

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СПЛАВОВ Mn–Cu В ОБЛАСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГЦК–ГЦТ-ПРЕВРАЩЕНИЯ

Р. Н. Ростовцев, В. И. Горячева, И. Б. Куценко

(кафедра физической химии)

Методом измерения ЭДС концентрационных электрохимических элементов с глицириновыми растворами электролитов впервые изучено изменение парциальных термодинамических функций марганца в процессе ГЦК–ГЦТ-перехода и релаксации закаленных и отожженных сплавов системы Mn–Cu. Изменение химического потенциала с температурой соответствует стадийному характеру превращения. Многократное термоциклирование приводит к релаксации метастабильных ГЦК- и ГЦТ-сплавов. Впервые экспериментально определена температура T_0 метастабильного равновесия для сплава Mn₆₀Cu₄₀.

Система медь–марганец вблизи линии солидуса характеризуется наличием непрерывного ряда твердых растворов [1]. Фазовые равновесия со стороны марганца ниже этой линии, изученные структурными методами, включают в себя стабильную и метастабильную области расслаивания, а также низкотемпературное бездиффузионное ГЦК↔ГЦТ-превращение, по своим внешним проявлениям подобное термоупругому мартенситному превращению [2]. Превращение происходит скачком ниже некоторой критической температуры $T_{кр}$ и охватывает весь объем кристалла. При дальнейшем понижении температуры наблюдается постепенное увеличение степени тетрагональности $(1 - c/a)$. Превращение ГЦК→ГЦТ сопровождается антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов атомов марганца, причем температуры структурного ($T_{кр}$) и магнитного (T_N) превращений совпадают.

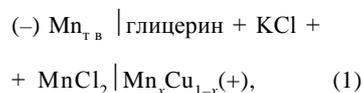
До настоящего времени исследования превращений ГЦК→ГЦТ проводили в основном структурными методами [2]. Однако эти методы, как правило, не позволяют проследить за протекающими превращениями *in vivo*, поскольку исследования проводятся при комнатных температурах на закаленных образцах. Как было показано нами в [3], метод ЭДС дает возможность в ряде случаев непосредственно наблюдать фазовые превращения, протекающие в закаленных сплавах в процессе их длительного термоциклирования, и охарактеризовывать их термодинамически. Изменение термодинамических характеристик закаленных сплавов, в первую очередь парциальных энергий Гиббса его компонентов, весьма чувствительны к протеканию подобных превращений и структурной релаксации при относительно низких температурах.

Ранее в работе [4] с помощью одного из вариантов метода ЭДС была определена разность химических потенциалов компонентов двух сплавов Mn–Cu, подвергавшихся различной термообработке и имевших при комнатной температуре (температуре измерений) различные структуры. Однако измерить разность химических потенциалов

марганца в закаленном сплаве и в чистом металле ($\Delta\mu_{Mn} = \mu_{Mn} - \mu^0$) не удалось.

Целью данной работы явилось определение изменения химического потенциала марганца в некоторых сплавах системы Mn–Cu в интервале температур протекания ГЦК↔ГЦТ-превращения, а также выделение обратимых и необратимых изменений термодинамических свойств этих сплавов при их термоциклировании.

Определение парциальных термодинамических функций марганца в сплавах Mn–Cu проводили методом ЭДС концентрационных электрохимических элементов типа:



где марганец является значительно менее благородным компонентом.

Особенностью данной работы являлось использование для опытов таких образцов, которые в процессе изотермического измерения ЭДС могли претерпевать превращения в твердом состоянии.

Измерения ЭДС осуществляли в изотермических ячейках, конструкция которых описана в [5], в интервале температур 380–450 К. Исследования проводили на двух образцах, содержащих 85 ат.% Mn (закалка от 1173 К) и 60 ат.% Mn (закалка от 1173 К с последующим отпуском при 723 К). Температуры начала ГЦК→ГЦТ-превращения этих сплавов лежат либо внутри, либо вблизи изучаемого интервала температур [6].

Порядок сборки ячеек и проведения опытов был следующим. Образцы-сплавы готовили вальцеванием в виде тонких лент, из которых вырезали электроды в виде полосок длиной 10–12 мм и шириной 4–5 мм. Их вставляли в расщепленный вольфрамовый токоотвод и затем плотно надвигали на это соединение керамическую трубку. Электроды сравнения готовили из опилок марганца марки «о.с.ч.»* путем прессования на вольфрамовую проволоку.

* Полученный возгонкой кристаллический марганец растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного порошка с добавлением мелкой стружки тантала для улучшения прессования.

Электрод сравнения представлял собой α -модификацию марганца; она имеет сложную структуру, основанную на ОЦК-решетке с 58 атомами в единичной ячейке, которая остается стабильной при нагреве вплоть до 983 К. В качестве электролита использовали раствор сухого хлорида калия марки «х.ч.» в глицерине марки «динамитный», предварительно осушенном над цеолитами типа NaA в вакууме. Перед запайкой в ячейку электроды были протравлены слабым раствором соляной кислоты. Далее ячейку откачивали до установления давления $\approx 10^{-3}$ мм рт. ст. и помещали в печь с программным регулятором температуры типа «РИФ-101», обеспечивающим точность $\pm 1^\circ$. Измерения ЭДС проводили с помощью цифрового вольтметра В7-34А непрерывно в течение 4–5 сут. (один цикл измерений), при этом удавалось фиксировать 4–5 точек на графике «ЭДС (E) – температура (T)» в зависимости от того, насколько быстро устанавливалось постоянное значение ЭДС при каждом температурном значении. Затем печь выключали, остужали и начинали новые измерения с комнатной температуры, т.е. ячейки подвергали многократному термоциклированию. Общая продолжительность опытов составила 840 ч.

Измерения, проведенные для закаленного сплава $Mn_{85}Cu_{15}$, позволили описать все экспериментальные

Таблица 1

Результаты измерений ЭДС элементов (1) и обработки полученных зависимостей $E = f(T)$ методом наименьших квадратов

Состав, ат.% Mn	$\langle E \rangle$, мВ	n	$\langle T \rangle$, К	$B \cdot 10^3$, мВ/К	S_0^2 , мВ ²
60	8,04	13	404,3	334,1	1,98
60	0,91	14	408,5	348,9	3,31
60	10,6	7	415,1	427,3	4,40
60	8,63	7	406,9	223,2	2,16
85	7,80	33	413,3	20,9	1,27

Примечания. $\langle E \rangle$ и $\langle T \rangle$ – средние значения ЭДС и температуры; S_0^2 – выборочная дисперсия отдельного измерения ЭДС; n – число пар значений E и T ; B – угловой коэффициент зависимости $E = f(T)$

точки единой линейной зависимостью (рисунок, а). Для сплава $Mn_{60}Cu_{40}$, подвергавшегося после закалки отпуску при 723 К, в результате проведения нескольких циклов измерений были получены четыре обратимых линейных зависимости ЭДС от температуры (рисунок, б). Причем наблюдался последовательный переход одной линейной зависимости в другую.

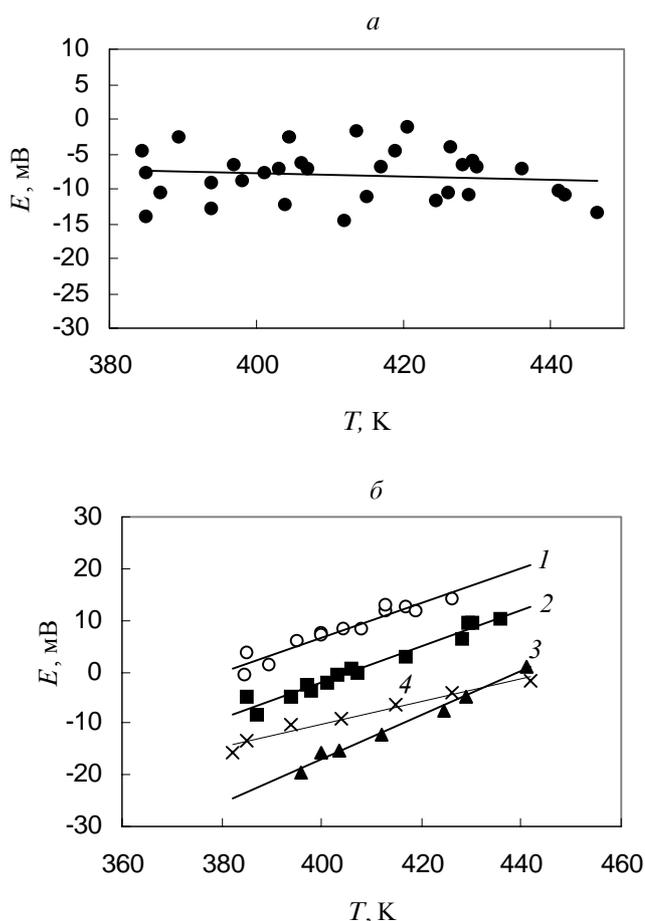
Поскольку гальванический элемент (1) работает обратимо, измеренные величины ЭДС использованы для термодинамических расчетов. Линейные участки зависимостей ЭДС от температуры были обработаны методом наименьших квадратов. Коэффициенты линейных зависимостей вида: $E = \langle E \rangle + B(T - \langle T \rangle)$ приведены в табл. 1, а рассчитанные по уравнениям $\Delta\mu_{Mn} = -zFE$; $\Delta\bar{S}_{Mn} = zF dE/dT$; $\Delta\bar{H}_{Mn} = zF(T dE/dT - E)$ (здесь F – число Фарадея) значения парциальных термодинамических функций марганца в сплавах Mn–Cu представлены в табл. 2. При этом заряд иона марганца z в электролите принимался равным 2 [7].

Значение ЭДС элемента (1) для закаленного сплава, содержащего 85 ат.% Mn, мало изменяется с температурой и имеет небольшой отрицательный наклон (рисунок, а). Отрицательные значения ЭДС элементов (1) отражают тот факт, что химический потенциал марганца в сплавах выше, чем в чистом марганце. Это, видимо, связано с неравновесным характером исследуемых сплавов и дополнительными вкладами в энергию Гиббса таких образцов. На это обстоятельство впервые обратили внимание в работе [8]. Химические потенциалы компонентов неравновесных образцов зависят не только от температуры и внешних параметров, но и от ряда внутренних параметров (ξ_i), являющихся специфичными для каждой системы:

$$\Delta\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,p,n(j \neq i),\xi_i} \quad (2)$$

Таковыми параметрами могут быть, например, мольная доля неравновесных при температурах эксперимента фаз, содержащихся в исследуемом образце, концентрация неравновесных дефектов, образующихся при закалке сплава, и др.

Результаты измерения ЭДС позволяют предположить, что образец, содержащий 60% Mn и подвергавшийся



Экспериментальные значения ЭДС элементов (1), полученные для сплавов: а – $Mn_{85}Cu_{15}$, б – $Mn_{60}Cu_{40}$. Различными символами обозначены экспериментальные точки, отвечающие разным стадиям

ГЦК \leftrightarrow ГЦТ-превращения

отпуску при 723 К, в ходе превращения структуры ГЦК в ГЦТ проходит ряд промежуточных метастабильных состояний, которые, несмотря на длительные термоциклические воздействия, сохраняют устойчивость, о чем свидетельствует обратимый характер измеряемых величин ЭДС элемента (1). Согласно структурным исследованиям [9], можно предположить, что этим состояниям отвечают следующие структуры: 1) ГЦК-структура с локальными тетрагональными искажениями; 2) двухфазная ГЦК+ГЦТ смесь; 3) ГЦТ-структура с «паркетной» микроструктурой; 4) классическая двойниковая «мартенситная» структура. При этом на последней стадии наблюдается некоторое повышение величины ЭДС (снижение химического потенциала марганца по абсолютному значению), т.е. релаксация сплава. Переход сплава от одного состояния (и структуры) к другому сопровождается скачкообразным изменением химического потенциала марганца в сплаве при температуре 426, 435 и 441 К, соответственно. Переход графиков 1–2–3 проходил последовательно при нагревании до точки с наивысшей для данного опыта температурой. Таким образом, точка пересечения прямых 3 и 4 соответствуют одной и той же температуре ($T_0 = 435$ К), являющейся, по-видимому, точкой равновесия ГЦК- и ГЦТ-фаз. Более пологий ход прямой 4, расположенной к тому же выше прямой 3, подтверждает предположение о релаксационных процессах в ГЦТ-фазе. Отметим, что это значение температуры равновесия метастабильных ГЦК- и ГЦТ-фаз в системе Mn–Cu было впервые определено с помощью экспериментальных данных по температурной зависимости ЭДС (и следовательно, изменения химического потенциала компонента). Следует признать, что метод ЭДС является одним из наиболее чувствительных при исследованиях подобных структурных превращений в сплавах. Ошибка в определении T_0 , рассчитанная по методике [10], составила $\pm 1^\circ$.

В отличие от сплавов, содержащих 60 ат.% Mn, на графике зависимости ЭДС (и химического потенциала) от температуры при исследовании сплавов $Mn_{85}Cu_{15}$ не наблюдается ступенчатых изменений. Это становится понятным, если сравнить оценочные температуры начала ГЦК \leftrightarrow ГЦТ-превращения этих сплавов [6]: 395–400 К для $Mn_{60}Cu_{40}$ и 360–365 К для $Mn_{85}Cu_{15}$. Таким образом, последний образец во всей исследованной области

температур находится в однофазном состоянии и его химический потенциал ($\Delta\mu_{Mn}$) не претерпевает заметных изменений.

Обращает на себя внимание тот факт, что при исследовании сплавов $Mn_{60}Cu_{40}$ в первой серии экспериментов значения ЭДС элементов (1) являются положительными. Это может быть связано с тем, что сплав содержит большее количество меди, а также с тем обстоятельством, что сплавы подвергались отжигу при 723 К после их закалки. Начиная со второй серии измерений сплавов этого состава, были получены отрицательные значения ЭДС элемента (1), что, видимо, связано с протеканием в них ГЦК \leftrightarrow ГЦТ-превращения. Возвращаясь к предположению о дополнительных вкладах в энергию Гиббса неравновесных образцов как причине отрицательных значений ЭДС элементов (1), можно предположить, что в ходе ГЦК \leftrightarrow ГЦТ-превращения число дополнительных внутренних параметров увеличивается, а это приводит к увеличению энергии Гиббса. К таким внутренним параметрам можно отнести степень упорядочения магнитных моментов атомов марганца и степень тетрагональности структуры ($1 - c/a$) [4]. Количественная оценка этих параметров была проведена в [6]. В ходе настоящей работы выяснилось, что при изменении температуры в интервале 380–450 К сплав $Mn_{60}Cu_{40}$ проходит ряд метастабильных состояний, характеризующихся различными микроструктурами. Таким образом, в данном случае тип микроструктуры можно также рассматривать как внутренний параметр образца, не являющегося равновесным.

Величины парциальных энтропий марганца сплава $Mn_{60}Cu_{40}$, рассчитанные из наклонов линейных участков температурных зависимостей ЭДС элементов (1), характеризуются аномально большими положительными значениями. Подобный ход температурной зависимости ЭДС и значительная величина избыточной интегральной энтропии были получены авторами [11] для равновесных γ -твердых растворов Mn–Cu при повышенных температурах. Ими обнаружен знакопеременный характер отклонений активностей компонентов от идеальности; при этом для марганца имеют место положительные, а для меди – отрицательные отклонения. Такая картина качественно свидетельствует о тенденции к распаду твердых растворов, богатых марганцем.

В настоящей работе мы имели дело с закаленными сплавами. Парциальная энтропия компонентов для таких образцов должна содержать дополнительные члены за счет производных химических потенциалов по температуре, отсутствующих в случае парциальной энтропии компонентов равновесных объектов [3]:

$$\Delta\bar{S}_i = -\frac{d\Delta\mu_i}{dT} = \left(\frac{\partial\Delta\mu_i}{\partial T} \right)_{\xi} + \left(\frac{\partial\Delta\mu_i}{\partial \xi} \right)_{T} \frac{\partial \xi}{\partial T}.$$

В нашем случае это, прежде всего, магнитный и структурный вклады, связанные с изменением вышеупомянутых внутренних параметров в ходе ГЦК \leftrightarrow ГЦТ-превращения. Наличие этих дополнительных членов может приводить к столь высокой величине парциальной энтропии марганца в сплаве $Mn_{60}Cu_{40}$.

Т а б л и ц а 2

Парциальные термодинамические функции марганца сплава $Mn_{60}Cu_{40}$ (N=1–4) и $Mn_{85}Cu_{15}$ (N=5)

$\Delta\mu_{Mn}$ (415 К), кДж/(г–ат. Mn)	$\Delta\bar{H}_{Mn}$, кДж/(г–ат. Mn)	$\Delta\bar{S}_{Mn}$, Дж/(г–ат. Mn)·К	T_n , К
1,55±0,60	24,5±3,2	64,5±7,8	426
0,18±0,77	27,3±3,7	67,3±9,1	435
2,05±0,97	36,2±5,2	82,5±11,5	441
1,67±0,68	19,2±3,6	43,1±8,3	435
1,51±0,43	0,16±2,8	4,0±5,5	

Примечание. T_n – температура перехода между различными типами микроструктур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хансен А., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М., 1962. С. 639.
2. Удовенко В.А., Винтайкин Е.З., Дмитриев В.Б. и др. // ФММ. 1990. **70**. С. 128.
3. Горячева В.И., Куценко И.Б., Томилин И.А., Гейдерих В.А. // ЖФХ. 1998. **72**. С. 2151.
4. Ростовцев Р.Н. // Изв. Тул. гос. ун-та. Сер. Материаловедение. 2000. **1**. С. 32.
5. Горячева В.И., Куценко И.Б., Гейдерих В.А. // ЖФХ. 1994. **68**. С. 599.
6. Удовенко В.А. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М., 1985.
7. Казанцев Г.Н., Ничков И.Ф., Расптин С.П. // Электрохимия. 1966. **2**. С. 505.
8. Ростовцев Р.Н., Куценко И.Б., Могутнов Б.М., Гейдерих В.А. // ЖФХ. 1986. **60**. С. 2414.
9. Винтайкин Е.З., Сахно В.М., Удовенко В.А. // ДАН СССР. 1979. **246**. С. 315.
10. Корнилов А.Н., Степина Л.Б. // ЖФХ. 1970. **44**. С. 1932.
11. Еременко В.Н., Лукашенко Г.М., Сидорко В.Р. // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. 1964. № 6. С. 151.

Поступила в редакцию 24.05.01