

УДК 536.653:546.56'72'832

Древаль Л. А., Агравал П. Г., Солянова А. А., Турчанин М. А.

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Fe–Hf**

Разработка научных основ получения объемных аморфных сплавов [1, 2] связана с наличием информации о термодинамических свойствах конкурирующих фаз, стабильных и метастабильных фазовых превращениях с их участием.

Целью настоящей работы является получение экспериментальных данных об энтальпиях смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Hf, входящей в качестве одной из ограничивающих систем в пятикомпонентную систему Cu–Fe–Hf–Ti–Zr, в которой был получен высокоэнтропийный объемный аморфный сплав  $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$  [3].

Исследование парциальной энтальпии смешения гафния в жидких сплавах системы Cu–Fe–Hf выполнялись при температуре 1873 К высокотемпературным калориметрическим методом. Конструкция установки и методика проведения эксперимента были описаны ранее в [4–6]. Данные о высокотемпературных составляющих энтальпий чистых компонентов взяты из справочника [7]. Исследования были выполнены вдоль трех разрезов с соотношением  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3, 1$  и  $1/3$  в области составов:  $x_{\text{Hf}} = 0–0,47$  (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$ ),  $x_{\text{Hf}} = 0–0,41$  (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$ ) и  $x_{\text{Hf}} = 0–0,13$  (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$ ). В последнем изученном разрезе растворение образцов гафния проходило успешно вплоть до содержания гафния  $x_{\text{Hf}} = 0,13$ . При достижении этой концентрации гафния характер процессов растворения твердых образцов гафния изменился, о чем свидетельствует значительный разброс экспериментальных значений. По этой причине, данные, полученные для жидких сплавов с  $x_{\text{Hf}} > 0,13$ , не были использованы при дальнейшей обработке. Твердые образцы, добавленные в тигель с расплавом для достижения больших концентраций гафния, были найдены не растворенными на поверхности слитка. Исходя из этого, можно заключить, что температура 1873 К и содержание гафния  $x_{\text{Hf}} \approx 0,13$  соответствует образованию в жидком сплаве интерметаллического соединения, предположительно  $\text{Fe}_2\text{Hf}$ . Поэтому интервал составов для разреза  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$  был ограничен концентрацией гафния  $x_{\text{Hf}} = 0,13$ . При проведении экспериментов были использованы материалы следующих марок: электролитическая медь (99,99% (мас.)), железо карбонильное класса А–2 (99,95% (мас.)), иодидный гафний (99,96% (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.%). Расплавы находились в тиглях из стабилизированного диоксида циркония. Начальная навеска металла-растворителя в тигле составляла  $\sim 1,2$  г.

Экспериментальные значения парциальной энтальпии смешения гафния в жидких сплавах системы Cu–Fe–Hf вдоль исследованных разрезов были описаны выражениями:

$$x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3, x_{\text{Hf}} = 0–0,47$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2 (-122,2 + 165,5x_{\text{Hf}}) \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

$$x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1, x_{\text{Hf}} = 0–0,41$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2 (-105,8 + 76,4x_{\text{Hf}}) \text{ кДж/моль}, \quad (2)$$

$$x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3, x_{\text{Hf}} = 0–0,13$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2 (-88,7 + 103,5x_{\text{Hf}}) \text{ кДж/моль}. \quad (3)$$

На рис. 1, а экспериментальные значения парциальной энтальпии смешения гафния вдоль соответствующих разрезов показаны символами.

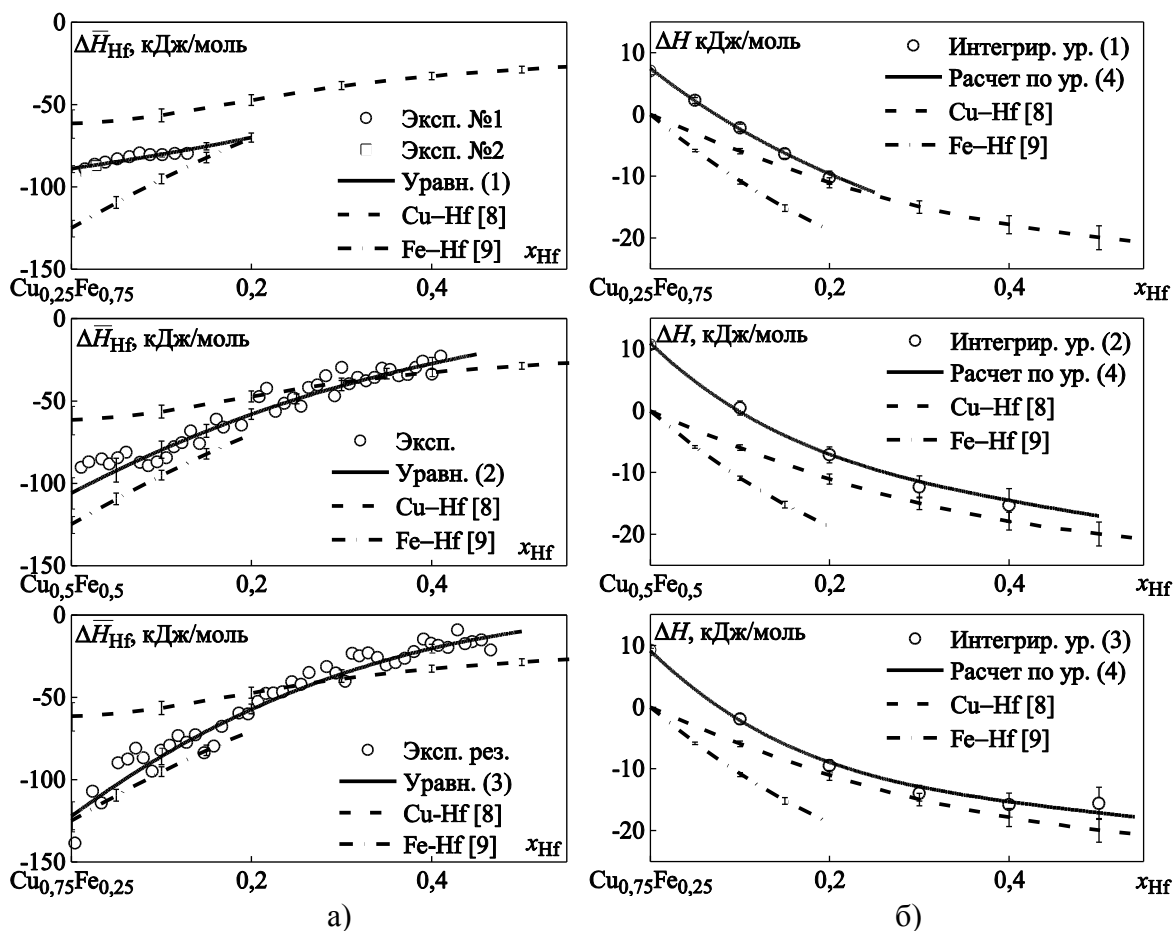


Рис. 1. Парциальная энтальпия смешения гафния  $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}$  (а) и интегральная энтальпия смешения  $\Delta H$  (б) в жидких сплавах системы Cu–Fe–Hf вдоль исследованных разрезов при 1873 К

Значения функции  $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}$ , рассчитанные для соответствующих разрезов согласно уравнениям (1)–(3), приведены в табл. 1 и показаны на рис. 1, а сплошными линиями. В табл. 1 значения функции приведены совместно с доверительными интервалами, равными двум среднеквадратичным отклонениям аппроксимирующей функции.

Таблица 1

Парциальная энтальпия смешения гафния и интегральная энтальпия смешения в системе Cu–Fe–Hf при 1873 К, кДж/моль

$x_{\text{Hf}}$	$\Delta\bar{H}_{\text{Hf}} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta\bar{H}_{\text{Hf}} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta\bar{H}_{\text{Hf}} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
Разрез $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$		Разрез $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$		$x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$		
0	$-122 \pm 9$	$9 \pm 0,3$	$-106 \pm 10$	$11 \pm 1$	$-89 \pm 2$	$7 \pm 0,4$
0,05	$-103 \pm 7$	$3 \pm 1$	$-92 \pm 7$	$5 \pm 1$	$-85 \pm 1$	$2 \pm 0,5$
0,10	$-86 \pm 5$	$-2 \pm 1$	$-80 \pm 5$	$1 \pm 1$	$-80 \pm 1$	$-2 \pm 0,6$
0,15	$-70 \pm 4$	$-6 \pm 1$	$-68 \pm 4$	$-4 \pm 1$	$-75 \pm 2$	$-6 \pm 0,8$
0,20	$-57 \pm 3$	$-10 \pm 1$	$-58 \pm 3$	$-7 \pm 1$	$-70 \pm 3$	$-10 \pm 1$
0,25	$-46 \pm 3$	$-12 \pm 1$	$-49 \pm 3$	$-10 \pm 2$		
0,30	$-36 \pm 2$	$-14 \pm 1$	$-41 \pm 3$	$-12 \pm 2$		
0,35	$-27 \pm 2$	$-15 \pm 2$	$-33 \pm 3$	$-14 \pm 2$		
0,40	$-20 \pm 2$	$-16 \pm 1$	$-27 \pm 3$	$-15 \pm 3$		
0,45	$-14 \pm 3$	$-16 \pm 2$	$-22 \pm 3$	$-16 \pm 3$		

Результаты калориметрических исследований показали, что парциальная энтальпия смешения гафния является отрицательной. Для всех разрезов наибольшие по абсолютной величине энтальпии смешения достигаются при бесконечном разбавлении и составляют:

$\Delta \bar{H}_{\text{Hf}}^{\infty} = -122 \pm 9$  кДж/моль (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$ ),  $\Delta \bar{H}_{\text{Hf}}^{\infty} = -106 \pm 10$  кДж/моль (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$ ) и  $\Delta \bar{H}_{\text{Hf}}^{\infty} = -89 \pm 2$  кДж/моль (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$ ). Вдоль всех разрезов функция

$\Delta \bar{H}_{\text{Hf}}$  демонстрирует монотонное уменьшение отрицательных отклонений от идеальности с ростом содержания гафния в расплаве. На рис. 1, а показаны изотермы парциальной энтальпии смешения гафния в бинарных расплавах Cu–Hf и Fe–Hf, согласно данным [8] и [9]. Сопоставляя данные о функции  $\Delta \bar{H}_{\text{Hf}}$  в тройных и двойных расплавах, можно сделать вывод, что, как по спектру значений, так и по характеру концентрационной зависимости изученное парциальное свойство близко к парциальной энтальпии смешения гафния в двойной системе Fe–Hf.

Значения интегральной энтальпии смешения  $\Delta H$ , рассчитанные интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема, показаны на рис. 1, б символами и представлены в табл. 1. Как следует из данных табл. 1 и рис. 1, б, в исследованной концентрационной области функция  $\Delta H$  трехкомпонентных жидких сплавов является знакопеременной. Для каждого из исследованных разрезов функция  $\Delta H$  принимает положительные значения вблизи бинарной системы Cu–Fe и демонстрирует отрицательные значения для тройных сплавов с  $x_{\text{Hf}} > 0,07$  (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$ ),  $x_{\text{Hf}} > 0,1$  (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$ ) и  $x_{\text{Hf}} > 0,07$  (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$ ). Для разреза  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$  на изотерме интегральной энтальпии можно отметить минимум, который составляет:  $\Delta H = -16 \pm 1$  кДж/моль при  $x_{\text{Hf}} = 0,4$ . В изученной области составов отрицательные значения функции  $\Delta H$  тройных жидких сплавов оказываются по абсолютной величине меньше значений, характерных для данной функции в бинарных системах Cu–Hf и Fe–Hf, что указывает на наличие положительного вклада тройного взаимодействия в интегральную энтальпию смешения.

Полученные значения парциальной энтальпии смешения и данные о взаимодействии компонентов в бинарных системах Cu–Hf, Fe–Hf и Cu–Fe, приняты согласно [8–10], были использованы для нахождения параметров уравнения Муджиану-Редлиха-Кистера, которое описывает интегральную энтальпию смешения расплавов Cu–Fe–Hf при 1873 К во всем интервале составов:

$$\begin{aligned} \Delta H = & x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}(73316,72 - 15,82T + 9100,15(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}}) + 2428,96(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^2 - \\ & - 233,62(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^3) + x_{\text{Cu}}x_{\text{Hf}}(-79794 + 34884(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Hf}}) - 45914(x_{\text{Cu}} - \\ & - x_{\text{Hf}})^2 + 29326(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Hf}})^3) + x_{\text{Fe}}x_{\text{Hf}}(-128000) + \\ & + x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}x_{\text{Hf}}(-339806x_{\text{Cu}} + 224002x_{\text{Fe}} + 718983x_{\text{Hf}}), \text{ Дж/моль.} \end{aligned} \quad (4)$$

Результаты расчета  $\Delta H$  согласно (4), показанные на рис. 1, б сплошными линиями, свидетельствуют о том, что на большей части изученных концентрационных отрезков для нее характерны отрицательные значения. Минимальное значение  $\Delta H = -36$  кДж/моль соответствует бинарной системе Fe–Hf при  $x_{\text{Hf}} \approx 0,53$ . Максимальное значение  $\Delta H$  составило 11 кДж/моль при  $x_{\text{Cu}} \approx 0,55$  в двойной системе Cu–Fe. Отрицательные значения функции  $\Delta H$  связаны с характером отклонений от идеальности данной функции в системах Cu–Hf и Fe–Hf. Большинство рассчитанных значений тройного вклада в интегральную энтальпию смешения  $\Delta H^{\text{TP}}$  являются положительными. Максимальное значение  $\Delta H^{\text{TP}}$  составило  $\sim 10,8$  кДж/моль для сплава  $\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{0,30}\text{Hf}_{0,50}$ . Для тройных жидких сплавов с содержанием меди  $x_{\text{Cu}} > 0,6$  функция  $\Delta H^{\text{TP}}$  принимает небольшие отрицательные значения, достигая мини-

муна  $\Delta H^{\text{TP}} \sim (-1,7)$  кДж/моль для сплава  $\text{Cu}_{0,73}\text{Fe}_{0,17}\text{Hf}_{0,10}$ . Сопоставление значений функций  $\Delta H$  и  $\Delta H^{\text{TP}}$  позволяет заметить, что в широкой концентрационной области вклад тройного взаимодействия заметен на фоне вкладов, вносимых парными взаимодействиями  $\text{Cu-Hf}$  и  $\text{Fe-Hf}$ , поэтому его учет необходим для точного описания концентрационной зависимости интегральной энтальпии смешения.

## ВЫВОДЫ

Парциальная энтальпия смешения гафния в жидких сплавах системы  $\text{Cu-Fe-Hf}$  исследована калориметрическим методом при 1873 К в интервале составов  $x_{\text{Hf}} = 0-0,47$  (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$ ),  $x_{\text{Hf}} = 0-0,41$  (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$ ) и  $x_{\text{Hf}} = 0-0,13$  (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$ ). Вдоль всех изученных разрезов значения функции  $\Delta \bar{H}_{\text{Hf}}$  являются отрицательными.

Интегральная энтальпия смешения компонентов в исследованной области составов принимает положительные значения вблизи бинарной системы  $\text{Cu-Fe}$  и демонстрирует отрицательные значения для тройных сплавов с  $x_{\text{Hf}} > 0,07$  (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$ ),  $x_{\text{Hf}} > 0,1$  (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$ ) и  $x_{\text{Hf}} > 0,07$  (разрез  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$ ). Интегральная энтальпия смешения расплавов системы  $\text{Cu-Fe-Hf}$  при 1873 К достигает минимума  $-36$  кДж/моль в бинарной системе  $\text{Fe-Hf}$  при  $x_{\text{Hf}} = 0,53$ .

Интегральная энтальпия смешения тройной системы  $\text{Cu-Fe-Hf}$  по спектру значений близка к значениям этой функции в системах  $\text{Cu-Hf}$  и  $\text{Fe-Hf}$ , что указывает на определяющую роль соответствующих парных взаимодействий в энергетике сплавообразования в тройной системе.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang, Y. J. *Microstructure identification of devitrified Cu-Ti-Zr-Ni bulk amorphous alloy* / Y.J. Yang, Q.J. Chen, S.S. Shan, H.W. Liu, L.M. Qiao, C.X. Liu // *J. Alloys and Compounds*. — 2009. — Vol. 480. — P. 329–333.
2. Wang, Y.-L. *Ti (Zr)-Cu-Ni Bulk Metallic Glasses with Optimal Glass-Forming Ability and Their Compressive Properties* / Y.-L. Wang, J. Xu // *Met. Mat. Transactions A*. — 2008. — Т. 39A, № 12. — С. 2990–2997.
3. Ma, L. *Bulk glass formation of Ti-Zr-Hf-Cu-M (M= Fe, Co, Ni) alloys* / L. Ma, L. Wang, T. Zhang, e.a. // *Materials Transactions*. — 2002. — Vol. 43, № 2. — P. 277–280.
4. 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.
5. Turchanin, M. A. *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.
6. 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.
7. Dinsdale, A. T. *SGTE data for pure elements* / A.T. Dinsdale // *CALPHAD*. — 1991. — V. 15. — P. 317–425.
8. Турчанин, М. А. *Энтальпии образования жидких сплавов меди с титаном, цирконием и гафнием* / М.А. Турчанин, Г.Б. Билык // *Металлы*. — 1998. — № 2. — С. 14–19.
9. 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.
10. Turchanin, M. A. *Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper-iron system* / M.A. Turchanin, P.G. Agraval, I.V. Nikolaenko // *J. Phase Equilibria*. — 2003. — Vol. 24, № 4. — P. 307–319.