



УДК 536,7;541.122

М. О. Шевченко, В. С. Судавцова, В. Г. Кудін, В. В. Березуцький,
М. І. Іванов

Термодинамічні властивості сплавів подвійних систем Al–3d-метал

(Представлено академіком НАН України С. О. Фірстовим)

Ентальпії змішування рідких сплавів системи Al–Sc визначено методом калориметрії при 1840 K в інтервалі концентрацій $0,62 < x_{Sc} < 1$, а системи Al–Co – при $0 < x_{Co} < 0,24$ (1870 K) і $0 < x_{Co} < 0,12$ (1620 K). Термодинамічні властивості рідких сплавів розраховані у повному концентраційному інтервалі з використанням моделі ідеально-го асоційованого розчину. Термодинамічні активності компонентів подвійних розплавів Al–Sc(Co) проявляють великі від’ємні відхилення від ідеальної поведінки; ентальпії змішування вказують на значні екзотермічні ефекти. Мінімум ентальпії змішування становить $-32,7 \pm 2,2$ кДж/моль при $x_{Sc} = 0,49$ для розплавів Al–Sc та $-32,5 \pm 1,2$ при $x_{Co} = 0,44$ для розплавів Al–Co.

Алюміній та його сплави широко використовують в електротехніці, машинобудуванні, авіабудуванні та інших галузях народного господарства, оскільки вони мають малу густину, високу електро- та теплопровідність, стійкі до окиснення. Тому актуально вивчати термодинамічні властивості алюмінієвих сплавів, особливо тих, що вивчені мало або не вивчені зовсім. Такими є сплави Al, леговані тугоплавкими перехідними металами, які широко застосовуються у промисловості.

Скандій і кобальт є досить тугоплавкими металами, тому застосовуються, в основному, у вигляді лігатур. Для науково обгрунтованого вдосконалення методів отримання нових матеріалів, лігатур потрібно мати достовірні термодинамічні дані подвійних сплавів систем Al–Sc(Co) в широкому концентраційному та температурному інтервалах.

Термохімічні властивості рідких сплавів на основі Al системи Al–Sc досліджені методом калориметрії в роботах [1, 2] при 1873 і 1720 K відповідно. Для проведення дослідів використовували Al АВ0, скандій марки СкМ-1, кобальт К0 (99,98%). Зразки Al масою 0,01–0,1 г у твердому стані з $T = 298$ K вводили в тигель, виготовлений із оксиду скандію, в якому розміщували 1,5 г скандію. Калібрували калориметр 6–8 зразками скандію або кобальту

© М. О. Шевченко, В. С. Судавцова, В. Г. Кудін, В. В. Березуцький, М. І. Іванов, 2013

(на початку дослідів) і вольфраму класу А2 (в кінці дослідів). Для розрахунків теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків, використовували рівняння Тіана:

$$K \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt = \Delta H_T + n_i \Delta H_{298}^T, \quad (1)$$

де ΔH_{298}^T — ентальпія нагрівання 1 моля зразка від 298 К до температури дослідів T ; K — константа калориметра; n_i — кількість молів зразка; τ_{∞} — час релаксації температури при запису фігури теплообміну; $T - T_0 = \Delta T$ — різниця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра; t — час.

З парціальних ентальпій змішування одного компонента обчислювали аналогічні параметри для другого шляхом інтегрування рівняння Гіббса–Дюгема, а з них — інтегральні величини (рис. 1). Видно, що ΔH і $\Delta \bar{H}_i$ розплавів системи Al–Sc є досить великими екзотермічними величинами. Зіставлення одержаних нами термохімічних даних із відомими з літератури [1, 2] дозволило показати, що вони корелюють між собою і доповнюють одне одного. Встановлені нами і літературні дані [1, 2] дозволили одержати парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів Al зі Sc в усьому концентраційному інтервалі (рис. 1, а).

Одержану самоузгоджену сукупність парціальних та інтегральних ентальпій змішування апроксимували поліноміальними залежностями (кДж/моль):

$$\Delta \bar{H}_{Sc} = (1 - x_{Sc})^2 (-107,7 - 261,7x_{Sc} + 580,3x_{Sc}^2 - 251,9x_{Sc}^3);$$

$$\Delta \bar{H}_{Al} = x_{Sc}^2 (23,14 - 648,5x_{Sc} + 769,26x_{Sc}^2 - 251,9x_{Sc}^3);$$

$$\Delta H = x_{Sc}(1 - x_{Sc})(-107,7 - 130,8x_{Sc} + 193,4x_{Sc}^2 - 63,0x_{Sc}^3).$$

Отже, $\Delta \bar{H}_{Sc}^{\infty} = -107,7 \pm 11$; $\Delta \bar{H}_{Al}^{\infty} = -108,1 \pm 11$; $\Delta H_{\min} = -32,7 \pm 0,3$ при $x_{Sc} = 0,49$.

Отримані активності чистих компонентів та асоціатів у розплавах системи Al–Sc наведено на рис. 1, б, а параметри моделі IAP — в табл. 1.

У розплавах системи Al–Sc переважає найпростіший асоціат AlSc, що обумовлює симетричний вигляд термодинамічних властивостей.

На рис. 1, в порівнюються ентальпії утворення інтерметалідів системи Al–Sc, визначені методом калориметрії [3–6] та моделюванням [7]. Видно, що всі вони узгоджуються між собою та з отриманими нами моделюваннями (табл. 1) в межах експериментальної похибки, за винятком [6]. Як і для більшості подібних систем, вони дещо більш екзотермічні, ніж ентальпії змішування розплавів тих же складів.

Що стосується розплавів системи Al–Co, то активності компонентів в області концентрацій $0 < x_{Al} < 0,4$ при 1873 К визначені методом розподілу [8]. Було вивчено рівноважний

Таблиця 1. Ентальпії (кДж/моль) та ентропії (Дж/моль/К) утворення асоціатів (рід.) та інтерметалідів (тв.) системи Al–Sc

Сполука	$\Delta_f H^{\text{рід}}$	$\Delta_f S^{\text{рід}}$	$\Delta_f H^{\text{тв}}$	$\Delta_f S^{\text{тв}}$
Al ₃ Sc	-39,9	-20,6	-43,2	-12,8
Al ₂ Sc	-45,4	-19,8	-47,8	-13,2
AlSc	-47,4	-18,2	-46,0	-12,8
AlSc ₂	-40,8	-16,7	-36,9	-9,3

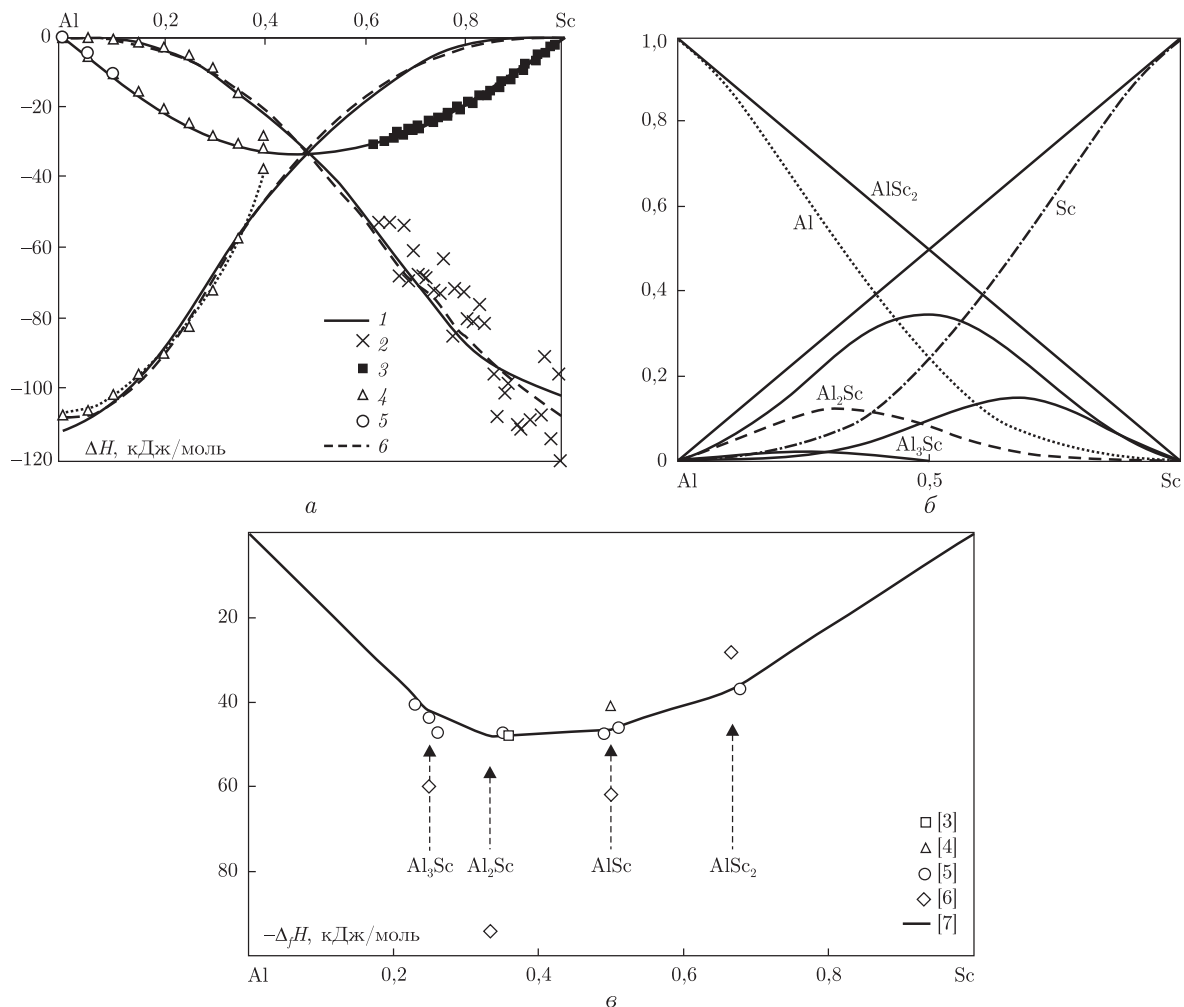


Рис. 1. Термодинамічні властивості сплавів і інтерметалідів системи Al–Sc: *a* – парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів Al–Sc – експериментальні, апроксимовані за моделлю IAP та поліномами, та літературні дані [1, 2] (1 – модель IAP: ΔH , ΔH_i ; 2 – ΔH_{Al} ; 3 – ΔH ; 4 – дані [1]: ΔH , ΔH_{Sc} , 1873 K; 5 – дані [2]: ΔH , 1720 K; 6 – поліноми ΔH_i); *б* – активності чистих компонентів та асоціатів у розплавах системи Al–Sc при 1840 K згідно з отриманою моделлю IAP; *в* – ентальпії утворення інтерметалідів системи Al–Sc [3–7]

розподіл алюмінію між рідким кобальтом та сріблом і показано, що ізотерми активності компонентів виявляють великі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів. Логарифми коефіцієнтів активностей алюмінію та кобальту добре описуються такими рівняннями:

$$\lg \gamma_{Al}^{1873} = 0,783x_{Co}^4 - 0,915x_{Co}^3 - 2,173x_{Co}^2;$$

$$\lg \gamma_{Co}^{1873} = 0,783x_{Co}^4 - 1,959x_{Co}^3 - 0,800x_{Co}^2 + 4,346x_{Co} - 2,370.$$

Ентальпії утворення рідких сплавів Al–Co для складів $0 < x_{Al} < 0,4$ при 1943 K вивчені в [9]. Встановлено, що утворення рідких сплавів цієї системи супроводжується значним виділенням теплоти. Ентальпії змішування алюмінію у розплавах кобальту в області складів $0 < x_{Al} < 0,03$ досліджували в [10], де встановлено, що середнє значення парціаль-

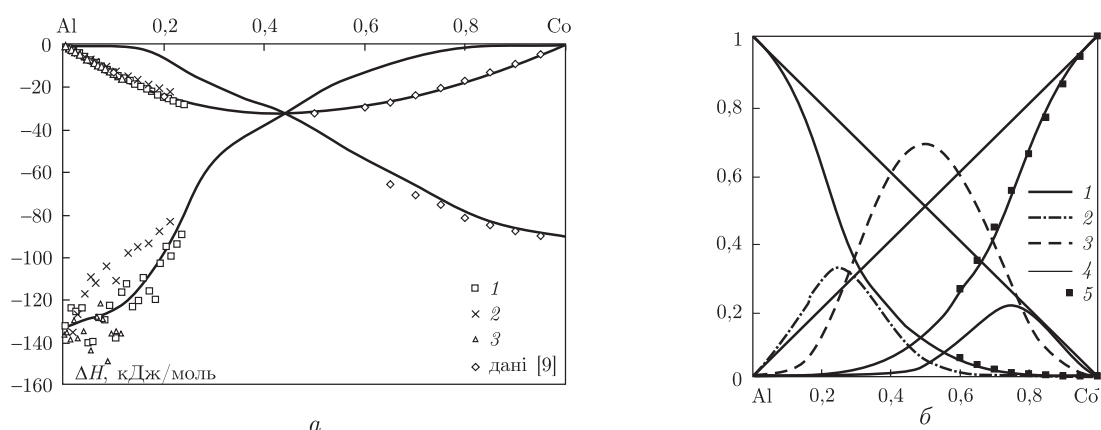


Рис. 2. Термодинамічні характеристики рідких сплавів системи Al–Co: *a* — парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al–Co при 1620–1870 К, досліджені нами експериментально й апроксимовані за моделлю IAP, у сукупності з літературними даними [9]; *б* — активності чистих компонентів та асоціатів у розплавах системи Al–Co при 1873 К згідно з отриманою моделлю IAP, та літературні дані [8] (1 — Al, Co; 2 — Al₃Co; 3 — AlCo; 4 — AlCo₃; 5 — Al, Co [8])

ної мольної ентальпії алюмінію становить $(-91,1 \pm 5,1)$ кДж/моль. Це добре узгоджується з результатами [9].

Розплави системи Al–Co досліджувалися нами в тому концентраційному інтервалі, де відчувався особливий дефіцит літературних даних ($0 < x_{Co} < 0,24$). Експеримент ускладнювався леткістю алюмінію при температурі, необхідній для знаходження розплаву в рідкому стані при будь-якому складі: $T_{пл}(AlCo) = 1913$ К. При 1870 К (досліди 1, 2) реакція пари алюмінію з молібденовими деталями калориметра заважала запису теплових ефектів, що призвело до збільшення похибки. Дослід 3, проведений при 1620 К, мав кращу внутрішню відтворюваність результатів, однак концентраційний інтервал довелося зменшити до $0 < x_{Co} < 0,12$. Результати наведено на рис. 2, *a*.

Для парціальних ентальпій кобальту характерна невелика температурна залежність. Одержану самоузгоджену сукупність парціальних та інтегральних ентальпій змішування розплавів Al–Co апроксимували поліноміальними залежностями вигляду (кДж/моль):

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{Co} &= (1 - x_{Co})^2(-134,12 - 227,56x_{Co} + 977,7x_{Co}^2 - 682,48x_{Co}^3); \\ \Delta \bar{H}_{Al} &= x_{Co}^2(-20,34 - 879,36x_{Co} + 1489,56x_{Co}^2 - 682,48x_{Co}^3); \\ \Delta H &= x_{Co}(1 - x_{Co})(-134,12 - 113,78x_{Co} + 325,9x_{Co}^2 - 170,62x_{Co}^3). \end{aligned}$$

Отже, $\Delta \bar{H}_{Co}^\infty = -134,1 \pm 13,4$; $\Delta \bar{H}_{Al}^\infty = -92,6$; $\Delta H_{min} = -32,5 \pm 1,2$ при $x_{Co} = 0,44$.

Отримані активності чистих компонентів та обраних для моделювання асоціатів Al₃Co, AlCo, AlCo₃ наведено на рис. 2, *б*, а параметри моделі IAP — в табл. 2.

Видно, що змодельовані нами активності чистих компонентів у розплавах системи Al–Co при 1873 К збігаються з аналогічними даними [8].

Щоб пояснити, які фактори впливають на термохімічні властивості подвійних розплавів Al–3*d*-метал, ми порівняли основні з них на рис. 3. Видно, що самі по собі розмірні фактори та різниці електронегативностей не пояснюють залежності термохімічних властивостей від порядкового номера 3*d*-металу. Тому ми побудували залежність мінімальної інтегральної

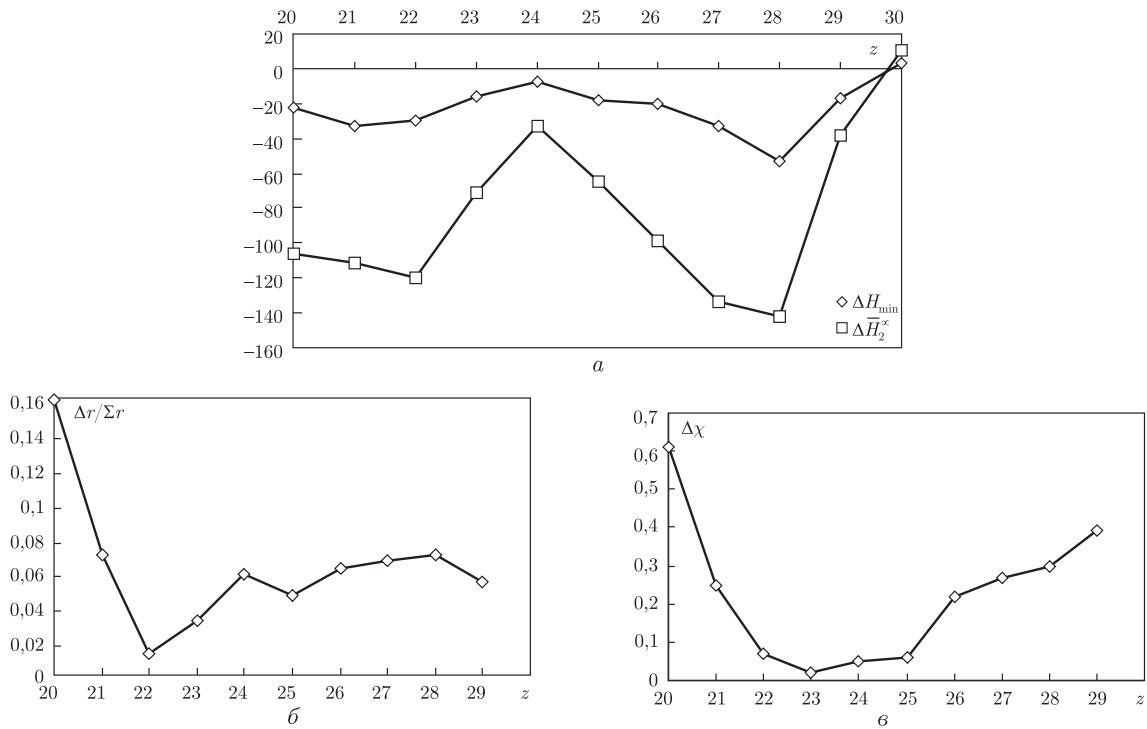


Рис. 3. Залежність термохімічних властивостей розплавів (а), розмірних факторів (б) та різниць електро-негативностей (в) компонентів систем Al–3d-метал від порядкового номера металу

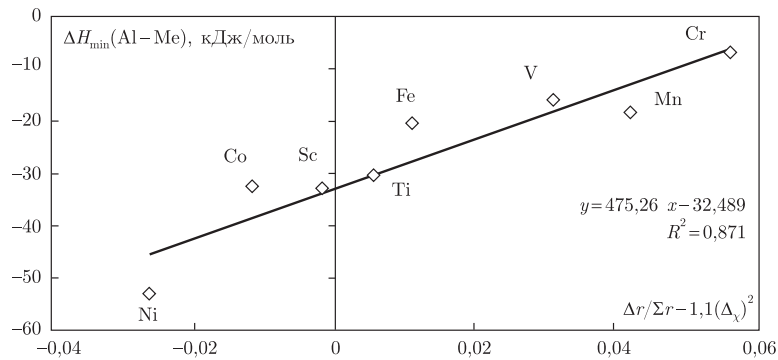


Рис. 4. Залежність мінімальної інтегральної ентальпії змішування розплавів Al–3d-метал від комбінації розмірного фактора та різниці електро-негативностей

Таблиця 2. Ентальпії (кДж/моль) та ентропії (Дж/моль/К) утворення асоціатів (рід.) та інтерметалідів (тв.) системи Al–Co

Сполука	$\Delta_f H^{\text{рід}}$	$\Delta_f S^{\text{рід}}$	$\Delta_f H^{\text{ТВ}}$	$\Delta_f S^{\text{ТВ}}$
Al ₉ Co ₂			-31,1	-4,7
Al ₁₃ Co ₄			-40,3	-7,3
Al ₃ Co	-34,8	-6,9	-42,7	-8,2
Al ₅ Co ₂			-48,5	-10,6
AlCo	-38,0	-4,6	-54,2	-8,0
AlCo ₃	-23,7	-2,6		

ентальпії змішування розплавів Al–3d-метал (крім Cu) від комбінації цих двох параметрів (рис. 4), яка при підборі відповідного коефіцієнта (1,1) має майже лінійний вигляд. Лише система мідь–алюміній не вписується в цю залежність.

Імовірніше за все, крім розглянутих факторів, для кращого опису термохімічних властивостей потрібно враховувати інші фактори (ступінь заповнення 3d-орбіталі, енергію електронів, що знаходяться на рівні Фермі, тощо).

1. Литовский В. В., Замішев М. Г., Есин Ю. О. и др. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов алюминия со скандием // Журн. физ. химии. – 1986. – **60**, № 9. – С. 2310–2311.
2. Баталин Г. И., Судацова В. С., Марьянчик Н. Н. Термодинамические свойства жидких двойных сплавов систем Al–Sc, Al–V, Al–Ti // Укр. хим. журн. – 1985. – **51**, № 8. – С. 817–819.
3. Jung W.-G., Kleppa O., Topor L. Standard molar enthalpies of formation of PdAl, PtAl, ScAl_{1.78}, YAl₂ and LaAl₂ // J. Alloys Comp. – 1991. – **176**. – P. 309–318.
4. Meschel S., Kleppa O. The standard enthalpies of formation of some 3d transition metal aluminides by high-temperature direct synthesis calorimetry // Nato Asi. Ser. E (Appl. Sciences). – 1994. – **E256**. – P. 103–112.
5. Cacciamani G., Riani P., Borzone G. et al. Thermodynamic measurements and assessment of the Al–Sc system // Intermetallics. – 1999. – **7**. – P. 101–108.
6. Пягай И. Н., Вахобов А. В. Энтальпии образования алюминидов в системе Al–Sc // Изв. АН СССР. Металлы. – 1990. – № 5. – С. 55–56.
7. Kang Y.-B., Pelton A. D., Chartrand P., Fuerst C. D. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Al–Ce, Al–Y, Al–Sc and Mg–Sc binary systems // Calphad. – 2008. – **32**, Iss. 2. – P. 413–422.
8. Vachet F., Desret F., Bonnier E. Sur la thermodynamique des systems liquides (Fe, Al, O); (Co, Al, O); (Ni, Al, O) dans la zone riche en fer, cobalt or nickel a 1600 °C // C. R. Acad. Sci. – 1965. – **260**, No 6. – P. 453–456.
9. Гельд П. В., Есин Ю. О., Петрушевский М. С., Сандаков В. М. Энтальпии образования сплавов системы Al–Co // V Всесоюз. конф. по калориметрии. – Москва: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1971. – С. 42–44.
10. Дюбанов В. Г., Стомахин А. Я., Филиппов А. Ф. Исследование энтальпий образования разбавленных растворов на основе железа, кобальта, никеля // Изв. вузов. Черн. металлургия. – 1972. – № 3. – С. 69–71.

Інститут проблем матеріалознавства
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 24.04.2012
Після доопрацювання – 08.08.2012

**М. А. Шевченко, В. С. Судацова, В. Г. Кудин, В. В. Березуцкий,
М. И. Иванов**

Термодинамические свойства сплавов двойных систем Al–3d-металл

Энтальпии смешения жидких сплавов системы Al–Sc определены методом калориметрии при 1840 K в интервале концентраций $0,62 < x_{Sc} < 1$, а системы Al–Co – при $0 < x_{Co} < 0,24$ (1870 K) и $0 < x_{Co} < 0,12$ (1620 K). Термодинамические свойства жидких сплавов рассчитаны в полном концентрационном интервале с использованием модели идеального ассоциированного раствора. Термодинамические активности компонентов двойных расплавов Al–Sc(Co) проявляют большие отрицательные отклонения от идеального поведения; энтальпии смешения указывают на значительные экзотермические эффекты. Минимум энтальпий смешения составляет $-32,7 \pm 2,2$ кДж/моль при $x_{Sc} = 0,49$ для расплавов Al–Sc и $-32,5 \pm 1,2$ при $x_{Co} = 0,44$ для расплавов Al–Co.

M. O. Shevchenko, V. S. Sudavtsova, V. G. Kudin, V. V. Berezutski,
M. I. Ivanov

Thermodynamic properties of alloys of the binary Al–3d-metal systems

The mixing enthalpies of liquid alloys of the Al–Sc system are determined by the calorimetry method at 1840 K over the concentration range $0.62 < x_{\text{Sc}} < 1$, and of the Al–Co system at $0 < x_{\text{Co}} < 0.24$ (1870 K) and $0 < x_{\text{Co}} < 0.12$ (1620 K). The thermodynamic properties of liquid alloys are calculated in the whole concentration range using the model of ideal associated solution. Thermodynamic activities of components of the Al–Sc(Co) melts show large negative deviations from the ideal behavior, and the mixing enthalpies indicate significant exothermic effects. Minimum values of the mixing enthalpy are equal to -32.7 ± 2.2 kJ/mole at $x_{\text{Sc}} = 0.49$ for Al–Sc and -32.5 ± 1.2 kJ/mole at $x_{\text{Co}} = 0.44$ for Al–Co melts.