

Термодинамические свойства сплавов систем Al—Co и Al—Co—Sc

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

Методом изопериболической калориметрии исследованы энтальпии смешения расплавов двойной системы Al—Co при 1870 К и $0 < x_{Co} < 0,25$ и при 1620 К и $0 < x_{Co} < 0,12$. Энтальпии смешения расплавов тройной системы Al—Co—Sc исследованы при 1870 К для сечений $Al_{0,75(1-x)}Co_{0,25(1-x)}Sc_x$, $0 < x < 0,024$, и $Al_{0,88(1-x)}Co_{0,12(1-x)}Sc_x$, $0 < x < 0,044$. Используя литературные данные по энтальпиям смешения жидких и твёрдых сплавов, активностям компонентов расплавов и диаграмме состояния системы Al—Co, при помощи созданного нами пакета программ на основе модели идеальных ассоциированных растворов рассчитаны термодинамические свойства жидких и твёрдых сплавов системы Al—Co в широком температурном интервале для любых составов. Моделированием из данных для двойных граничных подсистем оценены энтальпии смешения расплавов и поверхность ликвидуса диаграммы состояния тройной системы Al—Co—Sc в полном концентрационном интервале. Все компоненты как двойной системы Al—Co, так и тройной Al—Co—Sc проявляют склонность к достаточно сильному взаимодействию между собой: $\Delta H_{\min}(Al—Co) = -32,5$ кДж/моль при $x_{Co} = 0,44$; $\Delta H_{\min}(Al—Co—Sc) = -46$ кДж/моль для $Al_{0,4}Co_{0,3}Sc_{0,3}$ (оценка).

Ключевые слова: алюминий, кобальт, скандий, калориметрия, термодинамические свойства, диаграмма состояния.

Алюминий и алюминийсодержащие сплавы находят широкое применение в авиа- и космической технике, электротехнике, металлургической промышленности. Среди наиболее важного ряда систем Al—3d-металл сплавы кобальта и скандия с алюминием изучены недостаточно, поэтому цель данной работы — исследование методом калориметрии и расчёт при помощи модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР) их термодинамических свойств и фазовых равновесий.

В работе [1] методом распределения определены активности компонентов жидких сплавов Al—Co в области концентраций $0 < x_{Al} < 0,4$ при 1873 К. Изучено равновесное распределение алюминия между жидкими кобальтом и серебром. Показано, что изотермы активности компонентов проявляют большие отрицательные отклонения от идеальных растворов. Логарифмы коэффициентов активности алюминия и кобальта хорошо описываются такими уравнениями:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{Al}^{1873} &= 0,783x_{Co}^4 - 0,915x_{Co}^3 - 2,173x_{Co}^2; \\ \lg \gamma_{Co}^{1873} &= 0,783x_{Co}^4 - 1,959x_{Co}^3 - 0,800x_{Co}^2 + 4,346x_{Co} - 2,370. \end{aligned}$$

Энтальпии смешения жидких сплавов Al—Co при 1943 К изучены в работе [2]. Установлено, что образование жидких сплавов этой системы сопровождается значительным выделением тепла. Экстремальное значение интегральной энтальпии смешения (-36 кДж/моль) приходится на экви-

молярный состав. Энтальпии смешения алюминия в расплавах кобальта в области составов $0 < x_{Al} < 0,03$ исследованы в работе [3], где установлено, что среднее значение парциальной мольной энтальпии алюминия составляет $-91,1 \pm 5,1$ кДж/моль. Это хорошо согласуется с результатами работы [2]. Используя активности компонентов [1] и энтальпии смешения [2], авторы работы [4] рассчитали парциальные и интегральные термодинамические характеристики жидких сплавов Al—Co при 1873 К. Результаты представлены в табл. 1, 2.

Значительные отрицательные энтальпии и избыточные энергии Гиббса смешения указывают на то, что сплавы Al—Co характеризуются сильным взаимодействием не только в твёрдом, но и в жидком состоянии.

Т а б л и ц а 1. Парциальные термодинамические свойства расплавов Al—Co при 1873 К [4]

x_{Al}	a_{Co}	γ_{Co}	$-\Delta\bar{G}_{Co}$	$-\Delta\bar{G}_{Co}^{ex}$	$-\Delta\bar{H}_{Co}$	$\Delta\bar{S}_{Co}$	ΔS_{Co}^{ex}
			кДж/моль			Дж/моль·К	
0,65	0,339	0,523	16,80	10,09	6,215	5,65	2,07
0,7	0,435	0,622	12,96	7,39	3,74	4,92	1,95
0,75	0,543	0,725	9,50	4,99	2,05	3,96	1,57
0,8	0,654	0,818	6,61	3,14	0,77	3,12	1,26
0,85	0,760	0,894	4,26	1,73	0,44	2,03	0,68
0,9	0,855	0,950	2,44	0,798	0,14	1,22	0,35
0,95	0,938	0,988	0,996	0,186	0,065	0,49	0,0

x_{Al}	a_{Al}	γ_{Al}	$-\Delta\bar{G}_{Al}$	$-\Delta\bar{G}_{Al}^{ex}$	$-\Delta\bar{H}_{Al}$	$\Delta\bar{S}_{Al}$	ΔS_{Al}^{ex}
			кДж/моль			Дж/моль·К	
0,65	0,0328	0,09365	53,23	36,87	65,38	-6,49	-15,21
0,7	0,0194	0,0646	61,41	42,64	70,76	-4,99	-15,01
0,75	0,0109	0,0437	63,00	48,72	75,38	-6,61	-14,23
0,8	0,0059	0,0295	80,17	55,10	81,53	-0,73	-14,11
0,85	0,0028	0,0189	91,53	61,71	84,61	3,69	-12,22
0,9	0,0012	0,0122	104,73	68,52	87,69	9,10	-10,24
0,95	0,0004	0,00184	122,23	75,49	90,076	17,17	-7,78

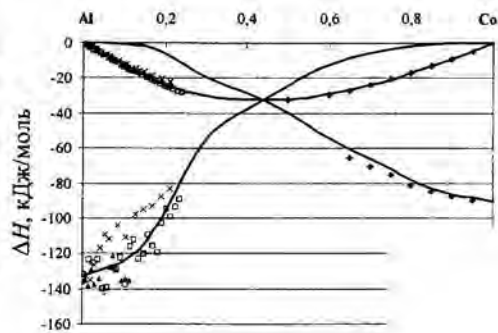
Т а б л и ц а 2. Интегральные термодинамические свойства расплавов Al—Co при 1873 К [4]

x_{Al}	$-\Delta G$	$-\Delta G^{ex}$	$-\Delta H$	ΔS	$-\Delta S^{ex}$
	кДж/моль			Дж/моль·К	
0,35	29,55	19,46	26,92	1,40	3,98
0,30	27,50	17,96	23,85	1,94	3,14
0,25	22,85	15,92	20,38	1,32	2,38
0,20	21,32	13,53	16,92	2,64	1,81
0,15	17,35	10,73	13,07	2,28	1,25
0,10	12,60	7,26	8,90	2,01	0,71
0,05	7,06	3,95	4,60	1,35	0,31

Т а б л и ц а 3. Энтальпии смешения (кДж/моль) расплавов системы Al—Co при 1943 К [5]

x_{Co}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{Al}$	$\Delta \bar{H}_{Co}$	x_{Co}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{Al}$	$\Delta \bar{H}_{Co}$
0	0	0	-141	0,55	-33,7	-52,4	-18,6
0,05	-7	-0,3	-135,5	0,6	-32	-59,2	-13
0,1	-13,7	-1	-125,8	0,65	-29,3	-67	-8,4
0,15	-19,5	-3	-113,2	0,7	-26,1	-74	-5,1
0,2	-24,6	-6,1	-99,3	0,75	-22,3	-80,3	-2,8
0,25	-28,7	-10,2	-82,2	0,8	-18,3	-86,2	-1,5
0,3	-32,3	-15	-70,5	0,85	-13,8	-90,5	-0,3
0,35	-34,4	-21,3	-57,3	0,9	-9,5	-93,2	0
0,4	-35,7	-30	-45,3	0,95	-5	-94	0
0,45	-36	-38	-34	1	0	-94,3	0
0,5	-35,3	-46	-25,6				

Рис. 1. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Al—Co при 1620—1870 К, исследованные нами экспериментально и аппроксимированные по модели ИАР в совокупности с литературными данными [2]: □, x, Δ — опыты 1—3; ♦ — данные работы [2].



В автореферате [5] имеется информация о парциальных и интегральных энтальпиях смешения расплавов системы Al—Co в полном концентрационном интервале при 1943 К (табл. 3), которая не была опубликована в статьях. В работе [6] определена первая парциальная энтальпия растворения твёрдого Co в алюминии при 1000 К, равная $-116,64$ кДж/моль. В перерасчёте на энтальпию смешения это составляет -132 кДж/моль. Современная диаграмма состояния системы Al—Co взята из работы [7].

Расплавы системы Al—Co исследованы нами в концентрационном интервале $0 < x_{Co} < 0,24$, который наименее изучен. Методика эксперимента описана в работе [8]. Эксперимент осложнялся летучестью алюминия при температуре, необходимой для нахождения расплава в жидком состоянии при любом составе: $T_{пл}(AlCo) = 1913$ К. При 1870 К (опыты № 1, 2) реакция пара алюминия с молибденовыми деталями калориметра затрудняла записи тепловых эффектов, что привело к увеличению погрешности. Опыт № 3, проведенный при 1620 К, имел лучшую внутреннюю воспроизводимость результатов, однако концентрационный интервал пришлось уменьшить до $0 < x_{Co} < 0,12$. Результаты приведены на рис. 1.

Для парциальных энтальпий кобальта характерна небольшая температурная зависимость. Полученную самосогласованную совокупность парциальных и интегральных энтальпий смешения можно аппроксимировать полиномиальными зависимостями (кДж/моль):

$$\overline{\Delta H}_{Co} = (1 - x_{Co})^2(-134,12 - 227,56x_{Co} + 977,7x_{Co}^2 - 682,48x_{Co}^3);$$

$$\overline{\Delta H}_{Al} = x_{Co}^2(-20,34 - 879,36x_{Co} + 1489,56x_{Co}^2 - 682,48x_{Co}^3);$$

$$\Delta H = x_{Co}(1 - x_{Co})(-134,12 - 113,78x_{Co} + 325,9x_{Co}^2 - 170,62x_{Co}^3).$$

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

Полученные параметры по модели ИАР (основные уравнения и принципы которой описаны нами в работе [9]) приведены в табл. 4, активности чистых компонентов и выбранных для моделирования ассоциатов Al_3Co , $AlCo$, $AlCo_3$ — на рис. 2.

Т а б л и ц а 4. Энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/моль·К) образования ассоциатов и интерметаллидов в системе Al—Co

Соединение	$\Delta_f H^{жид}$	$\Delta_f S^{жид}$	$\Delta_f H^{тв}$	$\Delta_f S^{тв}$
Al_9Co_2			-31,1	-4,7
$Al_{13}Co_4$			-40,3	-7,3
Al_3Co	-34,8	-6,9	-42,7	-8,2
Al_5Co_2			-48,5	-10,6
$AlCo$	-38,0	-4,6	-54,2	-8,0
$AlCo_3$	-23,7	-2,6		

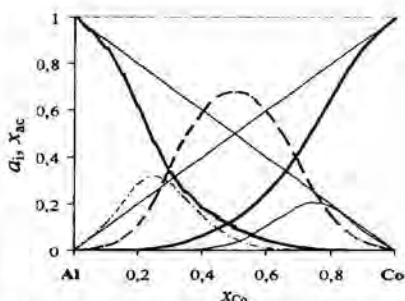


Рис. 2. Активности чистых компонентов и ассоциатов в расплавах системы Al—Co при 1873 К согласно полученной модели ИАР: — — Al, Co; - - - - Al_3Co ; - · - · $AlCo$; — — — $AlCo_3$.

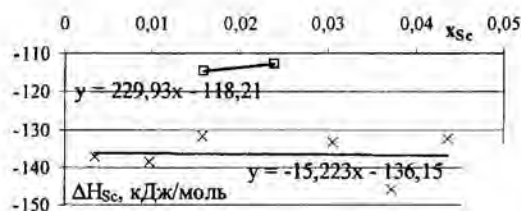


Рис. 3. Парциальные энтальпии смешения скандия в расплавах Al—Co при 1870 К и $x_{Co} = 0,25$ (□, опыт № 1) и при 1620 К и $x_{Co} = 0,12$ (x, опыт № 3).

В двух опытах (№ 1, 3) после достижения некоторого содержания кобальта в расплаве измеряли парциальные энтальпии смешения скандия (рис. 3). Эти данные с учётом различия температур опытов и концентраций кобальта удовлетворительно согласуются между собой. Таким образом, парциальная энтальпия скандия при бесконечном разбавлении в этих расплавах составляет около $-120 \dots -135$ кДж/моль.

Впервые полученные по модели ИАР парциальные и интегральные избыточные энтропии смешения расплавов системы Al—Co можно аппроксимировать такими полиномиальными зависимостями:

$$\overline{\Delta S}_{Co}^{ex} = (1 - x_{Co})^2(-22,14 - 107,14x_{Co} + 433,32x_{Co}^2 - 297,44x_{Co}^3);$$

$$\overline{\Delta S}_{Al}^{ex} = x_{Co}^2(31,43 - 396,02x_{Co} + 656,4x_{Co}^2 - 297,44x_{Co}^3);$$

$$\Delta S^{ex} = x_{Co}(1 - x_{Co})(-22,14 - 53,57x_{Co} + 144,44x_{Co}^2 - 74,36x_{Co}^3).$$

Используя экспериментально установленные и оцененные по модели ИАР параметры, рассчитали линии ликвидуса и солидуса диаграммы состояния системы Al—Co. На рис. 4 эти данные сравниваются с литературными.

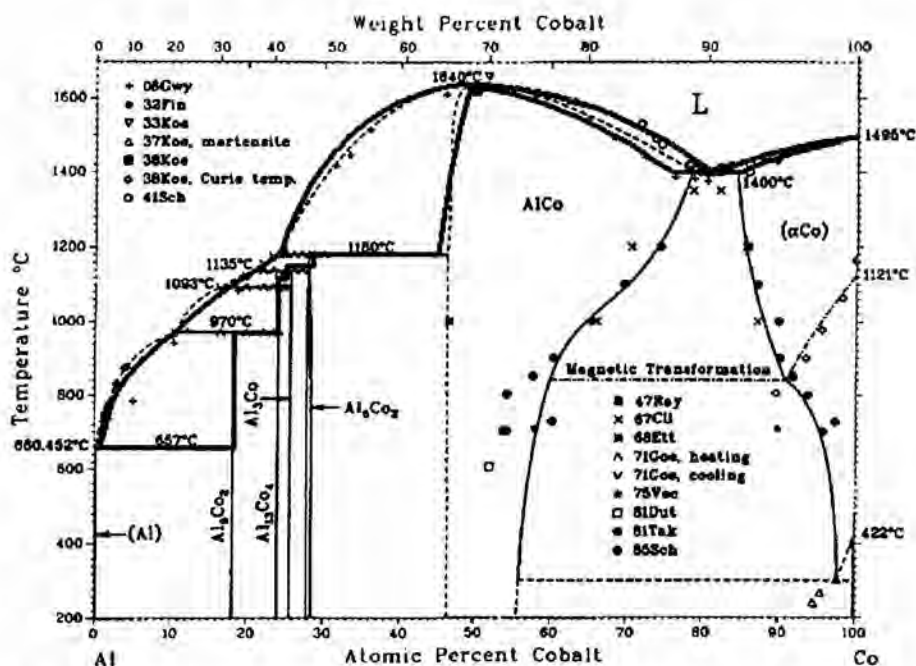


Рис. 4. Смоделированная диаграмма состояния системы Al—Co (ликвидус и солидус — жирные линии) в сравнении с литературными данными (тонкие линии).

Для получения интегральных и парциальных энтальпий смешения расплавов системы Al—Co—Sc в широком концентрационном интервале использовали модели Бонье—Кабо, Тупа, Колера и Редлиха—Кистера (рис. 5). Уравнения Тупа и, тем более, Колера дают заниженные значения экзотермического теплового эффекта смешения Sc в расплавах $Al_{0,75}Co_{0,25}Sc_x$ и $Al_{0,88}Co_{0,12}Sc_x$. Это относится и к уравнению Бонье—Кабо с неправильной ориентацией концентрационного треугольника. В то же время правильная ориентация (Co—Sc — система с наиболее близкими к нулю энтальпиями смешения — снизу) даёт при использовании уравнения Бонье—Кабо вообще некорректные результаты в области высокого содержания Al. Поэтому для описания полученных результатов необходимо было применить модель Редлиха—Кистера, оптимальное значение параметра L_1 в которой составляет около -150 кДж/моль.

Несмотря на различия в величинах энтальпии смешения, все модели прогнозируют минимум интегральных энтальпий смешения в области тройных расплавов $Al_{0,4}Co_{0,3}Sc_{0,3}$. Это коррелирует с данными работы [10], согласно которым в твёрдых сплавах системы Al—Co—Sc установлено наличие интерметаллидов AlCoSc, $Al_{15}Co_8Sc_6$ и $Al_9Co_3Sc_2$, которые близки по составу к прогнозируемому минимуму интегральных энтальпий смешения жидких сплавов.

Полученная термодинамическая модель дала возможность с введением определённых эмпирических параметров спрогнозировать поверхность ликвидуса тройной диаграммы состояния системы (рис. 6). Для построения такой диаграммы состояния необходимо знать энтальпии и энтропии образования (или энтальпии образования и температуры плавления) всех тройных интерметаллидов. Энтальпии образования интерметаллидов можно

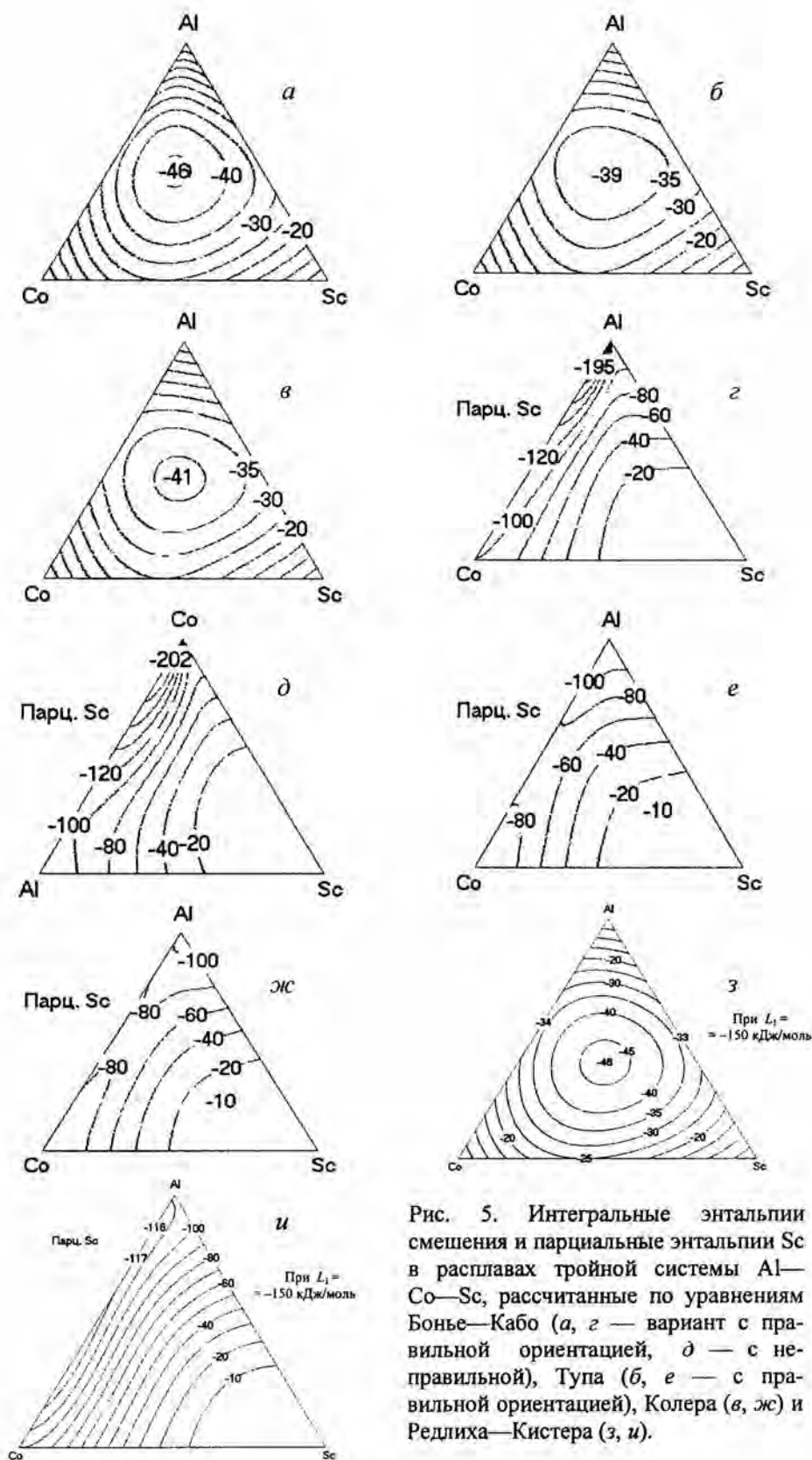


Рис. 5. Интегральные энтальпии смешения и парциальные энтальпии Sc в расплавах тройной системы Al—Co—Sc, рассчитанные по уравнениям Бонье—Кабо (*a*, *г* — вариант с правильной ориентацией, *д* — с неправильной), Тупа (*б*, *е* — с правильной ориентацией), Колера (*в*, *ж*) и Редиха—Кистера (*з*, *и*).

спрогнозировать с достаточной точностью, взяв их равными энтальпиям смешения расплавов аналогичного состава, рассчитанным по модели Редлиха—Кистера. Температуры плавления интерметаллидов можно определить методом дифференциального термического анализа, причём, в отличие от использования этого экспериментального метода в чистом виде, без моделирования, для построения диаграммы пришлось бы потратить на порядок больше времени и материалов. Учитывая подобие свойств систем Al—Ni(Co)—Sc(Y), можно оценить температуры плавления интерметаллидов по аналогии с системой Al—Ni—Y, исследованной в работе [11]. Согласно данным этой работы, большинство тройных соединений плавится при 1100—1200 °С.

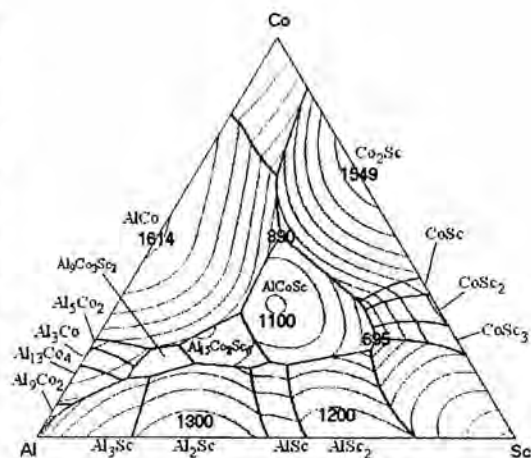


Рис. 6. Прогнозируемая поверхность ликвидуса для тройной системы Al—Co—Sc.

времени и материалов. Учитывая подобие свойств систем Al—Ni(Co)—Sc(Y), можно оценить температуры плавления интерметаллидов по аналогии с системой Al—Ni—Y, исследованной в работе [11]. Согласно данным этой работы, большинство тройных соединений плавится при 1100—1200 °С.

1. *Vachet F.* 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 / F. Vachet, F. Desret, E. Bonnier // C. R. Acad. Sci., Paris. — 1965. — 260, No. 6. — P. 453—456.
2. *Гельд П. В.* Энтальпии образования сплавов системы Al—Co / [П. В. Гельд, Ю. О. Есин, М. С. Петрушевский, В. М. Сандаков] // V Всесоюз. конф. по калориметрии. — М. : МГУ, 1971. — С. 42—44.
3. *Дюбанов В. Г.* Исследование энтальпий образования разбавленных растворов на основе железа, кобальта, никеля / В. Г. Дюбанов, А. Я. Стомахин, А. Ф. Филиппов // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1972. — № 3. — С. 69—71.
4. *Судавацова В. С.* Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Частина 1 (сплави на основі заліза та алюмінію) / В. С. Судавацова, В. А. Макара, В. І. Галинич. — К. : Логос, 2005.
5. *Сандаков В. И.* Некоторые термодинамические свойства жидких сплавов алюминия с никелем, кобальтом и железом: Автореф. ... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск, 1972. — 21 с.
6. *Colinet C.* Electronic structure and enthalpies of formation of Gd(Ni, Co, Fe)₂ compounds / C. Colinet, A. Pasturel // J. of Less-common Metals. — 1986. — 119. — P. 167—174.
7. *Okamoto H.* Al—Co (Aluminum—Cobalt) // J. of Phase Equilibria. — 1996. — 17, No. 4.
8. *Березуцкий В. В.* Энтальпии смешения в расплавах самария с переходными металлами / В. В. Березуцкий, М. И. Иванов // Порошковая металлургия. — 2009. — № 7/8. — С. 111—119.
9. *Иванов М. И.* Термодинамические свойства расплавов Eu—Pd / [М. И. Иванов, В. В. Березуцкий, В. Г. Кудин и др.] // Журн. физ. химии. — 2011. — 85, № 12. — С. 2216—2222.
10. *Raghavan V.* Al—Co—Sc (Aluminum—Cobalt—Scandium) // J. of Phase Equilibria and Diffusion. — 2009. — 30, No. 2. — P. 179.

11. Nash P. Enthalpies of formation of compounds in the Al—Ni—Y system / P. Nash, H.-S. Su, O. Kleppa // Transactions of Non-ferrous Metals Soc. China. — 2002. — 12, No. 2. — P. 754—758.

Термодинамічні властивості сплавів систем Al—Co и Al—Co—Sc

М. А. Шевченко, В. В. Березуцький, М. І. Іванов,
В. Г. Кудін, В. С. Судацова

Методом ізопериболічної калориметрії досліджено ентальпії змішування розплавів подвійної системи Al—Co при 1870 К і $0 < x_{Co} < 0,25$ та при 1620 К і $0 < x_{Co} < 0,12$. Ентальпії змішування розплавів потрійної системи Al—Co—Sc досліджено при 1870 К для перерізів $Al_{0,75(1-x)}Co_{0,25(1-x)}Sc_x$, $0 < x < 0,024$, і $Al_{0,88(1-x)}Co_{0,12(1-x)}Sc_x$, $0 < x < 0,044$. Використовуючи літературні дані по ентальпійам змішування рідких і твердих сплавів, активностям компонентів розплавів та діаграмі стану системи Al—Co, за допомогою створеного нами пакету розрахункових програм на основі моделі ідеальних асоційованих розчинів розраховано термодинамічні властивості рідких і твердих сплавів системи Al—Co у широкому температурному інтервалі для будь-яких складів. Моделюванням з даних для подвійних граничних підсистем оцінено ентальпії змішування розплавів і поверхня ліквідуса діаграми стану потрійної системи Al—Co—Sc у повному концентраційному інтервалі. Усі компоненти як подвійної системи Al—Co, так і потрійної Al—Co—Sc проявляють схильність до досить сильної взаємодії між собою: $\Delta H_{\min}(Al—Co) = -32,5$ кДж/моль при $x_{Co} = 0,44$; $\Delta H_{\min}(Al—Co—Sc) = -46$ кДж/моль для $Al_{0,4}Co_{0,3}Sc_{0,3}$ (оцінка).

Ключові слова: алюміній, кобальт, скандій, калориметрія, термодинамічні властивості, діаграма стану.

Thermodynamic properties of alloys of the Al—Co and Al—Co—Sc

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

Mixing enthalpies of melts of the binary Al—Co system at 1870 K in the range $0 < x_{Co} < 0,25$, and at 1620 K, $0 < x_{Co} < 0,12$ were investigated by the isoperibolic calorimetry. Mixing enthalpies of melts of the ternary Al—Co—Sc system were investigated at 1870 K for the sections $Al_{0,75(1-x)}Co_{0,25(1-x)}Sc_x$, $0 < x < 0,024$, and $Al_{0,88(1-x)}Co_{0,12(1-x)}Sc_x$, $0 < x < 0,044$. Using the data from literature on the mixing enthalpies of liquid and solid alloys, activities of the components of melts, and the phase diagram of the Al—Co system, by means of the calculating program package created by us, based on the model of ideal associated solutions, the thermodynamic properties of liquid and solid alloys of the Al—Co system in the wide range of temperature at any composition were calculated. Mixing enthalpies and liquidus surface of the phase diagram of the ternary Al—Co—Sc system in the whole concentration interval were estimated by modeling from the data for the binary boundary subsystems. All the components of both binary Al—Co and ternary Al—Co—Sc systems show a tendency to interact with each other rather strongly: $\Delta H_{\min}(Al—Co) = -32,5$ kJ/mole at $x_{Co} = 0,44$; $\Delta H_{\min}(Al—Co—Sc) = -46$ kJ/mole for $Al_{0,4}Co_{0,3}Sc_{0,3}$ (estimation).

Keywords: aluminum, cobalt, scandium, calorimetry, thermodynamic properties, phase diagram.