

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ,
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ТАРАСА ШЕВЧЕНКО**

ДРЕВАЛЬ ЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА



536.653:546.56'72'73'74'76

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ СПЛАВОВ МЕДИ И
ЖЕЛЕЗА С ХРОМОМ, КОБАЛЬТОМ И НИКЕЛЕМ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КИЕВ – 2011

Диссертацией является рукопись

Работа выполнена в Донбасской государственной машиностроительной академии

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Турчанин Михаил Анатольевич,
Донбасская государственная машиностроительная академия, профессор кафедры технологии и оборудования литейного производства

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Казимиров Владимир Петрович,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, профессор кафедры физической химии

доктор химических наук, старший научный сотрудник

Буланова Марина Вадимовна,
Институт проблем материаловедения имени И. Н. Францевича НАН Украины, ведущий научный сотрудник

Защита состоится ” 20 ” июня 2011 г. в 14⁰⁰ ч. на заседании специализированного Ученого совета Д.26.001.03 Киевского национального университета имени Тараса Шевченко по адресу: 01601, г. Киев, ул. Владимирская, 64, Химический факультет, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Киевского национального университета имени Тараса Шевченко по адресу: 01601, г. Киев, ул. Владимирская, 58.

Автореферат разослан ” 16 ” мая 2011 г.

Ученый секретарь
специализированного ученого совета,
доктор химических наук



Е. В. Ищенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интерес к многокомпонентным сплавам переходных металлов обусловлен их большой практической ценностью. Материалы, получаемые на базе сплавов меди и железа, демонстрируют уникальные теплофизические, электрические, магнитные и механические свойства, которые связаны с фазовыми превращениями, протекающими в них. В частности, сочетание высокой прочности и электропроводности сплавов систем Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni возможно за счет низкой растворимости железа и третьего компонента в меди и эффективного упрочнения медной матрицы включениями железа и переходного металла. Явление гигантского магнетосопротивления в сплавах систем Cu–Fe–Co и Cu–Fe–Ni тесно связано с выпадением частиц магнитных металлов в медной матрице при отжиге пересыщенного твердого раствора, полученного в результате неравновесного синтеза.

Отдельное внимание, уделяемое многокомпонентным системам меди и железа с хромом, кобальтом и никелем, связано с разработкой и получением сплавов с особыми типами структур, формирующихся в результате стабильного или метастабильного расслоения жидкой фазы. Подобные сплавы рассматриваются как природные композиционные материалы, сочетающие высокую пластичность, тепло- и электропроводимость меди с высокой прочностью железа, и являются перспективными с точки зрения их практического применения в различных областях техники, в первую очередь, в качестве антифрикционных, электроконтактных, упрочненных электро- и теплопроводных материалов. Кроме того, характер взаимодействия компонентов жидкой фазы и фазовых равновесий с ее участием в многокомпонентных системах на основе меди и железа представляет особый интерес для ряда важнейших технологических металлургических процессов, таких как пирометаллургия цветных металлов, регенерация металлов из вторичных сырьевых источников, сварка изделий из медных сплавов и стали, предотвращение образования горячих трещин при прокатке стали.

Различные свойства сплавов тесно связаны с их фазовым составом и с термодинамическими свойствами фаз, среди которых наиболее важна информация о жидкой фазе, так как большое число технологически важных сплавов и изделий из них получают из расплавов. Несмотря на это в литературе практически отсутствует информация о термодинамических свойствах жидких сплавов систем Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni, что делает невозможным количественное описание температурно-концентрационных границ фазовых превращений с их участием. Все вышеперечисленное определяет **актуальность настоящей работы.**

Связь работы с научными программами, планами, темами. Тема диссертации является составной частью научно-исследовательских работ, которые проводились в лаборатории физико-химических свойств металлических расплавов Донбасской государственной машиностроительной академии (ДГМА) и финансировались за счет средств государственного бюджета: «Термодинамическое исследование многокомпонентных расплавов и моделирование их объемной аморфизации» (2006–2008 гг., номер госрегистрации 0106U001621); «Термодинамическое исследование расплавов на основе меди и железа и моделирование метастабильных фазовых превращений в них» (2009–2011 гг., номер госрегистрации 0109U002665); «Физико-химические основы

создания сплавов с макронеоднородной литой структурой» (2009–2014 гг., номер госрегистрации 0109U007788).

Цели и задачи исследований. Цель работы заключалась в установлении особенностей температурно-концентрационной зависимости термодинамических функций смешения расплавов систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) и их взаимосвязи с фазовыми превращениями с участием жидких сплавов.

Для достижения цели был решен ряд задач, основными из которых были: калориметрическое исследование концентрационной зависимости энтальпии смешения расплавов указанных трехкомпонентных систем при 1873 К; исследование микроструктуры, состава, кристаллической структуры фаз и температур фазовых превращений в сплавах системы Cu–Fe–Cr; термодинамическое описание систем на основе оптимизации данных о термодинамических свойствах фаз и фазовых превращениях, расчет диаграмм состояния трехкомпонентных систем; моделирование температурно-концентрационных границ превращений с участием равновесных и переохлажденных расплавов, теоретическая оценка условий получения сплавов с особыми типами структур и пределов существования пересыщенных твердых растворов; изучение характера температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов рассматриваемых систем и установление его связи со склонностью жидких сплавов систем к расслоению; сравнительный анализ изменения термодинамических свойств расплавов в ряду рассматриваемых систем.

Объекты исследования – сплавы систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni).

Предмет исследования – термодинамические функции смешения расплавов, закономерности их температурно-концентрационной зависимости, их связь с характером взаимодействия компонентов; микроструктура и фазовый состав сплавов; фазовые равновесия в исследуемых системах и метастабильные превращения с участием жидких сплавов.

Методы исследования – высокотемпературная изопериболическая калориметрия для исследования энтальпии смешения жидких сплавов; локальный рентгеноспектральный анализ для исследования микроструктуры и состава фаз сплавов; рентгенофазовый анализ для исследования фазового состава сплавов; дифференциальный термический анализ для исследования температур фазовых превращений; CALPHAD-метод для моделирования термодинамических свойств фаз и фазовых превращений в системах.

Научная новизна полученных результатов, заключается в следующем:

– впервые исследована парциальная энтальпия смешения хрома, кобальта и никеля жидких трехкомпонентных сплавов Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) и показано, что данная функция является знакопеременной; ее максимальные значения связаны с взаимодействием металлов с чистой медью, минимальные – с чистым железом; исключение составляет никель, для которого минимум функции находится в системе Cu–Fe;

– впервые рассчитана интегральная энтальпия смешения жидких трехкомпонентных сплавов Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) и показано, что данная функция является знакопеременной, и ее максимальные и минимальные значения связаны с

двухкомпонентными системами Cu–Cr и Fe–Cr (Cu–Fe–Cr), Cu–Fe и Fe–Co (Cu–Fe–Co), Cu–Fe и Fe–Ni (Cu–Fe–Ni);

– в рамках CALPHAD-метода выполнены новые термодинамические описания систем Fe–Co, Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) и рассчитаны соответствующие диаграммы состояния, в рамках которых удалось улучшить описание термодинамических свойств фаз системы Fe–Co, впервые спрогнозировать фазовые равновесия в высокотемпературной части диаграммы состояния системы Cu–Fe–Cr, улучшить описание температурно-концентрационных границы фазовых превращений в системе Cu–Fe–Co и дать новую интерпретацию экспериментальным данным о превращениях с участием расслоившейся γ (Cu,Fe,Ni)-фазы в системе Cu–Fe–Ni;

– в рамках CALPHAD-метода рассчитаны температурно-концентрационные границы существования области метастабильного расслоения жидкой фазы систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni), что позволило впервые оценить величины переохлаждения, необходимые для протекания данного превращения, а также оценить концентрационные пределы, в которых могут быть получены сплавы с оболочечной и дисперсно-капельной структурой и теоретические концентрационные пределы существования пересыщенных твердых растворов систем Cu–Fe–Cr и Cu–Fe–Co;

– впервые на основе анализа изотерм парциальных и интегральных термодинамических функций смешения расплавов Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) показано, что в рассматриваемых системах определяющую роль играют двойные взаимодействия между компонентами, а вклад тройного взаимодействия является знакопеременным и не определяет характер отклонений от идеальности в тройных системах;

– впервые установлен характер температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств жидких сплавов Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) и показано, что с понижением температуры положительные отклонения от идеальности в расплавах исследованных систем увеличиваются.

Практическая ценность полученных результатов. Данная работа является частью более общего фундаментального исследования, нацеленного на установление закономерностей взаимодействия компонентов металлических расплавов на основе переходных металлов. Полученные в работе экспериментальные результаты и рассчитанные диаграммы состояния систем могут быть использованы в термодинамических базах данных, базах данных по фазовым равновесиям и справочных изданиях. Установленные энтальпии смешения и данные о фазовых равновесиях нашли практическое применение при выполнении термодинамических описаний систем. В работе показана пригодность полученных термодинамических описаний систем для корректного моделирования превращений с участием равновесных и переохлажденных расплавов. Поэтому, целесообразно их использование для оптимизации технологических условий получения известных и разработки новых материалов на основе данных систем, в частности, для выбора научно обоснованных концентрационных интервалов и технологических параметров получения сплавов с оболочечной и дисперсно-капельной структурами и пересыщенных твердых растворов.

Личный вклад соискателя. Анализ литературных данных о термодинамических свойствах и фазовых превращениях в граничных бинарных и

трехкомпонентных системах и информации о сплавах с особыми типами структур, расчет параметров моделей, описывающих термодинамические свойства фаз систем, выполнены автором самостоятельно. Экспериментальное исследование энтальпий смешения жидких сплавов было выполнено совместно с к.х.н., ст. преп. Абдуловым А. Р. и научным руководителем д.х.н., проф. Турчаниным М. А. Экспериментальное исследование микроструктуры сплавов, состава и кристаллической структуры фаз системы Cu–Fe–Cr и температур фазовых превращений выполнено совместно с к.х.н., с.н.с. Бондаром А. А. и м.н.с. Сторчак-Федюк А. Н. (Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича Национальной академии наук Украины (ИПМ НАНУ)). Расчеты в рамках CALPHAD-метода выполнены совместно с к.х.н., ст. преп. Агравалом П. Г. Обсуждение результатов экспериментальных исследований, анализ результатов моделирования фазовых превращений и термодинамических свойств расплавов выполнены совместно с научным руководителем д.х.н., проф. Турчаниным М. А.

Апробация результатов диссертации. Материалы диссертации были представлены и обсуждены на следующих конференциях: II Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве», Краматорск, Украина, 7–11 сентября, 2009; 9th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" Vrnjacka Banja, Serbia, 16–19 September, 2009; 5th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine, 21–23 May, 2010; International Conference on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry CALPHAD XXXIX, Jeju, Korea, 23–28 May, 2010; XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, May 30– June 2, 2010.

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 4 статьи в научных журналах, 3 статьи в сборниках научных трудов и 6 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 разделов, выводов, списка использованных источников (117 наименований) и приложений. Диссертация изложена на 242 страницах, включает 128 страниц текста, 90 рисунков и 19 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, охарактеризованы научная новизна и практическая ценность работы.

В первом разделе рассмотрены литературные данные о фазовых превращениях и термодинамических функциях смешения расплавов систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) и соответствующих граничных двойных систем; приведена информация о практически важных материалах и сплавах, получаемых на базе рассматриваемых систем, о особых структурах, образующихся при затвердевании расслоившихся жидких сплавов, и условиях их образования. Отмечено, что энтальпии смешения жидких сплавов систем не исследованы; фазовые равновесия в системе Cu–Fe–Cr исследованы не достаточно подробно; интерпретация фазовых равновесий в системе Cu–Fe–Ni нуждается в уточнении. Показано, что при стабильном расслоении возможно формирование сплавов с оболочечной структурой, представляющих собой ядро, сформированное одной

жидкой фазой, заключенное в оболочку из другой жидкой фазы. При стабильном и метастабильном расслоениях возможно формирование дисперсно-капельной структуры, которая может быть охарактеризована как дисперсионная среда, образованная одной жидкой фазой, в которой содержатся включения второй жидкой фазы (дисперсной фазы).

Во втором разделе описано устройство высокотемпературного изопериболического калориметра, созданного на базе высокотемпературной вакуумной печи СШВЛ в лаборатории физико-химических свойств металлических расплавов ДГМА. Методика проведения эксперимента состояла в последовательном введении в расплав добавок металлов и калибровочных веществ, термостатированных при стандартных условиях, и фиксации соответствующих кривых теплообмена, связанных с нагреванием и растворением образцов. Константа калориметра и парциальные энтальпии смешения металлов рассчитывались по площади калориметрических пиков.

Изучение парциальной энтальпии смешения хрома, кобальта и никеля в тройных расплавах осуществляли вдоль разрезов с постоянным отношением меди и железа. Расчет интегральной энтальпии смешения вдоль исследованного разреза осуществляли интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема. Доверительные интервалы были рассчитаны для уровня значимости 0,95.

Исследования фазовых превращений были выполнены для сплавов системы Cu–Fe–Cr, полученных в результате калориметрических исследований. Микроструктура и химический состав фаз были изучены методами электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) с использованием прибора JEOL JXA-8200 технического центра Национальной академии наук Украины. Определение состава фаз проводили методом интегрирования энергетического спектра рентгеновского излучения. Идентификацию кристаллических фаз проводили методом качественного рентгеновского фазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра ДРОН-3,0М отдела физической химии неорганических материалов ИПМ НАНУ. Съемка дифрактограмм проводилась непосредственно с поверхности шлифа с использованием фильтрованного медного излучения. Измерение температур фазовых превращений проводилось методом высокотемпературного дифференциального термического анализа (ВДТА) на установке ВДТА 8М, сконструированной и изготовленной в отделе физической химии неорганических материалов ИПМ НАНУ.

В третьем разделе представлены результаты исследования энтальпий смешения расплавов систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) и фазовых превращений в сплавах системы Cu–Fe–Cr.

Контейнеры для расплавов были изготовлены из стабилизированного диоксида циркония. Эксперименты проводились в атмосфере аргона (99,997% (об.)). В работе использовали металлы: электролитические хром (99,95% (мас.)), медь и никель (99,99% (мас.)), кобальт марки К–1 (99,98% (мас.)), железо карбонильное класса А–2 (99,95% (мас.)), вольфрам марки А–2 (99,96% (мас.)).

Экспериментальные значения парциальных энтальпий смешения металлов (Me = Cr, Co, Ni) $\Delta \bar{H}_{Me}$ и интегральных энтальпий смешения ΔH тройных расплавов для трех разрезов $x_{Cu}/x_{Fe} = 3, 1, 1/3$, установленные при 1873 К, показаны

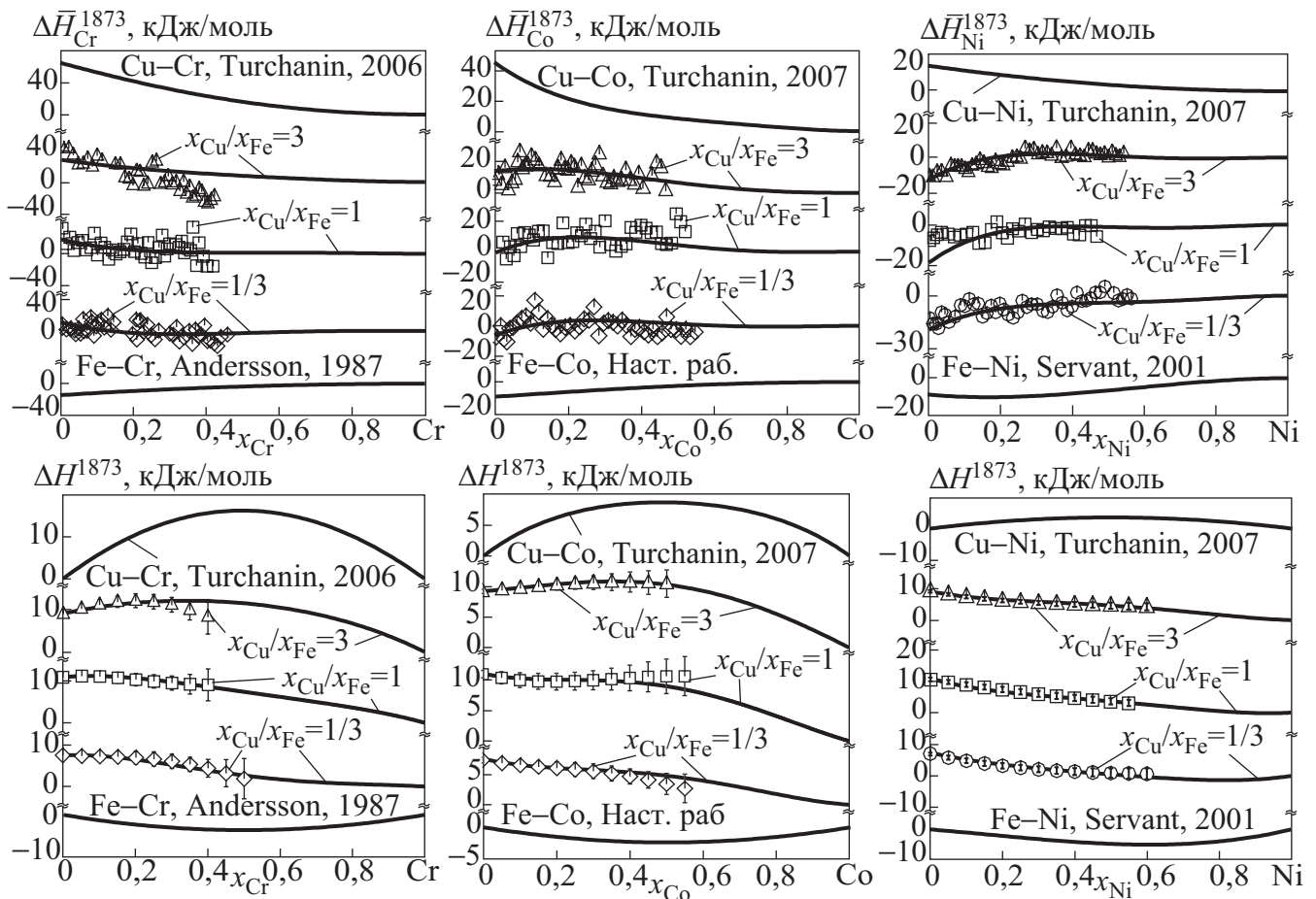


Рис. 1. Энтальпии смешения жидких сплавов вдоль исследованных разрезов систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) и в соответствующих бинарных системах при 1873 К. Символами показаны установленные экспериментально значения функций, линиями – результаты расчетов в рамках CALPHAD-метода.

символами на рис. 1. На рисунке также приведены концентрационные зависимости этих свойств в соответствующих бинарных системах. Как видно из рис. 1 в исследованных концентрационных интервалах для всех систем функция $\Delta\bar{H}_{Me}$ является знакопеременной, а функция ΔH – положительной. Сопоставление ΔH в тройных и соответствующих двойных расплавах указывает на отличие характера концентрационной зависимости данной функции в тройных и соответствующих бинарных системах.

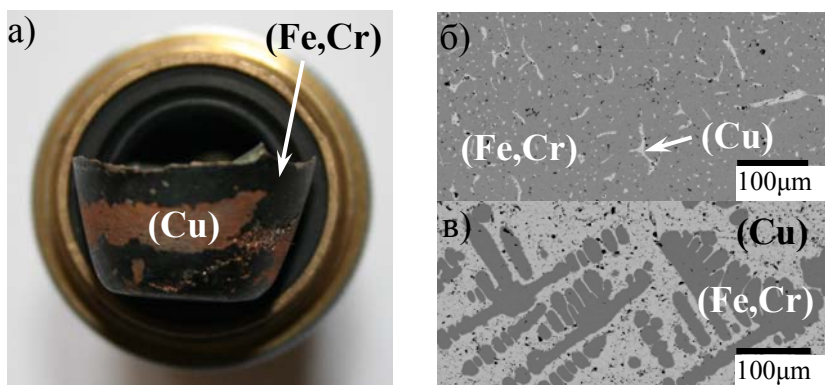


Рис. 2. Разрез слитка состава $Cu_{30,0}Fe_{30,0}Cr_{40,0}$ (% (ат.)) (а), железохромовая (б) и медная (в) области сплава $Cu_{30,0}Fe_{30,0}Cr_{40,0}$ (% (ат.)).

Данный факт позволяет говорить о наличии вклада тройного взаимодействия в энтальпию смешения расплавов исследованных систем.

Анализ результатов экспериментальных исследований фазовых превращений в сплавах системы Cu–Fe–Cr показал, что стабильное расслоение жидкой фазы характерно для сплава $Cu_{30,0}Fe_{30,0}Cr_{40,0}$ и отсутствует для

Таблица 1 Температуры фазовых превращений в сплавах системы Cu–Fe–Cr сплава $\text{Cu}_{13,3}\text{Fe}_{39,8}\text{Cr}_{46,6}$. На разрезе слитка состава $\text{Cu}_{30,0}\text{Fe}_{30,0}\text{Cr}_{40,0}$ (рис. 2а) можно отметить явно выраженную поверхность раздела между двумя затвердевшими жидкими фазами. Темная область сплава (рис. 2б) является матрицей на основе железа и хрома ((Fe,Cr)-фаза), в которой присутствуют светлые включения фазы с высоким содержанием меди ((Cu)-фаза); светлая область (рис. 2в) является (Cu)-фазой, содержащей дендриты (Fe,Cr)-фазы. В микроструктуре сплава $\text{Cu}_{13,3}\text{Fe}_{39,8}\text{Cr}_{46,6}$ наблюдается ликвированная матрица, образованная (Fe,Cr)-фазой, с включениями (Cu)-фазы. Сопоставление данных РФА с результатами ЛРСА позволило, сделать вывод о том, что все сплавы являются двухфазными состоящими из (Fe,Cr)-фазы (ОЦК фазы на основе железа и хрома) и (Cu)-фазы (ГЦК фаза на основе меди). Установленные температуры фазовых превращений в исследованных сплавах приведены в табл.1.

Сплав	Температуры фазовых превращений, К				
	$T_{(\text{Cu})}^{\text{н.п.}}$	$T_{(\text{Fe,Cr})}^{\text{н.п.}}$	$T_{(\text{Cu})}^{\text{н.з.}}$	$T_{(\text{Fe,Cr})}^{\text{н.з.}}$	$T^{\text{р}}$ охлажд.
$\text{Cu}_{30,0}\text{Fe}_{30,0}\text{Cr}_{40,0}$	1316	1792	1310	–	1888
$\text{Cu}_{13,3}\text{Fe}_{39,8}\text{Cr}_{46,9}$	1332	1796	1309	1834	–

Примечание. $T_{(\text{Cu})}^{\text{н.п.}}$ – температура начала плавления (Cu)-фазы; $T_{(\text{Cu})}^{\text{н.з.}}$ – температура начала затвердевания (Cu)-фазы; $T_{(\text{Fe,Cr})}^{\text{н.п.}}$ – температура начала плавления (Fe,Cr)-фазы; $T_{(\text{Fe,Cr})}^{\text{н.з.}}$ – температура начала затвердевания (Fe,Cr)-фазы; $T^{\text{р}}$ – температура стабильного расслоения жидкой фазы.

В четвертом разделе в рамках CALPHAD-метода было выполнено термодинамическое описание граничной системы Fe–Co и систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni). В настоящей работе температурно-концентрационная зависимость энергии Гиббса тройной жидкой или твердой фазы ϕ была описана выражением

$$G^{\phi}(x_A, x_B, x_C, T) = \sum_{i=A,B,C} x_i ({}^{\circ}G_i^{\phi}(T) - H_i^{\text{SER}}) + RT \sum_{i=A,B,C} x_i \ln(x_i) + \Delta G^{\phi, \text{изб}}(x_A, x_B, x_C, T) + \Delta G^{\phi, \text{маг}}(x_A, x_B, x_C, T), \quad (1)$$

где ${}^{\circ}G_i^{\phi}(T) - H_i^{\text{SER}}$ – энергия чистых элементов $i = A, B$ и C , находящихся в соответствующем стандартном состоянии; $RT \sum_{i=A,B,C} x_i \ln(x_i)$ – энергия смешения

идеального раствора компонентов; $\Delta G^{\phi, \text{изб}}(x_A, x_B, x_C, T)$ – избыточная составляющая энергии Гиббса фазы; $\Delta G^{\phi, \text{маг}}(x_A, x_B, x_C, T)$ – магнитный вклад в энергию Гиббса фазы, учет которого необходим только при описании энергии Гиббса кристаллических фаз. Параметры моделей, описывающих термодинамические свойства фаз граничных систем, были приняты в соответствии с их термодинамическими описаниями, представленными в литературе.

Необходимость нового термодинамического описания системы Fe–Co была связана с тем, что модель жидкой фазы данной системы, полученная ранее в [Ohnuma I. et al. // Acta Mater. – 2002. – V. 50. – P. 379–393], не позволяет корректно описать концентрационную зависимость функций $\Delta \bar{H}_{\text{Co}}$ и $\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}$ (рис. 3а). Параметры моделей, полученные в настоящей работе с учетом новых данных о координатах перитектического превращения и температурах ликвидуса, позволяют описать монотонный ход функций $\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}$ и $\Delta \bar{H}_{\text{Co}}$ (рис. 3а) при сохранении корректного описания функции $\Delta \bar{H}$ (рис. 3б) и точного описания фазовых равновесий (рис. 3в) с участием жидкой фазы и твердых растворов.

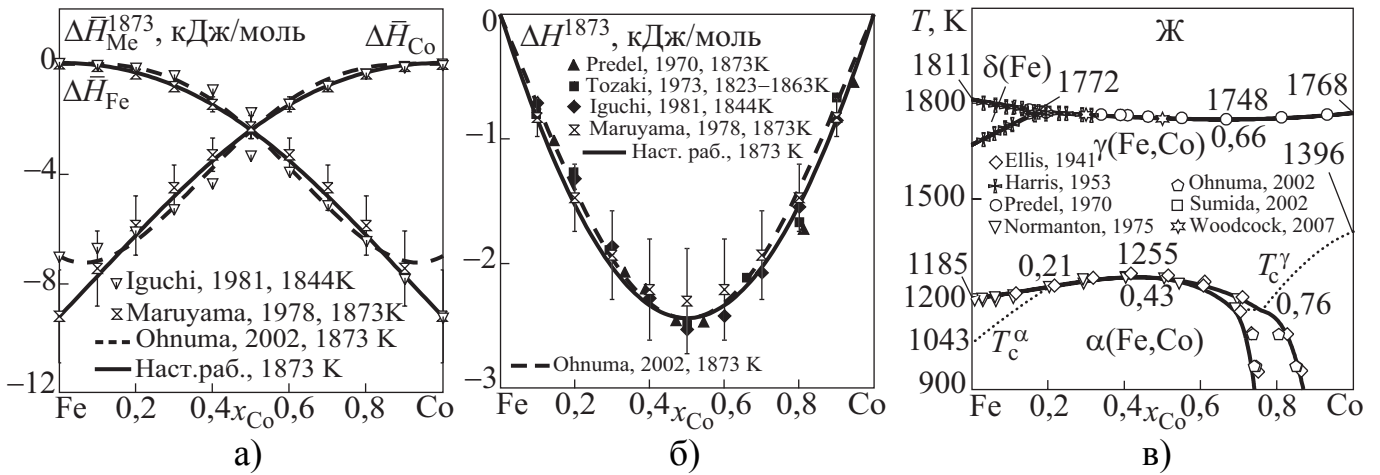


Рис. 3. Парциальные энтальпии смешения железа и кобальта расплавов (а), интегральная энтальпия смешения расплавов (б) и диаграмма состояния системы Fe–Co (в).

Оптимизация коэффициентов моделей, описывающих тройное взаимодействие в системах Cu–Fe–(Cr, Co, Ni), была выполнена с использованием экспериментальной информации о термодинамических свойствах фаз и фазовых превращениях с участием расплавов и твердых растворов. Особенностью этих термодинамических описаний является то, что при их проведении впервые была использована информация об энтальпиях смешения расплавов.

Система Cu–Fe–Cr. На рис. 4 представлены рассчитанные в настоящей работе проекции поверхностей ликвидуса и солидуса системы. Поверхность ликвидуса (рис. 4а) характеризуется обширной областью равновесной несмешиваемости расплавов с критической точкой c_1 1855 К. В результате стабильного расслоения в тройной системе возникают монотектические реакции: две моновариантные трехфазные реакции $\text{Ж}(\text{Fe}, \text{Cr}) \Leftrightarrow \text{Ж}(\text{Cu}) + \alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ и $\text{Ж}(\text{Fe}, \text{Cr}) \Leftrightarrow \text{Ж}(\text{Cu}) + \gamma(\text{Fe})$ с критическими инвариантными точками c_2 1826 К, e_1 (min) и c_3 1710 К, а также инвариантная четырехфазная реакция U_1 1686 К переходного типа $\text{Ж}(\text{Fe}, \text{Cr}) + \gamma(\text{Fe}) \Leftrightarrow \text{Ж}(\text{Cu}) + \alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$. На поверхности ликвидуса можно отметить области первичной кристаллизации твердых растворов: узкие, примыкающие к медно–железной стороне концентрационного треугольника для $\gamma(\text{Fe})$, $\gamma(\text{Cu})$ фаз и широкую для $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ -фазы. Характер поверхности солидуса (рис. 4б) свидетельствует о небольшой взаимной растворимости компонентов $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ и $\gamma(\text{Cu})$ фаз в твердом состоянии. Максимальная растворимость меди в $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ -фазе наблюдается в граничной системе Cu–Fe при температуре перитектической реакции p_1 1760 К; железа и хрома в $\gamma(\text{Cu})$ -фазе – в соответствующих двухкомпонентных системах при температурах перитектической p_2 1368 К и эвтектической e_2 1350 К реакций; хрома в $\gamma(\text{Fe})$ -фазе – при температуре инвариантной реакции U_2 1362 К переходного типа $\text{Ж}(\text{Cu}) + \gamma(\text{Fe}) \Leftrightarrow \alpha(\text{Fe}, \text{Cr}) + \gamma(\text{Cu})$. Результаты наших расчетов данных поверхностей хорошо согласуются с экспериментальными данными, как следует из рис. 4в, на котором представлено политермическое сечение диаграммы состояния. В рамках полученного термодинамического описания нам удалось с хорошей точностью воспроизвести координаты инвариантного превращения, экспериментально установленного [Moriwaki K. // Tetsu to Hagane. – 1939. – V. 25. – P. 396–403] (рис. 4в), температурно-концентрационные границы фазовых превращений твердых растворов (рис. 4г), а также описать экспериментальные значения $\Delta \bar{H}_{Cr}$ и ΔH , установленные в настоящей работе (рис. 1).

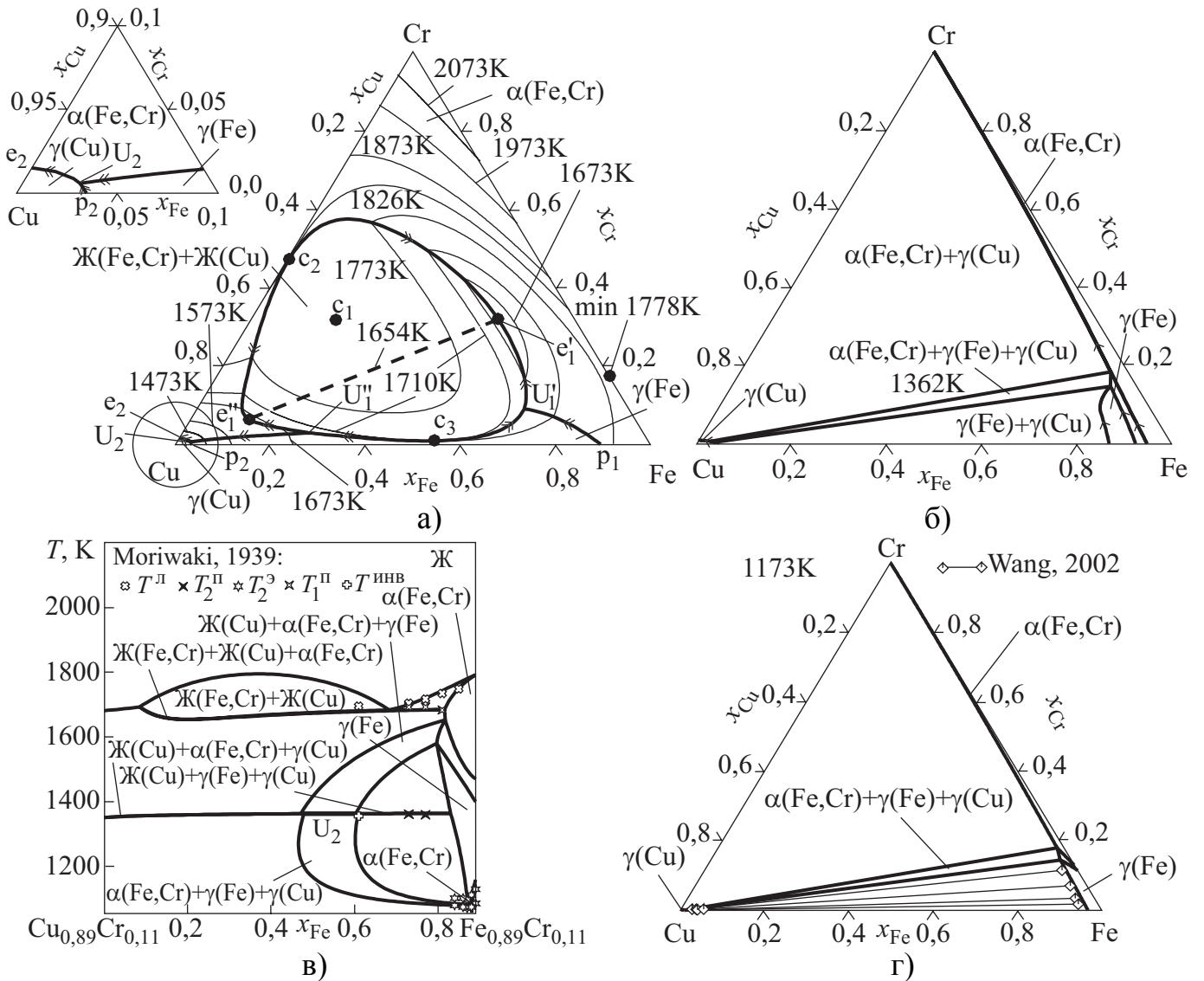


Рис. 4. Проекция поверхностей ликвидуса (а) и солидуса (б), политермическое сечение $x_{\text{Cr}} = 0,11$ (в) и изотермическое сечение при 1173 К (г) диаграммы состояния системы Cu–Fe–Cr.

Система Cu–Fe–Co. Рассчитанные в настоящей работе проекции поверхностей ликвидуса и солидуса системы показаны на рис. 5. На поверхности ликвидуса (рис. 5а) доминирует область первичной кристаллизации $\gamma(\text{Fe,Co})$ -фазы. Узкие области первичной кристаллизации $\delta(\text{Fe})$ и $\gamma(\text{Cu})$ фаз примыкают к железному и медному углам, соответственно. Согласно нашим расчетам на моновариантных кривых присутствуют слабые минимумы. На поверхности первичной кристаллизации $\gamma(\text{Fe,Co})$ -фазы присутствует моновариантная кривая $\text{Ж} \leftrightarrow \gamma(\text{Fe,Co})$, которая берет свое начало в граничной системе Fe–Co и исчезает в тройной системе в точке c_2 при $\text{Cu}_{0,135}\text{Fe}_{0,270}\text{Co}_{0,595}$. Как следует из рис. 5б растворимость меди в $\delta(\text{Fe})$ -фазе уменьшается с увеличением концентрации кобальта. В тройной системе солидус $\gamma(\text{Fe,Co})$ -фазы имеет ретроградный характер. Максимальная растворимость железа и кобальта в $\gamma(\text{Cu})$ -фазе наблюдается в соответствующих двухкомпонентных системах при температурах перитектических реакций p_4 и p_5 .

Важным преимуществом настоящего термодинамического описания перед термодинамическими расчетами, выполненными ранее другими авторами, является то, что нам удалось существенно улучшить описание температур ликвидуса $T^{\text{л}}$, солидуса $T^{\text{с}}$ и метастабильного расслоения жидкой фазы $T^{\text{р}}$ (рис. 5в) и корректно воспроизвести

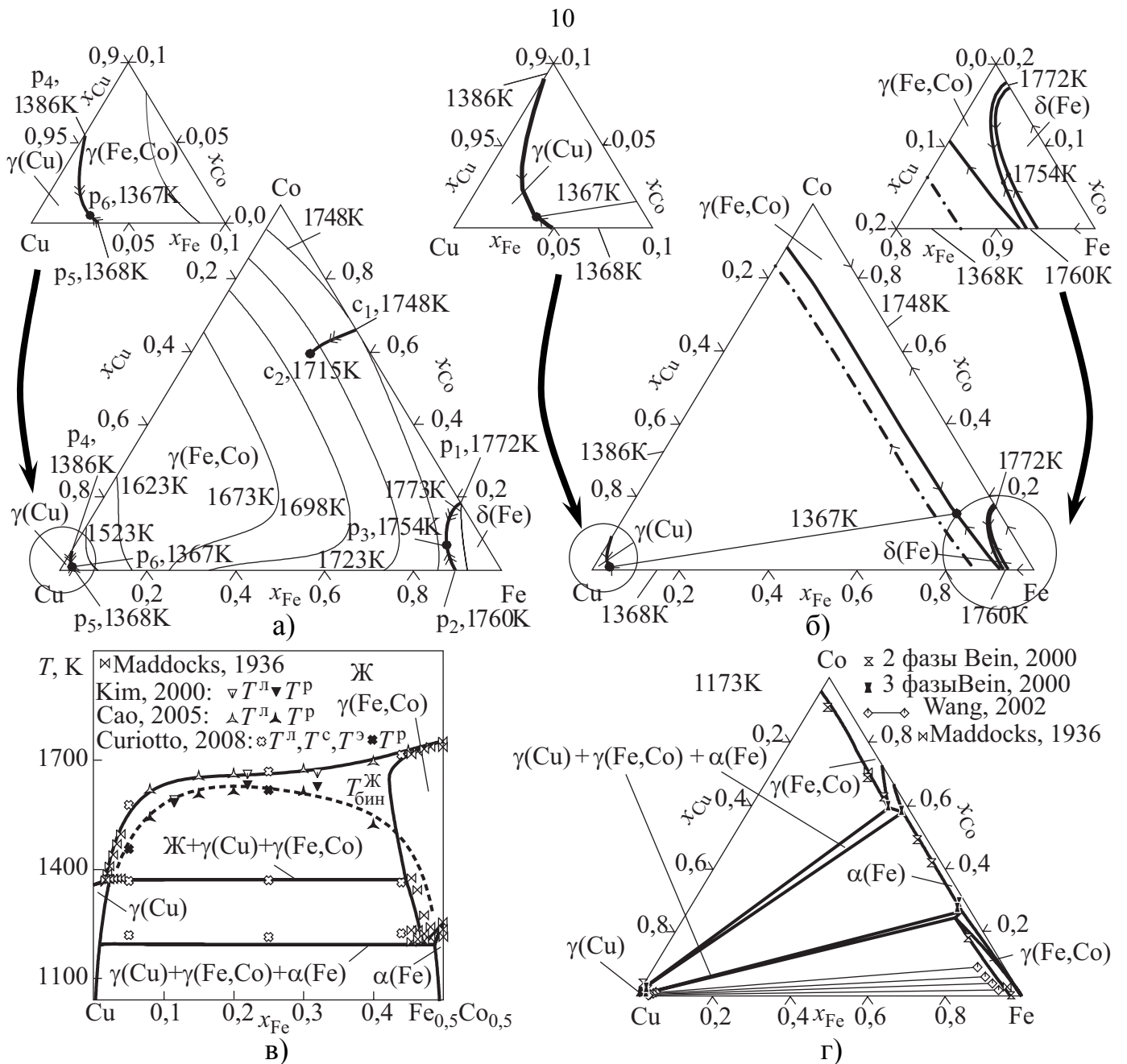


Рис. 5. Проекция поверхностей ликвидуса (а) и солидуса (б), политермическое сечение $x_{\text{Fe}}/x_{\text{Co}} = 1$ (в) и изотермическое сечение при 1173 К (г) диаграммы состояния системы Cu–Fe–Co.

координаты трехфазных треугольников при температурах 1173 (рис. 5г) и 1073 К, и при этом с хорошей точностью описать результаты собственных экспериментальных исследований энтальпий смешения (рис. 1).

Система Cu–Fe–Ni. Рассчитанная в настоящей работе проекция поверхности ликвидуса показана на рис. 6а. Практически всю площадь данной поверхности занимает область первичной кристаллизации $\gamma(\text{Cu,Fe,Ni})$ -фазы. Высокотемпературная $\delta(\text{Fe})$ -фаза имеет узкую первичную область, примыкающую к железному углу. Координаты критической коноды p_c – s , которой соответствует реакция $\text{Ж} \Leftrightarrow (\gamma(\text{Fe}), \gamma(\text{Cu}))$ при 1420 К, хорошо согласуются с экспериментальными данными [Köster W. et al // Z. Metallkd. – 1935. – V. 27. – P. 220–226]. Согласно рис. 6б, растворимость меди в $\delta(\text{Fe})$ -фазе уменьшается с увеличением концентрации никеля. Линейчатая поверхность $\gamma(\text{Fe}) + \gamma(\text{Cu})$, соответствует области расслоения гомогенной $\gamma(\text{Cu,Fe,Ni})$ -фазы. Результаты расчетов температурно-концентрационных границ фазовых превращений в

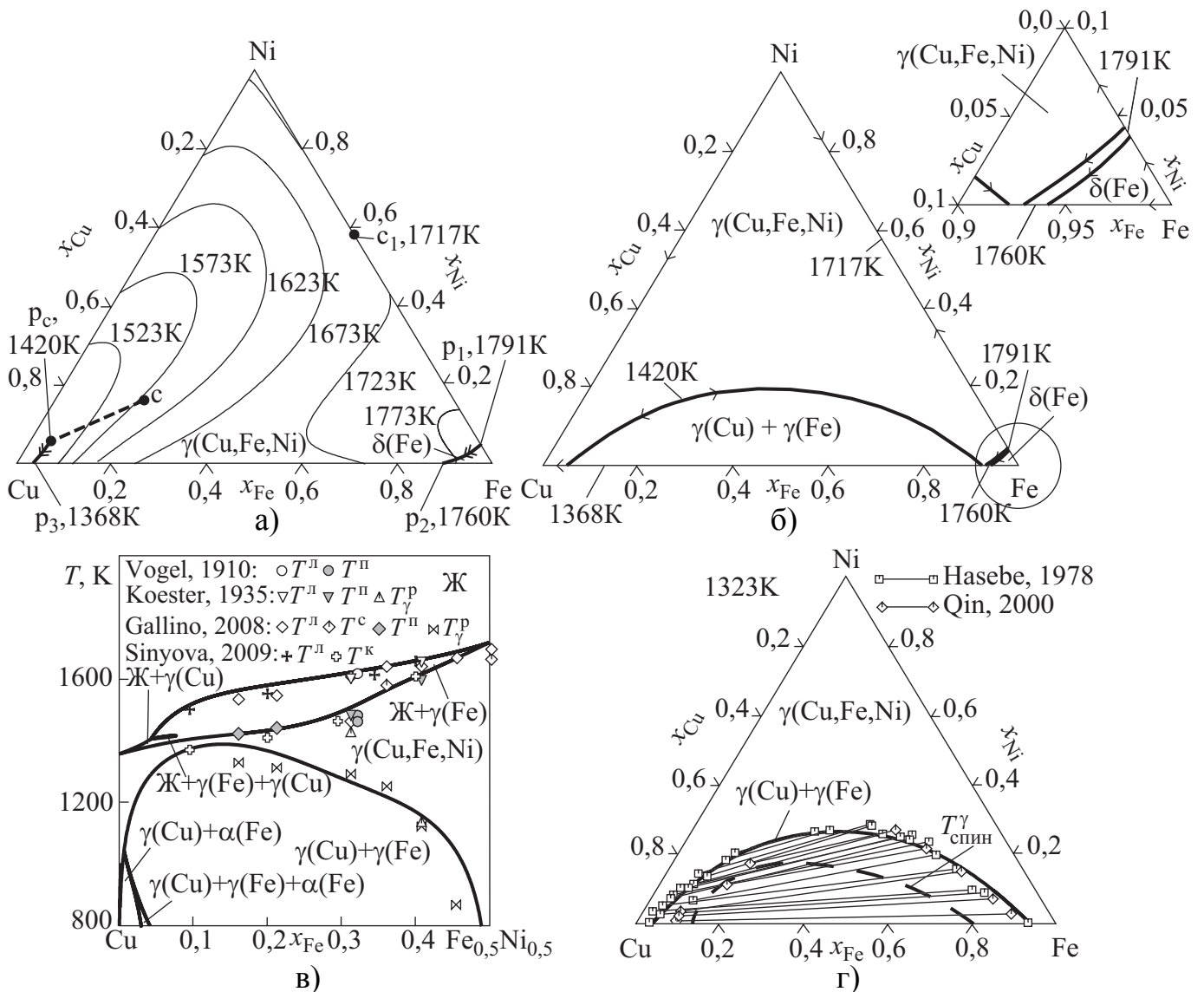


Рис. 6. Проекция поверхностей ликвидуса (а) и солидуса (б), политермическое сечение $x_{\text{Fe}}/x_{\text{Ni}} = 1$ (в) и изотермическое сечение при 1323 К (г) диаграммы состояния системы Cu–Fe–Ni.

высокотемпературной области диаграммы с удовлетворительной точностью соответствуют результатам экспериментов, как следует из рис. 6в и г, на которых представлены политермическое и изотермическое сечения.

Отличительной чертой настоящего термодинамического описания является воспроизведение основных особенностей фазовых равновесий для политермического сечения $x_{\text{Fe}}/x_{\text{Ni}} = 1$, установленных [I. Gallino et al. // J. Phase Equilib. Diffus. – 2008. – V. 29. – P. 131–135], а именно: протекание тройной перитектической реакции и существование узкого интервала температур между сольвусом и солидусом $\gamma(\text{Cu,Fe,Ni})$ –фазы (рис. 6в), а также хорошее описание результатов собственных исследований энтальпий смешения (рис. 1). Полученное термодинамическое описание дало возможность объяснить причины систематического расхождения между результатами всех известных расчетов и экспериментальными данными по концентрационной протяженности области расслоения $\gamma(\text{Cu,Fe,Ni})$ –фазы при температурах ниже 1123 К. Анализ положения линии спинодали данной фазы $T_{\text{спин}}^{\gamma}$ (штриховая линия на рис. 6г) показал, что с

понижением температуры концы экспериментально установленных конод смещаются от бинодали к спинодали ГЦК-фазы, что может быть связано с неравновесным состоянием сплавов в экспериментальных работах.

Моделирование температурно-концентрационных границ превращений с участием расслоившихся расплавов. Полученные в настоящей работе термодинамические описания систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) были использованы для расчета температурно-концентрационных границ превращений с участием расслоившихся расплавов.

Рис. 7 демонстрирует топологию рассчитанных куполов расслоения, представленную в виде набора изотермических линий. На рисунке области стабильного расслоения соответствуют сплошные линии, а областям метастабильного расслоения – штриховые. В системе Cu–Fe–Cr в широкой температурно-концентрационной области расслоение является стабильным (рис. 7), а метастабильное расслоение характерно для переохлажденных расплавов, лежащих в медном углу концентрационного треугольника и примыкающих к граничной системе Fe–Cr. В системах Cu–Fe–Co и Cu–Fe–Ni расслоение расплавов протекает как метастабильный процесс (рис. 7). В этих системах температура метастабильного расслоения достигает максимального значения в граничной системе Cu–Fe при 1700 К.

Для изученных систем нами была рассчитана минимальная величина переохлаждения ΔT , необходимого для достижения метастабильного расслоения жидкой фазы, как разность температур ликвидуса T^L и метастабильного расслоения расплава T^P : $\Delta T = T^L - T^P$. На рис. 7 результаты расчетов величины ΔT обобщены на концентрационных треугольниках в виде наборов изотемпературных линий. Для системы Cu–Fe–Cr (рис. 7) штрихпунктирная

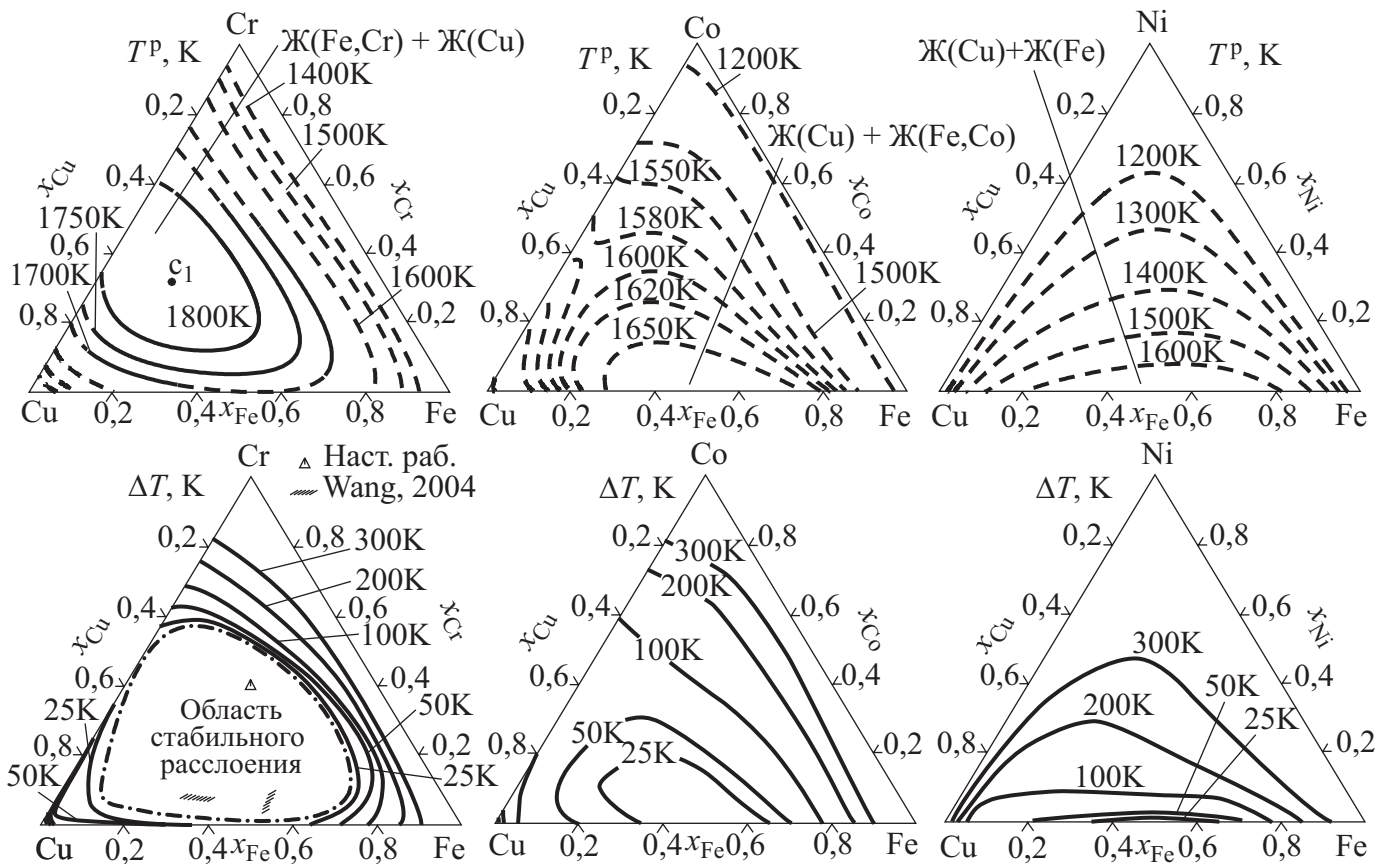


Рис. 7. Изотермические линии купола расслоения жидкой фазы T^P и проекции поверхности величины переохлаждения ΔT , необходимой для достижения метастабильного расслоения жидких сплавов систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni).

линия ограничивает область стабильного расслоения жидкой фазы. В системах Cu–Fe–Cr и Cu–Fe–Co в широких концентрационных областях минимальная величина переохлаждения не превышает 50 К (рис. 7). Для системы Cu–Fe–Ni характерно наиболее резкое изменение величины ΔT (рис. 7), при этом переохлаждение 25–50 К наблюдается лишь в очень узкой концентрационной области, близкой к центральной части граничной системы Cu–Fe.

На основании информации о температурно-концентрационных границах расслоения жидкой фазы, а также о величине ΔT нами были спрогнозированы концентрационные области образования сплавов с особыми типами структур. В системе Cu–Fe–Cr в пределах стабильной области расслоения возможно формирование сплавов с оболочечной структурой. В той части данной области, где содержания меди выше суммарного содержания железа и хрома, возможно формирование сплавов с ядром на основе железа и хрома и оболочки на основе меди. В области, с преимущественным содержанием железа и хрома, можно говорить о формировании обратной структуры.

Получение сплавов с дисперсно-капельной структурой в ходе традиционных технологических процессов, таких как литье в водоохлаждаемый кокиль и литье под давлением можно прогнозировать в пределах концентрационных областей ограниченных

линиями $\Delta T = 100$ К (рис. 7), включая область стабильного расслоения в системе Cu–Fe–Cr. В той части концентрационных областей, где содержание меди выше суммарной концентрации железа и третьего компонента можно прогнозировать формирование дисперсно-капельной структуры с дисперсионной средой на основе меди, в которую заключена дисперсная фаза на основе железа и третьего компонента (упрочненные медные сплавы). В области составов с преимущественным содержанием железа и третьего компонента возможно формирование обратной структуры (сплавы с антифрикционными свойствами).

В настоящей работе также были спрогнозированы концентрационные области образования пересыщенных твердых растворов при сверхбыстром охлаждении расплавов. В наших работах было показано, что предельные концентрации при получении граничных твердых растворов неравновесными методами синтеза могут быть оценены путем сопоставления положения специальных линий и поверхностей диаграммы состояния: $T_0^{\phi/\phi'}$ – геометрическое место точек, отвечающих равенству энергий Гиббса фаз ϕ и ϕ' ; $T_{\text{спин}}^{\phi}$ – геометрическое место точек, в которых вторая производная по составу

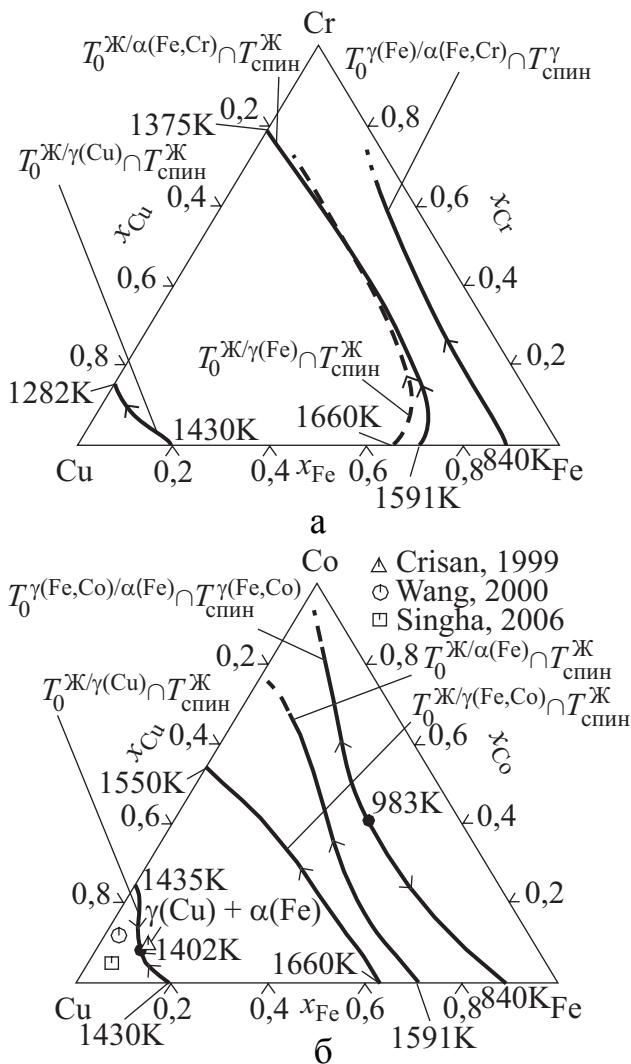


Рис. 8. Проекция поверхности пересыщения твердых растворов систем Cu–Fe–Cr (а) и Cu–Fe–Co (б).

энергии Гиббса фазы ϕ равна нулю. Теоретический предел насыщения расслаивающейся фазы ϕ определяется точкой пересечения линий $T_0^{\phi/\phi'}$ и $T_{\text{спин}}^{\phi}$. В настоящей работе для систем Cu–Fe–Cr и Cu–Fe–Co нами были выполнены расчеты поверхностей $T_0^{\text{Ж}/\gamma}$, $T_0^{\text{Ж}/\alpha}$ и $T_0^{\gamma/\alpha}$, а также поверхностей спинодали $T_{\text{спин}}^{\text{Ж}}$ и $T_{\text{спин}}^{\gamma}$. На рис. 8 результаты расчетов обобщены в виде набора линий $(T_0^{\text{Ж}/\gamma} \cap T_{\text{спин}}^{\text{Ж}})$, $(T_0^{\text{Ж}/\alpha} \cap T_{\text{спин}}^{\text{Ж}})$, $(T_0^{\gamma/\alpha} \cap T_{\text{спин}}^{\gamma})$ пересечения соответствующих поверхностей (в нашей интерпретации – прогнозируемые теоретические пределы пересыщения твердых растворов в ходе различных метастабильных превращений) и стрелками показаны направления изменения температуры вдоль этих линий. Согласно расчетам в системах Cu–Fe–Cr и Cu–Fe–Co пересыщенные ГЦК и ОЦК растворы могут быть получены в концентрационных областях, которые в несколько раз превышают соответствующие области на равновесном солидусе (рис. 4б и 5б). При этом в системе Cu–Fe–Cr более вероятным является формирования пересыщенной $\alpha(\text{Fe,Cr})$ -фазы при закалке из расплава, поскольку она находится в равновесии с жидкой фазой в большей части концентрационного треугольника и при более высоких температурах. Для системы Cu–Fe–Co положение линий $(T_0^{\text{Ж}/\gamma(\text{Cu})} \cap T_{\text{спин}}^{\text{Ж}})$ и $(T_0^{\text{Ж}/\alpha(\text{Fe})} \cap T_{\text{спин}}^{\text{Ж}})$ хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными (рис. 8б).

Показанная в настоящей работе возможность прогнозирования концентрационных границ получения пересыщенных твердых растворов в системах Cu–Fe–Cr и Cu–Fe–Co открывает широкие перспективы для направленного поиска и разработки на их основе гомогенных и дисперсионно-упрочненных сплавов, сочетающих в себе помимо механических свойств уникальные магнитные и электрические свойства.

В пятом разделе выполнен анализ температурно-концентрационной зависимости термодинамических функций смешения трехкомпонентных расплавов, целью которого являлось установление ее особенностей и связи с характером расслоения расплавов. В основу анализа были положены термодинамические описания трехкомпонентных систем, полученные в настоящей работе. Общей чертой термодинамических свойств расплавов исследованных систем является то, что на характер их концентрационной зависимости превалирующее влияние оказывают парные взаимодействия компонентов. Об этом свидетельствует рис. 9, на котором в качестве примера представлены рассчитанные при 1873 К изотермы термодинамических функций смешения ΔH , $\Delta G^{\text{изб}}$ расплавов системы Cu–Fe–Cr. Совместное действие значительных положительных вкладов медь–железо и

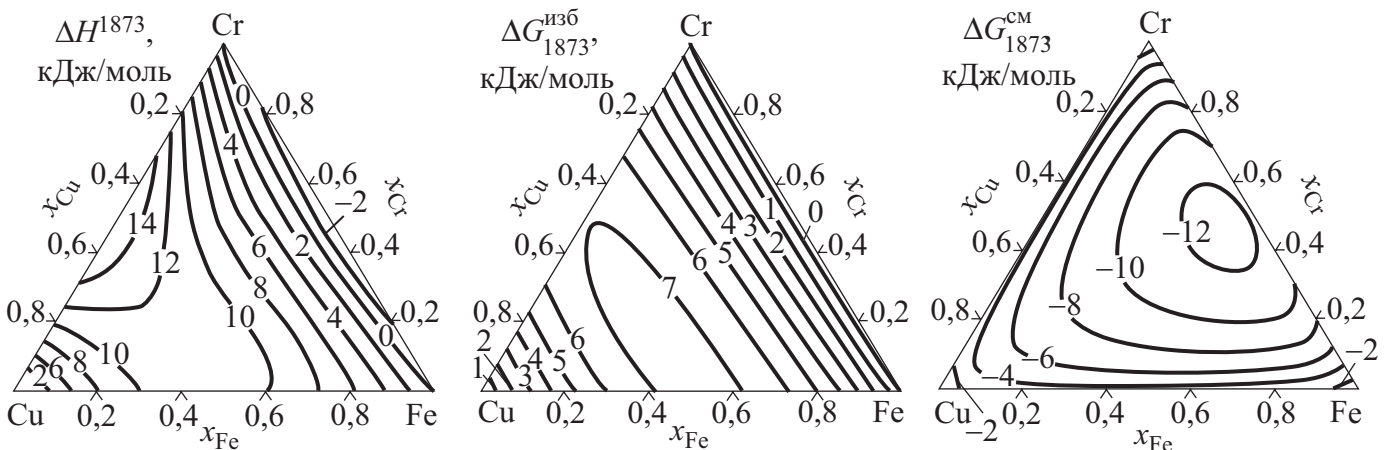


Рис. 9. Термодинамические функции смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Cr при 1873 К.

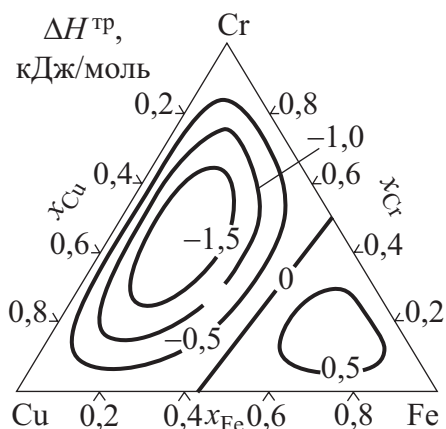


Рис. 10. Вклад тройного взаимодействия в интегральную энтальпию смешения жидких сплавов ΔH^{TP} системы Cu–Fe–Cr при 1873 К.

отрицательным (рис. 10), а систем Cu–Fe–Co и Cu–Fe–Ni – преимущественно положительным. В системе Cu–Fe–Cr ΔH^{TP} ослабляет, а в системах Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni усиливает положительные отклонения от идеальности, связанные с парными взаимодействиями компонентов в граничных системах медь–железо и медь–Me.

Результаты анализа концентрационной зависимости избыточной $\Delta G^{\text{изб}}$ и идеальной $\Delta G^{\text{ид}}$ энергий Гиббса смешения показали, что при 1873 К в широкой области составов вклад идеальной составляющей в полную энергию Гиббса жидкой фазы является значительным и по абсолютной величине намного превосходящим вклад от избыточной составляющей. Результатом совместного действия значительного отрицательного вклада $\Delta G^{\text{ид}}$ и меньшего по абсолютной величине знакопеременного вклада $\Delta G^{\text{изб}}$ являются отрицательные значения энергии Гиббса смешения жидкой фазы $\Delta G^{\text{см}}$, демонстрирующей минимумы в трехкомпонентной области вблизи граничных систем Fe–Me (рис. 9). Как следствие, наблюдается полная взаимная растворимость компонентов при этой температуре. Тот факт, что наименее глубокий минимум функции $\Delta G^{\text{см}}$ соответствует системе Cu–Fe–Cr, качественно согласуется со стабильным расслоением именно ее расплавов.

С понижением температуры происходит уменьшение вклада от $\Delta G^{\text{ид}}$ и увеличение положительных значений функции $\Delta G^{\text{изб}}$ расплавов. В результате взаимодействия этих двух вкладов ниже некоторой критической температуры на изотермах $\Delta G^{\text{см}}$ появляются два минимума, и расплав претерпевает расслоение. Для системы Cu–Fe–Cr, подобные особенности концентрационного хода функции $\Delta G^{\text{см}}$ проявляются при температурах 1650–1850 К, когда в широкой области составов существуют только жидкие сплавы, как следствие расслоение в этой системе является стабильным. В системах Cu–Fe–Co и Cu–Fe–Ni подобная ситуация реализуется при температурах ниже, чем температура равновесного ликвидуса, поэтому расслоение жидких сплавов этих систем носит метастабильный характер. Так как в системе Cu–Fe–Ni наблюдаются наиболее слабые положительные

медь–третий компонент приводит к преимущественно положительным значениям функций ΔH , $\Delta G^{\text{изб}}$. Отрицательные отклонения от идеальности термодинамических свойств расплавов с низким содержанием меди связаны с характером взаимодействия компонентов в граничных системах Fe–Me.

В тоже время некоторые особенности концентрационной зависимости функций смешения определяются вкладом от тройного взаимодействия между компонентами. Для всех систем характерно слабое тройное взаимодействие компонентов, что выражается в небольшой величине ΔH^{TP} . Принимая во внимание погрешности при изучении энтальпии смешения и ее описании, вклад тройного взаимодействия в энтальпию смешения расплавов системы Cu–Fe–Cr можно считать преимущественно

отклонения от идеальности, которые заметно ослабляются с увеличением содержания никеля в расплаве, то в ней для сплавов сопоставимых составов расслоение происходит при более низких температурах и характерными являются большие ΔT (рис. 7) по сравнению с системами Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co.

ВЫВОДЫ

1. Методом высокотемпературной изопериболической калориметрии впервые исследованы энтальпии смешения расплавов систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) при 1873 К. Парциальная энтальпия хрома, кобальта и никеля является знакопеременной. Ее максимальные значения связаны с взаимодействием металлов с чистой медью, минимальные – с чистым железом; исключение составляет никель, для которого минимум функции находится в системе Cu–Fe. Интегральная энтальпия является знакопеременной и достигает максимальных и минимальных значений в двухкомпонентных системах: Cu–Cr и Fe–Cr (Cu–Fe–Cr); Cu–Fe и Fe–Co (Cu–Fe–Co); Cu–Fe и Fe–Ni (Cu–Fe–Ni).

2. Комплексом методов физико-химического анализа (микроструктурного, локального рентгеноспектрального, рентгенофазового, дифференциального термического) изучены фазовые превращения в системе Cu–Fe–Cr. Установлено, что стабильное расслоение жидкой фазы наблюдается при составе $\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,4}$.

3. В рамках CALPHAD-метода выполнены новые термодинамические описания двойной системы Fe–Co и тройных систем Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co и Cu–Fe–Ni. Полученные параметры моделей энергии Гиббса фаз систем, позволяют с высокой надежностью описать информацию о термодинамических свойствах равновесных фаз и фазовых превращениях. В рамках полученных термодинамических описаний рассчитаны диаграммы состояния систем Fe–Co, Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni. Результаты представлены в виде поверхностей ликвидуса, солидуса, изотермических и политермических сечений, координат инвариантных реакций, реакционных схем.

4. Термодинамические модели жидкой фазы систем были использованы для расчета температурно-концентрационных границ превращений с участием переохлажденных расплавов и величин переохлаждения ΔT . Спрогнозированы концентрационные интервалы получения сплавов с оболочечной (система Cu–Fe–Cr) и дисперсно-капельной (системы Cu–Fe–(Cr, Co, Ni)) структурами. Оценены концентрационные пределы образования пересыщенных твердых растворов при закалке из жидкости (системы Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Cr), и показано, что они намного превосходят соответствующие значения на равновесном солидусе.

5. В рамках полученных термодинамических моделей жидкой фазы систем, проведен анализ концентрационной зависимости изотерм функций ΔH_{Me} , ΔH , a_i , $\Delta G^{\text{изб}}$. Показано, что в рассматриваемых системах определяющую роль играют двойные взаимодействия между компонентами. Вклад тройного взаимодействия является небольшим по абсолютной величине, преимущественно отрицательным для системы Cu–Fe–Cr и преимущественно положительным для систем Cu–Fe–Co и Cu–Fe–Ni, и не определяет характер отклонений от идеальности в тройных системах.

6. Показано, что в широкой температурно-концентрационной области полной смешиваемости жидких сплавов вклад $\Delta G^{\text{ид}}$ доминирует над вкладом $\Delta G^{\text{изб}}$. С понижением температуры положительные отклонения от идеальности в расплавах исследованных систем увеличиваются, что приводит к росту значений $\Delta G^{\text{изб}}$. Вместе с уменьшением роли вклада $\Delta G^{\text{ид}}$, это приводит к появлению двух минимумов на изотермах энергии Гиббса жидких сплавов и их расслоению. Степень переохлаждения, необходимая для метастабильного расслоения расплавов сопоставимых составов, увеличивается в ряду систем $\text{Cu-Fe-Cr} \rightarrow \text{Cu-Fe-Co} \rightarrow \text{Cu-Fe-Ni}$.

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

1. Энтальпии смешения жидких сплавов и термодинамическое описание системы Cu-Fe-Ni / М. А. Турчанин, Т. Я. Великанова, Л. А. Древаль и др. // Порошковая металлургия. – 2009. – № 11/12. – С. 77–102.
2. Экспериментальное исследование и моделирование термодинамических свойств расплавов системы Cu-Fe-Ni / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал, М. А. Турчанин // Металлы. – 2010. – № 1. – С. 7–14.
3. Исследование и моделирование энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu-Fe-Cr / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал, М. А. Турчанин // Расплавы. – 2010. – № 5. – С. 81–87.
4. 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.
5. Исследование термодинамических свойств расплавов и моделирование фазовых превращений в системе Cu-Fe-Ni / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал и др. // Вестник ДГМА. – 2010. – № 3(20). – С. 81–86.
6. Исследование взаимодействия компонентов расплавов в системах Cu-Fe-V , Cu-Fe-Cr и Cu-Fe-Co / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал и др. // Вестник ДГМА. – 2010. – № 3(20). – С. 87–92.
7. Interaction of the components in copper and iron based liquid alloys with high tendency to immiscibility: 9th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry", Vrnjacka Banja, Serbia, 16–19 September, 2009: Proceedings / L. Dreval', M. Turchanin, A. Abdulov, P. Agraval. – Vrnjacka Banja: SaTCIP Ltd. – P. 1067–1073.
8. Исследование термодинамических свойств расплавов и моделирование фазовых превращений в системе Cu-Fe-Ni : материалы II междунар. научно-техн. конф. «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве»: Краматорск, 7–11 сентября 2009 г. / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал и др. – Краматорск: ДГМА, 2009. – С. 76–77.
9. Парциальная и интегральная энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu-Fe-Co : материалы II междунар. научно-техн. конф. «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве»: Краматорск, 7–11 сентября 2009 г. / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал и др. – Краматорск: ДГМА, 2009. – С. 77–78.
10. Калориметрическое исследование энтальпий смешения расплавов систем

- Cu–Fe–Cr и Cu–Fe–V: материалы II междунар. научно-техн. конф. «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве»: Краматорск, 7–11 сентября 2009 г. / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал и др. – Краматорск: ДГМА, 2009. – С. 78–79.
11. The thermodynamic properties of liquid alloys of the Cu–Fe–TM (TM = V, Cr, Co, Ni) systems: 5th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine, 21–23 May, 2010: Abstracts / L. Dreval', M. Turchanin, A. Abdulov, A. Samsonnikov. – Taras Shevchenko National University, 2010. – P. 183.
 12. Mixing enthalpies and thermodynamic assessments of the Cu–Fe–TM (TM = V, Cr, Co, Ni) systems: International Conference on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry CALPHAD XXXIX, Jeju, Korea, 23–28 May, 2010: Program and Abstracts. / L. Dreval', M. Turchanin, A. Abdulov, P. Agraval. – Pohang University of Science and Technology, 2010 – P. 47.
 13. L. A. Dreval' Thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Cr phase diagram: XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, May 30 – June 2, 2010: Collected Abstracts / L. A. Dreval', M. A. Turchanin, A. R. Abdulov. – Ivan Franko National University of Lviv, 2010. – P. 22.

АНОТАЦІЯ

Древаль Л. О. Термодинамічні властивості рідких сплавів міді та заліза з хромом, кобальтом та нікелем. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2011.

Вперше методом високотемпературної ізопериболічної калориметрії досліджено ентальпії змішування розплавів систем Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni при 1873 К і встановлено їх знаковмінний характер. Методами скануючої електронної мікроскопії, локального рентгеноспектрального, рентгенофазового та диференційного термічного аналізів досліджено фазові перетворення в сплавах системи Cu–Fe–Cr. Встановлено, що в даній системі спостерігається стабільне розшарування рідкої фази.

В рамках CALPHAD-методу виконані нові термодинамічні описи подвійної системи Fe–Co і потрійних систем Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni. В рамках отриманих термодинамічних описів розраховані координати інваріантних реакцій, реакційні схеми, поверхні ліквідусу, солідусу, а також стабільного і метастабільного розшарування розплавів трикомпонентних систем. Отримані термодинамічні моделі фаз систем використані для моделювання температурно-концентраційних меж фазових перетворень за участю розшарованих розплавів. Виконано теоретичну оцінку концентраційних областей отримання сплавів з особливими типами структур і температурно-концентраційних меж утворення пересичених твердих розчинів при загартуванні з рідини.

В рамках отриманих термодинамічних описів систем розраховані термодинамічні функції змішування розплавів у всій концентраційній області. Показано, що в розглянутих системах визначальну роль відіграють подвійні

взаємодії між компонентами. Внесок потрійної взаємодії є невеликим за абсолютною величиною і не визначає характер відхилень від ідеальності в потрійних системах. Зростання позитивних значень надлишкової енергії Гіббса змішування поряд зі зменшенням абсолютних значень ідеальної енергії Гіббса змішування зі зниженням температури призводить до зменшення термодинамічної стабільності рідкої фази і до її розшарування.

Ключові слова: сплави на основі міді та заліза, високотемпературна ізоперіболична калориметрія, розплави, парціальні і інтегральні ентальпії змішування, термодинамічні функції змішування, оболонкова структура, дисперсно-краплинна структура, розшарування, CALPHAD-метод, термодинамічний опис систем, метастабільні фазові перетворення.

АННОТАЦИЯ

Древаль Л. А. Термодинамические свойства жидких сплавов меди и железа с хромом, кобальтом и никелем. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2011.

Впервые методом высокотемпературной изоперіболической калориметрии исследованы энтальпии смешения расплавов систем Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni при 1873 К. Методами физико-химического анализа исследованы фазовые превращения в сплавах системы Cu–Fe–Cr.

В рамках CALPHAD-метода проведены новые термодинамические описания двойной системы Fe–Co и тройных систем Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni. Полученные термодинамические модели фаз систем Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni использованы для моделирования температурно-концентрационных границ фазовых превращений с участием расслоившихся расплавов. Выполнена теоретическая оценка концентрационных областей получения сплавов с особыми типами структур и температурно-концентрационных границ образования пересыщенных твердых растворов при закалке из жидкости.

В рамках полученных термодинамических описаний тройных систем рассчитаны термодинамические функции смешения расплавов во всей концентрационной области. В исследованных системах определяющую роль играют парные взаимодействия между компонентами, а вклад тройного взаимодействия является небольшим и не определяет характера отклонений функций смешения от идеальности. В области полной смешиваемости компонентов вклад идеальной составляющей энергии Гиббса доминирует над избыточной составляющей энергии Гиббса. Рост положительных отклонений от идеальности избыточной энергии Гиббса и уменьшение абсолютных значений идеальной энергии Гиббса с понижением температуры приводит к уменьшению термодинамической стабильности жидкой фазы и ее расслоению.

Ключевые слова: сплавы на основе меди и железа, высокотемпературная изоперіболическая калориметрия, расплавы, парциальные и интегральные энтальпии смешения, термодинамические функции смешения, оболочечная

структура, дисперсно-капельная структура, расслоение, CALPHAD-метод, термодинамическое описание систем, метастабильные фазовые превращения.

SUMMARY

Dreval' L. A. Thermodynamic properties of liquid alloys of copper and iron with chromium, cobalt and nickel. – Manuscript.

Dissertation for Cand. Sci. (Chem.) degree in the 02.00.04 Speciality – Physical Chemistry. – Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev, 2011.

The mixing enthalpies of liquid Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni alloys were studied at 1873 K by the high-temperature isoperibolic calorimetry for the first time. The phase relations in Cu–Fe–Cr alloys were investigated using the methods of the physical-chemical analysis.

The new thermodynamic assessments of the binary Fe–Co and ternary Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni systems were carried out in the spirit of the CALPHAD-method. Obtained thermodynamic models of the Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni systems' phases were used for modeling of the temperature-composition ranges of the phase transformations with the participation of the separated liquid alloys. The composition ranges of the manufacturing of the alloys with special structures and temperature-composition limits of the formation of the supersaturated solid solutions during the liquid quenching were assessed.

The thermodynamic mixing functions of liquid alloys were calculated in the frameworks of obtained thermodynamic assessments of the ternary systems in the whole composition range. The pair interactions between the components are of exceptional importance in the investigated systems while the ternary contribution is small and do not define the character of deviations of thermodynamic functions from ideality. The contribution from ideal term of Gibbs energy dominates the contribution from the excess term of Gibbs energy in the region of complete components solubility. With the temperature decreasing the growth of the positive deviations from ideality of the excess Gibbs energy and decreasing of the absolute values of the ideal Gibbs energy take place which leads to decreasing of the thermodynamic stability of the liquid phase and finally to its miscibility.

Keywords: copper and iron based alloys, high temperature isoperibolic calorimetry, liquid alloys, partial and integral mixing enthalpies, thermodynamic functions of mixing, core-type structure, dispersed droplets structure, separation, CALPHAD-approach, thermodynamic assessment of systems, metastable phase transformations.