

УДК 669.5.017.11:546.56'72'73

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ Cu–Fe–Co И ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ОБЛАСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ С ЛИТОЙ ДИСПЕРСНО-КАПЕЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Использование металлических систем, диаграммы состояния которых характеризуются наличием области несмешиваемости жидких сплавов, позволяет реализовать новую схему получения упрочненных сплавов, предполагающую создание литых дисперсно-упрочненных природных композитов, в которых вкрапления упрочняющей фазы образуются непосредственно в расплаве. Микроструктура таких композитов может быть охарактеризована как дисперсионная среда, образованная затвердевшей жидкой фазой с большей объемной долей, в которой содержатся включения дисперсной фазы, формирующейся в результате затвердевания второй жидкой фазы, имеющей меньшую объемную долю в расплаве. В современной литературе такая микроструктура получила название дисперсно-капельной структуры.

Основными факторами, влияющими на образование подобной структуры и ее характер, являются: расслоение жидкой фазы, величина переохлаждения и исходный состав сплава (рис. 1). Дисперсно-капельная структура может быть получена в системах с равновесной и неравновесной несмешиваемостью расплавов в условиях значительных переохлаждений. Величина переохлаждения позволяет контролировать степень дисперсности упрочняющей фазы, являясь основным параметром при выборе величины скорости охлаждения расплава. Выбранная скорость охлаждения должна быть достаточно большой для уменьшения коалесценции и роста капель жидкой фазы, имеющей меньшую объемную долю в расплаве. Регулируя степень дисперсности включений можно добиться заметного улучшения механических и физических свойств сплавов за счет сочетания уникальных свойств дисперсионной среды и дисперсной фазы. В случае систем с метастабильной областью расслоения на выбор скорости охлаждения также влияет минимальная величина переохлаждения, которая может быть определена как разность температуры T^L ликвидуса и температуры T^P расслоения данного расплава $\Delta T = T^L - T^P$. В системе с метастабильным расслоением расплавов при получении дисперсно-капельной структуры скорость охлаждения должна быть достаточно большой для того, чтобы переохлаждение расплава достигло и превысило значение ΔT . Для дисперсно-капельной структуры возможным является регулирование последовательности фаз, образующих дисперсионную среду и дисперсную фазу путем изменения исходного состава расплава. В системах на основе меди и железа могут быть получены сплавы с включениями на основе меди и сплавы с включениями на основе железа. Исходный состав влияет также на количество дисперсной фазы, содержащейся в матрице.

Таким образом, эффективные разработка, а также оценка условий и технологических параметров получения литых композитов предполагает наличие информации о характере расслоения жидкой фазы в конкретной системе, температурно-концентрационных границах существования области несмешиваемости жидкой фазы и величине переохлаждения необходимой для метастабильного расслоения расплава. Подобные данные могут быть получены путем проведения необходимых термодинамических расчетов.

Экспериментальные данные о фазовых превращениях в системе [1–12] и термодинамических свойствах фаз [13] были систематизированы и обобщены нами ранее в рамках выполнения ее термодинамического описания [14].

Целью настоящей работы стало моделирование стабильных и метастабильных фазовых превращений в системе Cu–Fe–Co, которая была выбрана в качестве модельной, в рамках термодинамического описания и оценка концентрационных областей получения сплавов с дисперсно-капельной структурой.

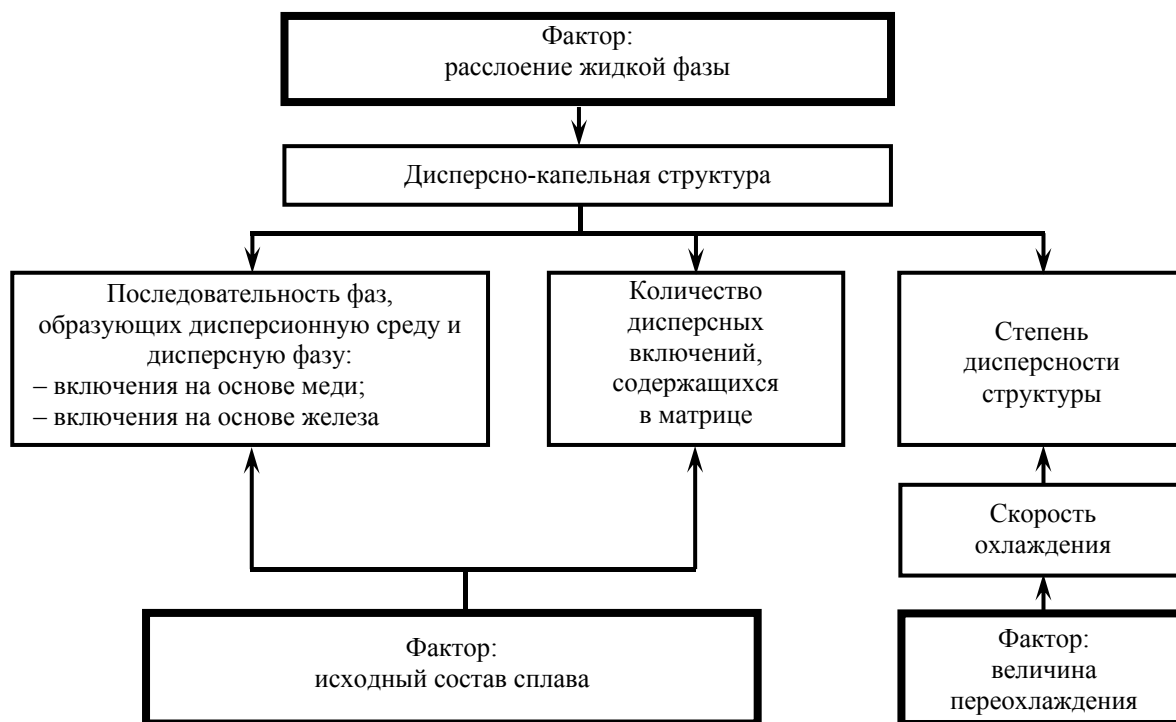


Рис. 1. Схема, обобщающая информацию о факторах, влияющих на образование дисперсно-капельной структуры

В системе Cu–Fe–Co образуются такие кристаллические фазы: $\delta(\text{Fe})$ -фаза (высокотемпературный ОЦК-раствор на основе железа); $\gamma(\text{Cu})$ -фаза (ГЦК-раствор на основе меди) и $\gamma(\text{Fe, Co})$ -фаза (ГЦК-раствор на основе железа и кобальта); $\alpha(\text{Fe})$ -фаза (низкотемпературный ОЦК-раствор на основе железа); $\varepsilon(\text{Co})$ -фаза (ГПУ-раствор на основе кобальта); упорядоченная кубическая фаза FeCo (прототип CsCl). В результате метастабильного расслоения жидкой фазы в системе возникают Ж(Fe,Co)-фаза, богатая железом и кобальтом жидкость, и Ж(Cu)-фаза, с высоким содержанием меди.

Результаты моделирования фазовых превращений в системе Cu–Fe–Co в рамках термодинамической оценки [14] представлены на рис. 2–4. На рис. 2 и 3 приведены рассчитанные изотермические и политермические сечения диаграммы состояния и соответствующие экспериментальные данные. На рис. 4 представлены проекции поверхностей ликвидуса и солидуса. На этом рисунке также показаны температуры невариантных превращений в бинарных системах и направления понижения температуры вдоль моновариантных линий на ликвидусе и солидусе двойными и одинарными стрелками, соответственно. На рис. 4, б приведены коноды на линейчатых поверхностях $\delta(\text{Fe}) + \gamma(\text{Fe, Co})$ и $\gamma(\text{Fe, Co}) + \gamma(\text{Cu})$, рассчитанные при температурах минимумов на моновариантных линиях ликвидуса.

На поверхности ликвидуса (рис. 4, а) можно отметить узкие области первичной кристаллизации $\delta(\text{Fe})$ и $\gamma(\text{Cu})$ фаз, примыкающие к железному и медному углам, соответственно. Остальную часть концентрационного треугольника занимает поверхность первичной кристаллизации $\gamma(\text{Fe, Co})$ -фазы. Согласно расчетам для инконгруэнтного моновариантного превращения $\text{Ж} + \delta(\text{Fe}) \leftrightarrow \gamma(\text{Fe, Co})$ минимум p_3 имеет координаты: $\text{Cu}_{0,089}\text{Fe}_{0,840}\text{Co}_{0,071}$ для жидкой фазы, $\text{Cu}_{0,054}\text{Fe}_{0,880}\text{Co}_{0,066}$ для $\delta(\text{Fe})$ -фазы и $\text{Cu}_{0,064}\text{Fe}_{0,880}\text{Co}_{0,056}$ для $\gamma(\text{Fe, Co})$ -фазы при 1754 К. Для инконгруэнтного моновариантного превращения $\text{Ж} + \gamma(\text{Fe, Co}) \leftrightarrow \gamma(\text{Cu})$ минимум p_6 имеет координаты: $\text{Cu}_{0,967}\text{Fe}_{0,028}\text{Co}_{0,005}$ для жидкой фазы, $\text{Cu}_{0,100}\text{Fe}_{0,749}\text{Co}_{0,151}$ для $\gamma(\text{Fe, Co})$ -фазы и $\text{Cu}_{0,955}\text{Fe}_{0,038}\text{Co}_{0,007}$ для $\gamma(\text{Cu})$ -фазы при 1367 К. На поверхности ликвидуса $\gamma(\text{Fe, Co})$ -фазы наблюдается моновариантная кривая, которая начинается в граничной системе Fe–Co и исчезает в тройной системе в точке c_2 с координатами $\text{Cu}_{0,135}\text{Fe}_{0,270}\text{Co}_{0,595}$ при 1715 К, что хорошо согласуется с информацией, представленной в [1, 2].

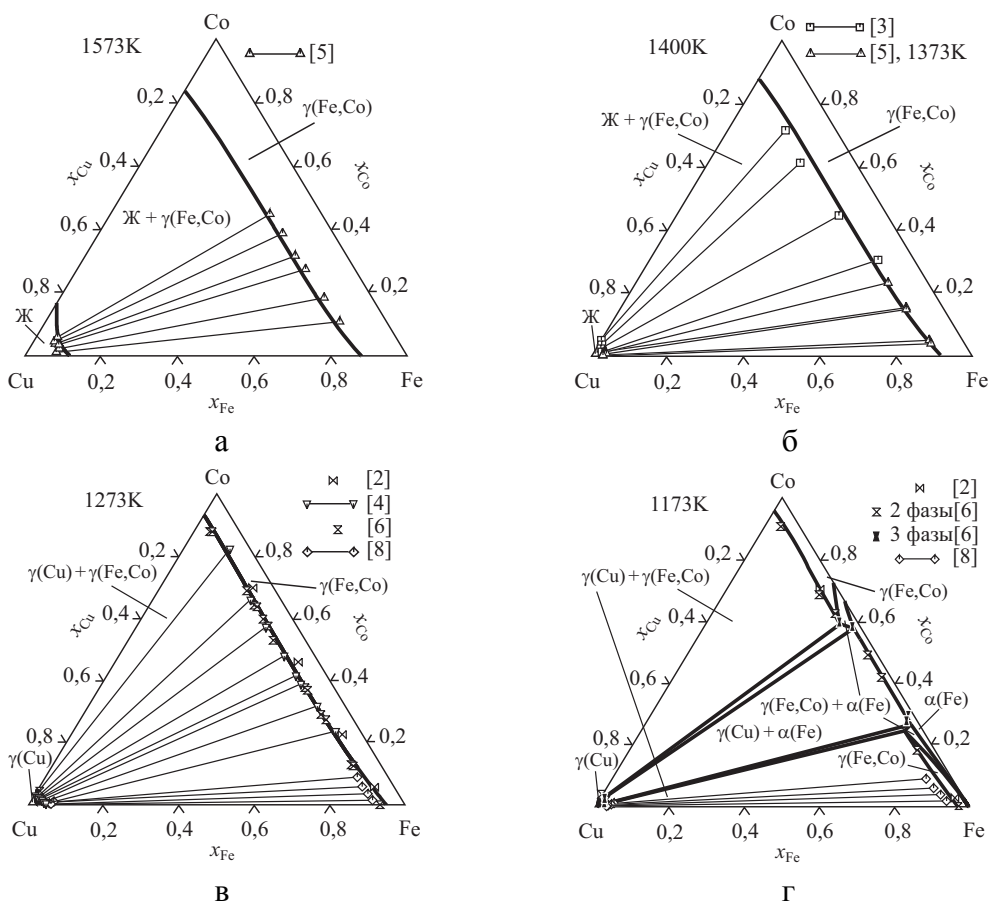


Рис. 2. Экспериментально установленные и рассчитанные фазовые границы системы Cu–Fe–Co для изотермических сечений (сплошными линиями показаны результаты расчетов; различными символами – результаты экспериментальных исследований): а – 1573 К; б – 1400 К; в – 1273 К; г – 1173 К

Особенностью термодинамической оценки [14] является существенное улучшение описания температурно-концентрационных границ фазовых превращений с участием жидкой фазы по сравнению с предыдущими термодинамическими оценками [8, 12]. А именно, было достигнуто хорошее согласие между рассчитанными и экспериментально установленными температурами ликвидуса T^L [1, 2, 7, 9–12] (рис. 3), температурами трехфазных реакций $Ж + \delta(Fe) \leftrightarrow \gamma(Fe, Co)$ [2] (рис. 3, а), $Ж + \gamma(Fe, Co) \leftrightarrow \gamma(Cu)$ [2–12] (рис. 3) и границами области $Ж + \gamma(Fe, Co)$ [3, 5] (рис. 2, а, б).

На поверхности солидуса (рис. 4, б) присутствуют три фазовые области: очень ограниченные по составу для $\delta(Fe)$ и $\gamma(Cu)$ фаз и протяженная для $\gamma(Fe, Co)$ -фазы. Как следует из данного рисунка, растворимость меди в $\delta(Fe)$ -фазе уменьшается с увеличением концентрации кобальта. В трехкомпонентной системе солидус $\gamma(Fe, Co)$ -фазы имеет ретроградный характер (рис. 3, 4, б), который становится более выраженным с увеличением содержания кобальта. Растворимость меди в $\gamma(Fe, Co)$ -фазе увеличивается от $x_{Cu} = 0,135$ при 1690 К в граничной системе Cu–Fe до $x_{Cu} = 0,169$ при 1633 К в системе Cu–Co. В [14] было достигнуто хорошее согласие рассчитанных значений растворимости меди в $\gamma(Fe, Co)$ -фазе с установленными экспериментально в [2–6, 8] при различных температурах (рис. 2).

Максимальная растворимость железа и кобальта в $\gamma(Cu)$ -фазе наблюдается в соответствующих бинарных системах при температурах перитектических реакций p_4 и p_5 (рис. 4, б). С понижением температуры растворимость этих компонентов в $\gamma(Cu)$ -фазе понижается (рис. 2, в–г, 3, б–г).

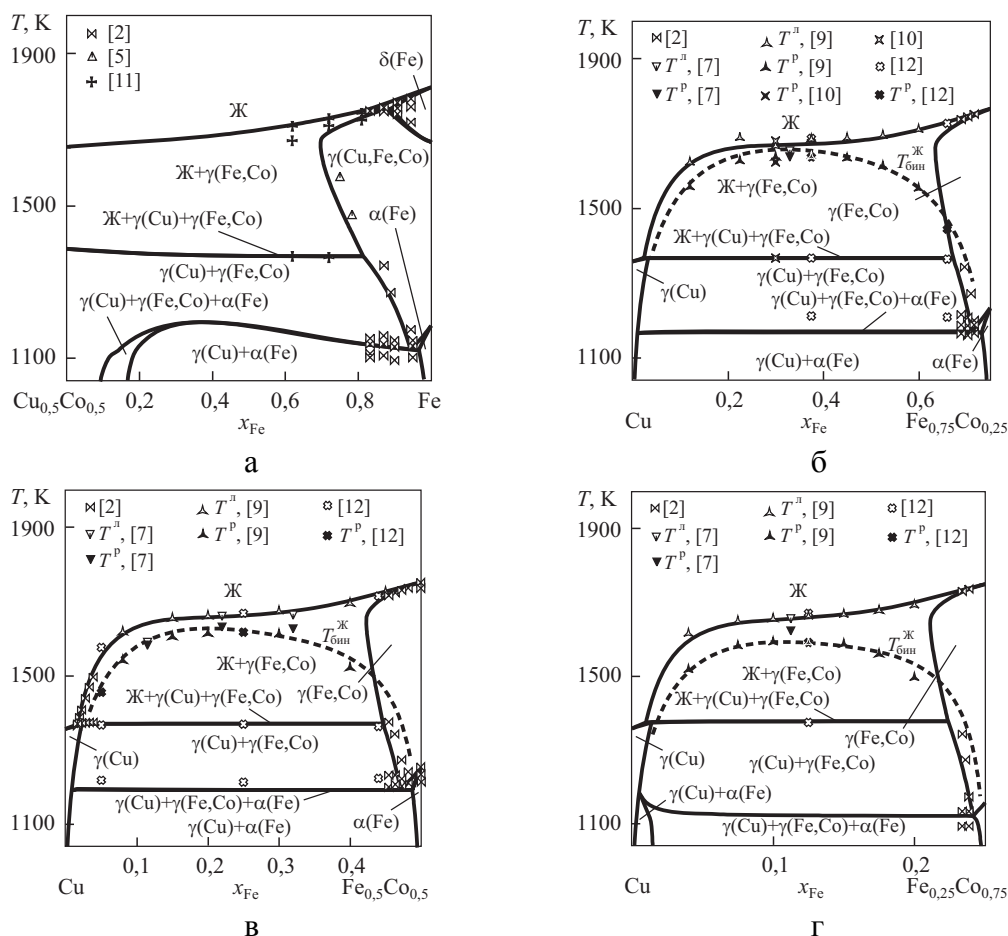


Рис. 3. Экспериментально установленные и рассчитанные фазовые границы системы Cu–Fe–Co для политермических сечений (штриховыми линиями показано положение бинодали жидкой фазы):

а – $x_{Cu}/x_{Co} = 1$; б – $x_{Fe}/x_{Co} = 3$; в – $x_{Fe}/x_{Co} = 1$; г – $x_{Fe}/x_{Co} = 1/3$

Согласно расчетам растворимость меди в $\alpha(Fe)$ -фазе повышается с увеличением температуры и содержания кобальта в трехкомпонентных сплавах (рис. 2, г), что согласуется с результатами работы [6]. Отличительной чертой термодинамического описания [14] от [8] и [12] также является корректное воспроизведение координат трехфазных треугольников $\gamma(Cu) + \gamma(Fe, Co) + \alpha(Fe)$ при температурах 1173 и 1073 К, которые были получены в [6] (рис. 2, г). Это позволило добиться удовлетворительного согласия между рассчитанными и установленными экспериментально в [1, 2, 12] значениями температур эвтектоидной трехфазной реакции $\gamma(Fe, Co) \leftrightarrow \gamma(Cu) + \alpha(Fe)$ (рис. 3). Согласно расчетам трехфазное эвтектоидное превращение имеет максимум e_1 с координатами $Cu_{0,057}Fe_{0,521}Co_{0,422}$ для $\gamma(Fe, Co)$ -фазы, $Cu_{0,025}Fe_{0,538}Co_{0,437}$ для $\alpha(Fe)$ -фазы и $Cu_{0,982}Fe_{0,007}Co_{0,011}$ для $\gamma(Cu)$ -фазы при 1191 К.

Экспериментально установлено, что в системе Cu–Fe–Co расслоение расплавов протекает как метастабильный процесс. Полученная в [14] термодинамическая модель системы позволяет корректно описать расслоение переохлажденной жидкой фазы. Рассчитанные линии бинодали жидкой фазы показаны на политермических сечениях штриховыми линиями (рис. 3). Как следует из данного рисунка, рассчитанные в настоящей работе температуры T^P метастабильного расслоения жидкой фазы хорошо согласуются с установленными экспериментально в [7, 9, 10, 12]. Поэтому термодинамическая модель жидкой фазы системы [14] была использована для расчета температурно-концентрационных границ ее метастабильного расслоения. Топологию рассчитанного купола расслоения, представленную в виде набора изотермических линий, демонстрирует рис. 5, а, согласно которому при постоянном содержании

меди и с повышением содержания кобальта температуры T^P понижаются от 1700 К для сплава $x_{Fe} = 0,54$ в системе Cu–Fe до 1586 К при $x_{Co} = 0,44$ в системе Cu–Co, проходя через локальный минимум в тройной системе с координатами $Cu_{0,53}Fe_{0,02}Co_{0,45}$ при 1571 К. В трехкомпонентной системе для каждого из сечений Cu–Fe $_x$ Co $_{1-x}$ при $x > 0,1$ наибольшие T^P соответствуют концентрационной области $x_{Cu} = 0,55–0,65$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [9].

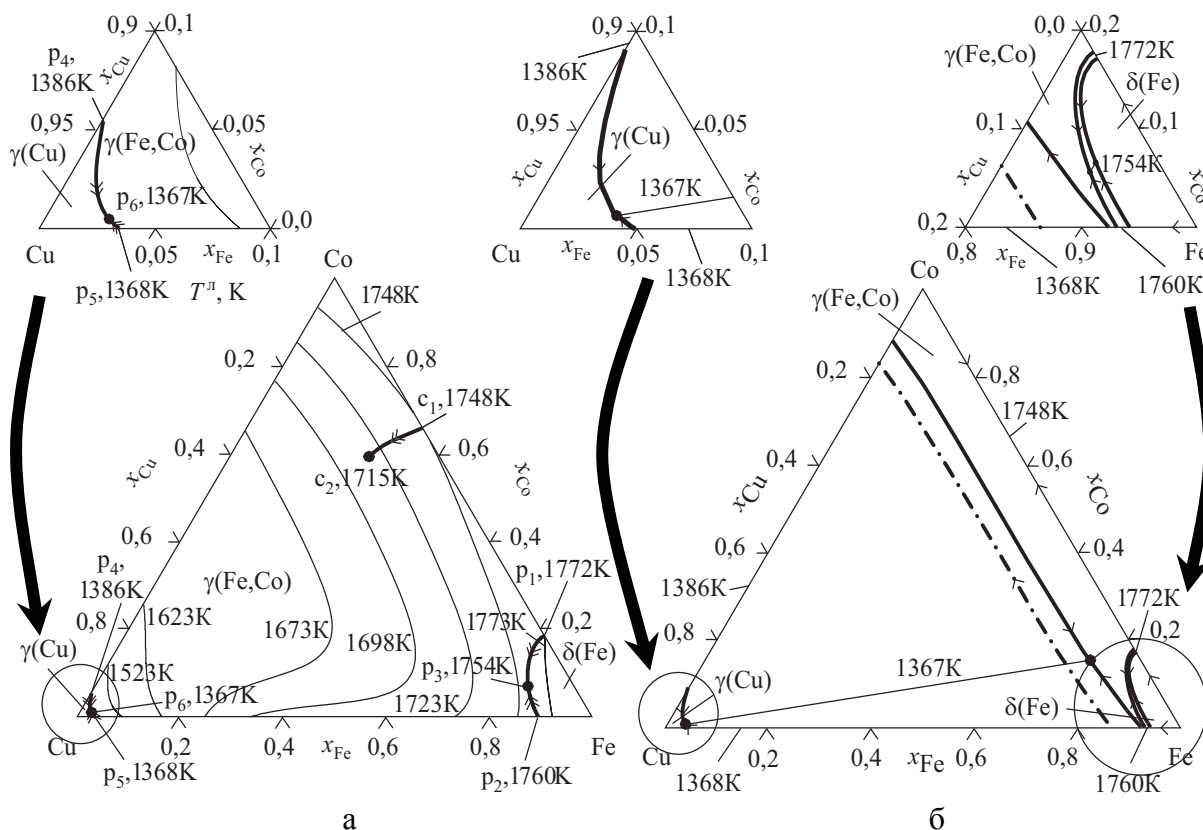


Рис. 4. Проекция поверхностей ликвидуса (а) и солидуса (б) трехкомпонентной системы Cu–Fe–Co

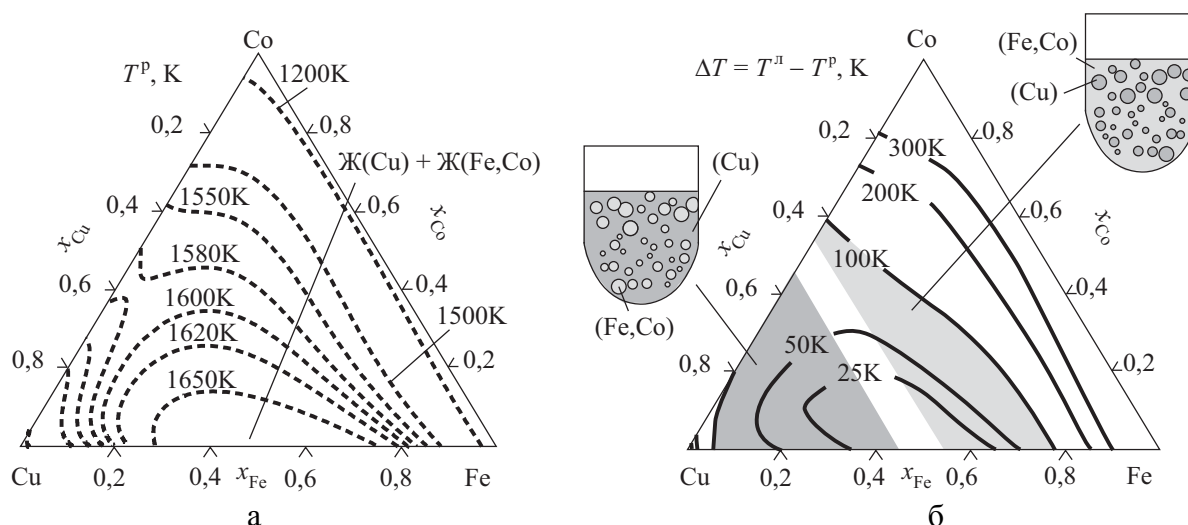


Рис. 5. Изотермические линии купола расслоения жидкой фазы T^P (а) и проекция поверхности величины переохлаждения, необходимой для достижения метастабильного расслоения расплавов (б)

Выполненные в рамках термодинамического описания расчеты температур ликвидуса T^L и метастабильного расслоения жидкой фазы T^P , позволили нам оценить минимальную величину переохлаждения $\Delta T = T^L - T^P$, необходимого для достижения метастабильного расслоения расплавов. На рис. 5, б результаты расчетов данной величины обобщены на концентрационном треугольнике в виде наборов изотемпературных линий. В системе Cu–Fe–Co в широкой концентрационной области минимальная величина переохлаждения не превышает 25–50 К. Наиболее сильное повышение величины ΔT наблюдается в медном углу концентрационного треугольника и в непосредственной близости к граничной системе Fe–Co.

Как отмечалось выше, для получения сплавов с дисперсно-капельной структурой в пределах концентрационной области метастабильного расслоения жидкой фазы, выбираемая величина переохлаждения должна значительно превышать величину ΔT . Исходя из данных о величине ΔT можно прогнозировать получение подобной структуры в пределах концентрационной области ограниченной линиями $\Delta T = 100$ К (рис. 5, б). В той части концентрационной области, где концентрация меди выше суммарной концентрации железа и кобальта можно прогнозировать формирование структуры с дисперсионной средой, образованной практически чистой медью, в которую заключена дисперсная фаза на основе железа и кобальта. В области составов с преимущественным содержанием железа и кобальта возможно формирование обратного типа структуры (дисперсионная среда на основе железа и кобальта и дисперсная фаза на основе меди).

ВЫВОДЫ

В рамках термодинамического описания системы Cu–Fe–Co рассчитаны изотермические и политермические сечения диаграммы состояния, поверхности ликвидуса и солидуса. Выполнена оценка температурно-концентрационных границ метастабильного расслоения расплавов и величин переохлаждения ΔT . Спрогнозированы концентрационные области получения сплавов с дисперсно-капельной структурой.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jellingshaus W. *Iron–cobalt–copper Alloys* / W. Jellingshaus // *Metallurgist*. – 1936. – V. 10. – P. 180–182.
2. Maddocks W. R. E. *Alloys of iron–copper–carbon–cobalt* / W. R. Maddocks, G. Claussen // *Iron Steel Inst. Special Rept.* – 1936. – No. 14. – P. 97–124.
3. Oikawa K. *Thermodynamic assessment of the Co–Cu–X (Cr, Mn, Fe, Ni) systems: thesis of master of engineering* / K. Oikawa. – Tohoku, 1981. – 182 p.
4. Jiang M. *The determination and illustration of a 1000 degree C isothermal phase diagram of Fe–Ni–Co–Cu system* / M. Jiang, S. Hao // *Proc. : 6th National Symp. Phase Diagrams*. – Shenyang, 1990. – P. 150–152.
5. 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.
6. Bein S. *CVM calculation of the ternary system Co–Cu–Fe* / S. Bein, C. Colinet, M. Durand-Charre // *J. Alloys Comp.* – 2000. – V. 313. – P. 133–143.
7. Kim D. I. *The metastable liquid miscibility gap in Cu–Co–Fe alloys* / D. I. Kim, R. Abbaschian // *J. Phase Equilib.* – 2000. – V. 21, No. 1. – P. 25–31.
8. *Phase equilibria in Fe–Cu–X (X: Co, Cr, Si, V) ternary systems* / C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma [et al] // *J. Phase Equilib.* – 2002. – V. 23, No. 3. – P. 236–245.
9. Cao C.-D. *Direct measurement of the metastable liquid miscibility gap in Fe–Co–Cu ternary alloy system* / C.-D. Cao, G. P. Goerler // *Chin. Phys. Lett.* – 2005. – V. 22, No. 2. – P. 482–484.
10. Dai F. *Phase separation and rapid solidification of liquid Cu₆₀Fe₃₀Co₁₀ ternary peritectic alloy* / F. Dai, C. Cao, B. Wei // *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*. – 2007. – V. 50, Issue 4. – P. 509–518.
11. *Liquidus temperature determination of the Fe–Co–Cu system in the Fe-rich corner by thermal analysis* / W. Banda, G. A. Georgalli, C. Lang, J. J. Eksteen // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 461. – P. 178–182.
12. *The liquid metastable miscibility gap in the Cu–Co–Fe system* / S. Curiotto, L. Battezzati, E. Johnson [et al] // *J. Mater. Sci.* – 2008. – V. 43, No. 9. – P. 3253–3258.
13. *Калориметрическое исследование и описание концентрационной зависимости энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Co* / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал, М. А. Турчанин // *Металлы*. – 2010. – № 4. – С. 20–26.
14. *Энтальпии смешения жидких сплавов и термодинамическое описание системы Cu–Fe–Co* / М. А. Турчанин, Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал // *Порошковая металлургия*. – 2011. – № 1/2. – С. 123–146.

Статья поступила в редакцию 16.11.2011 г.