Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Н. Урцев, Д. А. Мирзаев, И. Л. Яковлева, Н. А. Терещенко, Структурные формы выделений Cu при распаде сплавов системы Fe-Cu, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2010, выпуск 1(), 244–248

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu718>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.224.60.19

26 апреля 2023 г., 12:18:41

Физика твёрдого тела

УДК 669.15'3:669-157.8

СТРУКТУРНЫЕ ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЙ Cu ПРИ РАСПАДЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Cu

В. Н. Урцев¹, Д. А. Мирзаев², И. Л. Яковлева³, Н. А. Терещенко³

¹ Исследовательско-технологический центр «Аусферр», 455000, Челябинская обл., Магнитогорск, ул. Горького, 18.

² Южно-Уральский государственный университет, 454080, Челябинск, пр. им. Ленина, 76.

³ Институт физики металлов УрО РАН, 620041 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

E-mail: phym@imp.uran.ru

Проведён термодинамический анализ структурных форм меди при распаде пересыщенных твердых растворов системы Fe-Cu. Первопринципными методами рассчитаны свободные энергии ОЦК, 9R и ГЦК-фаз меди при температуре 0 К. Обоснована возможность спинодальной реакции на начальных этапах распада системы Fe-Cu с образованием богатой медью ОЦК-фазы.

Ключевые слова: сплавы Fe-Cu, распад твёрдого раствора, свободная энергия, зарождение фазы.

Литературные сведения о механизме распада пересыщенных сплавов Fe-Cu ограничены и нуждаются в развитии. Известно [1], что ε -фаза, а по существу чистая медь, обладает ГЦК-решёткой. Вместе с тем теоретические представления о поведении атомов меди в системе Fe-Cu дают основание предполагать, что в этих сплавах может реализоваться спинодальный распад под куполом расслоения с отрицательной диффузией и образованием изоморфных матрице кластеров на основе меди [2]. Имеются также сведения о существовании богатых медью фаз с ОЦК-симметрией и плотноупакованной решёткой типа R9 [3]. В настоящей работе поставлена задача обосновать последовательность фазовых превращений при распаде пересыщенных сплавов системы Fe-Cu.

Первопринципными методами (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) в рамках пакета программ WIEN были рассчитаны свободные энергии ОЦК, 9R и ГЦК-фаз меди при температуре 0 К. Результаты показали, что самой низкой свободной энергией обладает ГЦК-медь, чуть выше свободная энергия у фазы 9R, и существенно выше у ОЦК-меди. На рис. 1 видно, что разница свободных энергий между ОЦК и ГЦК, а также между ОЦК и 9R решётками составляет соответственно $F_{\text{ОЦК}} - F_{\text{ГЦК}} = 4330$ Дж/моль и $F_{\text{ОЦК}} - F_{9R} = 3540$ Дж/моль. В то время как для железа соотношение между свободными энергиями ГЦК- и ОЦК-фаз обратное, их разница составляет $F_{\text{ГЦК}} - F_{\text{ОЦК}} = 6500$ Дж/моль.

В соответствии с такими представлениями устойчивой, низкотемпературной фазой для меди должна быть фаза ГЦК, а для железа — ОЦК. Однако экспериментальные данные свидетельствуют, что появлению стабильной ГЦК-фазы меди в бинар-

Владимир Николаевич Урцев, генеральный директор. *Джасалал Аминулович Мирзаев* (д.ф.-м.н., профессор), профессор, каф. физического металловедения и физики твёрдого тела. *Ирина Леонидовна Яковлева* (д.т.н, старший научный сотрудник), главный научный сотрудник, лаб. физического металловедения. *Наталья Адольфовна Терещенко* (к.т.н, старший научный сотрудник), старший научный сотрудник, лаб. физического металловедения.

Рис. 1. Результаты расчета разницы свободных энергий между различными фазами меди

ной системе Fe-Cu предшествуют промежуточные состояния с ОЦК- и 9R-решёткой. Причём на первой стадии распада твёрдого раствора выделяется ОЦК-медь, обладающая наибольшей свободной энергией среди трех возможных модификаций. Этот нетривиальный факт нуждается в дополнительном объяснении. Одна из возможных трактовок изложена авторами ниже.

Движущая сила зарождения новой фазы помимо изменения свободной энергии (которое в данном случае способствует появлению ОЦК-фазы) зависит также от упругой $E_{упр}$ и поверхностной σ энергии.

Если бы выделения меди имели ГЦК-решётку, то при 500 °C должна была бы существовать ориентационная связь между ОЦК-железной матрицей и ГЦК-выделениями. Возникновение ГЦК-зародыша меди в ОЦК-матрице неизбежно сопровождалось бы увеличением свободной энергии системы за счёт упругой составляющей, обусловленной локальным изменением объёма, появлением сжато-растянутых областей вокруг зародыша новой фазы. Удельное изменение энергии на единицу объёма $E_{упр}/V$ включает две составляющие, одна из которых связана с дилатацией, а другая — со сдвигом, и определяется формулой

$$\frac{E_{упр}}{V} = \mu \left(\psi_s \frac{S^2}{2} + \psi_\Delta \Delta^2 \right),$$

где μ — модуль сдвига; S — величина сдвига; Δ — дилатация; ψ_s, ψ_Δ — коэффициенты формы. Вместе с тем, если выделения меди имеют ОЦК-решётку (как показывают экспериментальные данные), упругие напряжения отсутствуют, и не возникает ни упругой энергии дилатации, ни упругой энергии сдвига.

Существует еще одна причина. На рис. 2 представлена схема изменения свободной энергии ГЦК- и ОЦК-фаз в зависимости от сплава. На оси абсцисс отмечена равновесная концентрация меди в матричной ОЦК (α) фазе на границе с ГЦК (ε) фазой — $C^{\alpha/\varepsilon}$, равновесная концентрация меди в ГЦК (ε) фазе на границе ОЦК (α) фазой — $C^{\varepsilon/\alpha}$, а также исходная, начальная концентрация меди в исследуемом сплаве — C_n . Видно, что у железа и твёрдого раствора на его основе более устойчива ОЦК-фаза, а у меди твёрдого раствора на её основе — ГЦК-фаза. Согласно литературным данным, ОЦК-фаза меди имеет исходную концентрацию примерно 70 % меди, а не 99 %, как этого требует равновесная термодинамика. Этот факт находится в полном соответствии с предложенной схемой.

Другой важный аспект состоит в проблеме, связанной с зарождением новой фазы. Хиллерт показал [4], что изменение свободной энергии при образовании единицы объёма новой фазы определяется зависимостью свободной энергии от концентрации. Вид такой зависимости для ОЦК- и ГЦК-фаз в системе Fe-Cu схематично представлен на рис. 2. Для того чтобы определить изменение свободной энергии при возникновении зародыша, требуется провести касательную к точке на кривой свободной

Рис. 2. Схема изменения свободной энергии ΔF_1 на 1 моль выделения зародыша ε -фазы

Рис. 3. Схема изменения свободной энергии W при зарождении ОЦК-фазы

энергии ОЦК-фазы, соответствующей концентрации меди в исследуемом сплаве, а затем найти величину вертикального отрезка, ограниченного с одной стороны касательной к точке, а с другой стороны — минимумом свободной энергии ГЦК-фазы с равновесной концентрацией меди $C^{\alpha/\varepsilon}$. Для сплава, содержащего 5,5 % меди, искомая величина составляет ΔF_1 (см. рис. 2).

Величина ΔF_1 зависит от критического радиуса зародыша и величины барьера зарождения ΔF^* . В свою очередь, величина барьера зарождения зависит от величины поверхностной энергии σ . Появление σ обусловлено тем, что поверхность контакта двух фаз представляет собой резкую одноатомную границу:

$$\Delta F^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{(\Delta F_1)^2}, \quad \sigma = \frac{16}{3} \pi \frac{\Delta F^*}{\Delta F - E_{\text{уп}}^2}.$$

Совершенно иная ситуация возникает в том случае, если выделения меди имеют ту же самую решётку, что и матричная фаза. Важно отметить, что ГЦК-медь и ГЦК-железо имеют ограниченную растворимость в твёрдом состоянии. Имеются термодинамические расчёты [2], показывающие, что ОЦК-медь (если она существует) и ОЦК-железо также ограничено растворимы в твёрдом состоянии. Фактически это означает, что на диаграмме равновесия имеется купол расслоения. Он возникает, если атомы меди и железа отталкиваются друг от друга в твёрдом растворе, то есть энергия или теплота смешения у них положительна:

$$E_{\text{см}} = AX_{\text{Cu}}(1 - X_{\text{Cu}}).$$

Параметр A в этой формуле представляет собой энергию взаимного обмена атомов, он выражается через разность энергий межатомного взаимодействия ε :

$$A = \frac{Z}{2} T N_0 (2\varepsilon_{\text{Fe-Cu}} - \varepsilon_{\text{Fe-Fe}} - \varepsilon_{\text{Cu-Cu}}),$$

где Z — координационное число, N_0 — число Авогадро. Положительная A означает, что притяжения Fe к Fe и Cu к Cu преобладают над притяжением Fe к Cu, то есть фактически Fe и Cu отталкиваются.

Когда энергия смешения атомов разного типа положительна, концентрационная кривая свободной энергии имеет особенность в виде максимума (см. рис. 3). Существование такого максимума приводит к тому, что для зарождения изоморфной матрицы фазы с ОЦК-решёткой требуется значительно меньший энергетический барьер W . Он определяется вертикальным отрезком, ограниченным касательной, проведённой к точке начального состава C_n и параллельной касательной к точке, имеющей повышенную концентрацию меди C_s . Предположить существование таких флуктуаций состава вполне вероятно с учётом положительной энергии смешения атомов меди и железа.

Отметим также, что в отличие от образования зародыша с ГЦК-решёткой, при зарождении изоморфной матрицы ОЦК-фазы не требуется наличия резкой межфазной границы. Возникающие зародыши имеют просто повышенную концентрацию меди и представляют собой кластеры или группы атомов. Это означает, что величина поверхностной энергии σ равна нулю, и барьера зарождения ΔF^* просто не существует. Также отсутствуют объёмные изменения и связанная с ними упругая энергия $E_{упр}/V$. В этом случае решающую роль играет коэффициент диффузии атомов меди.

В разбавленных растворах коэффициент диффузии атомов меди положительный. При увеличении концентрации меди появляется зависимость коэффициента диффузии от концентрации, которую определил Даркен:

$$D = D_{Cu}^{\infty} \frac{\partial^2 F}{\partial X_{Cu}^2},$$

где D_{Cu}^{∞} — коэффициент диффузии меди в бесконечно разбавленном растворе.

Характер диффузии зависит от второй производной. Если она обращается в нуль, то и коэффициент диффузии равен нулю. Обычно в большинстве твёрдых растворов вторая производная положительна. Но именно для расслаивающихся растворов всегда существуют точки (на рис. 3 — точки A и B), в которых вторая производная обращается в нуль, а между ними вторая производная отрицательна.

В этом концентрационном интервале $C_B < C_s < C_A$ коэффициент диффузии отрицательный, то есть атомы меди будут диффундировать из области, где их мало, в область, где их концентрация повышена (имеет место диффузия «на гору»). Именно в этом заключается суть спинодального образования ОЦК-зародышей, обогащённых медью.

Таким образом, мы имеем две величины барьера зарождения. Одна из них — ΔF_1 соответствует образованию зародышей равновесной ГЦК-фазы. Другая — W относится к зарождению медной фазы с ОЦК-решёткой по спинодальному механизму. Оценки показали, что величина второго барьера приблизительно на порядок меньше первого. Это различие является теоретическим обоснованием того экспериментального факта, что первые зародыши меди в пересыщенных твёрдых растворах системы Fe-Cu имеют ОЦК-решётку.

Первые зародыши имеют состав, не слишком отличающийся по концентрации меди от исходного твёрдого раствора. По мере того как зародыши растут по спинодальному механизму, они обогащаются медью, поэтому уменьшается разность свободных энергий между ГЦК- и ОЦК-зародышами ΔF_1 . Это обстоятельство и стремление свободной энергии системы к минимуму должно привести к возникновению устойчивых зародышей ГЦК-фазы меди.

Таким образом, показано, что эволюция структурных форм меди при распаде пересыщенных твёрдых растворов системы Fe-Cu помимо термодинамических стимулов, в значительной степени зависит от упругой и поверхностной энергии, возникающей при зарождении частиц новой фазы.

Работа выполнена по теме «Структура» при частичной финансовой поддержке программы междисциплинарных фундаментальных исследований УрО РАН (09-М-12-2002), Фонда науки и образования «Интелс» Г-50-07-02 и НШ-3706.2010.3.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Медь в чёрных металлах / ред. И. Л. Мэй, Л. М. Шётки. — М.: Металлургия, 1988.
2. Разумов И. К., Горбатов О. А., Горностырев Ю. Н. и др. Формирование промежуточных состояний при распаде в системе Fe-Cu / В сб.: *Фазовые и структурные превращения в сталях*; ред. В. Н. Урцев. — Магнитогорск: Магнитогорский дом печати, 2008. — С. 157–171.
3. Isheim D., Gagliano V., Fine M., Seidman D. Interfacial segregation at Cu-rich precipitates in a high-strength low-carbon steel studied on a sub-nanometer scale // *Acta Materialia*, 2006. — Vol. 54, No. 3. — P. 841–849.
4. Hillert M. Diffusion and interface control of reactions in alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1975. — Vol. 6, No. 1. — P. 5–19.

Поступила в редакцию 30/VII/2009;
в окончательном варианте — 23/X/2009.

MSC: 82D35

Cu-RICH PRECIPITATES STRUCTURAL FORMS DURING DECOMPOSITION OF ALLOYS IN Fe-Cu SYSTEM

V. N. Urtzev¹, D. A. Mirzaev², I. L. Yakovleva³, N. A. Tereshchenko³

¹ Ausferr Engineering Technical Center,
18, Gor'kiy str., Magnitogorsk, Chelyabinskaya obl., 455000.

² South-Ural State University,
76, pr. Lenina, Chelyabinsk, 454080.

³ Institute of Metal Physics, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
18, S. Kovalevskaya str., Ekaterinburg, 620041.

E-mail: phym@imp.uran.ru

Structural forms of copper during decomposition of supersaturated solid solutions in the Fe-Cu system are analyzed in thermodynamic terms. First-principles methods are used to calculate free energies of BCC, 9R and FCC phases of copper at temperature 0 K. The possibility that a spinodal reaction, which is followed by formation of a copper-rich BCC phase, takes place at initial stages of decomposition in the Fe-Cu system is substantiated.

Key words: Fe-Cu alloys, solid solution decomposition, free energy, phase nucleation.

Original article submitted 30/VII/2009;
revision submitted 23/X/2009.

Vladimir N. Urtzev, General Director. Dzhalal A. Mirzaev (Dr. Sci. (Phys. & Math.)), Professor, Dept. of Physical Metallurgy and Solid State Physics. Irina L. Yakovleva (Dr. Sci. (Techn.)), Chief Researcher, Lab. of Physical Metallurgy. Nataliya A. Tereshchenko (Ph. D. (Techn.)), Senior Researcher, Lab. of Physical Metallurgy.