

УДК 544-971,544.2,544.3,536.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ Ag–Cu–Sn. ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ В ГРАНИЧНЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ Cu–Ag, Cu–Sn И Ag–Sn ПРИ 1150°C

© 2019 г. К. И. Олейник^{a,*}, А. С. Быков^a

^aИнститут металлургии УрО РАН, 620016 Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена 101
*e-mail: 1007o1007@gmail.com

Поступила в редакцию 17.07.2018

Методом дроп-калориметрии исследованы процессы смешения жидких металлических сплавов систем Cu–Ag, Cu–Sn и Ag–Sn при температуре 1150°C. Для калибровки чувствительности калориметра использовали чистые компоненты образуемых сплавов и стандартные образцы сапфира. Результаты экспериментов описаны аналитическими выражениями для квазихимического приближения модели субрегулярных растворов. Полученные данные необходимы для изучения особенностей сплавообразования в тройной системе Ag–Cu–Sn.

Ключевые слова: термодинамические свойства, калориметрия, теплота смешения, сплав Cu–Ag, сплав Cu–Sn, сплав Ag–Sn.

DOI: 10.1134/S0235010619010146

ВВЕДЕНИЕ

Надежная информация о свойствах бинарных металлических расплавов необходима для изучения систем с повышенным числом компонентов. В нашем случае знание теплоты смешения систем Cu–Ag, Cu–Sn и Ag–Sn понадобилось для предстоящего изучения термодинамики образования сплавов тройной системы Ag–Cu–Sn, имеющей перспективы в качестве бессвинцовых припоев [1]. Анализ литературы выявил наличие требуемых данных, в целом не противоречащих друг другу [2–8]. Однако, эта информация была получена разными авторами в широком временном интервале на разном оборудовании и при различающихся температурах. Поэтому было решено еще раз оценить тепловые эффекты формирования расплавов Cu–Ag, Cu–Sn и Ag–Sn на современном термоаналитическом оборудовании в тех же экспериментальных условиях, что будут реализованы и при изучении растворов тройной системы.

МАТЕРИАЛЫ

Рассматриваемые сплавы получали из олова (чистота 99.999%), серебра (чистота 99.999%) и меди (чистота 99.95%). Все измерения проводили в защитной динамической атмосфере аргона 5.0 (чистота 99.999%) при расходе этого газа 10 мл/мин. Чувствительность калориметра калибровали с использованием кусочков металлических компонентов сплавов и стандартных образцов синтетического лейкосапфира. Массы образцов металла для калибровки и смешения и калибровочных образцов сапфира составляли 43–290 и 40–61 мг соответственно.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения тепловых эффектов, сопровождающих смешение жидких сплавов, осуществляли методом дроп-калориметрии на высокотемпературном термическом анализаторе SETARAM MHTC.

Кусочки металлов, подготовленные для экспериментов по смешению, имели примерно равноосную форму с габаритным размером не более 4 мм. Эти образцы взвешивали на аналитических весах Sartorius CPA225D с точностью ± 0.01 мг. Затем кусочки металла загружали в программируемое устройство для последующей подачи в горячую экспериментальную камеру через заданные промежутки времени (15 мин).

При помощи программного обеспечения Calisto 1.088 задавали основные параметры эксперимента: начальные и конечные температуры этапов опыта, скорости изменения температуры образца, продолжительность изотермических выдержек, последовательность и время срабатывания электромагнитных клапанов газовых цепей прибора и т.д. После откачки воздуха из калориметра и создания в нем защитной инертной атмосферы запускали намеченную последовательность температурных этапов опыта и записывали с помощью программы Calisto аналитический сигнал теплового потока, температуру образца и текущее время с формированием файла данных на жестком диске компьютера.

В дальнейшем записанные данные обрабатывали для определения величин тепловых эффектов, сопровождающих введение каждого образца в нагретый до заданной температуры измерительный детектор. Подробное обоснование процедуры определения интегральной теплоты смешения ΔH_{mix} методом дроп-калориметрии дано в [5]. Необходимая для исследований информация об энтальпии чистых компонентов была найдена на основании справочных данных [2, 9, 10].

Как известно [5], корректность процесса калибровки калориметра оказывает решающее влияние на точность и надежность получаемых данных. В нашем случае определение коэффициента тепловой калибровки k прибора состояло из двух частей. Сначала для калибровки использовали последовательное сбрасывание образцов первого компонента сплава во время постепенного формирования жидкой ванны данного металла на дне тигля. При этом, учитывая объемный характер регистрации тепловых потоков в детекторе Drop 3D-типа, считали величину k независимой от количества сброшенных образцов и определяли ее как среднее арифметическое всех сбрасываний. После завершения добавлений второго компонента с образованием сплава примерно эквивалентного состава на зеркало металла дополнительно подавали несколько кусочков эталонного материала – сапфира и уточняли величину k . Окончательно для нахождения теплоты смешения использовали не $k = \text{const}$, а исходили из предположения о постепенном изменении k по линейному закону в процессе разбавления сплава вторым компонентом. Использование коррекции калибровки по образцам сапфира подробно рассмотрено ранее в [11] и дает заметное улучшение сходимости встречных ветвей изотермы теплоты смешения.

Для описания концентрационной зависимости экспериментальных точек ΔH_{mix} непрерывной аналитической функцией использовали уравнение квазихимического приближения теории субрегулярных растворов [5, 12], учитывающее наличие в растворе парных и тройных взаимодействий компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования системы Cu–Ag были впервые опубликованы нами в [11]. На рис. 1 сравниваются между собой доступные нам литературные данные (кривые 1–4), а также результаты собственных экспериментов (точки 5). Данные несколько различаются между собой по величине и степени асимметрии, но в целом солидарно указывают на существование в системе эндотермического или репульсивного межчастичного взаимодействия.

В исследованиях термодинамики образования сплавов весьма полезно описание полученных точек ΔH_{mix} непрерывной аналитической функцией, охватывающей весь концентрационный интервал. Результаты аппроксимации опытных данных указан-

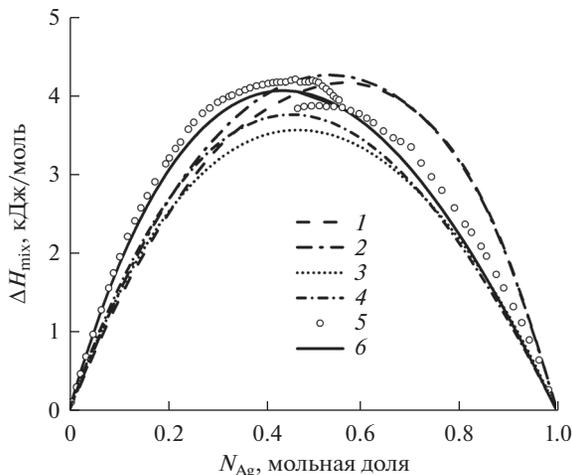


Рис. 1. Теплота смешения сплавов Cu–Ag. 1 – [2], 1150°C; 2 – [4], 1127°C; 3 – [6], 1375°C; 4 – [7], 1373°C; 5 – экспериментальные точки, 1150°C; 6 – аппроксимация экспериментальных значений.

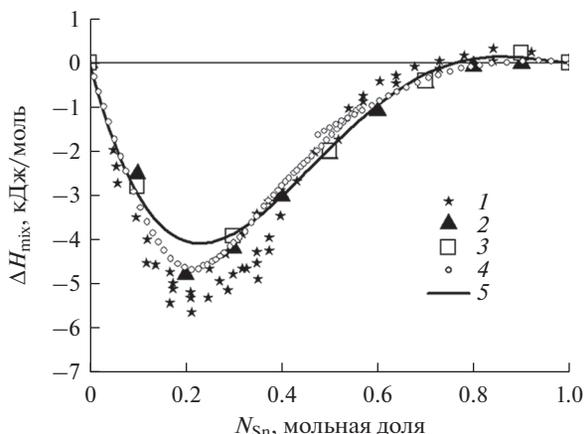


Рис. 2. Теплота смешения сплавов Cu–Sn. 1 – [5], 1167°C; 2 – [4], 1127°C; 3 – [2], 1150°C; 4 – экспериментальные точки, 1150°C; 5 – аппроксимация экспериментальных значений.

ной выше моделью представлены на рис. 1 сплошной кривой 6, уравнение которой имеет вид:

$$\Delta H_{\text{mix}} = N_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{Ag}} \cdot (22.28862 \cdot N_{\text{Cu}} + 16.51221 \cdot N_{\text{Ag}} - 11.81518 \cdot N_{\text{Ag}} \cdot N_{\text{Cu}}), \text{ кДж/моль},$$

где N – мольные доли компонентов.

Максимум аппроксимированной концентрационной зависимости ΔH_{mix} приходится на 43 ат. % Ag и составляет 4.18 кДж/моль. Расположение максимума на концентрационной оси хорошо согласуется с точкой эвтектического превращения на фазовой диаграмме системы [13].

Экспериментальное определение тепловых эффектов образования жидких сплавов меди с оловом при 1150°C рассмотрено в [14]. На рис. 2 точками 4 показана концентрационная зависимость энтальпии смешения ΔH_{mix} системы Cu–Sn при 1150°C,

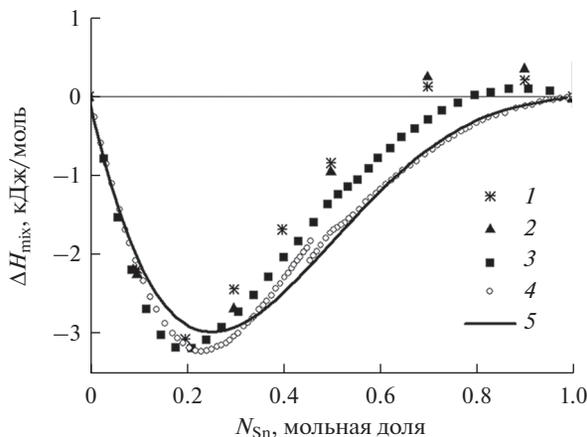


Рис. 3. Теплота смешения сплавов Ag–Sn. 1 – [4], 1127°C; 2 – [2], 1150°C; 3 – [8], 1250°C, 4 – экспериментальные точки, 1150°C; 5 – аппроксимация экспериментальных значений.

представленная двумя строящимися навстречу друг другу ветвями. Здесь же кривыми 1–3 приведены для сравнения литературные данные других авторов.

Для аппроксимации опытных данных (кривая 5) было применено уравнение:

$$\Delta H_{\text{mix}} = N_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{Sn}} \cdot (-41.7086 \cdot N_{\text{Cu}} + 1.1556 \cdot N_{\text{Sn}} + 50.1287 \cdot N_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{Sn}}), \text{ кДж/моль.}$$

Во всех рассмотренных случаях зависимость ΔH_{mix} от состава оказывается знакопеременной. При этом в системе преобладает экзотермический характер взаимодействия говорящий о сродстве компонентов друг к другу. Экстремум взаимодействия величиной от -4 до -5.5 кДж/моль приходится на $N_{\text{Sn}} = 0.20$, тогда как на фазовой диаграмме системы [13] при невысоких содержаниях олова (0.12–0.28 ат. %) присутствует ряд интерметаллических соединений. И только при $N_{\text{Sn}} > 0.76$ имеет место слабое отталкивающее взаимодействие не выше 0.14 кДж/моль.

Калориметрическое исследование термодинамических особенностей формирования сплавов серебра с оловом подробно рассмотрено в [15]. На рис. 3 наши результаты по ΔH_{mix} системы Ag–Sn (4, 5) сравниваются с имеющейся информацией других авторов (1–3).

Во всех случаях изотерма теплоты смешения демонстрирует сильную асимметрию. Экстремум экзотермического взаимодействия приходится на $N_{\text{Sn}} = 0.25$ и составляет около -3 кДж/моль. При этом видно, что на фазовой диаграмме сплавов Ag–Sn в области $N_{\text{Sn}} 0.08\text{--}0.26$ существуют интерметаллические соединения [13].

Кривая 5 является аппроксимацией экспериментальных данных (точки 4) уравнением:

$$\Delta H_{\text{mix}} = N_{\text{Ag}} \cdot N_{\text{Sn}} \cdot (-27.7075 \cdot N_{\text{Ag}} - 0.9977 \cdot N_{\text{Sn}} + 27.7079 \cdot N_{\text{Ag}} \cdot N_{\text{Sn}}).$$

Необходимо отметить, что при сходной асимметрии наших и литературных данных между ними имеется различие при содержании олова выше 75 ат. %. Теплота смешения на кривых 1–3 меняет знак на положительный, незначительно отклоняясь от нуля. А наши результаты (кривые 4, 5) с ростом N_{Sn} плавно приближаются к нулю, оставаясь в отрицательной области графика. Возможная причина различия описана в [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дроп-калориметрии в одинаковых экспериментальных условиях изучены тепловые эффекты смешения жидких двойных сплавов Cu–Ag, Cu–Sn и Ag–Sn, образующих собой тройную систему Ag–Cu–Sn и являющихся граничными по отношению к ней. Результаты обсуждены с использованием имеющихся литературных данных по энтальпиям смешения и фазовым диаграммам. Полученные данные будут использованы для исследования формирования сплавов в упомянутой тройной системе по линиям квазибинарных сечений, а также представляют интерес, как самостоятельная справочная информация.

Работа выполнена в рамках Госзадания по теме № 0396-2015-0079 на оборудовании Центра коллективного пользования “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luef C., Flandorfer H., Ipser H. Lead-free solder materials: experimental enthalpies of mixing in the Ag–Cu–Sn and Cu–Ni–Sn ternary systems // *Zeitschrift für Metallkunde*. 2004. **95**. P. 151–163.
2. Кубашевский О., Оллокк С. Б. *Металлургическая термохимия*. М.: Металлургия. 1982. 390 с.
3. Oriani R., Murphy W. Heats of Formation of Liquid Alloys at 1100°C by a Simple Reaction Calorimeter // *The Journal of Physical Chemistry*. 1958. **62**. P. 199–202.
4. Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*. John Wiley & Sons. New York. 1963. 963 p.
5. Pool M. J., Predel B., Schultheiss E. Application of the Setaram High Temperature Calorimeter for the Determination of Mixing Enthalpies of Liquid Alloys // *Thermochimica Acta*. 1979. **28**. № 2. P. 349–358.
6. Fitzner K., Guo Q., Wang J., Kleppa O.J. Enthalpies of liquid-liquid mixing in the systems Cu–Ag, Cu–Au and Ag–Au by using an in-situ mixing device in a high temperature single-unit differential calorimeter // *J. Alloys Comp.* 1999. **291**. P. 190–200.
7. Kleppa O.J., Watanabe S. Thermochemistry of alloys of transition metals: Part III. Copper–Silver, –Titanium, –Zirconium, and –Hafnium at 1373 K // *Met. Trans. B*. 1982. **13**. P. 391–401.
8. Flandorfer H., Luef C., Saeed U. On the temperature dependence of the enthalpies of mixing in liquid binary (Ag, Cu, Ni)–Sn alloys // *J. Non Cryst. Solids*. 2008. **354**. P. 2953–2972.
9. Dinsdale A. T. *SGTE Data for Pure Elements* // *CALPHAD*. 1991. **15**. P. 317–425.
10. Олейник К.И., Быков А.С., Пастухов Э.А. Уточнение теплофизических свойств жидкого олова при высоких температурах // *Расплавы*. 2017. № 5. С. 398–403.
11. Быков А.С., Филиппов В.В., Пастухов Э.А. Дроп-калориметрия образования сплавов в системе Cu–Ag // *Труды 14 Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России*. 2013, СПб.: Издательство Политехнического университета. С. 356–358.
12. Sharkey R.L., Pool M.J., Hoch M. Thermodynamic modeling of binary and ternary metallic solutions // *Metallurgical transactions*. 1971. **2**. P. 3039–3046.
13. Massalski I. B. *Binary alloy phase diagrams*. ASM International, Materials Park, Ohio, 2nd ed. 1990. № 10. P. 170.
14. Олейник К. И., Быков А. С., Пастухов Э. А. Калориметрия смешения сплавов в системе Cu–Sn // *Труды 15 Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России*. 2016, СПб.: Издательство Политехнического университета. С. 36–39.
15. Oleinik K., Bykov A., Pastukhov E. Mixing enthalpy of Ag–Sn system at 1150°C // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. **133**. № 2. P. 1129–1134.

Calorimetric Study of Liquid Ag–Cu–Sn Alloys Formation. Mixing Entalpy in Boundary Binary Systems Cu–Ag, Cu–Sn and Ag–Sn at 1150°C*K. I. Oleinik¹, A. S. Bykov¹**¹Institute of Metallurgy UB RAS, 620016 Russia, Yekaterinburg, Amundsena st., 101*

The processes of liquid alloys Cu–Ag, Cu–Sn and Ag–Sn systems were investigated by drop calorimetry method at a temperature of 1150°C. Pure components of the formed alloys and standard sapphire samples were used for the calorimeter sensitivity calibration. Experimental results were described by analytical expressions using the quasichemical approximation of models of subregular solutions. The obtained data are necessary to study the characteristics of alloy formation in the ternary system Ag–Cu–Sn.

Keywords: thermodynamic properties, calorimetry, heat of mixing, Cu–Ag alloy, Cu–Sn alloy, Ag–Sn alloy

REFERENCES

1. Luef C, Flandorfer H, Ipser H. Lead-free solder materials: experimental enthalpies of mixing in the Ag–Cu–Sn and Cu–Ni–Sn ternary systems // *Zeitschrift für Metallkunde*. 2004. **95**. P. 151–163.
2. Kubashevskiy O., Olkock S.B. Metallurgical thermochemistry [*Metallurgicheskaya termokhimiya*]. M.: Metallurgiya. 1982. 390 p. [In Rus.].
3. Oriani R., Murphy W. Heats of Formation of Liquid Alloys at 1100°C by a Simple Reaction Calorimeter // *The Journal of Physical Chemistry*. 1958. **62**. P. 199–202.
4. Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. John Wiley & Sons. New York. 1963. 963 p.
5. Pool M. J., Predel B., Schultheiss E. Application of the Setaram High Temperature Calorimeter for the Determination of Mixing Enthalpies of Liquid Alloys // *Thermochimica Acta*. 1979. **28**. No. 2. P. 349–358.
6. Fitzner K., Guo Q., Wang J., Kleppa O.J. Enthalpies of liquid-liquid mixing in the systems Cu–Ag, Cu–Au and Ag–Au by using an in-situ mixing device in a high temperature single-unit differential calorimeter // *J. Alloys Comp.* 1999. **291**. P. 190–200.
7. Kleppa O.J., Watanabe S. Thermochemistry of alloys of transition metals: Part III. Copper–Silver, –Titanium, –Zirconium, and –Hafnium at 1373 K // *Met. Trans. B*. 1982. **13**. P. 391–401.
8. Flandorfer H, Luef C, Saeed U. On the temperature dependence of the enthalpies of mixing in liquid binary (Ag, Cu, Ni)–Sn alloys // *J. Non Cryst. Solids*. 2008. **354**. P. 2953–2972.
9. Dinsdale A.T. SGTE Data for Pure Elements // *CALPHAD*. 1991. **15**. P. 317–425.
10. Oleinik K.I., Bykov A.S., Pastukhov E.A. Refinement of the Thermophysical Properties of Liquid Tin at High Temperatures [*Ytochnenie tepofizicheskikh svoistv jidkogo olova pri visokih temperaturah*] // *Melts*. 2017. No. 5. P. 398–403. [In Rus.].
11. Bykov A.S., Filippov V.V., Pastuhov E.A. Drop calorimetry of the formation of alloys in the Cu–Ag system [*Drop-kalorimetriya obrazovaniya splavov v sisteme Cu–Ag*] // *Proceedings of the 14th International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia*. SPb.: Publishing house of the Polytechnic University. 2013. P. 356–358. [In Rus.].
12. Sharkey R.L., Pool M.J., Hoch M. Thermodynamic modeling of binary and ternary metallic solutions // *Metallurgical transactions*. 1971. **2**. P. 3039–3046.
13. Massalski I.B. Binary alloy phase diagrams. ASM International, Materials Park, Ohio, 2nd ed. 1990. No. 10. P. 170.
14. Oleinik K.I., Bykov A.S., Pastukhov E.A. Calorimetry of alloy mixing in the Cu–Sn system [*Kalorimetriya smesheniya splavov v sisteme Cu–Sn*] // *Proceedings of the 15th International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia*. SPb.: Publishing house of the Polytechnic University. 2016. P. 36–39.
15. Oleinik K., Bykov A., Pastukhov E. Mixing enthalpy of Ag–Sn system at 1150°C // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. **133**. No. 2. P. 1129–1134.