

УДК 536.653:546.56'74'832

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

ПАРЦИАЛЬНЫЕ И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Ti–Hf

Сплавы системы Cu–Ti–Hf известны своей высокой склонностью к аморфизации [1–3]. Информация о термодинамических свойствах жидких сплавов необходима для разработки корректной термодинамической модели фазы и ее реализации при прогнозировании концентрационных областей получения аморфных сплавов или описания стабильных фазовых превращений. Термодинамические свойства жидких сплавов системы Cu–Ti–Hf на сегодняшний день остаются не изученными экспериментально. Поэтому целью настоящей работы является получение экспериментальных данных об их энтальпиях смешения.

Исследование парциальной энтальпии смешения гафния $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}$ в жидких сплавах системы Cu–Ti–Hf выполнялось при температуре 1873 К с использованием высокотемпературного изопериболического калориметра [4]. Методика проведения и обработки результатов эксперимента была описана ранее в [5, 6]. Исследование парциальной энтальпии смешения титана $\Delta\bar{H}_{\text{Ti}}$ и гафния $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}$ в жидких сплавах системы Cu–Ti–Hf выполнялись при температуре 1873 К вдоль разрезов с постоянным отношением $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Hf}} = 3/1$ и $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 3/1$, стартуя из двухкомпонентных расплавов. Данные парциальные свойства были изучены в интервале составов $x_{\text{Ti}} = 0–0,25$ для разреза $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Hf}} = 3/1$ и $x_{\text{Hf}} = 0–0,51$ для разреза $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 3/1$. При проведении экспериментов были использованы материалы следующих марок: электролитические медь (99,99% (мас.)), иодидный титан (99,94 вес. %), иодидный гафний (99,96% (мас.)) и вольфрам марки А-2 (99,96% (мас.)) в качестве калибровочного материала. Информация о высокотемпературных составляющих энтальпии чистых компонентов получена при помощи данных [7]. 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 ~1 г.

Концентрационная зависимость парциальной энтальпии смешения титана $\Delta\bar{H}_{\text{Ti}}$ и гафния $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}$ для исследованных разрезов описана следующими выражениями:

$$x_{\text{Cu}}/x_{\text{Hf}} = 3/1$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{Ti}} = 2(1 - x_{\text{Ti}})^2, \text{ кДж/моль}; \quad (1)$$

$$x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 3/1$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2(-43,0 + 28,4x_{\text{Hf}}), \text{ кДж/моль}. \quad (2)$$

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

Значения функции $\Delta\bar{H}_{\text{Ti}}$ и гафния $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}$, рассчитанные для соответствующих разрезов согласно уравнениям (1)–(2), 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.

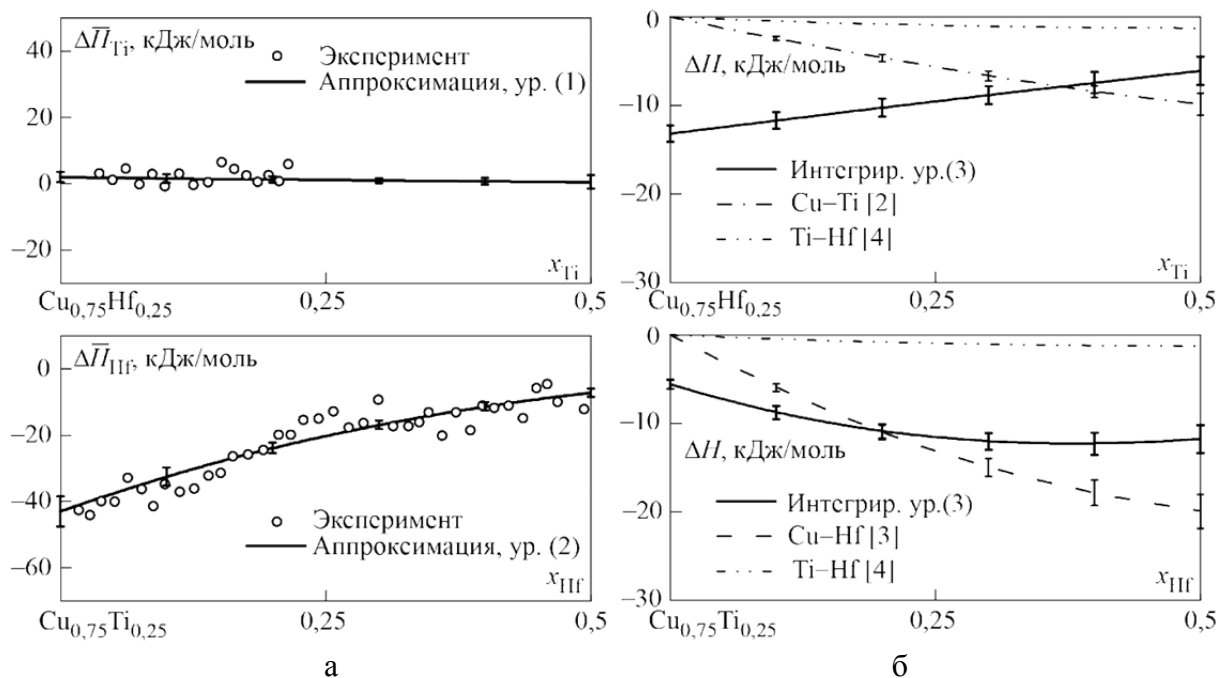


Рис. 1. Парциальные энтальпии смешения титана $\Delta\bar{H}_{Ti}$ и гафния $\Delta\bar{H}_{Hf}$ (а) и интегральные энтальпии смешения ΔH (б) жидких сплавов системы Cu–Ti–Hf при 1873 К

Таблица 1
Парциальная энтальпия смешения гафния и интегральная энтальпия смешения в системе Cu–Ti–Hf при 1873 К, кДж/моль

x_{Ti}	$\Delta\bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	x_{Hf}	$\Delta\bar{H}_{Hf} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
Разрез $x_{Cu}/x_{Hf} = 3/1$			Разрез $x_{Cu}/x_{Ti} = 3/1$		
0	$2,0 \pm 1,5$	$-13,2 \pm 0,9$	0	$-43,0 \pm 4,5$	$-5,6 \pm 0,5$
0,05	$1,8 \pm 1,4$	$-12,5 \pm 0,9$	0,05	$-37,5 \pm 3,1$	$-7,3 \pm 0,6$
0,10	$1,6 \pm 1,2$	$-11,7 \pm 1,0$	0,10	$-32,5 \pm 2,7$	$-8,8 \pm 0,8$
0,15	$1,4 \pm 1,1$	$-11,0 \pm 1,0$	0,15	$-28,0 \pm 2,2$	$-10,0 \pm 0,8$
0,20	$1,3 \pm 1,0$	$-10,2 \pm 1,0$	0,20	$-23,9 \pm 1,6$	$-10,9 \pm 0,8$
0,25	$1,1 \pm 0,9$	$-9,5 \pm 1,0$	0,25	$-20,2 \pm 1,4$	$-11,6 \pm 0,9$
0,30	$1,0 \pm 0,8$	$-8,8 \pm 1,0$	0,30	$-16,9 \pm 1,3$	$-12,1 \pm 1,0$
			0,35	$-14,0 \pm 1,3$	$-12,3 \pm 1,1$
			0,40	$-11,4 \pm 1,3$	$-12,3 \pm 1,2$
			0,45	$-9,1 \pm 1,2$	$-12,1 \pm 1,4$
			0,50	$-7,2 \pm 1,2$	$-11,8 \pm 1,6$

Согласно результатам калориметрического исследования, функции $\Delta\bar{H}_{Ti}$ и $\Delta\bar{H}_{Hf}$ являются отрицательными, что указывает на сильное межчастичное взаимодействие компонентов расплавов Cu–Ti–Hf. С ростом содержания титана в расплаве значения функции $\Delta\bar{H}_{Ti}$ убывают от $\Delta\bar{H}_{Ti} = 2,0 \pm 1,5$ кДж/моль до $\Delta\bar{H}_{Ti} = 1,0 \pm 0,8$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,3$. Наибольшие по абсолютной величине значения функции $\Delta\bar{H}_{Hf}$ достигаются при бесконечном разбавлении и составляют: $-43,0 \pm 4,5$ кДж/моль (разрез $x_{Cu}/x_{Ti} = 3/1$). Вдоль исследованного разреза функция $\Delta\bar{H}_{Hf}$ демонстрирует монотонное уменьшение отрицательных отклонений от идеальности с ростом содержания гафния в расплаве.

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

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

где ΔH – интегральная энтальпия смешения вдоль разреза с постоянным отношением мольных долей меди и титана, гафния;

$\Delta \bar{H}_{\text{Me}}(x_{\text{Me}})$ – парциальная энтальпия смешения титана, гафния, рассчитываемая по уравнениям (1)–(2) для соответствующих разрезов;

$\Delta H_{x_{\text{Me}}=0}$ – интегральная энтальпия смешения жидких сплавов в системе, для разреза [9] и для разреза $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 3/1 - 5,6 \pm 0,5$ кДж/моль [8].

Значения интегральной энтальпии смешения ΔH , рассчитанные интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема (3), показаны на рис. 1, б сплошными линиями и представлены в табл. 1. Как следует из данных табл. 1 и рис. 1, б, во всей исследованной концентрационной области функция ΔH трехкомпонентных жидких сплавов демонстрирует отрицательные значения. Для разреза $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 3/1$ на изотерме функции ΔH можно отметить минимум, который составляет $\Delta H = -12,3 \pm 1,1$ кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0,38$. В изученной области составов с увеличением содержания титана и гафния в расплавах значения интегральной энтальпии смешения постепенно возрастают от величин, характерных для систем Cu–Hf и Cu–Ti до значений, наблюдающихся в системе Ti–Hf.

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

$$\begin{aligned} \Delta H = & -4,9x_{\text{Ti}}x_{\text{Hf}} + x_{\text{Cu}}x_{\text{Ti}}(-39,4 + 23,5(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ti}}) - 9,9(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ti}})^2) + \\ & + x_{\text{Cu}}x_{\text{Hf}}(-79,8 + 34,9(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Hf}}) - 45,9(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Hf}})^2 + 29,3(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Hf}})^3) - \\ & - x_{\text{Cu}}x_{\text{Hf}}x_{\text{Ti}}(-20x_{\text{Cu}} + 100x_{\text{Hf}} + 100x_{\text{Ti}}) \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (4)$$

На рис. 2, а поверхность интегральной энтальпии смешения жидких сплавов Cu–Ti–Hf при 1873 К, рассчитанная согласно (4), приведена в виде набора изоэнтальпийных линий. Этот рисунок показывает, что для функции ΔH характерны отрицательные значения на всем концентрационном треугольнике. Минимальное значение данной термодинамической функции достигается в граничной бинарной системе Cu–Hf и составляет $-21,7$ кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0,67$. В остальных граничных двойных системах наблюдаются локальные минимумы функции ΔH , составляющие: $-10,8$ кДж/моль при $x_{\text{Ti}} = 0,65$ (система Cu–Ti) и $-1,3$ кДж/моль при эквипотном составе (система Ti–Hf). Отрицательные значения функции ΔH , обусловленные характером отклонений от идеальности данной функции в системах Cu–Hf и Cu–Ti, позволяют говорить о доминирующей роли соответствующих парных взаимодействий в энергетике образования жидких сплавов.

Термодинамические свойства расплавов трехкомпонентных систем, характеризующихся отрицательными отклонениями от идеальности в широком интервале температур и концентраций, могут быть описаны с использованием модели ассоциированного раствора (АР). Для жидких системы термодинамические функции смешения были описаны моделью ИАР со следующим набором ассоциатов: система Cu–Ti – $\Delta H_{\text{CuTi}} = -29,5$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{CuTi}} = -10$ Дж/(моль·К), $\Delta H_{\text{CuTi}_2} = -67,5$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{CuTi}_2} = -23,7$ Дж/(моль·К) [11];

системы Cu–Hf – $\Delta H_{\text{CuHf}} = -60,5$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{CuHf}} = -20,2$ Дж/(моль·К), $\Delta H_{\text{CuHf3}} = -127,2$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{CuHf3}} = -46,0$ Дж/(моль·К) [9]. Для описания термодинамических свойств расплавов системы Ti–Hf был использован параметр $^{\circ}L_{\text{Ti-Hf}} = -4993,5 - 7,10316T$ Дж/моль (T – температура, К) [10].

Результаты наших расчетов показали, что удовлетворительное описание экспериментальных данных об интегральной энтальпии смешения трехкомпонентных расплавов может быть получено в рамках модели AP без тройного ассоциата. Результаты расчета энтальпии смешения тройных расплавов в рамках модели AP представлены на рис. 2, а штриховыми линиями. Сплошными линиями представлены экспериментальные результаты, описанные уравнением (4). Также были рассчитаны избыточные энергия Гиббса, теплоемкость, энтропия расплавов системы Cu–Ti–Hf при температуре 1873 К (рис. 2).

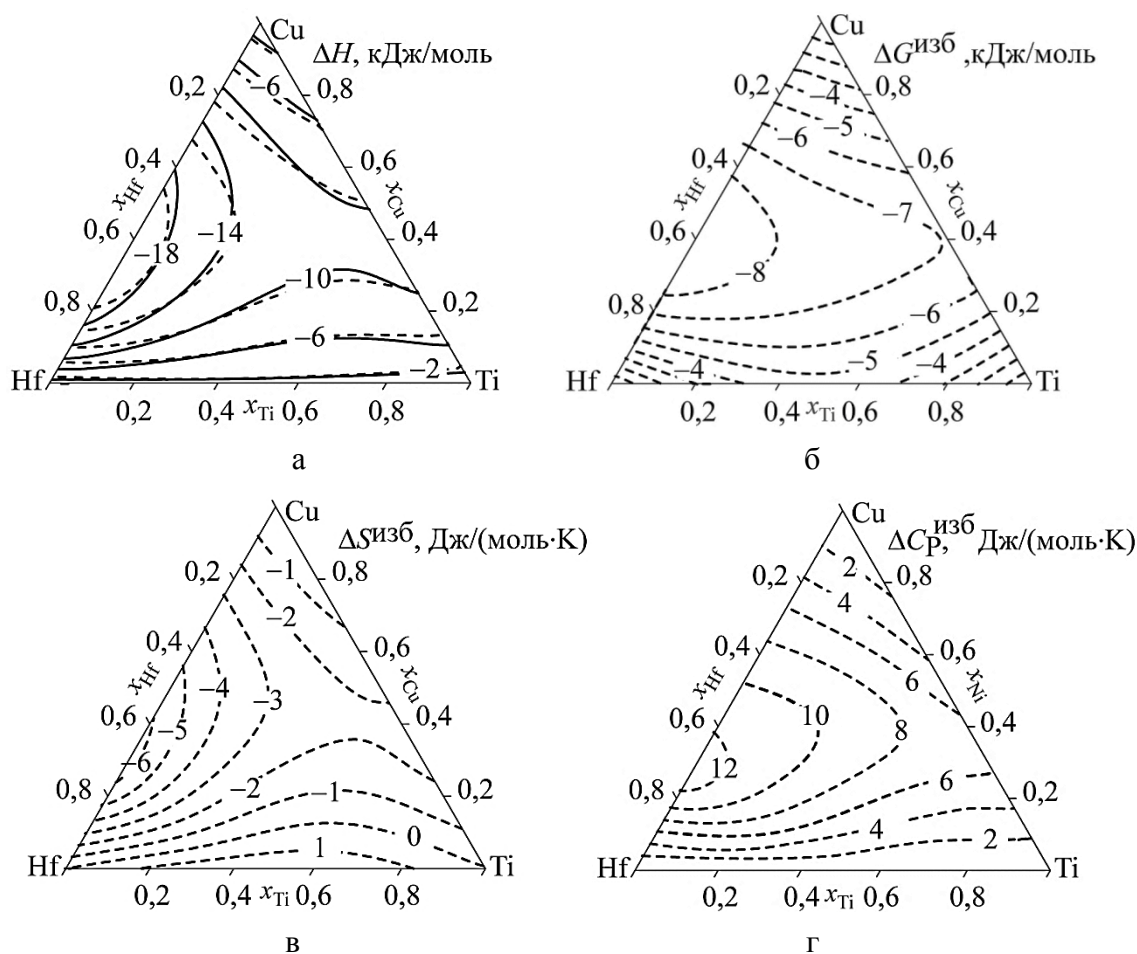


Рис. 2. Термодинамические функции смешения расплавов системы Cu–Ti–Hf, рассчитанные в рамках модели ИАР (штриховыми линиями) и согласно уравнению (4) (сплошными линиями) при 1873 К:

а – энтальпия ΔH ; б – избыточная энергия Гиббса $\Delta G^{\text{изб}}$; в – избыточная теплоемкость $\Delta C_p^{\text{изб}}$; г – избыточная энтропия $\Delta S^{\text{изб}}$

На рис. 2, б представлена рассчитанная в рамках модели ИАР избыточная энергия Гиббса. Для данной функции характерны отрицательные значения практически во всей концентрационной области, что указывает на стабилизацию жидкой фазы при ее образовании из чистых компонентов. Функция $\Delta C_p^{\text{изб}}$ (рис 2, в) принимает положительные значения во всей концентрационной области. Отрицательные значения $\Delta S^{\text{изб}}$ (рис. 2, г) указывают

на то, что между компонентами расплава наблюдается упорядочение. В целом, исходя из топологии термодинамических функций смешения жидких сплавов, можно говорить о преобладающем влиянии парных взаимодействий между компонентами. При этом для расплавов Cu–Ti–Hf следует отметить преобладание отрицательного вклада, связанного с взаимодействием в системе Cu–Hf.

ВЫВОДЫ

Парциальные энтальпии смешения титана и гафния в жидких сплавах системы Cu–Ti–Hf исследованы калориметрическим методом при 1873 К в интервале составов $x_{Ti} = 0–0,25$ для разреза $x_{Cu}/x_{Hf} = 3/1$ и $x_{Hf} = 0–0,51$ для разреза $x_{Cu}/x_{Ti} = 3/1$. Вдоль всех изученных разрезов значения функции $\Delta\bar{H}_{Ti}$ и $\Delta\bar{H}_{Hf}$ являются отрицательными.

Интегральная энтальпия смешения компонентов в исследованной области составов принимает отрицательные значения. Для разреза $x_{Cu}/x_{Ti} = 3/1$ на изотерме функции ΔH можно отметить минимум, который составляет $\Delta H = -12,3 \pm 1,1$ кДж/моль при $x_{Hf} = 0,38$.

Отрицательные значения функции ΔH , обусловленные характером отклонений от идеальности данной функции в системах Cu–Hf и Cu–Ti, позволяют говорить о доминирующей роли соответствующих парных взаимодействий в энергетике образования жидких сплавов.

Расчитанные термодинамические функции смешения системы Cu–Ti–Hf, такие как интегральная энтальпия смешения ΔH , избыточная энергия Гиббса смешения $\Delta G^{изб}$, избыточная теплоемкость $\Delta C_p^{изб}$, избыточная энтропия $\Delta S^{изб}$ указывают на их сильные отрицательные отклонения от закона Рауля. Общей чертой температурной зависимости данных свойств является увеличение отрицательных отклонений от идеальности с понижением температуры вплоть до температуры стеклования расплавов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue A. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu–Zr–Ti and Cu–Hf–Ti ternary systems / A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, e.a. // *Acta Materialia*. — 2001. — Vol. 49. — P. 2645–2652.
2. Figuerua I. A. Formation of Cu–Hf–Ti bulk metallic glasses / I. Figuerua, H. Davies, I. Todd // *Journal of alloys and compounds*. — 2007. — Vol. 434. — P. 164–166.
3. Choi-Yim H. Amorphous alloys in the Cu–Hf–Ti system / H. Choi-Yim, R. Conner // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2008. — Vol. 459, № 1. — P. 160–162.
4. Turchanin M. A. Enthalpies of Formation of Liquid (Copper + Manganese) Alloys / M. A. Turchanin, I. V. Nikolaenko // *Metall. Mater. Trans. B*. — 1997. — Vol. 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. Древаль // *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 // *Теоретическая и экспериментальная химия*. — 1987. — Т. 23, № 2. — С. 198–203.
7. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements / A. T. Dinsdale // *CALPHAD*. — 1991. — Vol. 15. — P. 317–425.
8. Термодинамика жидких сплавов и метастабильные фазовые равновесия в системе медь–титан / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, А. Н. Фесенко [и др.] // *Порошковая металлургия*. — 2005. — № 5/6. — С. 67–80.
9. Турчанин М. А. Термодинамическое описание системы медь–гафний / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал // *Порошковая металлургия*. — 2008. — № 3/4. — С. 84–96.
10. Bittermann H. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron-hafnium-titanium (B–Hf–Ti) / H. Bittermann, P. Rogl // *Journal of phase equilibria*. — 1997. — Т. 18, № 1. — С. 24–47.
11. Турчанин М. А. Термодинамическое описание системы Cu–Ti–Zr: Часть 1. Система Cu–Ti / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, А. Р. Абдулов // *Порошковая металлургия*. — 2008. — № 5/6. — С. 102–121.