

## Термодинамические свойства расплавов тройных систем Al—Ni—элемент

Л. А. Романова, М. А. Шевченко, В. Г. Кудин,  
П. Н. Суботенко, В. С. Судавацова

*Методом высокотемпературной изопериболической калориметрии определены парциальные и интегральные энтальпии смешения жидких сплавов тройных систем Al—Ni—Ge, Al—Ni—Si, Al—Ni—Y в температурном интервале 1770—1800 К. Установлено, что расплавы этих систем образуются с экзотермическими эффектами. Интегральные энтальпии смешения расплавов изученных тройных систем смоделированы по уравнениям Туна и Бонье—Кабо. Лучшая корреляция наблюдается между энтальпиями смешения, определенными экспериментально и смоделированными по уравнению Бонье—Кабо. Таким образом, энергетика сплавообразования в этих тройных системах определяется взаимодействием компонентов в граничных двойных системах. С использованием критерия GFT (glass-forming tendency), который применен для тройных систем, оценена склонность к аморфизации. Показано, что расплавы тройных систем Al—Ni—Ge (Si, Y) проявляют склонность к образованию металлических стекол.*

**Ключевые слова:** термодинамические свойства, калориметрия, аморфизация, жидкие сплавы, Al, Ge, Y, Si, Ni.

Изучение физико-химических характеристик расплавов является научной основой создания новых материалов с заданными свойствами, в том числе аморфных, квазикристаллических. Термодинамические функции расплавов и фаз — одни из важнейших среди многочисленных физико-химических свойств сплавов, поскольку они количественно характеризуют энергию межатомного взаимодействия компонентов. Знание термодинамических величин сплавообразования необходимо для выбора оптимальных режимов технологии получения высококачественных сплавов и для прогнозирования их поведения в различных условиях. В связи со сложностью и трудоемкостью экспериментального исследования термодинамических свойств жидких трехкомпонентных сплавов систем Al—Ni—Ge, Al—Ni—Si, Al—Ni—Y при высоких температурах большое значение приобретает моделирование их термодинамических свойств, в частности на основе данных для двойных граничных систем. Все это также необходимо для накопления и систематизации термодинамических данных для жидких сплавов.

Сплавы систем Al—Ni—металл характеризуются высокой склонностью к аморфизации при закалке из жидкого состояния. Аморфные сплавы, полученные при выдержке вблизи температуры кристаллизации, способны образовывать композиционные материалы, содержащие наночастицы кристаллической фазы. Применяются сплавы, в том числе аморфные, достаточно широко: в качестве диффузионных барьеров в электронных приборах, для изготовления магнитных головок и датчиков, военной техники и оружия, в авиации и ракетостроении. Одна из наиболее сложных теорети-

ческих проблем состоит в выяснении причин способности определенного металлического сплава к образованию стекла при закалке из жидкой фазы.

Изучение термодинамических свойств сплавов Al—Ni—металл имеет большое значение для выяснения факторов, влияющих на аморфизацию. Кроме того, такие тройные системы интенсивно исследуются в последнее время в связи с обнаружением в них нового типа фаз — квазикристаллов. Алюминиевые сплавы широко применяются в промышленности преимущественно как легкие конструкционные материалы. Они характеризуются высокой электро- и теплопроводностью, высокой износостойкостью, низкой плотностью и способностью сохранять физические и механические свойства при нагревании.

Энтальпии смешения металлических расплавов определяли с помощью изопериболических калориметров, разработанных на кафедре физической химии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко. Калориметрические опыты проводили в атмосфере аргона высокой чистоты. Методика эксперимента заключалась в постепенном введении в металл-растворитель или двойной сплав (с заданным соотношением мольных долей компонентов) твердых навесок второго и третьего компонентов. Непосредственно перед сбросом в калориметрическую ванну образец находился при комнатной температуре. При добавлении образца в расплав регистрировали соответствующие кривые теплообмена при нагреве его до температуры опыта и растворении в расплаве. Парциальные энтальпии растворения металла рассчитывали по формуле

$$\Delta\bar{H}_i = K \cdot S_i / n_i - \Delta H_{298}^{T_d}$$

где  $K$  — коэффициент теплообмена калориметра;  $S_i$  — площадь пика на термической кривой;  $n_i$  — количество добавки (моль);  $\Delta H_{298}^{T_d}$  — энтальпия нагрева одного моля добавки от 298 К до температуры опыта  $T_d$ .

В каждом опыте калориметр калибровали — сбрасывали в тигель образцы металла-растворителя (в начале опыта) и эталонного вещества — вольфрама (в конце). Для исследований использованы кремний марки КПС-3 (99,999%), никель электролитический (99,9%), алюминий марки AP (99,9%), германий марки ГПЗ-1 (99,999%), иттрий дистиллят ИТМД-2 (99,999%) и вольфрам класса А2 (99,96%). С учетом всех факторов, влияющих на погрешность измерения энтальпий образования расплавов, установлено, что для парциальных энтальпий смешения она не превышает  $\pm(10—15)\%$ , а для интегральных —  $\pm(1—2)\%$ .

Методом высокотемпературной калориметрии определены парциальные энтальпии смешения алюминия  $\Delta\bar{H}_{Al}$  в расплавах тройной системы Al—Ni—Ge при  $1800 \pm 5$  К для сплавов трех лучевых сечений с постоянным соотношением мольных долей германия и никеля ( $x_{Ge}/x_{Ni} = 0,7/0,3; 0,5/0,5$  и  $0,3/0,7$  до  $x_{Al}$  в тройных сплавах  $\sim 0,5—0,7$ ). Парциальные энтальпии смешения алюминия в расплавах тройной системы Al—Ni—Si при  $1770 \pm 5$  К рассчитаны для сплавов пяти лучевых сечений с постоянным соотношением мольных долей кремния и никеля ( $x_{Si}/x_{Ni} = 0,85/0,15; 0,7/0,3; 0,5/0,5; 0,3/0,7$  и  $0,15/0,85$ ).

Экспериментально полученные величины  $\Delta\bar{H}_{Al}$  в расплавах указанных систем представлены на рис. 1. Парциальные энтальпии смешения алюми-

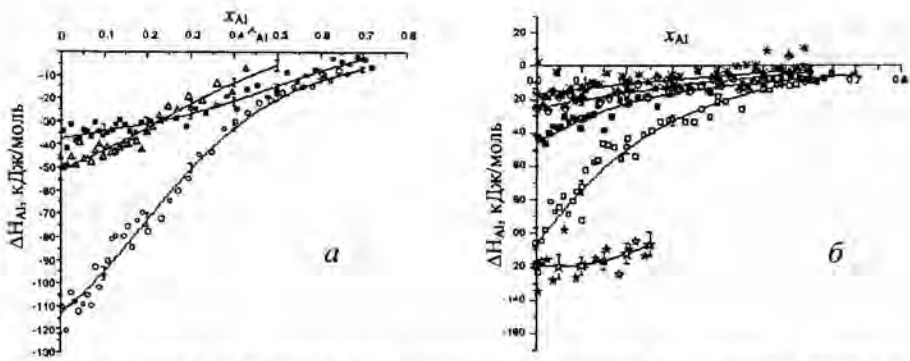


Рис. 1. Парциальные энтальпии смешения алюминия в расплавах тройных систем Al—Ni—Ge при 1800 К (а) и Al—Ni—Si при 1770 К (б) и кривые, аппроксимирующие концентрационные зависимости этих величин (сплошные линии):  $x_{Ge}/x_{Ni}$ : ■ — 0,7/0,3; Δ — 0,5/0,5; ○ — 0,3/0,7;  $x_{Si}/x_{Ni}$ : \* — 0,85/0,15; ◆ — 0,7/0,3; ■ — 0,5/0,5; □ — 0,3/0,7; ☆ — 0,15/0,85.

ния в жидких сплавах приведенных систем характеризуются значительными экзотермическими значениями. Наблюдается закономерное уменьшение парциальных энтальпий смешения алюминия при бесконечном разбавлении с увеличением содержания никеля в исходных двойных сплавах. Так, для сечения с  $x_{Ge}/x_{Ni} = 0,7/0,3$  для расплавов системы Al—Ni—Ge  $\overline{\Delta H}_{Al}$  составляет  $-38 \pm 2$  кДж/моль, а для  $x_{Ge}/x_{Ni} = 0,3/0,7$  —  $-114 \pm 8$  кДж/моль.

Концентрационные зависимости величин  $\overline{\Delta H}_{Al}$  расплавов указанных лучевых сечений в исследованном интервале составов описываются степенными полиномами. Из этих экспериментальных данных рассчитаны интегральные энтальпии смешения расплавов систем Al—Ni—Ge(Si) для округленных составов с доверительными интервалами, равными двум среднеквадратичным отклонениям аппроксимирующей функции (таблица). Образование жидких сплавов обеих систем в исследованной области концентраций характеризуется отрицательными  $\Delta H$ , которые по абсолютной величине значительно возрастают при увеличении содержания никеля в исходных двойных сплавах Ni—(Ge)Si. С повышением содержания алюминия в тройных сплавах вдоль исследованных сечений вначале наблюдается уменьшение, а дальше — постепенное увеличение значений  $\Delta H$ .

Анализ изоэнтальпий смешения расплавов тройной системы Al—Ni—Si показал, что максимальное взаимодействие между компонентами наблюдается вдоль квазибинарного сечения NiAl—Ni<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, о чем свидетельствуют значительные по абсолютной величине экзотермические  $\Delta H$  в этой области концентраций. Как и следовало ожидать, интегральные энтальпии смешения монотонно уменьшаются по абсолютной величине в направлении от линии максимального взаимодействия к системе Al—Si и никелевому углу.

Следует отметить, что установленные нами термохимические свойства расплавов тройной системы Al—Ni—Si характеризуются меньшими экзотермическими значениями, чем полученные ранее В. Т. Витусевичем и соавторами при 1565 К [1]. По нашему мнению, это обусловлено разницей температур, при которых выполнены указанные и наши исследования.

Интегральные энтальпии смешения  $-\Delta H \pm 2\sigma$  (кДж/моль) расплавов тройных систем Al—Ni—Ge с постоянным соотношением  $x_{Ge}/x_{Ni}$  при  $1800 \pm 5$  К и Al—Ni—Si вдоль сечений с  $x_{Si}/x_{Ni} = \text{const}$  при  $1770 \pm 5$  К

$x_{Al}$	Al—Ni—Ge			Al—Ni—Si				
	$x_{Ge}/x_{Ni}$			$x_{Si}/x_{Ni}$				
	0,7/0,3	0,5/0,5	0,3/0,7	0,85/0,15	0,7/0,3	0,5/0,5	0,3/0,7	0,15/0,85
0,0	20,4 ± 1,4	30,7 ± 2,2	32,2 ± 2,3	18,5 ± 0,9	36,0 ± 1,8	53,1 ± 2,0	48,4 ± 1,8	27,4 ± 1,4
0,05								32,0 ± 1,7
0,1	21,9 ± 1,6	32,3 ± 2,1	39,5 ± 2,4	18,2 ± 1,1	34,7 ± 2,0	51,6 ± 2,1	52,4 ± 2,1	36,7 ± 1,8
0,15								41,2 ± 2,1
0,2	23,1 ± 1,9	33,0 ± 2,2	44,4 ± 2,6	17,5 ± 1,3	32,8 ± 2,2	48,8 ± 2,2	53,2 ± 2,4	45,5 ± 2,7
0,25								49,5 ± 3,5
0,3	23,9 ± 2,0	32,3 ± 2,3	46,5 ± 2,7	16,5 ± 1,4	30,5 ± 2,3	45,0 ± 2,3	51,5 ± 2,8	
0,4	23,9 ± 2,2	30,2 ± 2,6	45,6 ± 2,9	15,2 ± 1,5	27,7 ± 2,3	40,6 ± 2,3	47,9 ± 2,8	
0,5	23,0 ± 2,4	26,6 ± 3,7	42,2 ± 3,1	13,5 ± 1,5	24,3 ± 2,3	35,7 ± 2,3	42,8 ± 2,9	
0,6	20,6 ± 2,2		36,9 ± 3,0	11,5 ± 1,5	20,5 ± 2,3	30,3 ± 2,6	36,4 ± 4,1	
0,7	16,8 ± 3,0		30,0 ± 4,8			24,3 ± 3,3		

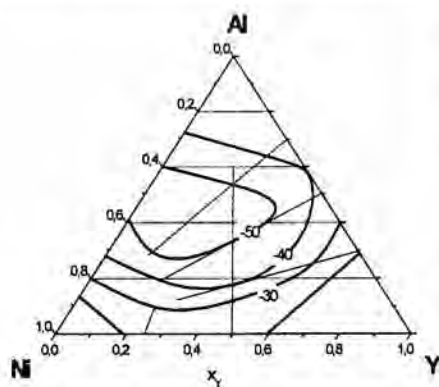


Рис. 2. Изотермии смешения (кДж/моль) расплавов тройной системы Al—Ni—Y при 1770 К (тонкими линиями обозначены изученные сечения).

Анализ энергетики сплавообразования в тройной системе Al—Ni—Si показал, что основным является вклад взаимодействия компонентов в предельных двойных системах Ni—Si и Al—Ni, причем влияние первой является преобладающим.

Результаты рентгеновского исследования литого сплава системы Al—Ni—Ge ( $x_{Al} = 0,6$ ;  $x_{Ni} = 0,09$ ;  $x_{Ge} = 0,21$ ) выявили существование двойных соединений  $Ni_2Al_3$  (68%),  $NiAl_3$  (9%), Ge и Al. Это согласуется с термодинамическими свойствами расплавов и диаграммой состояния этой тройной системы.

Термодинамические свойства расплавов системы Al—Ni—Y исследованы при  $1770 \pm 5$  К. Для изученных пяти лучевых сечений этой системы (рис. 2) парциальные энтальпии смешения никеля и алюминия являются экзотермическими. Их значения постепенно уменьшаются по абсолютной величине с увеличением содержания третьего компонента, который добавляется в исходный расплав. Экспериментальное исследование расплава вдоль лучевого сечения  $x_{Ni}/x_{Y} = 0,75/0,25$  было значительно затруднено вследствие существования в исходной двойной системе тугоплавкого соединения  $YNi_5$ , которое конгруэнтно плавится при температуре, близкой к температуре проведения опыта. Это привело к вхождению в гетерогенную область тройных сплавов.



Из парциальных энтальпий смешения расплавов системы Al—Ni—Y рассчитаны интегральные. С использованием полученных нами энтальпий смешения расплавов тройной системы Al—Ni—Y для пяти изученных лучевых сечений, а также сведений о термодинамических свойствах двойных граничных систем построены изолинии с шагом 10 кДж/моль (рис. 2). Видно, что интегральные энтальпии смешения монотонно уменьшаются по абсолютной величине в направлении перехода от граничной двойной системы Al—Ni к системе Ni—Y. Изолинии  $\Delta H$  четко сорентированы на двойную систему Al—Ni, которая характеризуется наибольшей энтальпией смешения из всех трех, ограничивающих указанную тройную систему, и выходят на систему Al—Y, сплавы которой также образуются с большими экзотермическими  $\Delta H$ . Максимальное взаимодействие между компонентами в этих тройных расплавах наблюдается вдоль сечения AlNi—AlY. Об этом свидетельствуют значительные по абсолютной величине экзотермические энтальпии смешения (от -40 до -50 кДж/моль) в этой области концентраций.

Исследование термодинамических свойств расплавов тройных систем является сложным экспериментальным заданием, поэтому были применены модели, по которым можно их оценить. Для расчетов энтальпий смешения расплавов тройных систем, состоящих из двух двойных с сильным взаимодействием между компонентами и третьей, близкой по свойствам к идеальной или описываемой моделью регулярного раствора, лучшее согласование с экспериментально полученными термодинамическими величинами нередко обеспечивает уравнение Бонье—Кабо.

Поскольку углерод и олово находятся в одной подгруппе периодической системы элементов с Si и Ge, а термодинамические свойства расплавов тройных систем Al—Ni—Sn(C) до сих пор не изучены, нами смоделированы  $\Delta_m H$  расплавов этих систем по уравнению Бонье—Кабо [2] (рис. 3). Показано, что минимум поверхности  $\Delta_m H$  этих тройных систем находится в области расплавов системы Al—Ni. Это свидетельствует о том, что энергетика сплавообразования в расплавах тройных систем Al—Ni—Sn(C) определяется взаимодействием в граничной системе Al—Ni, а также, вероятно, об отсутствии в них тройных тугоплавких соединений.

Напротив, для расплавов тройных систем Al—Ni—Sc(La) прогнозируемые поверхности энтальпий смешения характеризуются минимумами, которые приходятся на середину треугольника Гиббса—Розебома. Это указывает на возможность образования в этой области составов тройных соединений, плавящихся при достаточно высокой температуре. Это коррелирует с энтальпией образования некоторых алюминидов иттрия, для которых в этой области составов минимальные значения близки к -65 кДж/моль.

В связи с тем, что в системе Al—Ni—Y все три двойные граничные подсистемы характеризуются сильным взаимодействием между различными компонентами, то для прогнозирования термодинамических свойств расплавов этой системы целесообразно было применить модель Колера или Редлиха—Кистера. Это обусловлено тем, что в этих моделях все граничные подсистемы используются с одинаковым вкладом. Кроме того, в модели были учтены наши новые данные по энтальпиям смешения расплавов системы Ni—Y, которые являются более экзотермическими

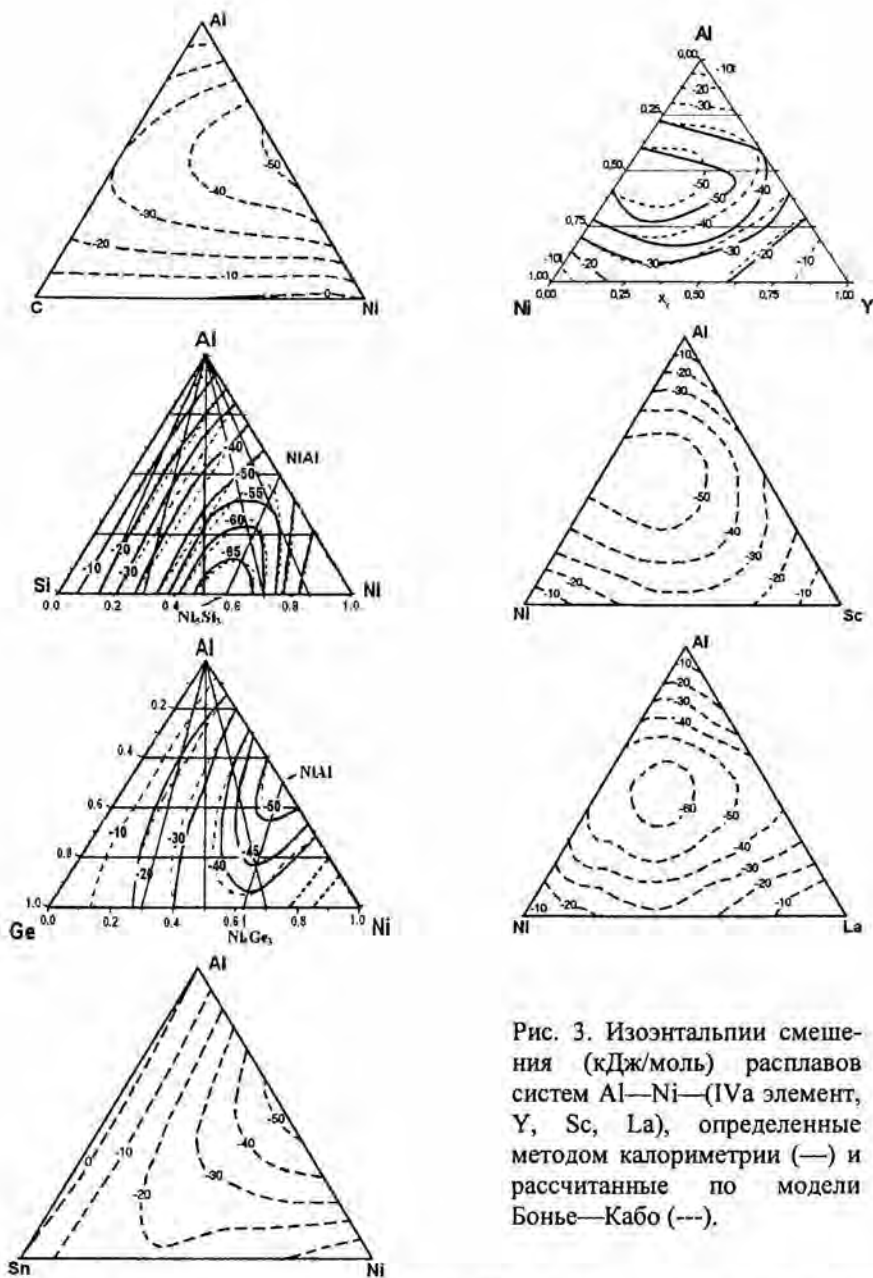


Рис. 3. Изознтальпии смешения (кДж/моль) расплавов систем Al—Ni—(IVa элемент, Y, Sc, La), определенные методом калориметрии (—) и рассчитанные по модели Бонье—Кабо (---).

(в области сплавов, богатых иттрием). Кроме того, впервые нам удалось рассчитать энтропии и энергии Гиббса смешения этих расплавов, исходя из имеющихся экспериментальных и расчётных данных по активностям компонентов расплавов двойных граничных подсистем (рис. 4). Видно, что между рассчитанными и экспериментальными данными имеется качественное согласие.

Термодинамические критерии аморфизации металлических сплавов позволяют из общих представлений, без конкретизации атомного или электронного строения жидкой и кристаллических фаз, выявить системы, сплавы которых имеют повышенную или, наоборот, пониженную склонность к аморфизации. Одним из способов описания способности сплавов к аморфизации фазы является параметр GFT (glass forming tendency) [3].

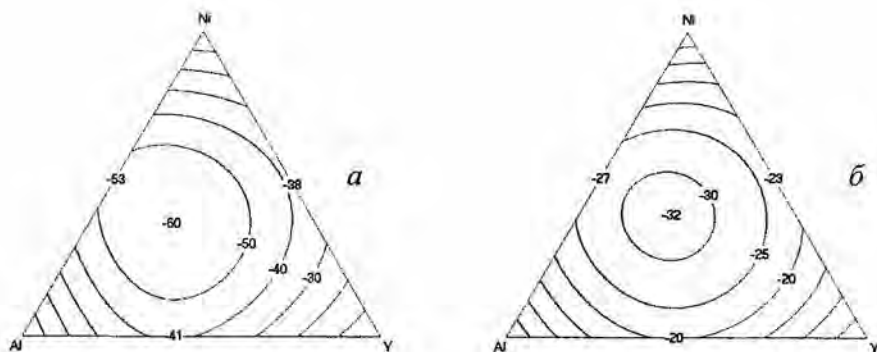


Рис. 4. Изолинии интегральных энтальпий (а) и избыточных энергий Гиббса (б) смешения расплавов тройной системы Al—Ni—Y, рассчитанные по модели Редлиха—Кистера.

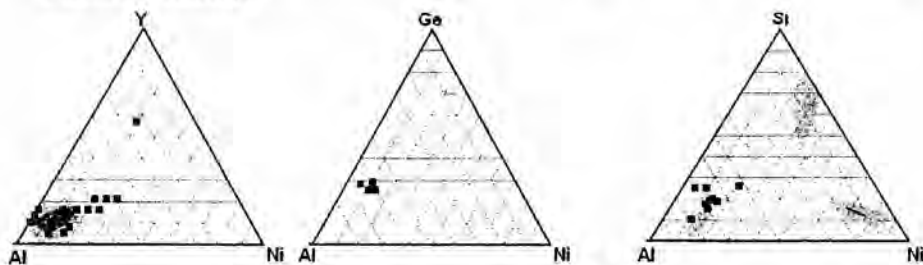





Рис. 5. Значения параметра GFT для расплавов тройных систем Al—Ni—Y(Ge, Si):  
 - 0,15-0,55;  - 0,55-0,9;  - 0,9-1,2;  - >1,2;  
 ■ — экспериментальные данные [4].

GFT — величина, которая показывает, насколько данный сплав аморфизуется легче, чем чистый компонент в случае, когда в расплаве существуют ассоциаты  $A_iB_j$ . Нами разработана специальная программа для расчета GFT для расплавов тройных систем по уравнению Матия—Зелинского. На рис. 5 приведены результаты расчетов GFT расплавов тройных систем Al—Ni—Y(Ge, Si). Видно, что наблюдается корреляция между рассчитанными и экспериментально установленными областями аморфизации. Это указывает на то, что уравнение Матия—Зелинского может быть применено для прогнозирования склонности к аморфизации расплавов систем Al—Ni—металл.

Итак, полученные методом калориметрии термохимические свойства расплавов тройных систем Al—Ni—Ge (Si, Y) позволили установить тип взаимодействия в них, а также подобрать такую геометрическую модель, с помощью которой можно оценить аналогичные параметры для расплавов подобных неизученных систем.

1. *Witusiewicz V.* Enthalpy of mixing of liquid Al—Ni—Si Alloys / [V. Witusiewicz, I. Arpshofen, H.-J. Seifert et al.] // *Z. Metallkd.* — 2000. — Bd. 91. — S. 128—142.
2. *Bonnier E.* Sur l'estimation de l'enthalpie libre de me'lange de certains alliages metalliques liquides ternaries / E. Bonnier, R. Caboz // *Compt. Rend.* — 1960. — 250. — P. 527—529.
3. *Zielinski P. C.* Influence of liquid structure in glass forming tendency / P. C. Zielinski, H. Matyja // *Rapidly Quenched Metals, Sec. Internat. conf.* — Cambridge, MIT Press, 1975. — P. 237—248.

## Термодинамічні властивості розплавів потрійних систем Al—Ni—елемент

Л. О. Романова, М. О. Шевченко, В. Г. Кудин, П. М. Суботенко,  
В. С. Судацова

*Методом високотемпературної ізоперіболічної калориметрії визначено парціальні та інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів потрійних систем Al—Ni—Ge, Al—Ni—Si, Al—Ni—Y в температурному інтервалі 1770—1800 К. Встановлено, що розплави цих систем утворюються з екзотермічними ефектами. Інтегральні ентальпії змішування розплавів вивчених потрійних систем змодельовані за рівняннями Туна та Бонье—Кабо. Найкраща кореляція спостерігається між ентальпіями змішування, визначеними експериментально та змодельованими за рівнянням Бонье—Кабо. Отже, енергетика сплавоутворення в цих потрійних системах визначається взаємодією компонентів в граничних подвійних системах. З використанням критерію GFT (glass-forming tendency), який застосовано до потрійних систем, оцінено схильність до аморфізації. Показано, що розплави потрійних систем Al—Ni—Ge(Si, Y) проявляють схильність до утворення металічних стекло.*

**Ключові слова:** термодинамічні властивості, калориметрія, аморфізація, рідкі сплави, Al, Ge, Y, Si, Ni.

## Thermodynamic properties of melts of the ternary Al—Ni-element systems

L. O. Romanova, M. O. Shevchenko, V. G. Kudin, P. M. Subotenko,  
V. S. Sudavtsova

*The mixing enthalpies of liquid Al—Ni—Ge, Al—Ni—Si, Al—Ni—Y alloys have been measured by high-temperature isoperibolic calorimetry at 1770 and 1800 K. All investigated ternary systems are characterized by exothermic mixing heat effects. Integral enthalpies of mixing in ternary liquid alloys were calculated by Toop and Bonnier—Caboz models. The best correlation is found between the experimental enthalpies of mixing and the ones predicted by Bonnier—Caboz method. This agreement testifies that thermodynamics of ternary alloys is predominantly defined by interaction between components in the boundary binary systems. The possibility of amorphous alloys formation was estimated using glass-forming tendency (GFT) criterion adapted to ternary alloys. Computed GFT satisfactory predicts field of amorphous alloys existence.*

**Keywords:** thermodynamic properties, calorimetry, liquid metals, amorphization, Al, Ge, Y, Si, Ni.