

УДК 669.5.017.11:546.56'72'83

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Fe–Zr

Система Cu–Fe–Zr рассматривается как модельная система при исследовании факторов, оказывающих влияние на склонность жидких сплавов к аморфизации [1]. Кроме того, данная система является одной из базовых тройных систем для нового семейства циркониевых объемных аморфных сплавов с высокими механическими свойствами [2]. Такие сплавы рассматриваются как перспективные для применения в биомедицине, поскольку они не содержат никель и являются безвредными для людей с аллергической реакцией на этот металл. Для понимания природы высокой склонности к аморфизации жидких сплавов системы Cu–Fe–Zr, а также для оптимизации процесса получения аморфных стекол необходима информация о термодинамических свойствах жидких сплавов данной системы. В настоящий момент, такого рода экспериментальная информация отсутствует.

Целью настоящей работы стало калориметрическое исследование энтальпий смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Zr.

Парциальные энтальпии смешения циркония в трехкомпонентных расплавах были изучены, с использованием высокотемпературного изопериболического калориметра. Конструкция установки, методики проведения эксперимента и обработки его результатов были описаны ранее в [3, 4]. При проведении экспериментов были использованы материалы следующих марок: электролитическая медь (99,99% (мас.)), железо карбонильное класса А–2 (99,95% (мас.)), иодидный цирконий (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.%). Тигли, содержавшие расплав, были выполнены из стабилизированного диоксида циркония. Исследования были выполнены вдоль трех разрезов с постоянным соотношением $x_{Cu}/x_{Fe} = 3, 1$ и $1/3$ в области составов $x_{Zr} = 0–0,55$ при температуре 1873 К. Парциальная энтальпия смешения циркония $\Delta \bar{H}_{Zr}$ в трехкомпонентных расплавах была рассчитана согласно методике, подробно описанной в работе [4]. При расчете $\Delta \bar{H}_{Zr}$ в качестве стандартного состояния для меди и железа были приняты чистые жидкие металлы, для циркония – чистый жидкий переохлажденный до температуры опыта металл.

На рис. 1 экспериментальные значения парциальной энтальпии смешения циркония вдоль соответствующих разрезов показаны символами. Концентрационная зависимость функции $\Delta \bar{H}_{Zr}$ вдоль каждого разреза была описана следующими уравнениями:

разрез $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$

$$\Delta \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-91,8 + 118,7 x_{Zr}) \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

разрез $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$

$$\Delta \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-94,1 + 157,3 x_{Zr} - 193,0 x_{Zr}^2) \text{ кДж/моль}, \quad (2)$$

разрез $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$

$$\Delta \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-107,3 + 235,0 x_{Zr}) \text{ кДж/моль}. \quad (3)$$

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

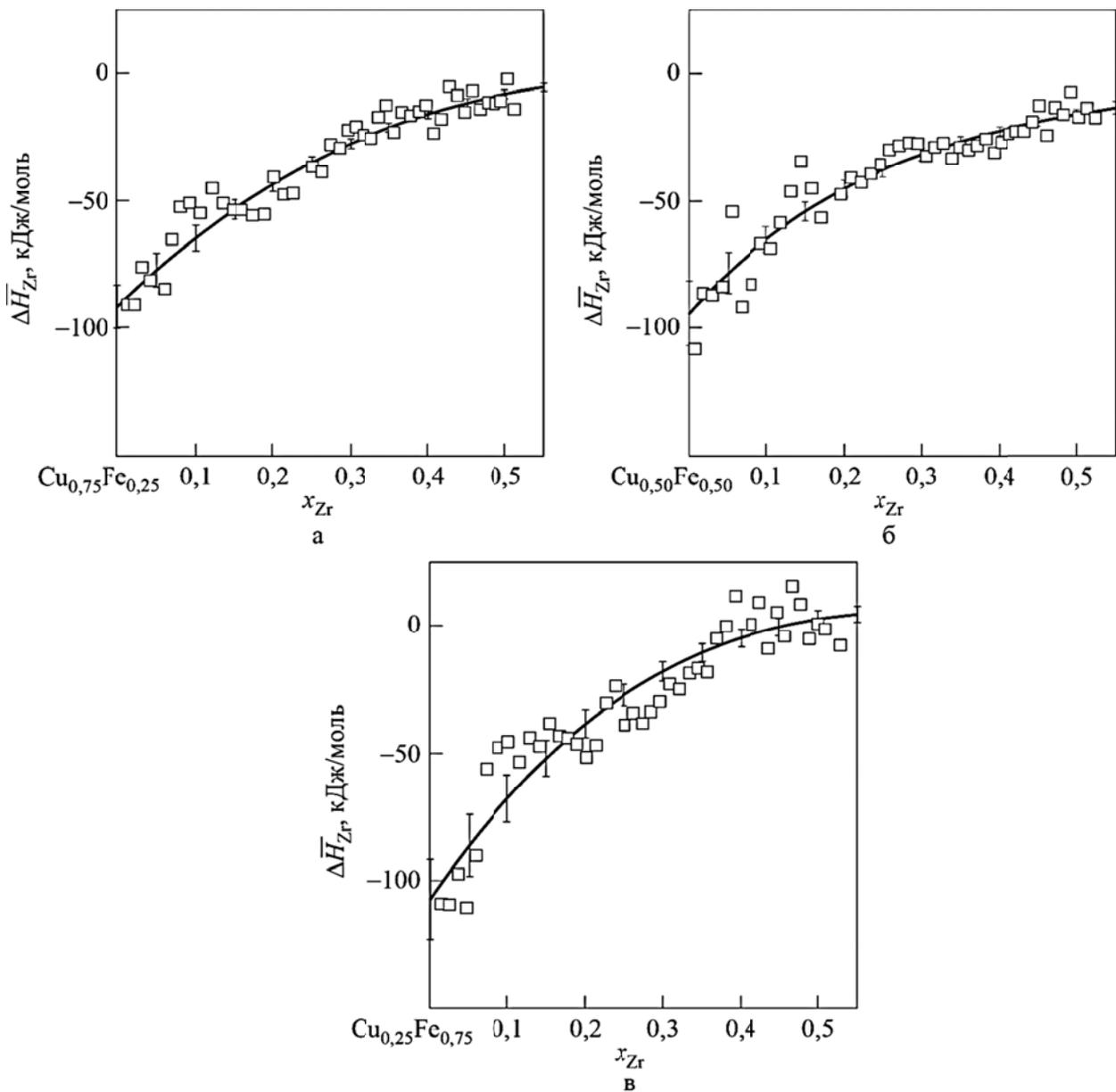


Рис. 1. Парциальная энтальпия смешения циркония $\Delta \bar{H}_{Zr}$ в жидких сплавах системы Cu–Fe–Zr вдоль исследованных разрезов при 1873 К:

а – $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$; б – $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$; в – $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$.

Таблица 1

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

x_{Zr}	$\Delta \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
Разрез $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$		Разрез $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$		Разрез $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$		
0	-92 ± 8	$9 \pm 0,3$	-94 ± 13	11 ± 1	-107 ± 16	$7 \pm 0,4$
0.10	-65 ± 5	1 ± 1	-65 ± 5	2 ± 1	-68 ± 9	-2 ± 1
0.20	-44 ± 3	-5 ± 1	-45 ± 3	-4 ± 1	-39 ± 5	-8 ± 2
0.30	-28 ± 2	-9 ± 1	-32 ± 3	-9 ± 2	-18 ± 4	-10 ± 2
0.40	-16 ± 2	-11 ± 1	-22 ± 2	-11 ± 2	-5 ± 4	-10 ± 3
0.50	-8 ± 2	-11 ± 2	-16 ± 2	-12 ± 2	3 ± 3	-9 ± 4
0.55	-5 ± 2	-11 ± 2	-13 ± 2	-13 ± 3	4 ± 3	-7 ± 4

Как следует из рис. 1 и данных табл. 1 парциальная энтальпия смешения циркония демонстрирует преимущественно значительные отрицательные отклонения от идеальности. Лишь вдоль разреза $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$ данная функция принимает небольшие положительные значения для тройных сплавов с содержанием циркония $x_{\text{Zr}} > 0,46$. Вдоль всех сечений данная функция возрастает с увеличением содержания циркония в жидком расплаве.

Значения интегральной энтальпии смешения, ΔH , полученные в настоящей работе, представлены в табл. 1 и показаны на рис. 2 символами. Вдоль каждого сечения функция демонстрирует положительные отклонения вблизи двойной системы Cu–Fe, которые переходят в отрицательные отклонения при $x_{\text{Zr}} = 0,11$ (разрез $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$), при $x_{\text{Zr}} = 0,12$ (разрез $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$) и при $x_{\text{Zr}} = 0,07$ (разрез $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$). Для разрезов $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$ и $1/3$ на изотерме интегральной энтальпии можно отметить минимум, который составляет $\Delta H = -11 \pm 2$ кДж/моль при $x_{\text{Zr}} = 0,46$ и $\Delta H = -11 \pm 4$ кДж/моль при $x_{\text{Zr}} = 0,35$.

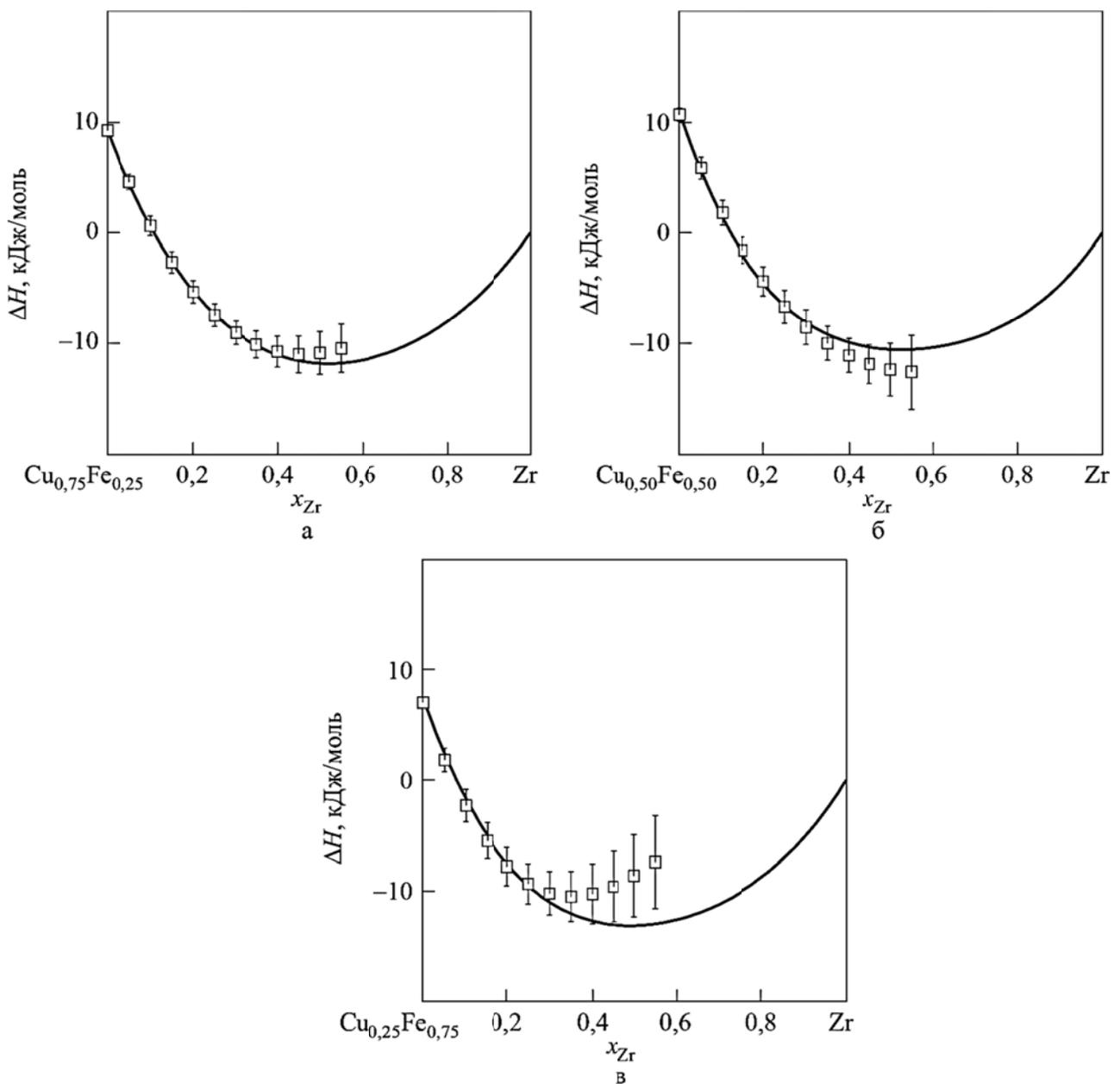


Рис. 2. Интегральная энтальпия смешения ΔH жидких сплавов системы Cu–Fe–Zr вдоль исследованных разрезов при 1873 К:

а – $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$; б – $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$; в – $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$

Описание интегральной энтальпии смешения жидких трехкомпонентных сплавов было выполнено с использованием уравнения Муджиану–Редлиха–Кистера [5]. Коэффициенты уравнения, учитывающие двойные взаимодействия в бинарных системах Cu–Fe, Cu–Zr и Fe–Zr были приняты согласно [6], [7] и [8], соответственно. Значения коэффициентов уравнения, которые учитывают тройное взаимодействие в системе, были найдены по методу наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных, полученных в настоящей работе. В окончательном виде уравнение, описывающее функцию ΔH имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta H = & x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}(73316,72 - 15,82T + 9100,15(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}}) + 2428,96(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^2 - \\ & - 233,62(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^3) + x_{\text{Cu}}x_{\text{Zr}}(-69220 - 5075 \cdot (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Zr}}) + 12815 \cdot (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Zr}})^2) + \\ & + x_{\text{Fe}}x_{\text{Zr}}(-76970 + 10090(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Zr}})) + x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}x_{\text{Zr}}(-62304x_{\text{Cu}} - 94839x_{\text{Fe}} + 361087x_{\text{Zr}}), \text{ Дж/моль}. \end{aligned} \quad (4)$$

Интегральная энтальпия смешения тройных расплавов, рассчитанная вдоль исследованных разрезов с использованием уравнения (4), показана сплошными линиями на рис. 2. Рассчитанные значения ΔH хорошо согласуются с экспериментально установленными величинами. Рассчитанная согласно (4) изотерма интегральной энтальпии при 1873 К показана на рис. 3, а в виде набора изоэнтальпийных линий. Как следует из данного рисунка, в значительной концентрационной области функция ΔH демонстрирует отрицательные отклонения от идеальности. Подобный характер концентрационной зависимости данной функции смешения обусловлен преимущественными парными взаимодействиями компонентов в тройной системе, а именно взаимодействиями между медью и цирконием, и железом и цирконием. Сильное межчастичное отталкивание между медью и железом приводит к положительным значениям интегральной энтальпии смешения вблизи соответствующей бинарной системы. Минимум функции соответствует бинарной системе Fe–Zr и составляет $-19,3$ кДж/моль при $x_{\text{Fe}} = 0,55$, максимум – бинарной системе Cu–Fe и составляет 11 кДж/моль при $x_{\text{Fe}} = 0,45$.

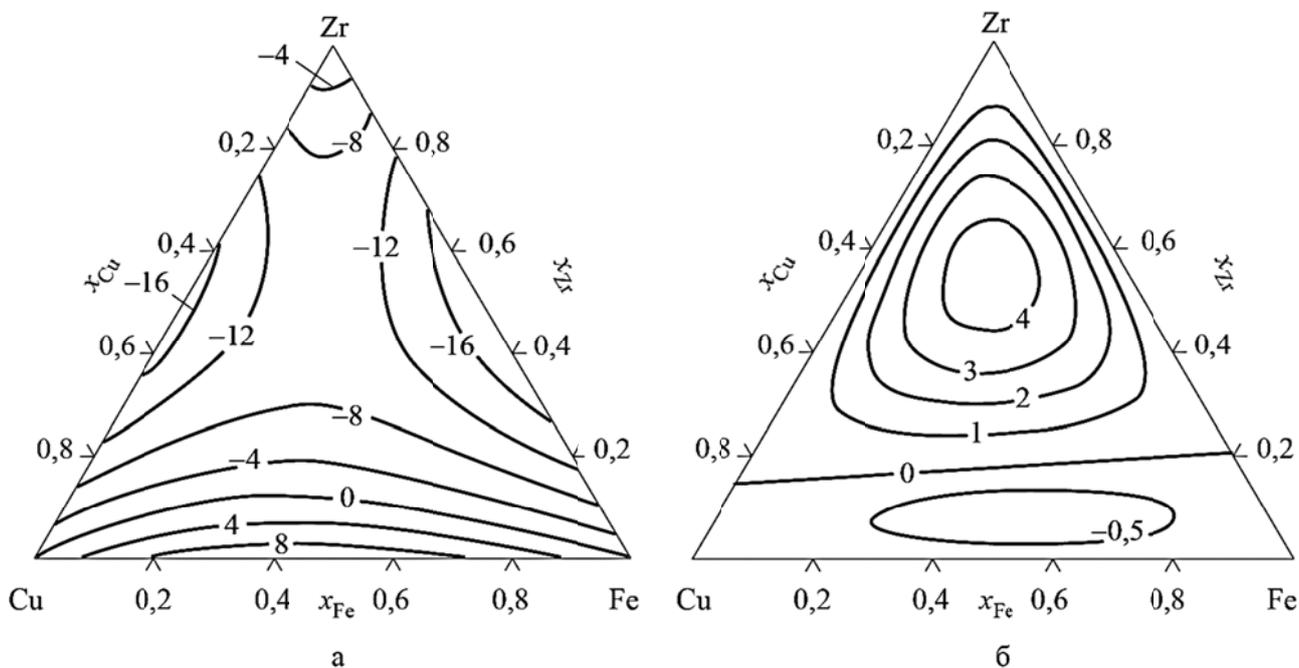


Рис. 3. Изотерма интегральной энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Zr и вклад тройного взаимодействия в интегральную энтальпию смешения при 1873 К:

а – функция ΔH , кДж/моль; б – функция ΔH^{TP} , кДж/моль

В тоже время, некоторые особенности концентрационного хода данной функции определяются вкладом от тройного взаимодействия компонентов ΔH^{TP} . Результаты расчета данной функции согласно уравнению (4), представлены на рис. 3, б, как следует из данного рисунка, вклад тройного взаимодействия в интегральную энтальпию смешения является преимущественно положительным и небольшим по величине. Максимальное значение ΔH^{TP} составило $\sim 4,5$ кДж/моль для сплава $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,20}\text{Zr}_{0,55}$. Для тройных жидких сплавов с содержанием циркония $x_{\text{Zr}} < 0,2$ функция ΔH^{TP} принимает небольшие отрицательные значения. Минимум ΔH^{TP} составил $\sim (-0,7)$ кДж/моль для сплава $\text{Cu}_{0,38}\text{Fe}_{0,55}\text{Zr}_{0,07}$. Сопоставление значений функций ΔH и ΔH^{TP} позволяет заметить, что в широкой концентрационной области вклад тройного взаимодействия невелик по сравнению с вкладами, вносимыми парными взаимодействиями Cu–Zr и Fe–Zr, вместе тем его учет необходим для точного описания концентрационной зависимости интегральной энтальпии смешения. Как показывают calorиметрические исследования, выполненные для систем Cu–Ni–Zr [9], Cu–Ni–Ti [4] и Cu–Ti–Zr [10], отсутствие заметного положительного тройного вклада в интегральную энтальпию смешения можно рассматривать как общее свойство жидких сплавов аморфообразующих систем.

ВЫВОДЫ

Парциальная энтальпия смешения циркония в жидких сплавах системы Cu–Fe–Zr исследована calorиметрическим методом при 1873 К в интервале составов $x_{\text{Zr}} = 0-0,55$. Функция $\overline{\Delta H}_{\text{Zr}}$ является отрицательной для разрезов $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$ и 1, и знакопеременной для разреза $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$. Интегральная энтальпия смешения компонентов в исследованной области составов демонстрирует значительные отрицательные отклонения от идеальности.

Интегральная энтальпия смешения расплавов системы Cu–Fe–Zr рассчитана во всей концентрационной области при 1873 К с использованием уравнения Муджиану–Редлиха–Кистера.

Знак и диапазон значений энтальпий смешения тройной системы определяется парными взаимодействиями компонентов граничных бинарных систем. Вклад тройного взаимодействия компонентов в энтальпию смешения является преимущественно положительным и небольшим по сравнению с вкладами от парных взаимодействий в системах Cu–Zr и Fe–Zr.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang T. L. Glass forming ability of the Fe–Zr–Cu system studied by thermodynamic calculation and ion beam mixing / T. L. Wang, B. X. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 481. – P. 156–160.
2. Jin K. Bulk metallic glass formation in Zr–Cu–Fe–Al alloys / K. Jin and J. F. Löffler // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86, No. 241909. – P. 241909-1-241909-3.
3. 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.
4. 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.
5. Muggianu Y. M. Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth–gallium–tin at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial excess functions of mixing / Y. M. Muggianu, M. Gambino, J. P. Bros // *J. Chimie Phys.* – 1975. – V. 72, No. 1. – P. 83–88.
6. Turchanin M. A. Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper-iron system. / M. A. Turchanin, P. G. Agraval, I. V. Nikolaenko // *J. Ph. Equilibria.* – 2003. – V. 24, No. 4. – P. 307–319.
7. Enthalpies of formation of liquid and amorphous Cu–Zr alloys. / A. A. Turchanin, I. A. Tomilin, M. A. Turchanin [et al]. // *J. Non-crystalline Solids.* — 1999. — Vol. 250. — P. 582–585.
8. Турчанин М. А. Термодинамика жидких сплавов железа с цирконием / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, А. Р. Абдулов // *Расплавы.* – 2006. – № 6. – С. 25–29.
9. Witusiewicz V. T., Enthalpy of mixing of liquid Ni–Zr and Cu–Ni–Zr alloys / V. T. Witusiewicz, F. Sommer // *Metall. Mater. Trans. B* – 2000. – V. 31B. – P. 277–284.
10. 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.