

УДК 536.653:536.722

Агравал П. Г., Турчанин М. А.

**ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ И ТРОЙНОГО ВКЛАДА В ЭНТАЛЬПИЮ СМЕШЕНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ АМОРФООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ**

Расплавы систем Cu–(Fe, Co, Ni)–(Ti, Zr, Hf), (Cu, Ni)–Ti–Zr, Co–Ni–Zr являются аморфообразующими. Согласно современным представлениям для них характерным является сильное межчастичное взаимодействие компонентов, и, следовательно, значительные отрицательные отклонения термодинамических свойств от закона Рауля. Такие общие рассуждения нашли свое отражение в современной литературе, и часто авторы [1–4] именно ими и ограничиваются. Проведенные нами калориметрические исследования позволили установить многие факты, которые ранее не обсуждались, но имеют важное значение для моделирования и прогнозирования термодинамических функций смешения в расплавах аморфообразующих систем, а также для дальнейшего их использования в прикладном материаловедении.

В основу анализа, представленного в настоящей работе, положены результаты описания энтальпий смешения в рамках уравнения Редлиха–Кистера–Муджиану (РКМ) на основе литературных данных об энтальпиях смешения в расплавах граничных двойных систем и полученных нами экспериментальных данных о тройных системах. Построенные на основе такой информации изотермы  $\Delta H$  не являются просто «оптимистическим прогнозом», а есть результат проведения аппроксимационной процедуры, основанной на информации о том, как изменяется функция на  $3/4$  площади концентрационного треугольника и на точной информации о зависимости энтальпии смешения на всем концентрационном отрезке для каждой ограничивающей двойной системы. Результаты таких расчетов, согласно данным [5–15] представлены на рис. 1–3.

Как следует из рис. 1–3, функция  $\Delta H$  в расплавах аморфообразующих систем отрицательна или знакопеременна с преобладанием отрицательных значений. Знакопеременность функции связана с различием знаков  $\Delta H$  в расплавах граничных двойных систем. Так положительные энтальпии смешения в системах Cu–Ni, Cu–Fe, Co–Cu и Co–Ni являются причиной смены знака в девяти из двенадцати рассматриваемых систем. Область положительных значений интегральной энтальпии смешения примыкает к соответствующей стороне концентрационного треугольника. То, насколько глубоко область положительных значений проникает в него, зависит от интенсивности репульсивного взаимодействия компонентов с положительным отклонением от идеальности и интенсивности аттрактивного взаимодействия компонентов в двух других бинарных системах с отрицательными отклонениями от идеальности.

В ряду систем Cu–Fe–Ti→Cu–Co–Ti→Cu–Ni–Ti (рис. 1) интенсивность взаимодействия, приводящего к положительным отклонениям от идеальности, уменьшается в ряду Cu–Fe→Cu–Co→Cu–Ni, а интенсивность взаимодействия, приводящего к отрицательным отклонениям от идеальности, увеличивается в ряду Fe–Ti→Co–Ti→Ni–Ti. Как следствие, изоэнтальпийная линия  $\Delta H = 0$  кДж/моль, которая проникла в тройную область до  $x_{Ti} = 0,19$  для системы Cu–Fe–Ti, оказывается смещенной до  $x_{Ti} = 0,03$  в системе Cu–Ni–Ti, (рис. 1). Для систем Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Co–Cu–Ti и Co–Cu–Zr (рис. 2) также наблюдается заметная область концентрационного треугольника с положительными значениями функции  $\Delta H$ , ограниченная изоэнтальпийной линией  $\Delta H = 0$  кДж/моль. В системе Cu–Fe–Zr в соответствии с отмеченным фактом были получены расслаивающиеся аморфные сплавы [16], что делает возможным формирование композитов по типу аморфная матрица–аморфная (кристаллическая) фаза. Для получения таких материалов, согласно [17], характер взаимодействия двух из трех компонентов должен носить репульсивный характер. Особенности термодинамических свойств расплавов систем Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Hf, Co–Cu–Ti и Co–Cu–Zr позволяет предположить возможность получения в них композитов подобного типа.

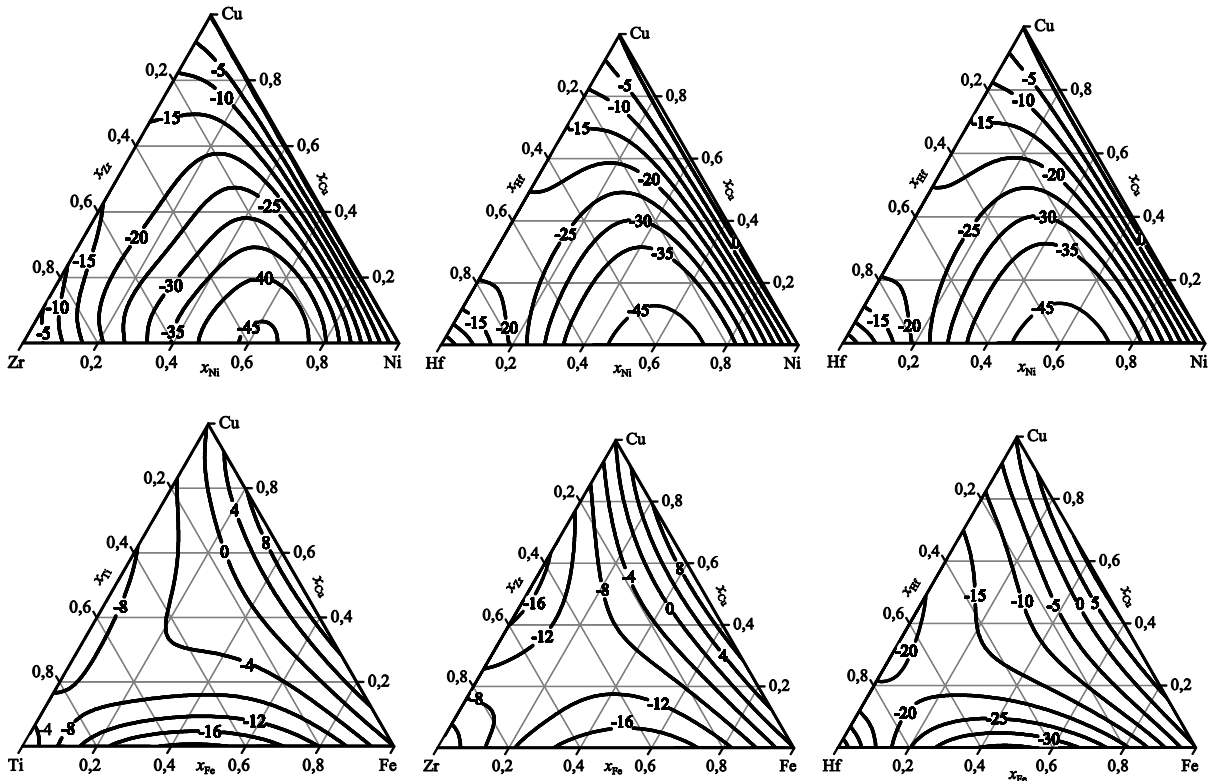


Рис. 1. Интегральные энтальпии смешения  $\Delta H$  (кДж/моль) жидких сплавов в рядах систем Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf) и Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) при 1873 К

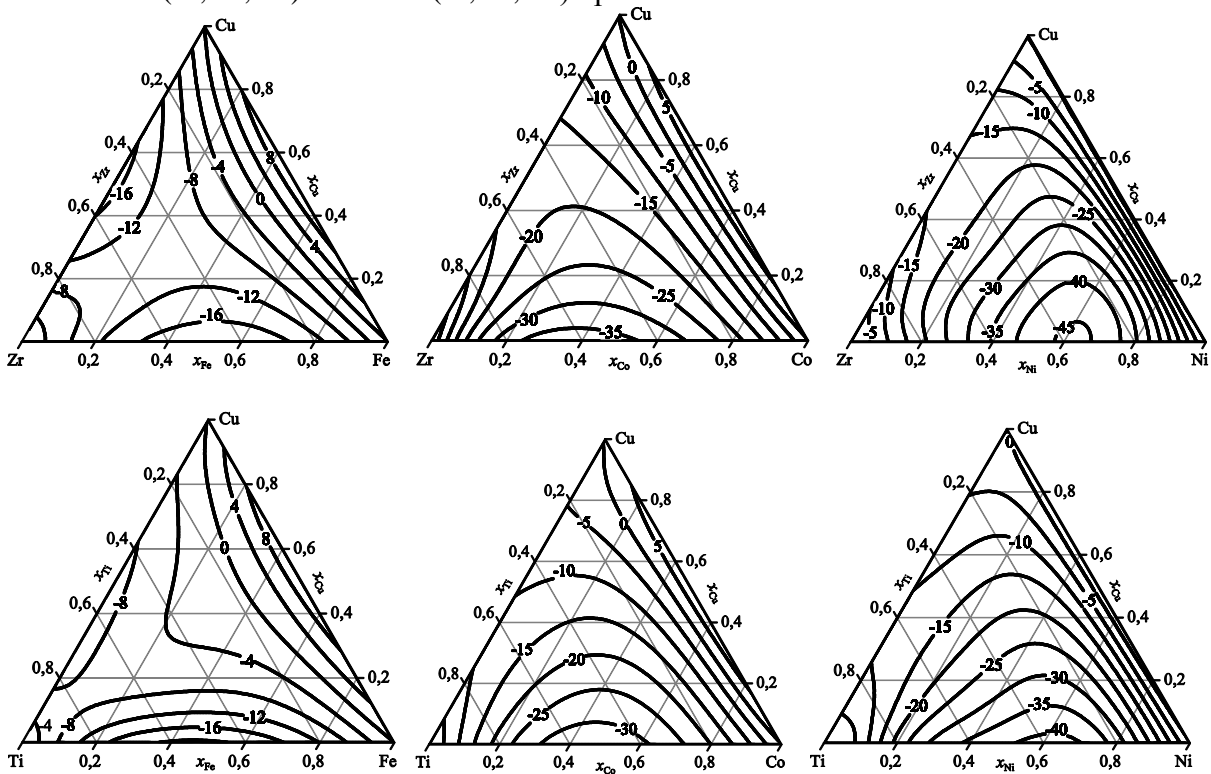


Рис. 2. Интегральные энтальпии смешения  $\Delta H$  (кДж/моль) жидких сплавов в рядах систем Cu–(Fe, Co, Ni)–Zr и Cu–(Fe, Co, Ni)–Ti при 1873 К

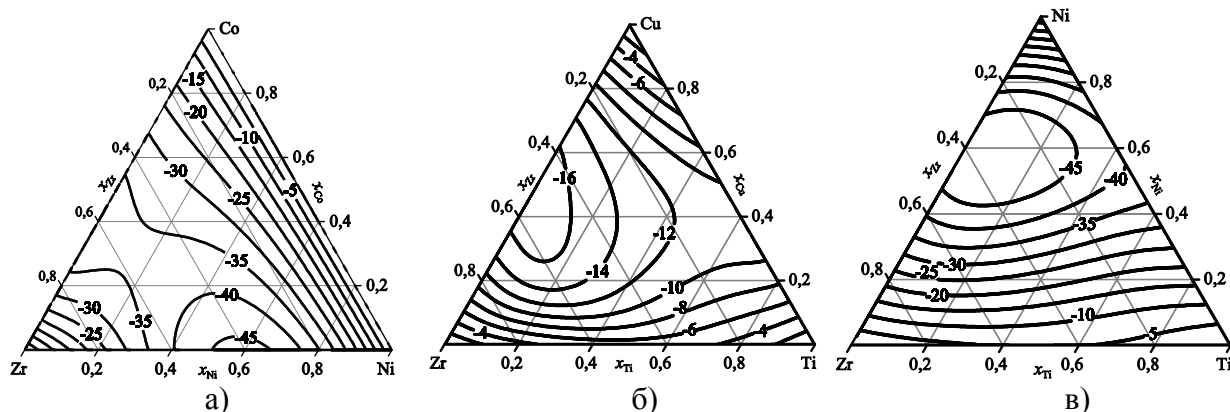


Рис. 3. Интегральные энтальпии смешения  $\Delta H$  (кДж/моль) жидких сплавов систем Co–Ni–Zr (а), Cu–Ti–Zr (б) и Ni–Ti–Zr (в) при 1873 К

Расплавы систем Cu–Ti–Zr и Ni–Ti–Zr (рис. 3) характеризуются только отрицательными энтальпиями смешения. Это связано с тем, что расплавы каждой из ограничивающих двойных систем характеризуются лишь отрицательными отклонениями от закона Рауля. Анализируя концентрационный ход функции  $\Delta H$  на треугольнике составов можно отметить два случая: системы с доминирующим двойным взаимодействием и системы с седловинной точкой.

При наличии доминирующего двойного взаимодействия большинство изоэнтальпийных линий замыкаются на соответствующей двойной системе. Среди рассматриваемых тройных систем такими являются Cu–Ni–Ti (Ni–Ti), Cu–Ni–Zr (Ni–Zr), Cu–Ni–Hf (Ni–Hf), Co–Cu–Ti (Co–Ti), Co–Cu–Zr (Co–Zr), Ni–Ti–Zr (Ni–Zr). Для формирования подобной топологии функции  $\Delta H$  необходимо, чтобы энтальпия смешения в доминирующей системе была намного меньше, чем в других системах.

Для формирования топологии функции  $\Delta H$  с седловиной точкой необходимо, чтобы интенсивности сильных взаимодействий в ограничивающих системах с участием IVB-металла были сопоставимы. Среди рассмотренных расплавов, седловинная точка на изотерме  $\Delta H$  наблюдается в случае систем Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Co–Ni–Zr, Cu–Ti–Zr.

Общей чертой большинства рассматриваемых тройных систем является нахождение глобального минимума  $\Delta H$  в одной из двухкомпонентных систем. Для тройных систем с доминирующим двойным взаимодействием глобальный минимум  $\Delta H$  находится в доминирующей двойной системе. Для тройных систем с седловинной точкой минимум  $\Delta H$  находится в двойной системе, образованной IVB-металлом с наиболее сильным акцептором из имеющихся: Fe–Ti (Cu–Fe–Ti), Fe–Zr (Cu–Fe–Zr), Fe–Hf (Cu–Fe–Hf), Ni–Zr (Cu–Ni–Zr); или имеющимся акцептором с наиболее интенсивным донором валентных электронов: Cu–Zr (Cu–Ti–Zr). Особый случай представляет система Ni–Ti–Zr, для которой глобальный минимум  $\Delta H = -50$  кДж/моль установлен для тройного сплава  $\text{Ni}_{0,57}\text{Ti}_{0,15}\text{Zr}_{0,28}$ .

Теоретической основой научного прогноза возможности получения аморфных сплавов является моделирование термодинамической стабильности фаз в широком интервале температур и концентраций. Для моделирования термодинамических свойств тройных и многокомпонентных жидких сплавов, кроме информации о термодинамических свойствах, необходим учет тройного вклада в энтальпию смешения, который определяет тип и основные черты модели, описывающей термодинамические свойства жидкой фазы. На рис. 4–6 и в табл. 1 представлена информация об оцененных нами величинах вклада тройного взаимодействия  $\Delta H^{\text{TP}}$  в энтальпию смешения расплавов аморфообразующих систем.

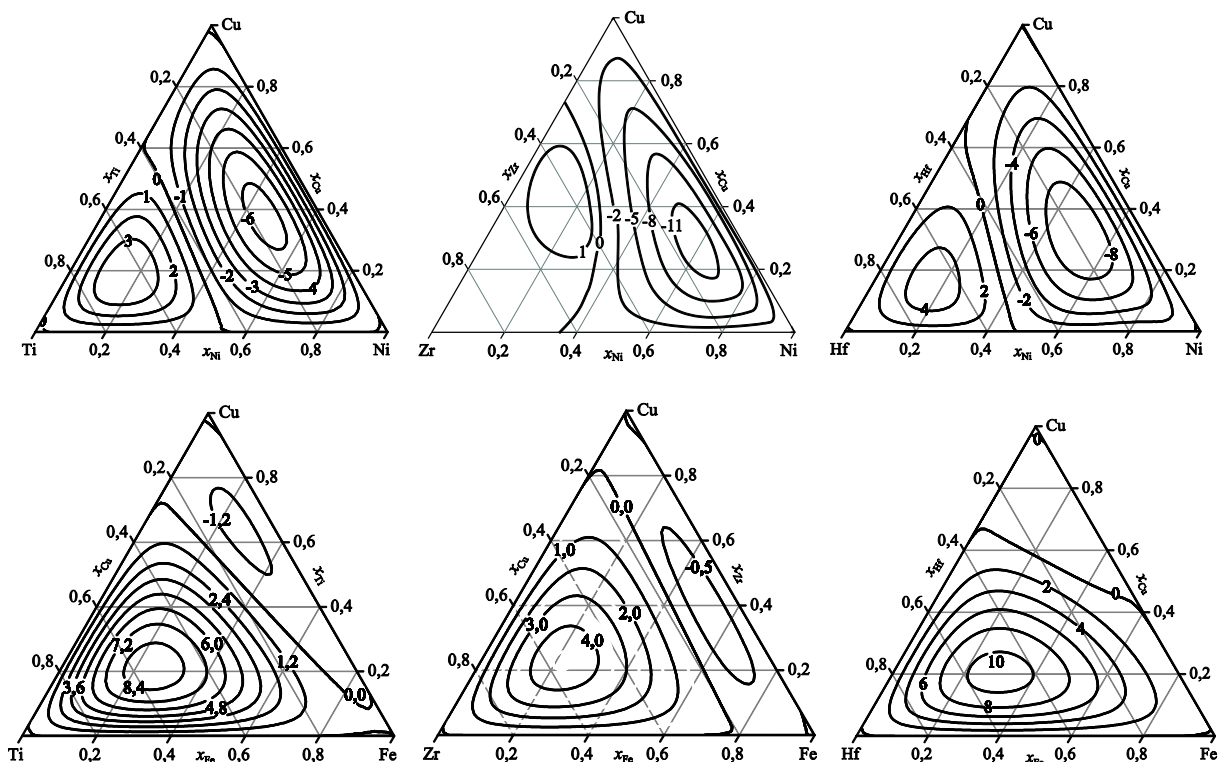


Рис. 4. Тройной вклад  $\Delta H^{TP}$  (кДж/моль) в интегральную энтальпию смешения жидких сплавов в рядах систем Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf) и Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) при 1873 К

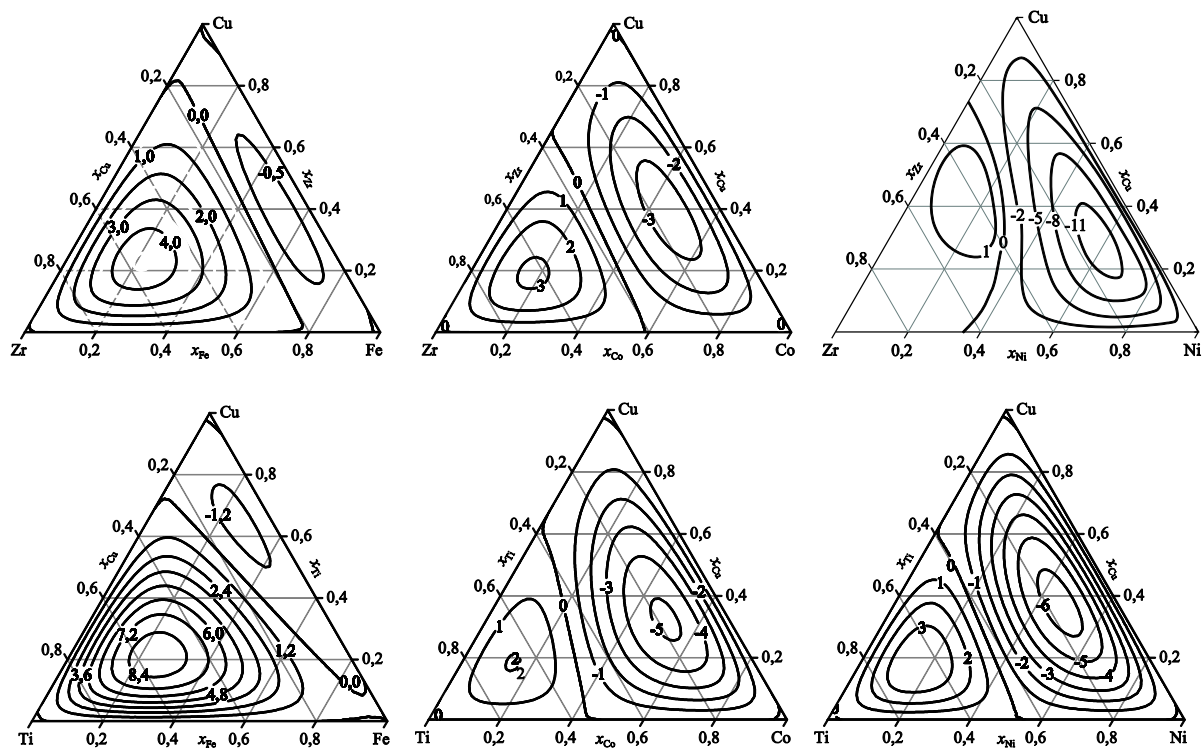


Рис. 5. Тройной вклад  $\Delta H^{TP}$  (кДж/моль) в интегральную энтальпию смешения жидких сплавов в рядах систем Cu–(Fe, Co, Ni)–Zr и Cu–(Fe, Co, Ni)–Ti при 1873 К

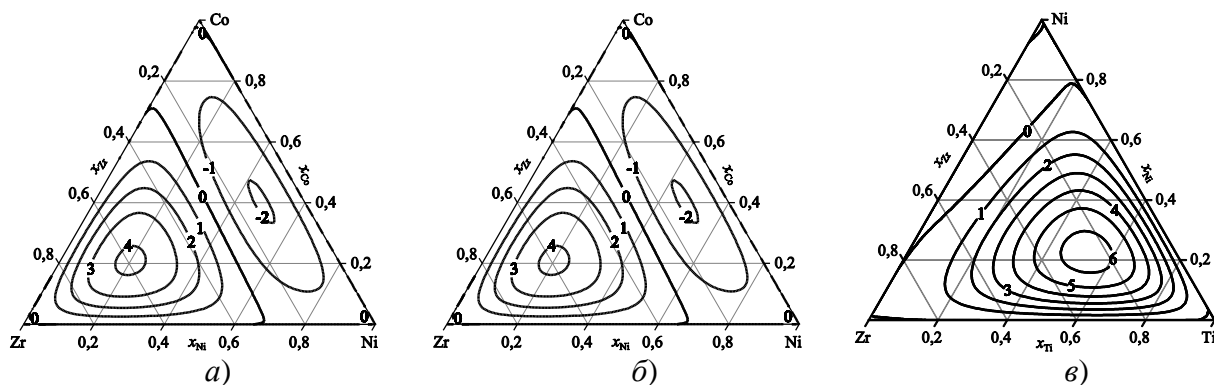


Рис. 6. Тройной вклад  $\Delta H^{\text{TP}}$  (кДж/моль) в интегральную энтальпию смешения жидких сплавов систем Co–Ni–Zr (а), Cu–Ti–Zr (б) и Ni–Ti–Zr (в) при 1873 К

Таблица 1

Значения и координаты экстремумов интегральной энтальпии смешения  $\Delta H$  (кДж/моль) и предельные значения тройного вклада  $\Delta H^{\text{TP}}$  (кДж/моль) в исследованных тройных системах

Тройная система	Минимум $\Delta H$	Максимум $\Delta H$	Тройной вклад	
			$\Delta H^{\text{TP}}_{\text{max}}$	$\Delta H^{\text{TP}}_{\text{min}}$
	Значение, состав	Значение, состав	Значение	Значение
Cu–Ni–Zr	–47, Ni <sub>0,62</sub> Zr <sub>0,38</sub>	4, Cu <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub>	2,3	–12
Cu–Hf–Ni	–50, Hf <sub>0,4</sub> Ni <sub>0,6</sub>	4, Cu <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub>	4,8	–9,5
Co–Cu–Ti	–33, Co <sub>0,45</sub> Ti <sub>0,55</sub>	9, Co <sub>0,49</sub> Cu <sub>0,51</sub>	2	–5,1
Co–Cu–Zr	–38, Co <sub>0,36</sub> Zr <sub>0,64</sub>	9, Co <sub>0,49</sub> Cu <sub>0,51</sub>	3,1	–3,4
Cu–Ti–Zr	–17, Cu <sub>0,52</sub> Zr <sub>0,48</sub>	0	2	–2
Cu–Ni–Ti	–42, Ni <sub>0,62</sub> Ti <sub>0,38</sub>	4, Cu <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub>	3,9	–2
Co–Ni–Zr	–47, Ni <sub>0,62</sub> Zr <sub>0,38</sub>	0,3, Co <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub>	4	–2
Cu–Fe–Zr	–19, Fe <sub>0,55</sub> Zr <sub>0,45</sub>	11, Cu <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub>	4,5	–0,7
Ni–Ti–Zr	–50, Ni <sub>0,57</sub> Ti <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,28</sub>	0	6,5	–0,5
Cu–Fe–Ti	–21, Fe <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub>	11, Cu <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub>	7,1	–0,8
Cu–Fe–Hf	–36, Fe <sub>0,47</sub> Hf <sub>0,53</sub>	11, Cu <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub>	10,8	–1,7

Величина такого вклада была оценена на основании коэффициентов тройного взаимодействия в уравнений РКМ. Учитывая погрешности в определении энтальпий смешения в двойных системах и вдоль разрезов тройных систем, а также погрешность аппроксимации экспериментальных результатов уравнениями РКМ, погрешность оценки величины тройного вклада не может быть меньше  $\pm 4$  кДж/моль. Опираясь на эту величину, следует признать, что для большинства систем (Co–Cu–(Ti, Zr), Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Co–Ni–Zr, Cu–Fe–(Ti, Zr), Ni–Ti–Zr) невозможно установить точно величину и знак вклада тройного взаимодействия в интегральную энтальпию смешения компонентов. Действительно, говорить о превалировании какого-либо вклада можно лишь в том случае, если разница значений между максимальным вкладом тройного взаимодействия  $\Delta H^{\text{TP}}_{\text{max}}$  и его минимальным вкладом  $\Delta H^{\text{TP}}_{\text{min}}$  превышает 8 кДж/моль. К таким системам относятся Cu–Ni–Zr и Cu–Ni–Hf, для которых тройной вклад в  $\Delta H$  является преимущественно отрицательным, и система Cu–Fe–Hf, для которой такой вклад является положительным.

Анализ рис. 4–6 показывает, что концентрационная область, в которой присутствует отрицательный тройной вклад, примыкает к двухкомпонентной системе, образованной двумя металлами конца переходной серии. Величина этого вклада тем больше, чем более сильный акцептор электронов и более активный донор электронов присутствует в системе. Положительный тройной вклад в интегральную энтальпию смешения системы формируется в концентрационной области, примыкающей к углу, соответствующему IVB-металлу. Такая осо-

бенность может быть связана с тем фактом, что с ростом концентрации IVB-металла парциальные энтальпии смешения титана, циркония и гафния в тройной системе становится меньше по абсолютной величина, чем в соответствующих двухкомпонентных системах.

### ВЫВОДЫ

Интегральная энтальпия смешения в расплавах аморфообразующих систем отрицательна или знакопеременна с преобладанием отрицательных значений. Минимум  $\Delta H$  трехкомпонентной системы находится в одной из двухкомпонентных систем, образованной наиболее сильным акцептором (поздний переходный металл) и наиболее интенсивным донором электронов (IVB-металл). Для большинства рассмотренных систем вклад тройного взаимодействия в интегральную энтальпию смешения не приводит к заметному росту термодинамической стабильности расплавов и увеличению их склонности к аморфизации.

В системах Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Hf, Co–Cu–Ti и Co–Cu–Zr наблюдается заметная область концентрационного треугольника, в которой энтальпии смешения положительны. Подобие термодинамических свойств расплавов указанных систем с расплавами Cu–Fe–Zr позволяет прогнозировать при их закалке образование расслаивающихся аморфных сплавов.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saunders N. *Thermodynamic aspects of amorphous phase formation* / N. Saunders, A.P. Miodownik // *Journal of Materials Research*. – 1986. – Vol. 1, No. 01. – P. 38–46.
2. Lopez J. M. *Determination of the glass-forming concentration range in binary alloys from a semiempirical theory: Application to Zr-based alloys* / J.M. López, J.A. Alonso, L.J. Gallego // *Physical Review B*. – 1987. – Vol. 36. – P. 3716.
3. Schwarz, R. B. *The use of thermodynamic models in the prediction of the glass-forming range of binary alloys* / R.B. Schwarz, P. Nash, D. Turnbull // *Journal of Materials Research*. – 1987. – Vol. 2, No. 04. – P. 456–460.
4. Somoza J. A. *Glass formation in the Cu–Ti–Zr system and its associated binary systems* / J.A. Somoza, L.J. Gallego, C. Rey, H.M. Fernandez, J.A. Alonso // *Philosophical Magazine B*. – 1992. – Vol. 65, No. 5. – P. 989–1000.
5. Абдулов А. Р. *Энтальпия смешения жидких сплавов системы Cu–Ti–Zr* / А.Р. Абдулов, М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.А. Солорев // *Металлы*. – 2007. – № 1. – С. 28–34.
6. Турчанин М. А. *Энтальпия смешения жидких сплавов Cu–Ni–Ti при 1873 К* / М.А. Турчанин, А.Р. Абдулов, П.Г. Агравал, Л.А. Древал // *Металлы*. – 2006. – № 6. – С. 16–21.
7. Witusiewicz, V. T. *Enthalpy of Mixing of Liquid Ni–Zr and Cu–Ni–Zr Alloys* / V.T. Witusiewicz, F. Sommer // *Metall. Trans. B*. – 2000. – Vol. 31, № 4. – P. 277–284.
8. Абдулов А. Р. *Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Cu–Fe–Ti при 1873 К* / А.Р. Абдулов, П.Г. Агравал, Л.А. Древал, М.А. Турчанин // *Металлы*. – 2009. – № 5. – С. 3–9.
9. Агравал П. Г. *Экспериментальное изучение термодинамических свойств жидких сплавов системы Co–Cu–Ti* / П.Г. Агравал, Л.А. Древал, С. С. Жижченко, М. А. Турчанин // *Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: материалы V международной научно-технической конференции, 21–25 сентября 2015 г.* – Краматорск: ДГМА, 2015. – С. 15–16.
10. Agraval P. G. *Calorimetric investigation of mixing enthalpy of liquid Co–Cu–Zr alloys at 1873 K* / P. G. Agraval; M. A. Turchanin; L. A. Dreval // *J. Chem. Thermodyn.* – 2015. – Vol. 86. – P. 27–36.
11. Dreval L. A. *Enthalpy of Mixing of Liquid Cu–Fe–Zr Alloys at 1873 K (1600°C)* / L. A. Dreval, P. G. Agraval, M. A. Turchanin // *J. Met. Mater. Trans.* – 2015. – Vol. 46, No. 5. – P. 2234–2245.
12. Древал Л. А. *Экспериментальное исследование энтальпии смешения жидких сплавов системы Ni–Ti–Zr* / Л.А. Древал, П.Г. Агравал, А. Н. Сторчак-Федюк, и др. // *Вестник ДГМА*. – 2014. – № 1(32). – С. 54–57.
13. Dreval L. A. *The calorimetric investigation of the mixing enthalpy of liquid Co–Ni–Zr alloys at 1873 K* / L. A. Dreval, P. G. Agraval; M. A. Turchanin, e. a. // *J. Therm. Anal. Calorimetry*. – 2015. – Vol. 119, No. 1. – P. 747–756.
14. Agraval P. G. *Investigation of the components interaction in the liquid glass forming Cu–Ni–Hf alloys* / P. Agraval, M. Turchanin, L. Dreval, e. a. // *XVI Intern. Scientific Conf. New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng.*, Czestochowa, Poland, 28-29 May, 2015. – Series Monografie Nr 48, Vol. 1 – p. 53-58.
15. Агравал П. Г. *Калориметрическое исследование энтальпий смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Hf* / П. Г. Агравал, Л.А. Древал, С. С. Жижченко, и др. // *ПТМОЛП –V, 21–25 сентября 2015 г.* – Краматорск: ДГМА, 2015. – С. 13–14.
16. Taniwaki M. *Local structure and stability of amorphous Cu–Fe–Zr alloys* / M. Taniwaki, E. Hatta, M. Maeda // *Materials Science and Engineering*. – 1988. – Vol. 99. – No. 1-2. – P. 285–288.
17. Chang H. J. *Synthesis of metallic glass composites using phase separation phenomena* / H. Chang, W. Yook, E. Park, J. Kyeong, D. Kim // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58, No. 7. – P. 2483–2491.