

Термодинамика перехода меди из твердого раствора (аустенита) в расплав в системах Fe – Cu и Fe – Cu – C

В. И. Алексеев, В. А. Иводитов, В. С. Юсупов

Проанализированы физико-химические предпосылки для разработки метода рафинирования стали от примесей меди путем разделения жидкой и твердой фазы при кристаллизации.

Введение

Важнейшей физико-химической предпосылкой для разработки методов глубокого рафинирования стали от примесей меди и других цветных металлов является преимущественное растворение этих металлов в жидкой фазе (по сравнению с твердой фазой) при кристаллизации. Степень такого перераспределения упомянутых примесей зависит, прежде всего, от термодинамических факторов. В реальных промышленных процессах немалую роль играют и кинетические факторы.

Согласно диаграммам состояния Fe – Cu (рисунок [1]) и Fe – C, фазовые равновесия в области перетектического и эвтектидного превращений качественно очень близки. Определенную аналогию между медью и углеродом в их влиянии на механические свойства стали отмечает автор [2]. Далее в тексте величины концентраций выражены в атомных долях, за исключением особо оговариваемых случаев. Величины энергии выражены в калориях.

Некоторые общие закономерности и соотношения термодинамических величин в растворах на основе систем железо – медь и железо – медь – углерод

В системе железо – медь компоненты неограниченно смешиваются в жидком состоянии. Образуется обширная двухфазная область: аустенит плюс расплав. При температурах ниже 1450–1475°C вплоть до температуры затвердевания расплава (почти чистой расплавленной меди) по перитектической реакции при ~1094°C концентрация меди в аустените, равновесная с концентрацией этого элемента в

расплаве, изменяется (немонотонно) в пределах от ~12 до ~9 масс.%. Соответствующая концентрация меди в расплаве увеличивается от ~78 до ~91 масс.%. При 1250°C, например, указанная концентрация составляет 93,08 масс.%, а соответствующая концентрация в аустените составляет 11,54 масс.%.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в системе железо – медь жидкие растворы сильно обогащены медью, по сравнению с твердыми растворами (за исключением равновесия δ-феррита с соответствующими расплавами). Этот эффект усиливается по мере понижения температуры. Способность к растворению железа в расплаве

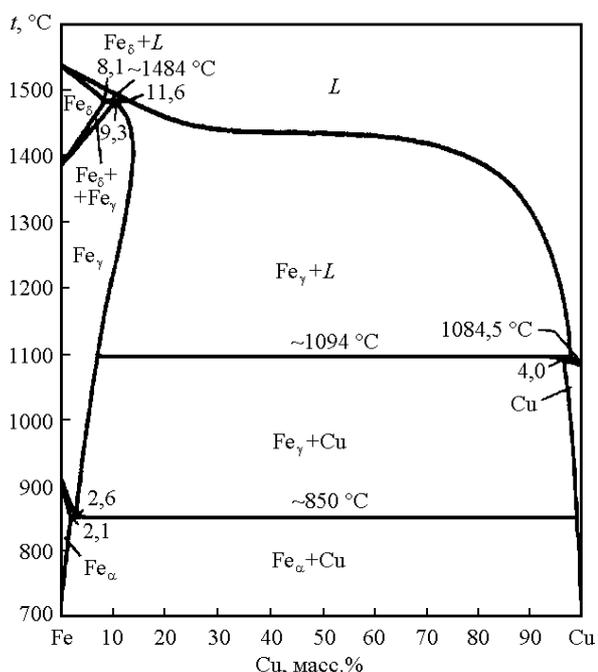


Рисунок. Фазовая диаграмма Fe – Cu [1].

увеличивается по мере приближения к температуре плавления наиболее тугоплавкого компонента рассматриваемой системы — железа.

Наиболее общей характерной особенностью системы Fe – Cu является понижение температуры плавления растворителя (в данном случае железа) при добавлении меди. Это свидетельствует о том, что рафинирование железа и стали от меди возможно путем разделения твердой и жидкой фаз в процессе кристаллизации.

Переход меди из аустенита в равновесный с ним расплав при заданной температуре можно выразить с помощью уравнения реакции:

$$[\text{Cu}]_{(\text{ауст})} = [\text{Cu}]_{(\text{распл})} \quad (1)$$

Константа равновесия, K_p , этой реакции имеет вид:

$$K_{p(1)} = \frac{a_{\text{Cu в распл}}}{a_{\text{Cu в ауст}}} = \frac{\gamma_{\text{Cu в распл}} [\text{Cu}]_{\text{в распл}}}{\gamma_{\text{Cu в ауст}} [\text{Cu}]_{\text{в ауст}}}, \quad (2)$$

где a — термодинамическая активность меди в аустените и в расплаве, γ — коэффициент активности, $[\text{Cu}]$ — концентрация меди.

Поскольку при равновесии величины термодинамической активности меди в расплаве и аустените равны, то константа $K_{p(1)}$ в уравнении (2) равна единице. Из этого следует, что

$$\frac{\gamma_{\text{Cu в ауст}}}{\gamma_{\text{Cu в распл}}} = \frac{[\text{Cu}]_{\text{в распл}}}{[\text{Cu}]_{\text{в ауст}}}. \quad (3)$$

Для температуры 1250°C, например, согласно приведенным выше экспериментальным данным исследования диаграммы состояния (рисунок), имеем (при условии независимости величин γ от концентрации):

$$\frac{\gamma_{\text{Cu в ауст}}}{\gamma_{\text{Cu в распл}}} = \frac{93,08}{11,54} = 8,06. \quad (4)$$

Обратная величина называется коэффициентом распределения K_o . Для рассматриваемого здесь случая этот коэффициент сравнительно мал (0,12). Это означает, что расплав служит как бы экстрагентом меди из соответствующего твердого раствора.

Полученная в расчете по формуле (4) величина свидетельствует о том, что для меди в железе положительное отклонение от законов идеальных растворов в аустените существенно превышает соответствующее отклонение для расплавов.

В системе Fe – Cu (рисунок) кристаллизация расплавов, содержащих менее 11,6% меди, происходит при температурах в интервале 1484 – 1535°C. При этом равновесный коэффициент распределения

меди (отношение концентраций этого элемента в δ -твердом растворе к концентрации в расплаве) изменяется от 0,65 до 1,0. Осуществлять очистку стали от меди путем разделения твердой и жидкой фаз при кристаллизации расплава в этих условиях нецелесообразно.

При понижении температуры с одновременным увеличением концентрации меди в расплаве указанный выше коэффициент распределения резко уменьшается и при температуре 1250°C, как указывалось выше, составляет величину 0,12. Это приводит к существенному увеличению эффективности рафинирования стали от меди путем разделения фаз при кристаллизации. Однако сосуществование твердой и жидкой фаз при 1250°C возможно лишь при концентрациях меди более 11,54 масс.%.
При концентрации 0,52 масс.% (максимальное содержание меди в готовой стали, выплавленной с применением скрапа в шихте) расплав кристаллизуется при высокой температуре в интервале 1484 – 1535°C. Термодинамика реакции распределения меди между твердой и жидкой фазой в этом случае весьма неблагоприятна.

С целью понижения коэффициента распределения меди при кристаллизации стали, в которой концентрация меди не превышает 0,52 масс.%, предполагается ввести в расплав дополнительно третий элемент. Наиболее подходящим для этой цели является углерод, концентрация которого в стали должна достигать 1,5 – 2,0 масс.%, что в 15 – 20 раз превышает концентрацию меди (расчет в этом случае ведется по атомным процентам). На этом основании принимается, что разрез (по температуре) диаграммы состояния тройной системы Fe – Cu – C приблизительно такой же, как для бинарной системы Fe – C. Таким образом, предоставляется возможность осуществлять кристаллизацию при сравнительно низкой температуре (например, 1250°C), которая, однако, не должна опускаться до температуры эвтектики системы Fe – C (во избежании появления эффекта обратной ликвации [3]). Предполагается, что за счет снижения температуры кристаллизации уменьшается равновесный коэффициент распределения меди между расплавом и твердой фазой (аустенитом).

Соотношение типа (3) справедливо также и для системы Fe – C. Согласно диаграмме состояния этой системы [1], для 1250°C находим:

$$\frac{\gamma_{\text{C в ауст}}}{\gamma_{\text{C в распл}}} = \frac{3,50}{1,66} = 2,108. \quad (5)$$

Коэффициент распределения углерода K_o равен $1/2,108 = 0,47$. Из выражения (5) видно, что, как и в

случае системы Fe – Cu, расплав в системе Fe – C служит экстрагентом углерода из аустенита. Однако степень экстрагирования при 1250°C в случае углерода намного меньше, чем в случае меди. Возникает вопрос, будет ли расплав, образовавшийся в системе Fe – C, служить эффективным экстрагентом меди из углеродистого аустенита, в котором содержание меди не превышает 0,52 масс.%. Проанализируем этот вопрос на основе имеющихся к настоящему времени термодинамических данных.

Рассмотрим некоторые общие закономерности и соотношения термодинамических величин, характеризующих фазовые превращения в системах Fe – Cu и Fe – Cu – C.

Аналитические методы расчета величин интегральных и парциальных избыточных свободных энергий сложных многокомпонентных растворов на основе металлов до настоящего времени не разработаны. Поэтому получили широкое применение приближенные методы. Наибольшее распространение получил интерполяционный метод Вагнера [4]. Суть этого метода состоит в том, что для металлургических систем, в которых, как правило, один компонент содержится в преобладающем количестве (например железо в сталях), учет влияния различных компонентов на величину избыточной парциальной свободной энергии или коэффициента активности рассматриваемого компонента осуществляется путем разложения этих функций в ряд Тейлора. Применительно к тройной системе Fe – Cu – C этот ряд выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{[Cu]}([Cu], [C]) = & \ln \gamma_{[Cu]}^0 + [Cu] \frac{\partial \ln \gamma_{[Cu]}}{\partial [Cu]} + \\ & + \frac{1}{2} [Cu]^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_{[Cu]}}{\partial [Cu]^2} + \dots + [C] \frac{\partial \ln \gamma_{[Cu]}}{\partial [C]} + \\ & + \frac{1}{2} [C]^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_{[Cu]}}{\partial [C]^2} + \dots, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\gamma_{[Cu]}$ — коэффициент активности меди в твердом или жидком растворе системы Fe – Cu – C; $\gamma_{[Cu]}^0$ — коэффициент активности в бесконечно разбавленном растворе меди в железе; $[Cu]$ и $[C]$ концентрации (атомные доли) соответственно меди и углерода в растворе. Производные в уравнении (6) представляют собой предельные значения при концентрации соответствующего компонента, стремящейся к нулю. При этом концентрации других компонентов, за исключением того из них, по концентрации которого берутся производные, равны нулю.

Для практических целей члены уравнения (6), содержащие производные высших порядков (кроме первого), могут быть отброшены. В этом случае при необходимости концентрации могут быть выражены в масс.%, а натуральные логарифмы заменены десятичными [4]. Обозначая первые производные в уравнении (6) соответственно символами $\epsilon_{[Cu]}^{[Cu]}$ и

$\epsilon_{[Cu]}^{[C]}$ (получившими название “параметры взаимодействия”) и, учитывая упомянутые выше допущения, получаем:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{[Cu]}([Cu], [C]) = \\ = \ln \gamma_{[Cu]}^0 + [Cu] \epsilon_{[Cu]}^{[Cu]} + [C] \epsilon_{[Cu]}^{[C]}. \end{aligned} \quad (7)$$

В первом приближении величины коэффициентов активности растворенных в железе элементов могут быть приняты равными значениям, найденным для бесконечно разбавленных растворов соответствующих бинарных систем. Однако в ряде исследований показано, что удовлетворительное совпадение экспериментальных значений коэффициентов активности с расчетными для тройных и более сложных систем достигается лишь в том случае, если в расчетах учтено влияние всех компонентов сплава на соответствующие коэффициенты активности. Иными словами, расчетные методы должны базироваться на уравнениях типа (6).

Численные значения параметров взаимодействия определяются экспериментально, и к настоящему времени создана достаточно большая база данных о параметрах взаимодействия первого порядка для расплавов и отчасти для γ -твердых растворов на основе железа. Для наиболее распространенных легирующих элементов, например, для хрома, накоплены также данные о параметрах взаимодействия второго порядка. Данные о величинах параметров взаимодействия третьего и более высоких порядков встречаются крайне редко.

Как можно видеть из уравнения (7), величина коэффициента активности меди в легированном углеродом растворе зависит не только от концентрации этого компонента, но и от концентрации самой меди.

Влияние термодинамических факторов на величину коэффициента распределения меди между твердой и жидкой фазой при кристаллизации стали можно установить путем сопоставления уравнений типа (7) для указанных двух фаз. При равновесном процессе кристаллизации термодинамическая активность меди в твердой и жидкой фазе одинакова. В этом случае справедливо соотношение:

$$\begin{aligned} & \ln [\text{Cu}]^{\text{ТВ}} + \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{0(\text{ТВ})} + [\text{Cu}] \varepsilon_{[\text{Cu}]}^{[\text{Cu}](\text{ТВ})} + \\ & + [\text{C}] \varepsilon_{[\text{Cu}]}^{[\text{C}](\text{ТВ})} = \ln [\text{Cu}]^{\text{Ж}} + \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{0(\text{Ж})} + \\ & + [\text{Cu}] \varepsilon_{[\text{Cu}]}^{[\text{Cu}](\text{Ж})} + [\text{C}] \varepsilon_{[\text{Cu}]}^{[\text{C}](\text{Ж})}. \end{aligned} \quad (8)$$

После перегруппировки членов уравнения (8) получаем:

$$\begin{aligned} & \ln [\text{Cu}]^{\text{ТВ}} - \ln [\text{Cu}]^{\text{Ж}} = \left(\ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{0(\text{Ж})} - \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{0(\text{ТВ})} \right) + \\ & + \left([\text{Cu}]^{\text{Ж}} \varepsilon_{[\text{Cu}]}^{[\text{Cu}](\text{Ж})} + [\text{Cu}] \varepsilon_{[\text{Cu}]}^{[\text{Cu}](\text{ТВ})} \right) + \\ & + \left([\text{C}]^{\text{Ж}} \varepsilon_{[\text{Cu}]}^{[\text{C}](\text{Ж})} - [\text{C}]^{\text{ТВ}} \varepsilon_{[\text{Cu}]}^{[\text{C}](\text{ТВ})} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Левая часть уравнения (9) представляет собой логарифм коэффициента распределения меди между твердой и жидкой фазой при равновесной кристаллизации. Величина этого коэффициента, как можно видеть из уравнения (9), определяется соотношениями коэффициентов активности и параметров взаимодействия для жидкой и твердой фаз. Решение указанного уравнения даже при наличии экспериментальных величин коэффициентов активности и параметров взаимодействия возможно лишь приближенным численным методом. Дело в том, что определяемые величины равновесных концентраций меди в сопряженных фазах фигурируют как в левой, так и правой частях уравнения. Кроме того, в общем случае при качественном анализе не выявлен знак второго и третьего члена правой части рассматриваемого уравнения. Тем не менее, из этого уравнения видно, что при положительном отклонении растворов меди от законов идеальных растворов и значительном превышении величин коэффициента активности и параметров взаимодействия для твердого раствора, по сравнению с расплавом, коэффициент распределения уменьшается.

В более явной форме эта закономерность проявляется при рассмотрении равновесия твердый раствор – расплав с использованием представлений о коэффициентах активности в чистом растворителе. В порядке первого приближения коэффициенты активности различных растворенных веществ могут быть приняты равными их предельным значениям при бесконечном разбавлении, то есть почти в чистом растворителе. Если условие линейности уравнения типа (7) не нарушено, то, согласно [4, 5], для твердого раствора (аустенита) системы Fe – Cu – C можно записать:

$$\ln [\text{Cu}]^{\text{ТВ}} + \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{\text{ТВ}} = \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{0(\text{ТВ})} + \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{[\text{Cu}](\text{ТВ})} +$$

$$+ \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{[\text{C}](\text{ТВ})} + \ln [\text{Cu}]^{\text{ТВ}} = \ln a_{[\text{Cu}]}^{\text{ТВ}}, \quad (10)$$

где $a_{[\text{Cu}]}^{\text{ТВ}}$ — термодинамическая активность меди в аустените.

Аналогичное уравнение получаем для расплава:

$$\begin{aligned} & \ln [\text{Cu}]^{\text{Ж}} + \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{\text{Ж}} = \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{0(\text{Ж})} + \\ & + \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{[\text{Cu}](\text{Ж})} + \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{[\text{C}](\text{Ж})} + \ln [\text{Cu}]^{\text{Ж}} = \ln a_{[\text{Cu}]}^{\text{Ж}}. \end{aligned} \quad (11)$$

В условиях равновесной кристаллизации при заданной температуре величины $a_{[\text{Cu}]}^{\text{ТВ}}$ и $a_{[\text{Cu}]}^{\text{Ж}}$ равны между собой. Следовательно

$$\begin{aligned} & \ln [\text{Cu}]^{\text{ТВ}} - \ln [\text{Cu}]^{\text{Ж}} = \left(\ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{0(\text{ТВ})} - \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{0(\text{Ж})} \right) + \\ & + \left(\ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{[\text{Cu}](\text{ТВ})} - \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{[\text{Cu}](\text{Ж})} \right) + \\ & + \left(\ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{[\text{C}](\text{ТВ})} - \ln \gamma_{[\text{Cu}]}^{[\text{C}](\text{Ж})} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Отсюда для равновесного распределения меди между кристаллизующейся фазой и оставшейся в расплавленном состоянии получаем выражение:

$$\frac{[\text{Cu}]^{\text{ТВ}}}{[\text{Cu}]^{\text{Ж}}} = \frac{\gamma_{[\text{Cu}]}^{0(\text{Ж})}}{\gamma_{[\text{Cu}]}^{0(\text{ТВ})}} \cdot \frac{\gamma_{[\text{Cu}]}^{[\text{Cu}](\text{Ж})}}{\gamma_{[\text{Cu}]}^{[\text{Cu}](\text{ТВ})}} \cdot \frac{\gamma_{[\text{Cu}]}^{[\text{C}](\text{Ж})}}{\gamma_{[\text{Cu}]}^{[\text{C}](\text{ТВ})}}. \quad (13)$$

Из выражения (13) отчетливо видно, что если величины коэффициентов активности меди в твердом растворе больше соответствующих величин для расплава, коэффициент распределения меньше единицы. Следовательно, при кристаллизации расплава последний будет обогащаться медью по сравнению с твердой фазой.

Как следует из уравнений (9) и (13), наибольший интерес представляет влияние углерода в трехкомпонентной системе Fe – Cu – C на величины параметров взаимодействия и коэффициентов активности меди в аустените и в расплаве. С точки зрения решения проблемы повышения эффективности очистки стали от меди путем разделения фаз при кристаллизации необходимо, чтобы положительное отклонение от законов идеальных растворов меди в аустените существенно превышало соответствующее отклонение для расплавов.

Экспериментальные данные о величинах коэффициентов активности и параметров взаимодействия меди в растворах на основе железа весьма ограничены. Особенно это касается твердых растворов.

Анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных о термодинамических функциях меди и углерода в растворах на основе железа

В данном разделе выполнены некоторые конкретные расчеты, в которых использованы опубликованные в литературе экспериментально найденные величины параметра взаимодействия e [1/масс. %] и концентрации, выраженные в масс. %. Использовано

уравнение типа (7), в котором символы $\epsilon_{[Cu]}^{[Cu]}$ и $\epsilon_{[Cu]}^{[C]}$

заменены символами $e_{[Cu]}^{[Cu]}$ и $e_{[Cu]}^{[C]}$, кроме того, натуральные логарифмы заменены десятичными.

В фундаментальном справочном издании [6] для реакции

$Cu_{(ж)} = Cu$ (в расплаве на основе железа) (14) приводится концентрационная зависимость (табл. 1) коэффициента активности меди при 1823 К (1550°C). Из таблицы видно, что во всем исследованном интервале концентраций меди имеет место положительное отклонение от законов идеальных растворов. Это означает, что “стремление” меди перейти из расплава с железом в состояние расплавленного чистого металла превалирует над обратным процессом.

Причем, величина положительного отклонения достаточно велика, особенно при низких концентрациях меди в расплаве. Иными словами, переход атомов меди из состояния расплава чистой меди в состояние расплава на основе железа сопровождается поглощением энергии из окружающей среды. Стимул к растворению, как это следует из данных о величинах $\Delta H_{[Cu]}$ и $\Delta G_{[Cu]}$, приведенных в табл. 1, осуществляется лишь за счет энтропийного фактора. Заметим, что в этом отношении можно говорить об аналогии процессов растворения меди в железе с процессами растворения в железе углерода и азота.

В справочном издании [7] для коэффициента активности $\gamma_{[Cu]}^{0(ж)}$ меди в бесконечно разбавленном растворе на основе расплавленного железа приводится достаточно близкая к данным [6] величина 8,58. За стандартное состояние в работе [7], так же как и в

работе [6], принята расплавленная медь. Для параметра взаимодействия, $e_{[Cu]}^{[Cu](ж)}$, в [7] приводится величина — 0,0205 (1600°C). Данные о коэффициентах активности, $\gamma_{[Cu]}^{0[Cu](тв)}$, и параметрах взаимодействия, $e_{[Cu]}^{[Cu](тв)}$, отсутствуют.

Величину коэффициента активности меди при 1600°C в расплаве, содержащем 0,52% Cu, находим из выражения:

$$\lg \gamma_{[Cu]}^{(ж)} = \lg \gamma_{[Cu]}^{0(ж)} + e_{[Cu]}^{[Cu](ж)} [Cu] = \lg 8,58 - 0,0205 \cdot 0,52 = 0,9335 - 0,01066 = 0,9228;$$

$$\gamma_{[Cu]}^{(ж)} = 8,375. \tag{15}$$

Таким образом, по данным [7] величина коэффициента активности меди в расплаве Fe – Cu, содержащем 0,52 масс. % меди, несколько меньше приведенной в [6] для сильноразбавленных растворов.

В работе [9] со ссылкой на [8] для параметра взаимодействия $e_{[Cu]}^{[Cu](ж)}$, приводится величина +0,023 (1600°C). Путем расчета по формуле (15), получаем:

$$\gamma_{[Cu]}^{(ж)} = 8,81.$$

В связи с проблемой разделения жидкой и твердой фаз при кристаллизации медьсодержащей стали и чугуна с целью очистки их от меди большую актуальность приобретает вопрос о влиянии углерода

на величины $\gamma_{[Cu]}^{[C](ж)}$, $\gamma_{[Cu]}^{[C](тв)}$, $e_{[Cu]}^{[C](ж)}$ и $e_{[Cu]}^{[C](тв)}$, представленные в уравнениях (11) и (15). По данным [7] и [8] для расплава Fe–Cu–C при 1560°C $e_{[Cu]}^{[C](ж)} = 0,066$,

а величина $e_{[Cu]}^{[C](тв)} = 0,031$ (при 1000°C).

По этим данным углерод в большей степени увеличивает термодинамическую активность меди в жидкой, чем в твердой фазе, что весьма неблагоприятно с точки зрения решения проблемы очистки стали от меди. Других данных, подтверждающих такой вывод, в литературе не найдено. Некоторые кос-

Таблица 1

Парциальные молярные энтальпии, свободные энергии и коэффициенты активности, $\gamma_{[Cu]}$, меди в расплавах бинарной системы Fe–Cu при 1823 К (1550°C) [6]

X_{Cu} , атомные доли меди	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\Delta G_{[Cu]}$ кал/(г.атом)	–∞	–2117	–1149	–902	–790	–681	–560	–471	–397	–267	0
$\gamma_{[Cu]}$	9,512	5,575	3,641	2,598	2,010	1,657	1,428	1,254	1,120	1,032	1,00
$\Delta H_{[Cu]}$ кал/г.атом	11370	7897	5312	3702	2714	1982	1355	830	409	118	0

венные данные заставляют усомниться в надежности данных [7 – 9] о величинах $e_{[Cu]}^{[C](ж)}$ и $e_{[Cu]}^{[C](тв)}$. В частности, в тех же справочных изданиях для $e_{[C]}^{[Cu](ж)}$ и $e_{[C]}^{[Cu](тв)}$ приводятся, соответственно, величины 0,016 (при 1600°C) и 0,0094 (при 1000°C), что более чем в три раза меньше величин соответственно $e_{[Cu]}^{[C](ж)}$ (0,066/0,016 = 4,125) и $e_{[Cu]}^{[C](тв)}$ (0,031/0,0094 = 3,30). Согласно исследованию Вагнера [4], должно выполняться равенство:

$$\epsilon_{[Cu]}^{[C](ж)} = \epsilon_{[C]}^{[Cu](ж)} \text{ и } \epsilon_{[Cu]}^{[C](тв)} = \epsilon_{[C]}^{[Cu](тв)}. \quad (16)$$

Величины $\epsilon_{[Cu]}^{[C](ж)}$ и $\epsilon_{[C]}^{[Cu](ж)}$, найденные путем пересчета соответственно величин $e_{[Cu]}^{[C](ж)}$ и $e_{[C]}^{[Cu](ж)}$ по методике [9] приводят к значениям $\epsilon_{[Cu]}^{[C](ж)} = 3,68$ и $\epsilon_{[C]}^{[Cu](ж)} = 15,18$. Для твердого раствора получаем соответственно значения $\epsilon_{[Cu]}^{[C](тв)} = 2,16$ и $\epsilon_{[C]}^{[Cu](тв)} = 7,13$. Из этих данных видно, что приведенные в работах [7 – 9] экспериментальные данные о величинах $e_{[Cu]}^{[C](ж)}$, $e_{[C]}^{[Cu](ж)}$, $e_{[Cu]}^{[C](тв)}$ и $e_{[C]}^{[Cu](тв)}$ не удовлетворяют соотношению (16).

Определенные доказательства того, что в твердых растворах меди на основе железа положительные

отклонения от идеальности обычно больше, по сравнению с аналогичными отклонениями в жидких растворах, может дать рассмотрение экспериментальных данных для сплавов системы железо – углерод. В табл. 2 приведены данные [6] о величинах парциальной энтальпии, $\Delta H_{[C]}$, свободной энергии, $\Delta G_{[C]}$, и коэффициента активности, $\gamma_{[C]}$, углерода в аустените при 1426 К (1153°C). За стандартное состояние здесь принят графит.

Из табл. 2 видно, что так же как и в случае раствора меди в расплавленном железе (табл. 1), во всем интервале концентраций углерода в аустените наблюдается значительное положительное отклонение от идеальности. Причем в аустените, в отличие от расплавов железо – медь, в исследованном интервале концентраций с увеличением концентрации углерода положительное отклонение увеличивается.

В табл. 3 приведены парциальные молярные энтальпии, свободные энергии и коэффициенты активности, $\gamma_{[C]}$, углерода в расплавах на основе железа при 1873 К (1600°C). Здесь также за стандартное состояние принят графит.

Из табл. 3 видно, что в расплаве системы Fe – C, так же, как в аустените, имеет место положительное отклонение от законов идеальных растворов (при концентрациях углерода выше 6 ат.%).

Следует заметить, что зависимость коэффициента активности углерода от его концентрации в растворах на основе железа согласуется с современными фундаментальными представлениями [5] о физико-химической природе растворов указанного элемента в металлах. Согласно этим представлениям, каждый последующий атом углерода (или азота) испытывает “затруднение” в размещении в соответствующих

Таблица 2

Парциальные молярные энтальпии, свободные энергии и коэффициенты активности, $\gamma_{[C]}$ углерода в аустените при 1426 К (1153°C) [6]

X_C , атомные доли	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09*
$\Delta H_{[C]}$, кал/г.атом	10552	10729	10910	11094	11282	11474	11671	11871	12076	12285
$\Delta G_{[C]}$, кал/г.атом	–∞	–8312	–6105	–4710	–3643	–2753	–1973	–1267	–614	0
$\gamma_{[C]}$	4,894	5,323	5,800	6,323	6,911	7,570	8,309	9,121	10,064	11,111

*концентрация, при которой происходит фазовое превращение.

Таблица 3

Парциальные молярные энтальпии, свободные энергии и коэффициенты активности, $\gamma_{[C]}$ углерода в бинарном расплаве на основе железа при 1873 К (1600°C) [6]

X_C , атомные доли	0,00	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20	0,211*
$\Delta H_{[C]}$, кал/г.атом	5421	5738	6068	6413	6772	7147	7539	7950	8380	8831	9305	9575
$\Delta G_{[C]}$, кал/г.атом	–∞	–16036	–12834	–10676	–8929	–7391	–5973	–4622	–3309	–2014	–717	0
$\gamma_{[C]}$	0,573	0,673	0,795	0,947	1,138	1,370	1,675	2,064	2,569	3,233	4,125	4,739

*Концентрация, при которой происходит фазовое превращение.

междоузлиях в решетке железа. Это “затруднение” связано с увеличением упругой энергии решетки за счет искажений, возникающих при внедрении атомов растворяющегося вещества в междоузлие. Качественно аналогичный вывод следует также из представлений, согласно которым растворение углерода и азота в железе сопровождается увеличением концентрации электронов на незаполненном d -электронном уровне атомов железа. Это предположение, по-видимому, полностью применимо и к системам в расплавленном состоянии.

Учитывая то, что атомный радиус меди несколько больше атомного радиуса железа (0,36 и 0,35 нм), можно полагать, что при растворении меди в железе возникают упругие искажения в решетке не меньшие, чем в случае растворения углерода. В обоих случаях это приводит к положительному отклонению от законов идеальных растворов.

Сопоставление данных табл. 2 и 3 показывает, что положительное отклонение от идеальности растворов углерода в расплавленном железе значительно меньше, чем в случае растворов того же элемента в аустените. Более того, для расплавов в интервале изменения атомной доли углерода от 0 до 0,06 имеет место отрицательное отклонение от идеальности. Сказанное позволяет заключить, что “стремление” углерода покинуть фазу (аустенит) значительно больше, чем “стремление” покинуть фазу расплавленного раствора Fe – C. Это и является причиной обогащения углеродом расплава, по сравнению с находящимся в равновесии с этим расплавом аустенитом. Эта разница в степени обогащения, судя по диаграмме состояния системы Fe – C, увеличивается по мере понижения температуры. Оценим величину коэффициента активности углерода в расплаве при температуре 1150°C по данным указанной диаграммы состояния. При эвтектической температуре концентрация углерода в аустените в равновесии с графитом составляет 2,08 масс.%, а в расплаве — 4,26 масс.%. Из условия равенства величин термодинамической активности в аустените и расплаве находим, что коэффициент активности углерода в расплаве составляет приблизительно половину от величины коэффициента активности углерода в аустените. Принимая для величины коэффициента активности углерода в аустените значение, приведенное в табл. 2 (11,111), получаем

$$\gamma_{[C]}^{(ж)} = 5,44.$$

Таким образом, можно сделать вывод, что при всех практически значимых температурах и концентрациях в углеродистых сталях коэффициент активности углерода в аустените значительно пре-

вышает соответствующую величину для расплавов. Можно полагать, что качественно такая же закономерность существует и для меди в сплавах на основе железа.

Выводы

1. В результате анализа имеющихся к настоящему времени данных о парциальных термодинамических свойствах меди и углерода в твердых растворах и расплавах систем Fe – Cu, Fe – C и Fe – Cu – C выявлены некоторые благоприятные физико-химические предпосылки для разработки эффективного метода глубокого рафинирования стали от примесей меди путем разделения фаз при кристаллизации.

2. На основании имеющихся в литературе экспериментальных данных и анализа диаграммы состояния системы железо – медь установлено, что как в твердых, так и в жидких растворах меди указанной системы имеет место положительное отклонение от законов идеальных растворов.

3. Констатируется существенная аналогия в физико-химическом поведении в растворах на основе железа меди, с одной стороны, углерода — с другой. На этом основании высказывается мнение, что положительное отклонение растворов меди от законов идеальных растворов свойственно не только бинарным сплавам Fe – Cu, но и трехкомпонентным сплавам Fe – Cu – C. Это обстоятельство рассматривается как важнейший термодинамический фактор в пользу решения проблемы разработки эффективного метода рафинирования стали от примеси меди в стали, выплавленной с применением в шихте большого количества скрапа.

Литература

1. Медь в черных металлах: под ред. Лэмэя И., Шетки Л.М. Пер. с англ. под ред. Банных О.А. М.: Металлургия, 1988, 312 с.
2. Гудремон Э. Специальные стали. Изд. Второе. Пер. с англ. том 2. М.: Металлургия, 1966, 1274 с.
3. Яценко А.И., Марцинив Б.Ф., Репина Н.И. Дендритная ликвация в сплавах железа, Изв. АН СССР. Металлы, 1969, №6, с.73 – 78
4. Вагнер К. Термодинамика сплавов: Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1957, 178 с.
5. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика железо-углеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972, 328 с.
6. Hultgren R., Orr R. Selected Values of the Thermochemical Properties. Metals and Alloys – University of California, Berkly, Asm, 1973, 1235 p.

7. Steelmaking Data Sourcebook Revised Edition by the Japan for the Pronotion of Science the 19th committee on steelmaking. N.Y.L., Montreux, Tokyo, Melbourns: Gordon and Breach Publ., 1988, 325p.
8. Эллиот Д.Ф., Глейзер М, Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1969, 276 с.
9. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1987, 271 с.

Алексеев Василий Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области термодинамики и термомеханической обработки металлических материалов.

Иводитов Вадим Альбертович — Midland Metals international Inc., начальник департамента. Специалист в области пластической деформации металлических материалов.

Юсупов Владимир Сабитович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, доктор технических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области пластической деформации металлических материалов.