках модели ассоциированного раствора, с использованием CALPHAD-метода могут быть рассчитаны диаграммы метастабильных фазовых превращений с участием переохлажденных жидких сплавов.

Показано, что в расплавах рассматриваемых систем доминирующими являются парные взаимодействия разноразных атомов CuMe и FeMe, которые обуславливают в большей части концентрационного треугольника отрицательные отклонения их термодинамических свойств от идеальности, усиливающиеся при переохлаждении, и объясняют высокую склонность расплавов к аморфизации.

Показано, что при переохлаждении трехкомпонентных жидких сплавов Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), богатых железом и медью, в них может протекать процесс метастабильного расслоения. Рассчитаны проекции купола расслоения, который при переохлаждении вплоть до температур стеклования может проникать вглубь концентрационного треугольника вплоть до $x_{\text{Me}} \approx 0,3$.

В рамках термодинамического расчета прогнозированы концентрационные интервалы, в которых могут быть получены быстрозакаленные аморфные сплавы, расслоившиеся аморфные сплавы и объемные аморфные сплавы. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с немногочисленной литературной информацией о составах двухкомпонентных и трехкомпонентных аморфных и объемных аморфных сплавов в системах меди и железа с титаном, цирконием и гафнием.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma L Bulk Glass Formation of Ti-Zr-Hf-Cu-M (M= Fe, Co, Ni) Alloys / L. Ma, L. Wang, T. Zhang e.a. // *Materials Transactions*. – 2002. – Vol. 43, No. 2. – P. 277–280.
2. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements // *CALPHAD*. – 1991. – Vol. 15. – P. 317–425.
3. Турчанин, М. А., О применении теории идеального ассоциированного раствора для описания температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов / М. А. Турчанин, И. В. Белоколенко, П. Г. Агравал // *Расплавы*. – 2001. – № 1. – С. 58–69.
4. Turchanin M. A. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. I. Cu–Ti system / M. A. Turchanin, P. G. Agraval, A. R. Abdulov // *Powder Metallurgy and Metal Ceramic*. – 2008. – Vol. 47, No. 5-6. – P. 344–360.
5. Turchanin M. A. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. II. Cu–Zr and Ti–Zr systems / M. A. Turchanin, P. G. Agraval, A. R. Abdulov // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2008. – Vol. 47, No. 7–8. – P. 428–446.
6. Turchanin M. A. Thermodynamic assessment of the copper–hafnium system / M. A. Turchanin, P. G. Agraval // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2008. – Vol. 47, No. 3-4 – P. 223–233.
7. Агравал П. Г. Термодинамические свойства расплавов железа с титаном, цирконием и гафнием / П. Г. Агравал, Л. А. Древаль, М. А. Турчанин // *Порошковая металлургия*. – 2016. – № 11–12. – С. 93–104.