

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.

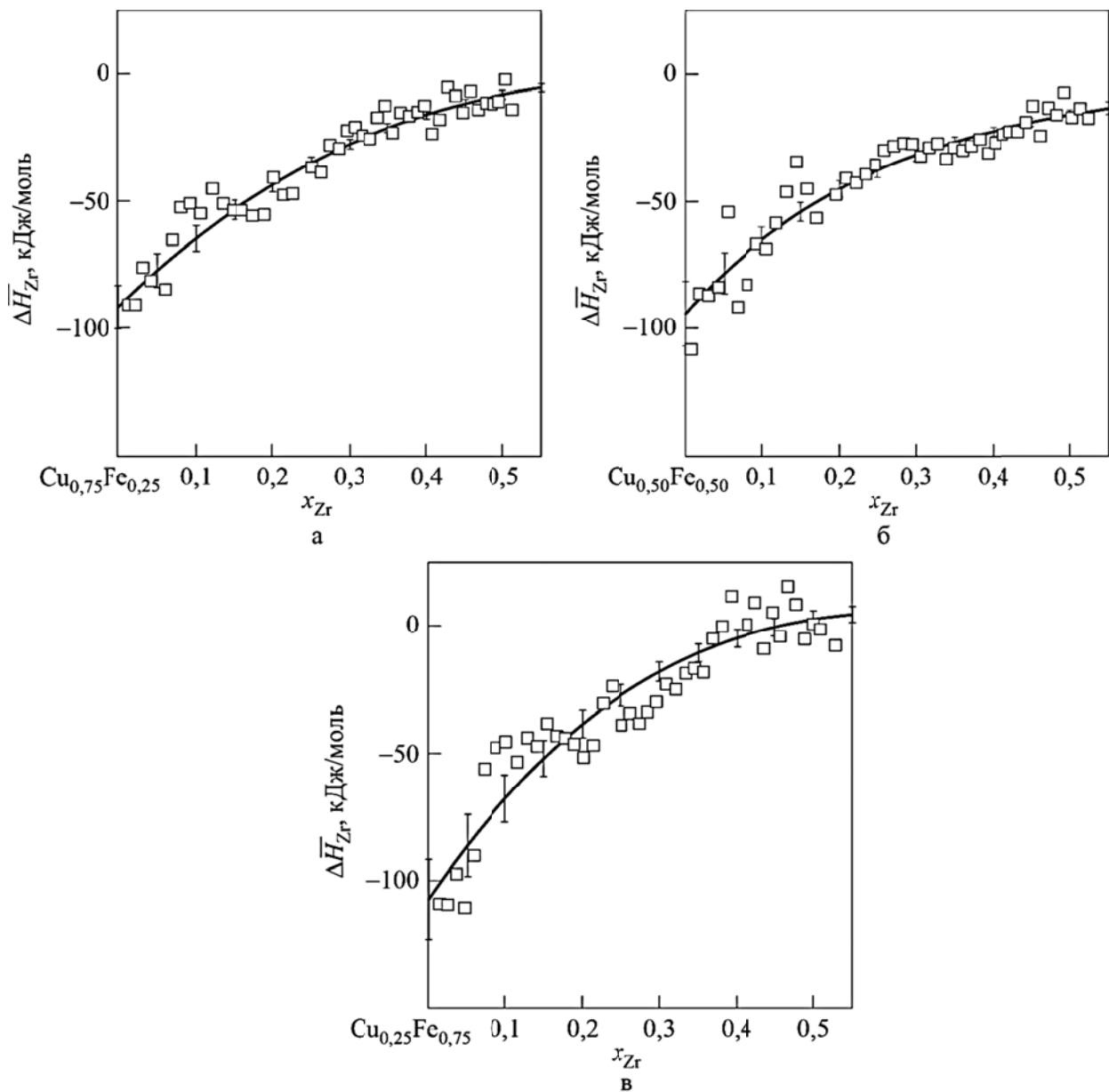


Рис. 1. Парциальная энтальпия смешения циркония  $\Delta \bar{H}_{Zr}$  в жидких сплавах системы Cu–Fe–Zr вдоль исследованных разрезов при 1873 К:

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

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,  $\Delta H$ , 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  $x_{\text{Zr}} = 0,35$ .

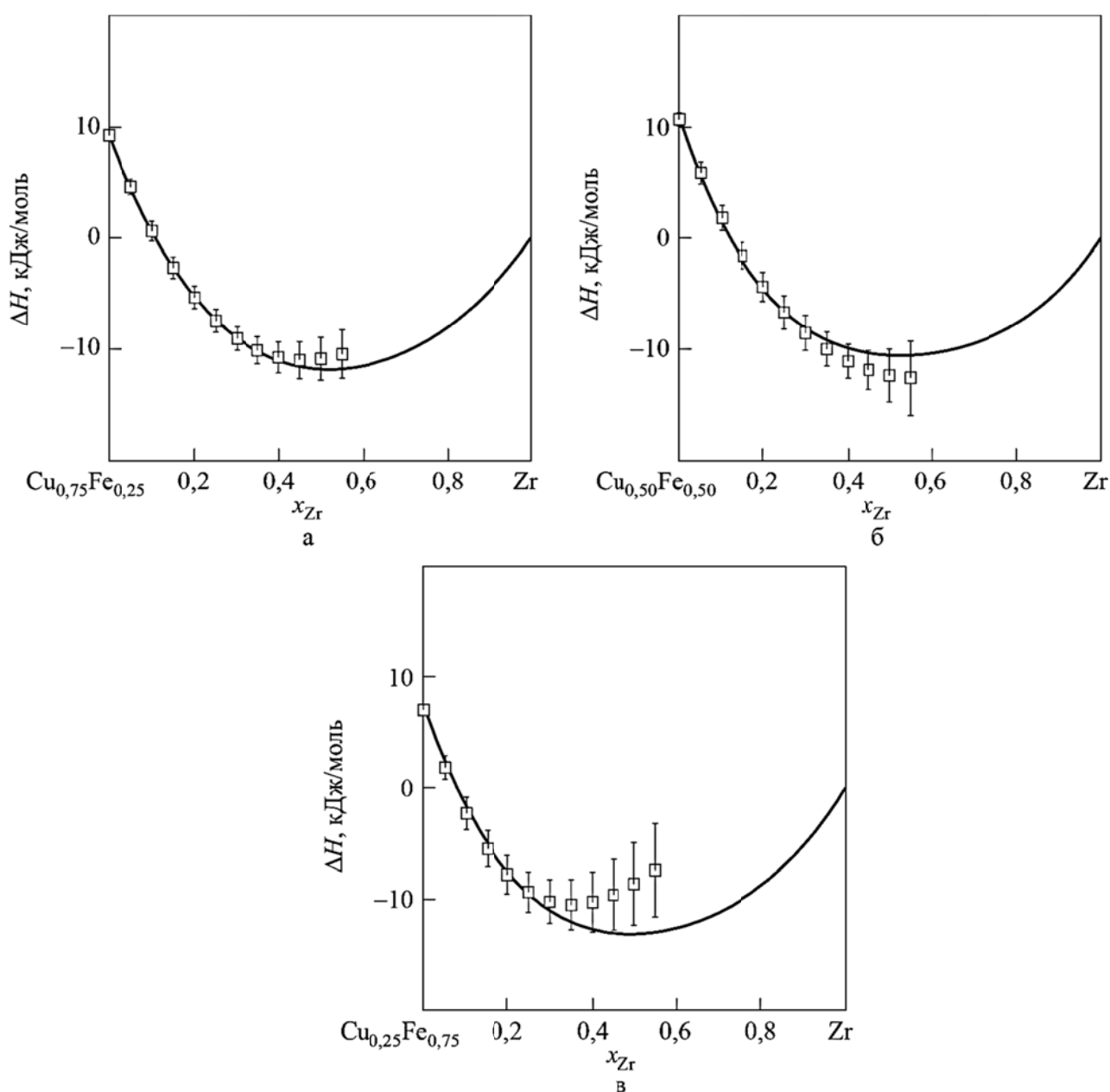


Рис. 2. Интегральная энтальпия смешения  $\Delta H$  жидких сплавов системы Cu–Fe–Zr вдоль исследованных разрезов при 1873 К:

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  $\Delta H$  имеет вид:

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

Интегральная энтальпия смешения тройных расплавов, рассчитанная вдоль исследованных разрезов с использованием уравнения (4), показана сплошными линиями на рис. 2. Рассчитанные значения  $\Delta H$  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  $\Delta H$  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  $x_{\text{Fe}} = 0,45$ .

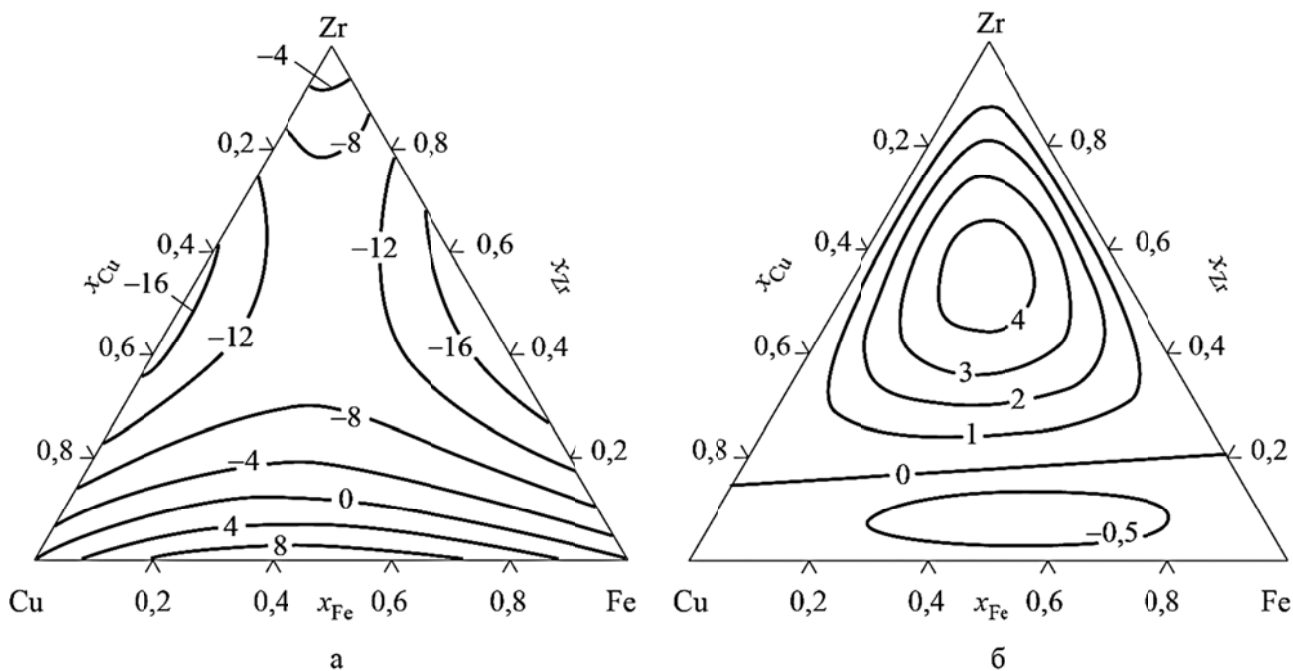


Рис. 3. Изотерма интегральной энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Zr и вклад тройного взаимодействия в интегральную энтальпию смешения при 1873 К:

а – функция  $\Delta H$ , кДж/моль; б – функция  $\Delta H^{\text{TP}}$ , кДж/моль

В тоже время, некоторые особенности концентрационного хода данной функции определяются вкладом от тройного взаимодействия компонентов  $\Delta H^{\text{TP}}$ . 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  $\Delta H^{\text{TP}}$  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  $\Delta H^{\text{TP}}$  принимает небольшие отрицательные значения. Минимум  $\Delta H^{\text{TP}}$  составил  $\sim (-0,7)$  кДж/моль для сплава  $\text{Cu}_{0,38}\text{Fe}_{0,55}\text{Zr}_{0,07}$ . Сопоставление значений функций  $\Delta H$  и  $\Delta H^{\text{TP}}$  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 калориметрические 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 калориметрическим методом при 1873 К в интервале составов  $x_{\text{Zr}} = 0–0,55$ . Функция  $\Delta \bar{H}_{\text{Zr}}$  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.