

УДК 536.653:546.56'73'82

Агравал П. Г., Древаль Л. А., Жижченко С. С., Турчанин М. А.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ АМОРФООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ Co–Cu–Ti**

Разработка аморфных сплавов на основе меди, титана и кобальта связана с проведением исследований фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз. Если фазовые превращения в системе Co–Cu–Ti были предметом изучения многих авторов, то термодинамические свойства фаз остаются пока не изученными экспериментально.

Целью настоящей работы является получение экспериментальных данных об энтальпиях смешения жидких сплавов системы.

Парциальные энтальпии смешения титана в трехкомпонентных расплавах были изучены с использованием высокотемпературного изопериболического калориметра. Конструкция установки, методики проведения эксперимента и обработки его результатов были описаны ранее в [1, 2]. При проведении экспериментов были использованы материалы следующих марок: электролитические кобальт и медь (99,99% (мас.)), иодидный титан (99,94% (мас.)) и вольфрам марки А-2 (99,96% (мас.)) в качестве калибровочного материала. Все калориметрические исследования проводились в защитной атмосфере спектрально-чистого аргона (99,997 об.%). Тигли, содержавшие расплав, были выполнены из стабилизированного диоксида циркония. Исследования были выполнены вдоль трех разрезов с постоянным соотношением  $x_{Cu}/x_{Co} = 3, 1$  и  $1/3$  в области составов  $x_{Ti} = 0-0,62$  при температуре 1873 К. Для получения двойного расплава заданного состава в тигель с металлом-растворителем вводились добавки второго компонента (меди или кобальта).

Массы образцов титана были подобраны таким образом, чтобы растворение любого из них позволяло продвинуться по составу вдоль выбранного разреза не более, чем на  $\Delta x_{Ti} = 0,01-0,015$ . В этом случае парциальную энтальпию смешения титана можно рассчитать по площади под кривой теплообмена

$$\Delta \bar{H}_{Ti} = -\Delta H_{298, Ti}^T + \frac{k}{n_{Ti}} s \quad (1)$$

где  $\Delta H_{298, Ti}^T$  – высокотемпературная составляющая энтальпии жидкого титана переохлажденного до температуры опыта [3];

$k$  – константа калориметра;

$s$  – площадь под кривой теплообмена;

$n_{Ti}$  – число молей титана в добавке, вводимой в расплав.

При расчете  $\Delta \bar{H}_{Ti}$  в качестве стандартного состояния для меди и кобальта были приняты чистые жидкие металлы, для титана – чистый жидкий переохлажденный до температуры опыта металл.

Совокупность экспериментально полученных значений парциальных энтальпий смешения титана в виде  $\alpha_{Ti}$ -функции  $\alpha_{Ti} = \Delta \bar{H}_{Ti} / (1 - x_{Ti})^2$  описывали полиномиальными моделями по методу наименьших квадратов по методике, предложенной [4]. Степень полинома, адекватно описывающего данные, определяли с помощью критерия Фишера при 95% доверительной вероятности. Расчеты проводились с использованием программы TERNARY. В конечном итоге функция парциальной энтальпии смешения титана вдоль исследованного разреза описывалась следующим выражением

$$\Delta \bar{H}_{Ti}(x_{Ti}) = (1 - x_{Ti})^2 (b_0 + b_1 x_{Ti} + b_2 x_{Ti}^2 + \dots + b_j x_{Ti}^j), \quad (2)$$

где  $b_j$  – коэффициент модели для  $\alpha_{Ti}$ -функции парциальной энтальпии смешения Ti.

Расчет интегральных энтальпий смешения вдоль исследованных разрезов был выполнен путем интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема

$$\Delta H = (1 - x_{Ti}) \cdot \left[ \Delta H_{x_{Ti}=0} + \int_0^{x_{Ti}} \frac{\Delta \bar{H}_{Ti}(x_{Ti})}{(1 - x_{Ti})^2} dx_{Ti} \right]_{x_{Cu}/x_{Co}}, \quad (3)$$

где  $\Delta \bar{H}_{Ti}(x_{Ti})$  – парциальная энтальпия смешения Ti, рассчитываемая по уравнению (2);

$\Delta H_{x_{Ti}=0}$  – интегральная энтальпия смешения жидких сплавов в системе Cu–Co при данном отношении  $x_{Cu}/x_{Co}$ , принятая в соответствии с ее термодинамическим описанием [5].

На рис. 1 экспериментальные значения парциальной энтальпии смешения титана вдоль соответствующих разрезов показаны символами. Наборы коэффициентов уравнения (2), описывающих первичные экспериментальные данные вдоль соответствующих разрезов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты полиномиальных моделей, описывающих концентрационную зависимость функции  $\Delta \bar{H}_{Ti}$  (кДж/моль) вдоль изученных разрезов в системе Co–Cu–Ti при 1873 К

Разрез	Интервал составов	$\Delta \bar{H}_{Ti}(x_{Ti}) = (1 - x_{Ti})^2(b_0 + b_1x_{Ti} + b_2x_{Ti}^2 + \dots + b_jx_{Ti}^j)$		
		$b_0$	$b_1$	$b_2$
$x_{Co}/x_{Cu} = 3$	$x_{Ti} = 0-0,62$	-127,5	-218,2	652,5
$x_{Co}/x_{Cu} = 1$	$x_{Ti} = 0-0,54$	-129,7	46,7	259,7
$x_{Co}/x_{Cu} = 1/3$	$x_{Ti} = 0-0,62$	-106,9	165,1	-

Значения функции  $\Delta \bar{H}_{Ti}$ , рассчитанные для соответствующих разрезов согласно наборам коэффициентов табл. 1, приведены в табл. 2 и показаны на рис. 1, а сплошными линиями. В табл. 2 значения функции приведены совместно с доверительными интервалами, равными двум среднеквадратичным отклонениям аппроксимирующей функции.

Результаты калориметрических исследований показали, что парциальная энтальпия смешения титана является экзотермической практически во всем исследованном интервале составов, что свидетельствует о сильном межчастичном взаимодействии компонентов расплавов Co–Cu–Ti. Для всех разрезов наибольшие по абсолютной величине энтальпии смешения достигаются при бесконечном разбавлении и составляют  $\Delta \bar{H}_{Ti}^{\infty} = -128 \pm 21$  кДж/моль (разрез  $x_{Co}/x_{Cu} = 3$ ),  $\Delta \bar{H}_{Ti}^{\infty} = -130 \pm 12$  кДж/моль (разрез  $x_{Co}/x_{Cu} = 1$ ) и  $\Delta \bar{H}_{Ti}^{\infty} = -107 \pm 11$  кДж/моль (разрез  $x_{Co}/x_{Cu} = 1/3$ ). Вдоль всех изученных разрезов функция  $\Delta \bar{H}_{Ti}$  демонстрирует монотонное уменьшение отрицательных отклонений от идеальности с ростом содержания титана в расплаве.

Расчет интегральной энтальпии смешения расплавов вдоль соответствующих разрезов выполнен по уравнению (3), результаты представлены в табл. 2 и на рис. 1, б. Как следует из результатов расчета функции  $\Delta H$ , в исследованной концентрационной области трехкомпонентных жидких сплавов она является знакопеременной. Для каждого из исследованных разрезов на изотерме функции  $\Delta H$  можно отметить минимум, который составляет:  $\Delta H = -30 \pm 3$  кДж/моль при  $x_{Ti} = 0,45$  (разрез  $x_{Co}/x_{Cu} = 3$ ),  $\Delta H = -22 \pm 3$  кДж/моль при  $x_{Ti} = 0,43$  (разрез  $x_{Co}/x_{Cu} = 1$ ) и  $\Delta H = -14 \pm 2$  кДж/моль при  $x_{Ti} = 0,40$  (разрез  $x_{Co}/x_{Cu} = 1/3$ ). В изученной области составов с увеличением содержания кобальта значения интегральной энтальпии смешения постепенно уменьшаются от величин, характерных для бинарной системы Cu–Ti, до значений, наблюдающихся в системе Co–Ti.

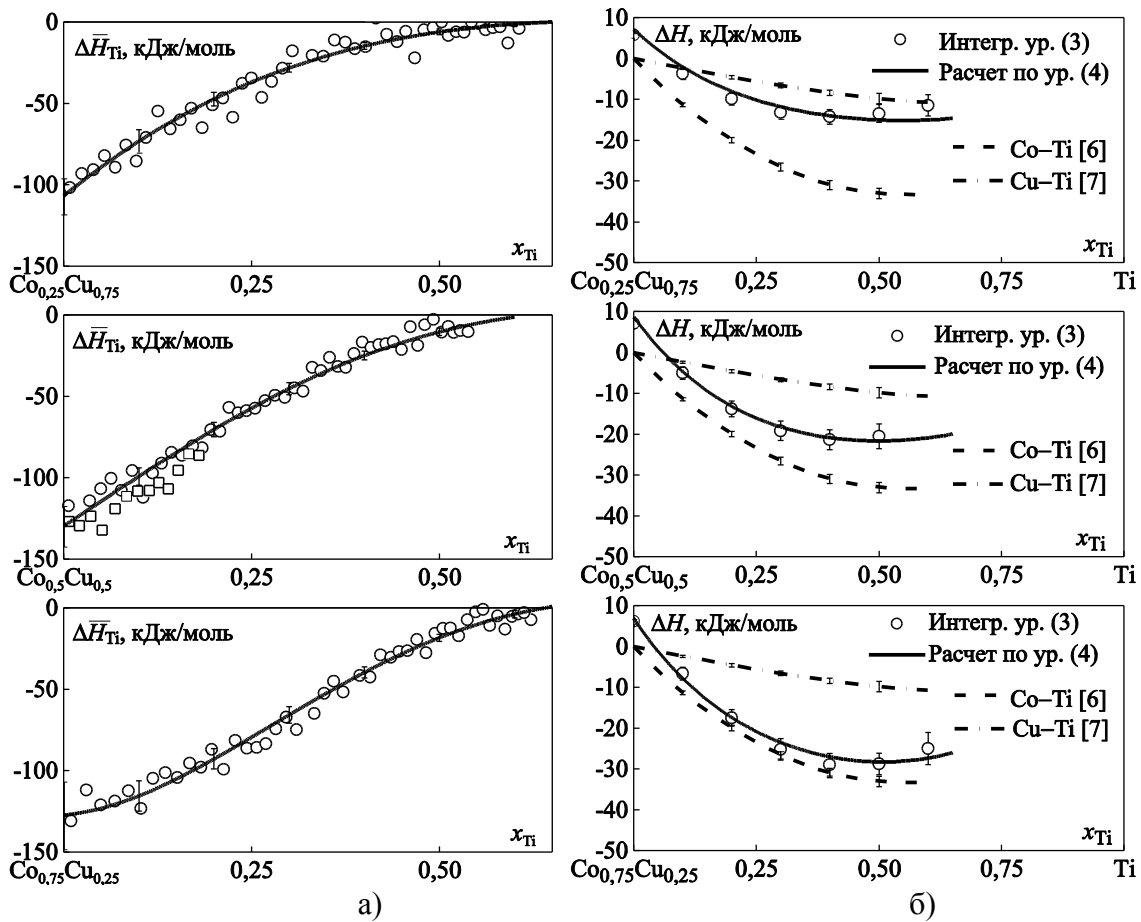


Рис. 1. Парциальная энтальпия смешения титана (а) и интегральная энтальпия смешения  $\Delta H$  (б) в жидких сплавах системы Co–Cu–Ti вдоль исследованных разрезов при 1873 К

Таблица 2

Парциальная энтальпия смешения титана и интегральная энтальпия смешения в системе Co–Cu–Ti при 1873 К, кДж/моль

$x_{Ti}$	$\Delta \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
Разрез $x_{Co}/x_{Cu} = 3$			Разрез $x_{Co}/x_{Cu} = 1$		Разрез $x_{Co}/x_{Cu} = 1/3$	
0	$-128 \pm 21$	$6 \pm 1$	$-130 \pm 12$	$7 \pm 1$	$-107 \pm 11$	$6 \pm 1$
0.05	$-123 \pm 14$	$-1 \pm 1$	$-115 \pm 8$	$1 \pm 2$	$-89 \pm 9$	$1 \pm 1$
0.10	$-116 \pm 9$	$-7 \pm 2$	$-99 \pm 5$	$-5 \pm 2$	$-73 \pm 7$	$-4 \pm 1$
0.15	$-105 \pm 7$	$-12 \pm 2$	$-85 \pm 5$	$-10 \pm 2$	$-59 \pm 6$	$-7 \pm 2$
0.20	$-93 \pm 6$	$-18 \pm 2$	$-71 \pm 5$	$-14 \pm 2$	$-47 \pm 4$	$-10 \pm 2$
0.25	$-80 \pm 6$	$-22 \pm 2$	$-57 \pm 4$	$-17 \pm 2$	$-37 \pm 3$	$-12 \pm 2$
0.30	$-66 \pm 5$	$-25 \pm 3$	$-45 \pm 4$	$-19 \pm 3$	$-28 \pm 3$	$-13 \pm 2$
0.35	$-52 \pm 4$	$-28 \pm 3$	$-35 \pm 3$	$-21 \pm 3$	$-21 \pm 2$	$-14 \pm 2$
0.40	$-40 \pm 4$	$-29 \pm 3$	$-25 \pm 3$	$-22 \pm 3$	$-15 \pm 2$	$-14 \pm 2$
0.45	$-28 \pm 3$	$-30 \pm 3$	$-17 \pm 2$	$-21 \pm 3$	$-10 \pm 2$	$-14 \pm 2$
0.50	$-18 \pm 2$	$-29 \pm 3$	$-10 \pm 2$	$-21 \pm 3$	$-6 \pm 2$	$-14 \pm 2$
0.55	$-10 \pm 2$	$-27 \pm 4$	$-5 \pm 3$	$-19 \pm 4$	$-3 \pm 2$	$-13 \pm 3$
0.60	$-4 \pm 2$	$-25 \pm 4$	$-1 \pm 3$	$-18 \pm 5$	$-1 \pm 2$	$-12 \pm 3$
0.65	$1 \pm 3$	$-22 \pm 5$	$1 \pm 2$	$-15 \pm 6$	$1 \pm 1$	$-10 \pm 3$

Для описания функции  $\Delta H$  во всей области составов, помимо значений интегральной энтальпии смешения жидких трехкомпонентных сплавов, были использованы параметры

моделей, учитывающие двойные взаимодействия в бинарных системах Co–Ti, Cu–Ti и Co–Cu согласно [5–7]. На основе оптимизации параметров, учитывающих тройное взаимодействие в системе, было получено уравнение Муджиану-Редлиха-Кистера:

$$\begin{aligned} \Delta H = & x_{\text{Co}}x_{\text{Cu}}(34709,9 - 1164,90(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Co}}) + 9639,00(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Co}})^2) + \\ & + x_{\text{Co}}x_{\text{Ti}}(-133546 + 22711(x_{\text{Co}} - x_{\text{Ti}}) + 4656(x_{\text{Co}} - x_{\text{Ti}})^2 - \\ & - 29641(x_{\text{Co}} - x_{\text{Ti}})^3) + x_{\text{Cu}}x_{\text{Ti}}(-39412,5 + 23495(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ti}}) - \\ & - 9852,5(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ti}})^2) + x_{\text{Co}}x_{\text{Cu}}x_{\text{Ti}}(-361381x_{\text{Co}} - 188606x_{\text{Cu}} + 240821x_{\text{Ti}}), \text{ Дж/моль}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для функции  $\Delta H$ , рассчитанной согласно (4), характерны отрицательные значения в большей части концентрационного треугольника. Для сплавов, граничащих с бинарной системой Co–Cu, функция  $\Delta H$  принимает небольшие положительные значения. Минимальное значение данной термодинамической функции соответствует бинарной системе Co–Ti и составляет  $\Delta H = -33$  кДж/моль при  $x_{\text{Ti}} \approx 0,55$ .

Максимальное значение интегральной энтальпии смешения, которое составило 9 кДж/моль при  $x_{\text{Co}} \approx 0,49$ , наблюдается в двойной системе Co–Cu. Преобладающие отрицательные значения функции  $\Delta H$ , обусловленные характером отклонений от идеальности данной функции в системах Co–Ti и Cu–Ti, позволяют говорить о доминирующей роли соответствующих парных взаимодействий в энергетике образования жидких сплавов.

Вместе с тем в данной системе заметное влияние на характер интегральной энтальпии смешения тройных расплавов оказывает вклад от тройного взаимодействия компонентов  $\Delta \Delta H^{\text{TP}}$ . В области сплавов с  $x_{\text{Ti}} > 0,45$  вклад от тройного взаимодействия является положительным и достигает максимума, равного  $\sim 2$  кДж/моль для сплава  $\text{Co}_{0,20}\text{Cu}_{0,18}\text{Ti}_{0,62}$ . Согласно нашим расчетам, вклад от тройного взаимодействия в области составов с  $x_{\text{Ti}} < 0,45$  является отрицательным. Минимальное значение  $\Delta H^{\text{TP}}$  составило  $\sim (-5,1)$  кДж/моль для сплава  $\text{Co}_{0,53}\text{Cu}_{0,3}\text{Ti}_{0,17}$ .

## ВЫВОДЫ

Парциальная энтальпия смешения титана в жидких сплавах системы Co–Cu–Ti исследована калориметрическим методом при 1873 К в интервале составов  $x_{\text{Ti}} = 0-0,62$ . Вдоль всех изученных разрезов значения функции  $\overline{\Delta H}_{\text{Ti}}$  являются отрицательными.

Интегральная энтальпия смешения компонентов в исследованной области составов характеризуется преимущественно отрицательными значениями. Минимальное значение интегральной энтальпии смешения расплавов системы Co–Cu–Ti составляет  $-33$  кДж/моль и связано с двойной системой Co–Ti. Знак и диапазон значений энтальпий смешения тройной системы определяется парными взаимодействиями в бинарных системах Co–Ti и Cu–Ti.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turchanin M. A. *Enthalpies of Formation of Liquid (Copper + Manganese) Alloys* / M. A. Turchanin, I. V. Nikolaenko // *Metall. Mater. Trans. B.* – 1997. – V. 28B, No. 3. – P. 473–478.
2. Turchanin M. A. *Энтальпия смешения жидких сплавов Cu–Ni–Ti при 1873 К* / М. А. Турчанин, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал, Л. А. Древаль // *Металлы.* – 2006. – № 6. – С. 16–21.
3. Dinsdale A. T. *SGTE data for pure elements* / A. T. Dinsdale // *CALPHAD.* – 1991. – V. 15. – P. 317–425.
4. Николаенко И. В. *О применении ортогональных функций для представления данных в термодинамике двойных сплавов* / И. В. Николаенко, Г. И. Баталин // *Теорет. и эксперим. химия.* – 1987. – Т. 23, № 2. – С. 198–203.
5. Турчанин М. А. *Фазовые равновесия и термодинамика систем меди с 3d-металлами: Часть 5. Система медь–кобальт* / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал // *Порошк. металлургия.* — 2007. — № 1-2. — С. 45–57.
6. Турчанин М. А. *Энтальпии смешения жидких сплавов титана, циркония и гафния с кобальтом* / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал // *Расплавы.* — 2002. — № 2. — С. 8–16.
7. Турчанин М. А. *Термодинамика жидких сплавов и метастабильные фазовые равновесия в системе медь–титан* / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, А. Н. Фесенко, и др. // *Порошк. металлургия.* — 2005. — № 5-6. — С. 67–80.