

УДК 536.653:536.722

Агравал П. Г., Турчанин М. А.

**АНАЛИЗ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПАРЦИАЛЬНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ СМЕШЕНИЯ IVB-МЕТАЛЛОВ ЖИДКИХ СПЛАВОВ АМОРФООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ**

Многокомпонентные расплавы титана, циркония и гафния с переходными металлами представляют интерес для получения аморфных сплавов в ходе быстрой закалки. На их основе также получены объемные аморфные сплавы. Разработка аморфных сплавов невозможна без изучения характера взаимодействия компонентов систем как в жидком, так и в твердом состояниях. С этой целью в Лаборатории физико-химических свойств металлических расплавов Донбасской государственной машиностроительной академии методом высокотемпературной изопериболической калориметрии были изучены термодинамические свойства девяти тройных жидких металлических сплавов систем Cu-(Fe, Co, Ni)-(Ti, Zr, Hf), (Cu, Ni)-Ti-Zr, Co-Ni-Zr [1-9].

Поэтому целью настоящей работы является использование полученных экспериментальных данных для анализа характера взаимодействия компонентов в этих расплавах.

Парциальные энтальпии смешения титана, циркония и гафния в исследованных сечениях тройных систем имеют отрицательные значения (рис. 1-3). С повышением концентрации указанных металлов их парциальные энтальпии смешения уменьшаются по абсолютной величине. Причем во всех случаях, кроме одного, это уменьшение является монотонным. Только для сечения  $Co_{0,75}Cu_{0,25}-Zr$  системы Co-Cu-Zr минимум функции  $\Delta H_{Zr}$  наблюдается при  $x_{Zr} = 0,04$  (рис. 2). Таким образом, можно отметить, что наиболее интенсивное взаимодействие титана, циркония и гафния в большинстве систем происходит с двухкомпонентным расплавом.

Рисунки (рис. 1-3) позволяют сопоставить концентрационный ход функций  $\Delta H_{Ti}$ ,  $\Delta H_{Zr}$  и  $\Delta H_{Hf}$  вдоль исследованных разрезов трехкомпонентных систем и в соответствующих двухкомпонентных системах. Из рисунков видно, что в большинстве случаев (21 сечение из 27) величина первой парциальной энтальпии смешения металла с бинарным расплавом занимает промежуточное положение между парциальными энтальпиями смешения при бесконечном разбавлении в двойных системах. Исключение составляют первые парциальные энтальпии смешения циркония в системе Cu-Fe-Zr (все три сечения) и в сечении  $Co_{0,5}Cu_{0,5}-Zr$  (рис. 2), а также титана в сечении  $Cu_{0,5}Ni_{0,5}-Ti$  (рис. 1), в которых они оказываются более экзотермичными, чем соответствующие величины в двойных системах, а также первая парциальная энтальпия смешения циркония в сечении  $Co_{0,75}Ni_{0,25}-Zr$  (рис. 2), которая по абсолютной величине меньше соответствующих величин в граничных системах Co-Zr и Ni-Zr.

Для концентрационного хода парциальных энтальпий смешения металлов характерно наличие интервала составов, в которых они занимают промежуточное положение относительно соответствующих парциальных свойств в двойных системах. Единственным исключением является сечение  $Co_{0,75}Ni_{0,25}-Zr$ , вдоль которого функция  $\Delta H_{Zr}$  демонстрирует в тройной системе значения большие, чем в двойных системах. Отдельно стоит отметить, что функция  $\Delta H_{Zr}$  в сечении  $Co_{0,75}Cu_{0,25}-Zr$  и функция  $\Delta H_{Ti}$  в сечении  $Co_{0,75}Cu_{0,25}-Ti$  сначала отстают по абсолютной величине, а потом опережают по ней соответствующие функции в системах Co-Zr и Co-Ti. Возможно, это связано с тем, что расплав  $Co_{0,75}Cu_{0,25}$  обладает специфическими акцепторными свойствами по отношению к валентным электронам металлов IVB-группы.

Для большинства из исследованных сечений при определенной концентрации Ti, Zr или Hf парциальная энтальпия смешения металла становится меньшей по абсолютной величине, чем в соответствующих двойных системах. Для разных сечений эта концентрация изменяется в пределах  $x_{Me} = 0,1 \dots 0,4$ .

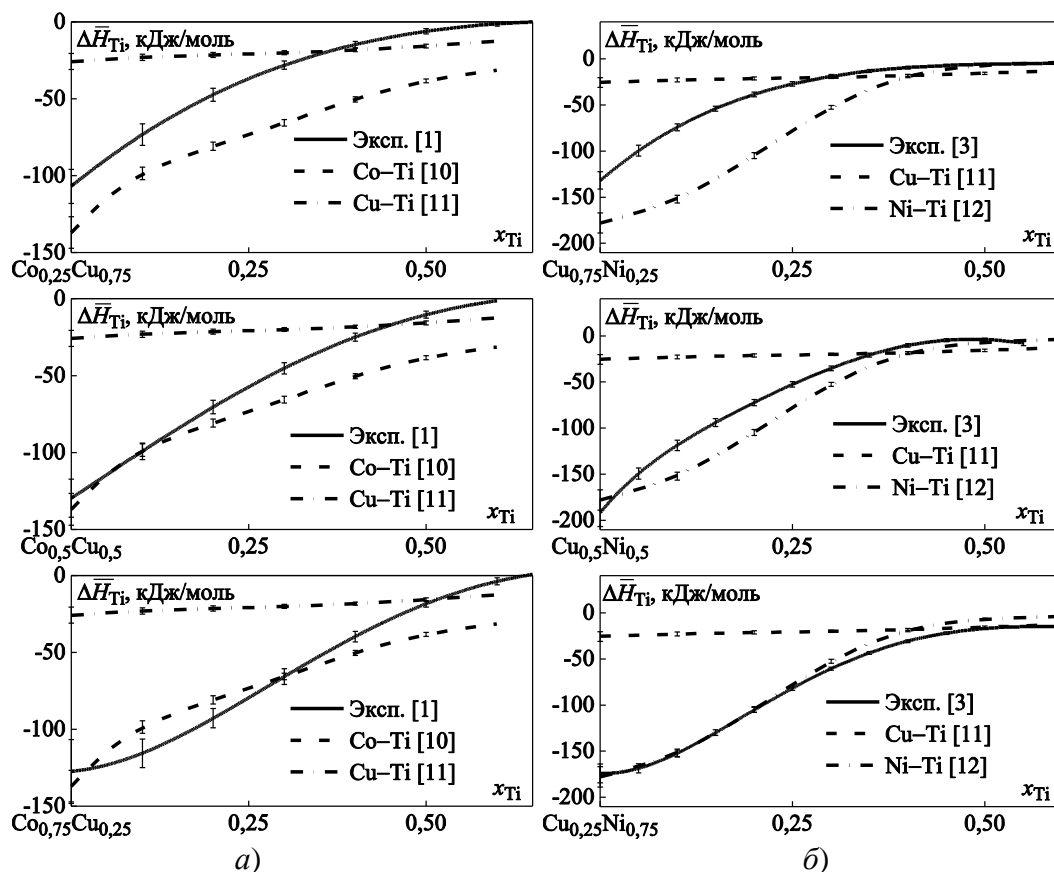


Рис. 1 Парциальные энтальпии смешения титана в жидких сплавах Cu–Co–Ti (а), и Cu–Ni–Ti (б) и граничных двухкомпонентных системах при 1873 К

Таким образом, результаты калориметрического исследования парциальных энтальпий смешения компонентов в расплавах систем показывают, что в тройных системах при относительно низких концентрациях IVB-металлов характер взаимодействия компонентов и его интенсивность близки к таковым в граничных бинарных системах. С ростом концентрации IVB-металла интенсивность взаимодействия компонентов в тройной системе становится меньше, чем в соответствующих двухкомпонентных.

С ростом концентрации металла, являющегося наиболее сильным акцептором электронов, в тройной системе парциальные энтальпии смешения IVB-металла увеличиваются по абсолютной величине. При этом они, как правило, приближаются к спектру значений парциальной энтальпии смешения в соответствующей двухкомпонентной системе. Исключение составляют системы Cu–Fe–Hf и Cu–Fe–Zr, для которых характерно уменьшение значений парциальной энтальпии смешения трехкомпонентных расплавов с увеличением концентрации меди, которая является более слабым акцептором по сравнению с железом. Для системы Cu–Fe–Zr подобная особенность взаимодействия металлов, выражается в том, что при сравнительно небольших концентрациях циркония данная парциальная функция оказывается более экзотермичной для тройных расплавов, чем для двойных. Металлы и составы двойных сплавов, проявляющие наибольшие акцепторные свойства по отношению к IVB-металлам в исследованных системах представлены в табл. 1.

Для каждой из изученных систем могут быть названы металлы, проявляющие наиболее сильные акцепторные свойства. В расплавах систем Co–Cu–(Ti, Zr) – это Co, в расплавах Cu–Fe–(Ti, Hf) – Fe, в расплавах Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf) – Ni, в расплавах (Cu, Ni)–Ti–Zr – Cu и Ni соответственно (рис. 1–3). Единственное исключение составляет система Cu–Fe–Zr, для которой наибольшие по абсолютной величине парциальные энтальпии смешения циркония наблюдаются с двухкомпонентным сплавом  $\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$  (рис. 2, б).

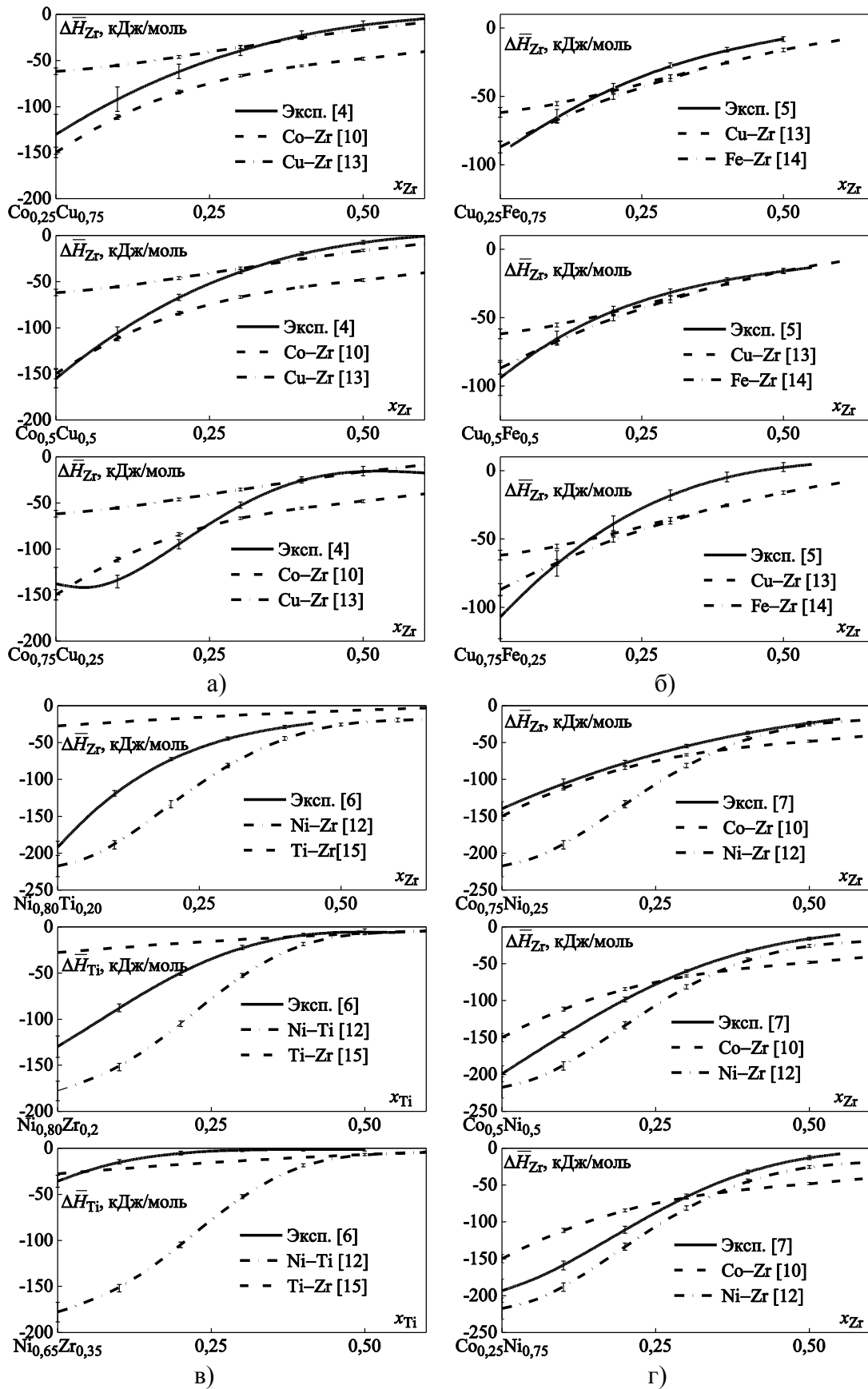


Рис. 2. Парциальные энтальпии смешения циркония в жидких сплавах Cu–Co–Zr (а), Cu–Fe–Zr (б), Ni–Ti–Zr (в) и Co–Ni–Zr (г) и граничных двухкомпонентных системах при 1873 К

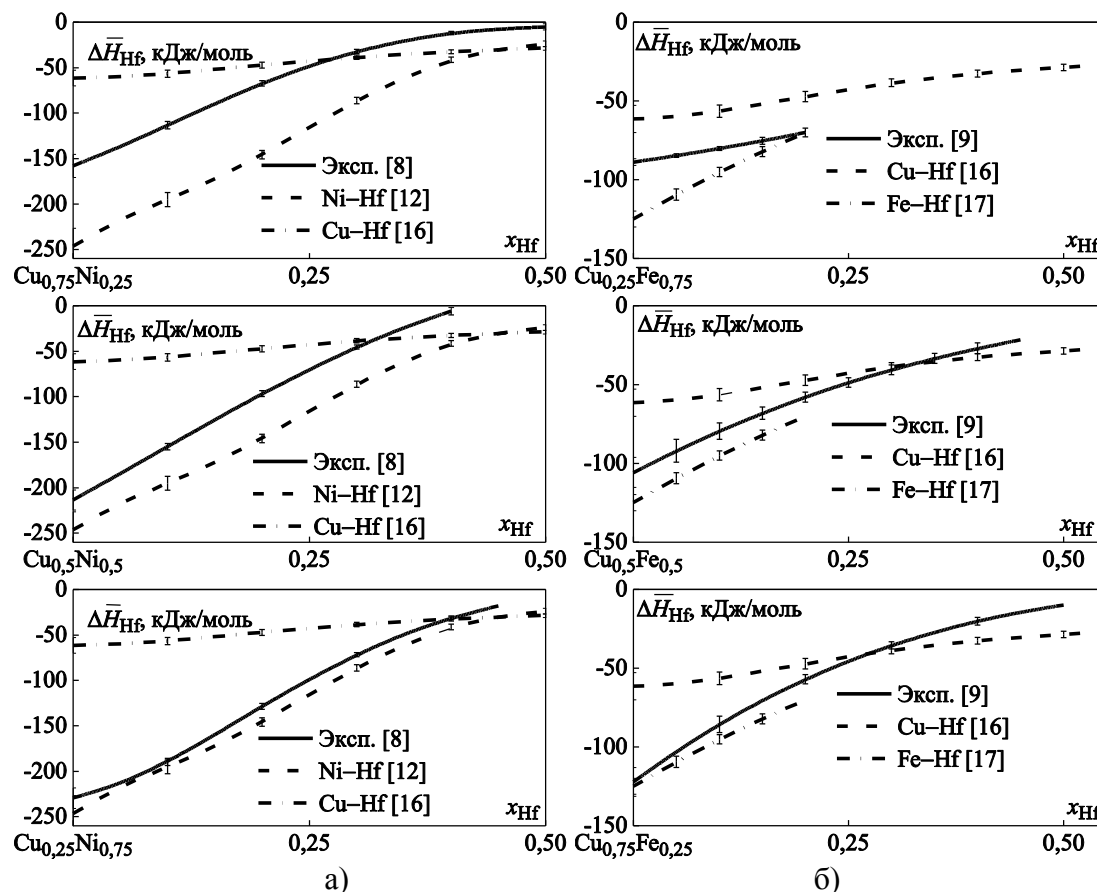


Рис. 3. Парциальные энтальпии смешения гафния в жидких сплавах Cu–Ni–Hf (а) и Cu–Fe–Hf (б) и граничных двухкомпонентных системах при 1873 К

Таблица 1

Металлы и составы двухкомпонентных сплавов, проявляющие наибольшие акцепторные свойства по отношению к IVB-металлам в исследованных системах, и соответствующие значения парциальной энтальпии смешения IVB-металла, кДж/моль

Система	Металл	Сплав
Co–Cu–Ti	Co, $\Delta H_{Ti}^{\infty} = -137 \pm 10$	Co <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,5</sub> , $\Delta H_{Ti}^{\infty} = -130 \pm 12$
Co–Cu–Zr	Co, $\Delta H_{Zr}^{\infty} = -150 \pm 6$	Co <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,5</sub> , $\Delta H_{Zr}^{\infty} = -155 \pm 10$
Cu–Fe–Ti	Fe, $\Delta H_{Ti}^{\infty} = -69 \pm 5$	Cu <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> , $\Delta H_{Ti}^{\infty} = -59 \pm 11$
Cu–Fe–Zr	Fe, $\Delta H_{Zr}^{\infty} = -87 \pm 4$	Cu <sub>0,75</sub> Fe <sub>0,25</sub> , $\Delta H_{Zr}^{\infty} = -107 \pm 16$
Cu–Fe–Hf	Fe, $\Delta H_{Hf}^{\infty} = -125 \pm 5$	Cu <sub>0,75</sub> Fe <sub>0,25</sub> , $\Delta H_{Hf}^{\infty} = -122 \pm 9$
Cu–Ni–Ti	Ni, $\Delta H_{Ti}^{\infty} = -178 \pm 11$	Cu <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> , $\Delta H_{Ti}^{\infty} = -191 \pm 4$
Cu–Ni–Hf	Ni, $\Delta H_{Hf}^{\infty} = -247 \pm 20$	Cu <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,75</sub> , $\Delta H_{Hf}^{\infty} = -229 \pm 11$
Co–Ni–Zr	Ni, $\Delta H_{Zr}^{\infty} = -218 \pm 15$	Co <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> , $\Delta H_{Zr}^{\infty} = -199 \pm 11$
Cu–Ti–Zr	Cu, $\Delta H_{Zr}^{\infty} = -62 \pm 4$	Cu <sub>0,7</sub> Ti <sub>0,3</sub> , $\Delta H_{Zr}^{\infty} = -57 \pm 7$
Ni–Ti–Zr	Ni, $\Delta H_{Zr}^{\infty} = -218 \pm 15$	Ni <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> , $\Delta H_{Zr}^{\infty} = -192 \pm 8$

Большие отрицательные значения парциальной энтальпии смешения IVB-металлов с 3d-металлами конца переходной серии свидетельствуют о том, что их введение в расплав приводит к повышению его термодинамической стабильности, и о том, что энтальпийный вклад в термодинамическую стабильность расплавов соответствующих двухкомпонентных и трех компонентных аморфообразующих расплавов велик.

## ВЫВОДЫ

Парциальные энтальпии смешения титана, циркония и гафния в расплавах двойных и тройных аморфообразующих систем характеризуются отрицательными величинами. В большинстве тройных систем наиболее интенсивное взаимодействие IVB-металлов происходит с одним из металлов, проявляющим наиболее сильные акцепторные свойства. При относительно низких концентрациях IVB-металлов их парциальные энтальпии смешения демонстрируют значения, промежуточные по отношению к таковым в граничных бинарных системах. С увеличением концентрации IVB-металла до  $x_{Me} \approx 0,4$  интенсивность взаимодействия компонентов в тройной системе становится меньше, чем в соответствующих бинарных системах.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агравал, П. Г. Экспериментальное изучение термодинамических свойств жидких сплавов системы Co–Cu–Ti / П.Г. Агравал, Л.А. Древал, С. С. Жижченко, Турчанин М. А. // ПТМОЛП – V, 21– 25 сентября 2015 г. – Краматорск : ДГМА, 2015. – С. 15-16.
2. 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, и др. // Металлы. – 2009. – № 5. – С. 3–9.
3. Турчанин, М. А. Энтальпия смешения жидких сплавов Cu–Ni–Ti при 1873 К / М. А. Турчанин, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал, и др. // Металлы. – 2006. – № 6. – С. 16–21.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. – Vol. 119, No. 1. – P. 747-756.
8. 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.
9. Агравал, П. Г. Калориметрическое исследование энтальпий смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Hf / П.Г. Агравал, Л.А. Древал, С. С. Жижченко, и др. // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве : материалы V международной научно-технической конференции, 21–25 сентября 2015 г. – Краматорск : ДГМА, 2015. – С. 13-14.
10. 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.
11. 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.
12. Турчанин, М. А. Теплоты образования жидких сплавов никеля с IVA-металлами / М.А. Турчанин, И.В. Белоконенко, П.Г. Агравал // Расплавы. – 2001. – № 3. – С. 53–60.
13. Turchanin, A. A. Enthalpies of formation of liquid and amorphous Zr–Cu alloys / A.A. Turchanin, I.A. Tomilin, M.A. Turchanin, e.a. // J. Non-Crystalline Solids. – 1999. – Vol. 250-252. – P. 582–585.
14. Турчанин, М. А. Термодинамика жидких сплавов железа с цирконием / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.Р. Абдулов // Расплавы. – 2006. – № 6. – С. 25–29.
15. Thiedemann, U. Mixing enthalpy measurements of liquid Ti–Zr, Fe–Ti–Zr and Fe–Ni–Zr alloys / U. Thiedemann, M. Rosner-Kuhn, K. Drewes, e.a. // J. Steel Research. – 1999. – Vol. Vol. 70, № 1. – P. 3–8.
16. Турчанин, М. А. Термодинамическое описание системы медь–гафний / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал // Порошковая металлургия. – 2008. – № 3/4. – С. 84–96.
17. Agraval, P.G. Enthalpy of mixing of hafnium in liquid iron by high-temperature calorimetry / P.G. Agraval, L.A. Dreval, M.A. Turchanin // J. Alloys Compounds. – 2014. – Vol. 604. – P. 273–275.