

УДК 541.11

ЭНЕРГИИ ГИББСА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ СИСТЕМЫ МЕДЬ–ИТТРИЙ

© 1996 г. Е. Б. Рудный

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 31.01.95 г.

На основе данных об экспериментальных температурах ликвидуса, координат невариантных равновесий, энтальпий смешения жидких сплавов системы Cu–Y и энтальпии образования соединения CuY получены выражения для энергии Гиббса расплава и интерметаллических фаз Cu_6Y , Cu_4Y , Cu_7Y_2 , Cu_2Y и CuY. Из этих данных рассчитана диаграмма фазовой системы Cu–Y, которая наилучшим образом согласуется со всеми имеющимися результатами прямых экспериментальных измерений.

Настоящая работа является продолжением исследования тройной системы Ba–Cu–Y [1] и посвящена оптимизации диаграмм состояний бинарной системы Cu–Y.

ИСХОДНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Экспериментальные данные о диаграмме фазовых состояний Cu–Y (рис. 1) собраны и обсуждены в обзоре [2] и справочниках [3–6] (оригинальные работы [7–10]). После опубликования работ [2–6] появились новые экспериментальные

исследования диаграммы Cu–Y [11, 12]. В конденсированном состоянии образуется ряд соединений: Cu_6Y , Cu_4Y , Cu_7Y_2 , Cu_2Y и CuY. Первые два из них имеют область гомогенности шириной в несколько мольных процентов, а область гомогенности соединений Cu_2Y и CuY и взаимная растворимость металлов пренебрежимо малы. Существование соединения Cu_7Y_2 впервые доказано Будри [2] и впоследствии подтверждено в [13, 14]. В [15–18] калориметрически измерены интегральные энтальпии смешения расплавов Cu–Y (рис. 2), а в работе [19] определена энтальпия образования

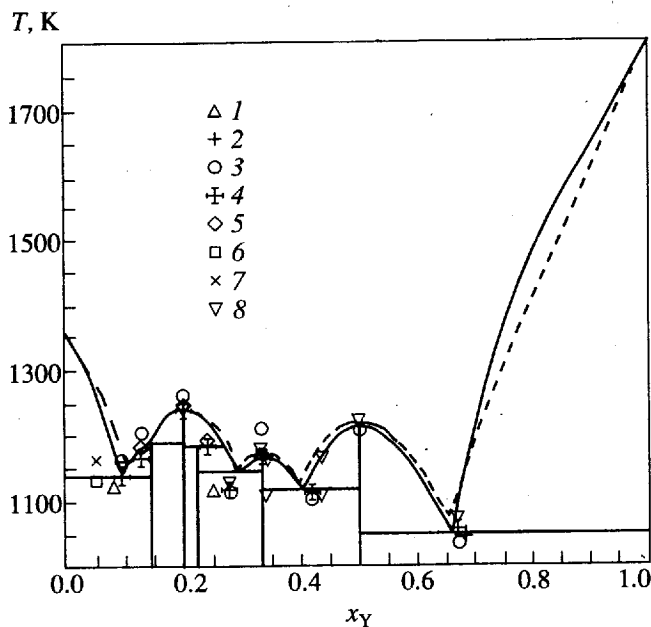


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний системы Cu–Y. Экспериментальные данные, использованные при расчетах: 1 – [7], 2 – [8], 3 – [9], 4 – данные Хафлинга (см. [3]), 5 – данные Будри (см. [2]), 6 – [10], 7 – [11], 8 – [12]; сплошная линия – наш расчет, пунктир – [25, 26].

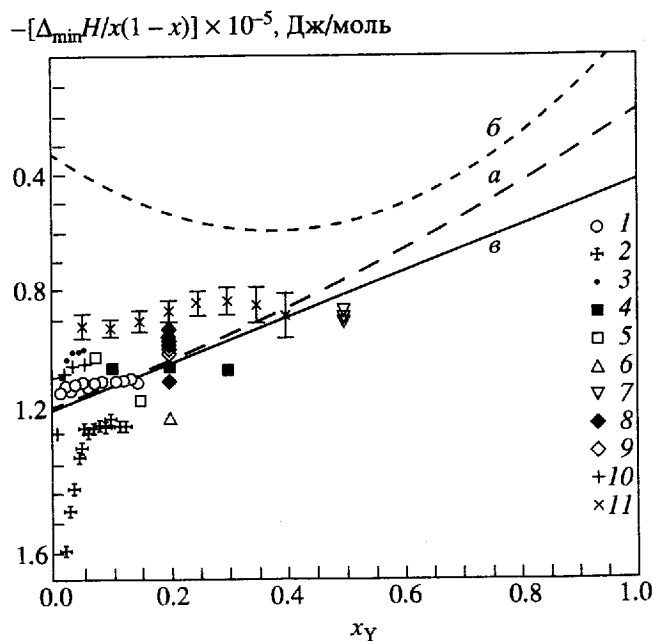


Рис. 2. Интегральные энтальпии смешения сплавов Cu–Y. Экспериментальные данные: 1, 2 – [15, 16] при 1410 К, 3–10 – [17] при 1373 К, 11 – [18] при 1963 К; а – расчет при 1373 К [25, 26], б – при 1963 К [25, 26], в – наш расчет.

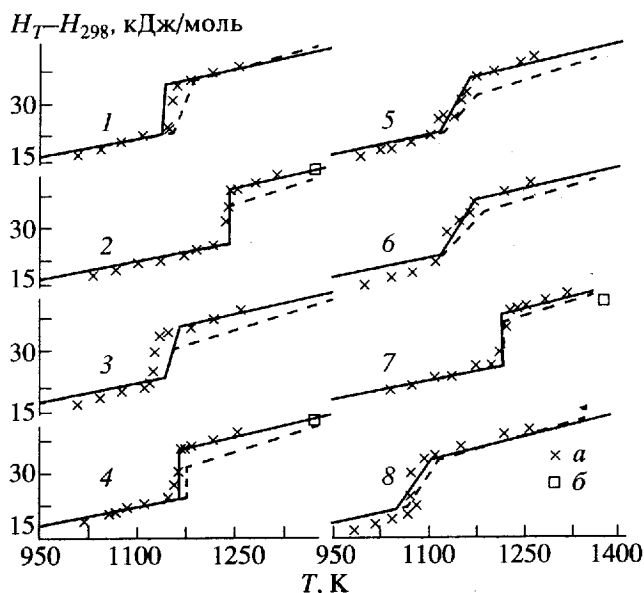


Рис. 3. Температурные зависимости энтальпии для системы Cu–Y при различных значениях x_Y : 1 – 0.093, 2 – 0.200, 3 – 0.278, 4 – 0.333, 5 – 0.341, 6 – 0.434, 7 – 0.500, 8 – 0.670. Экспериментальные данные: а – [12], б – [17]; сплошная линия – наши результаты расчета, пунктир – [25, 26].

соединения CuY. В [12] и [17] измерены температурные зависимости энтальпии $H_T - H_{298}$ для ряда составов системы Cu–Y (рис. 3).

При изучении зависимости электродных потенциалов системы Cu–Y в расплавах NaCl–KCl–YCl от времени оценены энергии Гиббса образования Cu_6Y , Cu_2Y и CuY [20]. Эти результаты не учтены в настоящей работе. Согласно [20], соединение Cu_6Y термодинамически нестабильно и должно распадаться на Cu и Cu_4Y , что противоречит остальным работам. В [21] исследовано испарение расплавов Cu–Y. К сожалению, авторы не указали, к каким температурам относятся приводимые скорости испарения расплавов, что не дает возможности использовать их данные.

Таблица 1. Энтальпии (ΔH° , Дж/моль) и энтропии (ΔS° , Дж/(моль К)) реакций (1), наши данные (I) и [25, 26]

Соединение	$-\Delta H^\circ$ [25, 26]	$-\Delta S^\circ$ [25, 26]	$-\Delta H^\circ$ (I)
Cu_6Y	9572	1.2	12610
Cu_4Y	14067	2.5	16560
Cu_7Y_2	14802	2.7	17280
Cu_2Y	17394	3.2	20100
CuY	18202, 24000 [19]	3.6	20180

Примечание. При наших расчетах фиксировалось значение $\Delta S^\circ = 0$.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФАЗ

При термодинамическом описании диаграммы состояния системы Cu–Y взаимная растворимость твердых металлов и области гомогенности интерметаллических соединений Cu_6Y , Cu_4Y , Cu_7Y_2 , Cu_2Y , CuY считались пренебрежимо малыми. В оригинальных работах упоминается, что соединения Cu_6Y и Cu_4Y имеют области гомогенности шириной в несколько мольных процентов, но экспериментальные данные для положения соответствующих равновесий отсутствуют. Для энергии Гиббса меди и иттрия использованы данные [22].

При расчете энергии Гиббса интерметаллических соединений применялось приближение нулевого изменения теплоемкости при образовании фаз

$$\frac{m}{m+n} \text{Cu}(\text{ГЦК}) + \frac{n}{m+n} \text{Y}(\text{гекс.}) = \frac{1}{m+n} \text{Cu}_m\text{Y}_n \quad (1)$$

а энергия Гиббса расплава описывалась уравнением Рейдлика–Кистера

$$\Delta_{\text{mix}} G = x_{\text{Cu}} RT \ln x_{\text{Cu}} + x_{\text{Y}} RT \ln x_{\text{Y}} +$$

$$+ \sum_i x_{\text{Cu}} x_{\text{Y}} (A_i + B_i T + C_i T \ln T) (x_{\text{Y}} - x_{\text{Cu}})^i, \quad (2)$$

где x_{Cu} и x_{Y} – мольные доли меди и иттрия, T – температура, R – универсальная газовая постоянная, A_i , B_i и C_i – параметры взаимодействия. Энтальпии и энтропии реакций типа (1) и неизвестные параметры взаимодействия A_i , B_i и C_i в уравнении (2) для энергии Гиббса расплава являются неизвестными, подлежащими определению (в дальнейшем вектор Θ).

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для совместной обработки разнородных экспериментальных данных, относящихся к системе Cu–Y, использован метод, который в [23] назван “нелинейная физико-химическая модель + линейная модель ошибки”. В рамках метода экспериментальные величины описывались уравнением

$$y_{ij} = f_i(x_{ij}, \Theta) + \varepsilon_{r,ij} + \varepsilon_{a,i} + \varepsilon_{b,i}(x_{ij} - x_i), \quad (3)$$

обозначения и более подробное обсуждение уравнения (3) дано в работе [1].

В оригинальных работах по термическому анализу системы Cu–Y приведены координаты эвтектик и температуры плавления соединений. Уравнение (3) для температур плавления соединений [9, 12] имеет вид

$$T_{ij, \text{melt}} = T_{ij, \text{melt}}^{\text{calc}} \{x_{ij}, \Theta\} + \varepsilon_{ij}. \quad (4)$$

Здесь и далее x_{ij} обозначает мольную долю иттрия в расплаве.

Таблица 2. Термодинамические свойства расплава Cu–Y (коэффициенты уравнения (2)) по нашим (I) и данным [25, 26]

Данные	A_0	A_1	A_2	B_0	B_1	B_2	C_0	C_1	C_2
	Дж/моль			Дж/(моль К)					
[25, 26]	-124183	116963	-80027	311.58	-432.28	518.94	-33.93	48.94	-63.80
I	-82460	38480	0	14.74	-6.607	0	0	0	0

Примечание. Значения параметров A_2, B_2, C_0, C_1 и C_2 фиксировались нами при расчете.

Таблица 3. Нонвариантные равновесия в системе Cu–Y по нашим (I) и данным [2, 25, 26]

Равновесие	[2]		[25, 26]		I	
	T, K	x_Y	T, K	x_Y	T, K	x_Y
Cu–L–Cu ₆ Y	1133	0.093	1144	0.107	1138	0.091
Cu ₆ Y–L–Cu ₄ Y	1183	–	1178	0.137	1188	0.143
Cu ₄ Y–L	1248	0.2	1243	0.2	1241	0.2
Cu ₄ Y–L–Cu ₇ Y ₂	1193	–	1164	0.275	1183	0.265
Cu ₇ Y ₂ –L–Cu ₂ Y	1113	0.28	1140	0.287	1143	0.292
Cu ₂ Y–L	1208	0.333	1175	0.333	1164	0.333
Cu ₂ Y–L–CuY	1103	0.42	1117	0.396	1116	0.400
CuY–L	1208	0.5	1215	0.5	1213	0.5
CuY–L–Y	1043	0.67	1053	0.652	1048	0.657

Функциональные зависимости температур и мольных долей эвтектик [7–14] записывались в виде

$$T_{ij,e} = T_{ij,e}^{calc} \{ \Theta \} + \epsilon_{ij}, \quad (5)$$

$$x_{ij,e} = x_{ij,e}^{calc} \{ \Theta \} + \epsilon_{ij}, \quad (6)$$

где расчетные температуры и мольные доли при заданном векторе Θ находились аналогично [1].

Помимо данных термического анализа в совместную обработку были включены интегральные энтальпии смешения [15–18]

$$\begin{aligned} & \Delta_{mix} H_{ij} / (1 - x_{ij}) / x_{ij} = \\ & = \Delta_{mix} H_{ij}^{calc} \{ T_{ij}, x_{ij}, A_{ij}, C_{ij} \} / (1 - x_{ij}) / x_{ij} + \epsilon_{ij}, \end{aligned} \quad (7)$$

температурные зависимости энтальпии восьми составов системы Cu–Y [12, 17]

$$(H_T - H_{298})_{ij} = (H_T - H_{298})_{ij}^{calc} \{ T_{ij}, x_{ij}, \Theta \} + \epsilon_{ij}, \quad (8)$$

и энтальпия образования CuY [19]

$$\Delta H_{ij} = \Delta H_{ij}^{calc} + \epsilon_{ij}. \quad (9)$$

Выполнено несколько расчетов при разном числе неизвестных параметров. Рекомендованное решение (табл. 1 и 2) и расчетные характеристические точки системы (табл. 3) получены при девяти неизвестных – пяти энтальпиях реакций (1) и

четырёх параметрах взаимодействия расплава A_0, B_0, A_1, B_1 . Энтропии реакций (1) на основе известных закономерностей для твердофазных реакций [24] приравнены нулю. Выбор оптимального числа параметров и подробности статистической обработки будут описаны в отдельной публикации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамическое описание фазовой диаграммы системы Cu–Y приведено в [25, 26]. Экспериментальные точки и результаты обработки данных [25, 26] представлены на рис. 1–3. Полученные термодинамические свойства интерметаллических соединений и расплава представлены в табл. 1 и 2, характерные точки диаграммы фазовых состояний – в табл. 3. Энергия Гиббса смешения жидких сплавов Cu–Y приведена на рис. 4.

Описания диаграммы состояний системы Cu–Y близки друг к другу (см. рис. 1), однако решение, предлагаемое в настоящей работе, лучше описывает экспериментальные данные для интегральной энтальпии смешения расплавов Cu–Y и температурной зависимости энтальпии (см. рис. 2 и 3). Энтальпия смешения расплава в [25, 26] сильно зависит от температуры (кривые при 1373 и 1963 К на рис. 2 сильно отличаются друг от друга), в то время как экспериментальные данные [18],

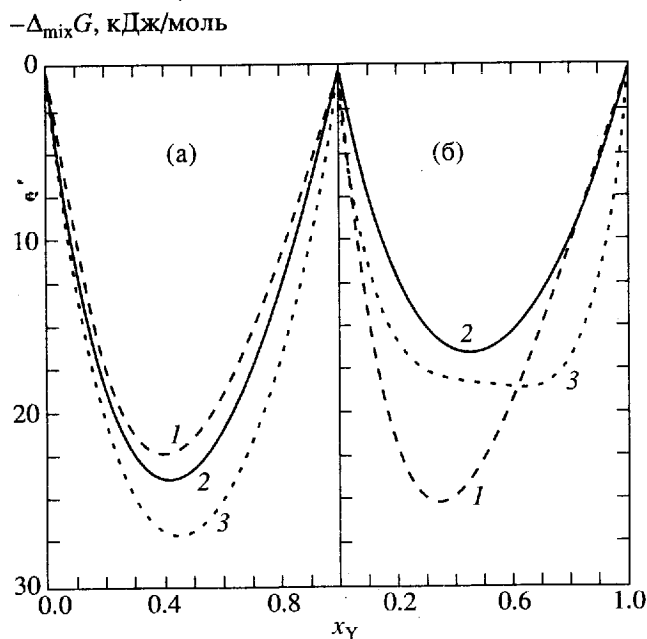


Рис. 4. Энергии Гиббса смешения жидких сплавов Cu-Y; а - данная работа, б - [25, 26] при 400 (1), 1273 (2) и 3000 К (3).

появившиеся после публикаций [25, 26], не подтверждают этого.

Наибольшее расхождение между решением [25, 26] и предлагаемым нами проявляется в температурной зависимости энергии Гиббса смешения расплава Cu-Y (см. рис. 4). В [25, 26] энергия Гиббса смешения с уменьшением температуры возрастает по абсолютной величине, и при температурах ниже 600 К расплав должен был стать стабильнее интерметаллических соединений. Наоборот, при увеличении температуры энергия Гиббса смешения расплава согласно [25, 26] уменьшается по абсолютной величине, и при ~3000 К должно произойти его расслоение. Описание энергии Гиббса расплава, предлагаемое нами, несмотря на меньшее число варьируемых параметров лучше согласуется с экспериментальными данными и допускает экстраполяцию в более широком температурном интервале.

После завершения описанных расчетов была опубликована работа [27], в которой содержатся экспериментальные активности меди и иттрия в жидких сплавах при 1623 К. Особо подчеркнем, что экспериментальные активности не использовались в нашей обработке и, таким образом, они могут служить в качестве независимой проверки для оцененной энергии Гиббса расплава. Согласие между рассчитанными согласно предлагаемой нами энергии Гиббса расплава и экспериментальными активностями вполне удовлетворительное, в то время как активности, рассчитанные по данным [25, 26], лежат несколько в стороне (см. рис. 5).

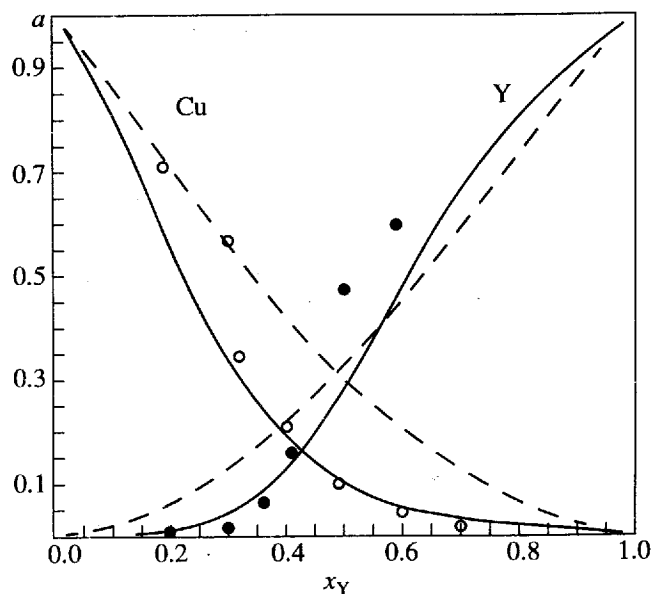


Рис. 5. Активности меди и иттрия в жидких сплавах при 1623 К; точки - экспериментальные данные [27]; сплошные линии - наш расчет, пунктир - [25, 26].

Автор благодарит Г.Ф. Воронина, В.А. Лысенко и И.А. Зайцеву за плодотворные дискуссии, Международный научный фонд (грант MRL-000) - за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудный Е.Б. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 986.
2. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bul. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. P. 315.
3. Лундин С.Е. // Редкоземельные металлы / Под ред. Ф. Спединга, А. Даана. М.: Металлургия, 1965. С. 254.
4. Эллиот П.П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970.
5. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976.
6. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio: Am. Soc. Metals, 1986.
7. Daane A.H., Spedding F.H. // U.S. At. Energy. Comm. ISC-976. 1957. P. 20 (цит. по [2]).
8. Love B. // WADD Tech. Rept. 60-74. 1960. 226 p. (цит. по [2]).
9. Domagala R.F., Rausch J.J., Levinson D.W. // Trans. ASM. 1961. V. 53. P. 137, 899.
10. Федоров В.Н., Журба А.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 1. С. 166.
11. Дуйсемалиев У.К., Кулманен Э.В. // Изв. вузов. Цвет. металлы. 1988. № 3. С. 117.
12. Qi G., Itagaki K., Yazawa A. // Mater. Trans. JIM. 1989. V. 30. P. 273.

13. *Yinghong Z., Can Q., Jungin L.* // *J. Less-Common Met.* 1991. V. 175. P. 97.
14. *Dexuan L., Lingmin Z., Yinghong Z.* // *Z. Metallkunde.* 1993. B. 84. S. 781.
15. *Судавацова В.С., Баталин Г.И., Калмыков А.В., Кузнецов Ф.Ф.* // *Изв. вузов. Цвет. металлы.* 1983. № 6. С. 107.
16. *Судавацова В.С., Баталин Г.И., Калмыков А.В., Старчевская И.Г.* // Там же. 1985. № 6. С. 98.
17. *Watanabe S., Kleppa O.J.* // *Metall. Trans. B.* 1984. V. 15. P. 357.
18. *Сидоров О.Ю., Валишев М.Г., Есин Ю.О. и др.* // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1990. № 4. С. 188.
19. *Сидоров О.Ю., Валишев М.Г., Ермаков А.Ф. и др.* // *Журн. физ. химии.* 1989. V. 63. С. 1123.
20. *Qiqin Y., Guankun L., Zejin L.* // *Acta Metall. Sin. (China).* 1989. V. 25. P. B250.
21. *Бадиленко Г.Ф., Осокин В.А., Кривасов А.К.* // *Проблемы спец. электрометаллургии.* 1989. № 1. С. 38.
22. *Dinsdale A.T.* // *CALPHAD.* 1991. V. 15. P. 317.
23. *Rudnyi E.B.* // *InCINC'94, The First International Chemometrics InterNet Conference, 1994* (<http://www.emsl.pnl.gov:2080/docs/incinc/homepage.html>). Доклад также можно получить по электронной почте от автора – rudnyi@mch.chem.msu.su.
24. *Цагарейшвили Д.Ш.* *Методы расчёты термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ.* Тбилиси: Мецниереба, 1977. 264 с.
25. *Itagaki K., Qi G., an Mey S., Spencer P.J.* // *CALPHAD.* 1990. V. 14. P. 377.
26. *an Mey S., Hack K., Itagaki K. et al.* // *Ibid.* 1990. V. 14. P. 175.
27. *Ivanov M.I., Berezutski V.V.* // *J. Alloys and Compounds.* 1994. V. 210. P. 165.