

УДК 669.5.017.11:546.82'73'83

Древаль Л. А., Агравал П. Г., Сторчак-Федюк А. Н., Турчанин М. А.,  
Великанова Т. Я.**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ  
ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni–Ti–Zr**

Поскольку система Ni–Ti–Zr является одной из базовых систем, на основе которых получают аморфные сплавы как методами закалки из жидкости, так и традиционными способами литейной технологии (например, литье под давлением) [1–4], несомненную важность представляет собой экспериментальное исследование парциальных и интегральных энтальпий смешения жидких и переохлажденных жидких сплавов системы. Подобная информация, как было показано ранее в работах [5, 6], является необходимой для понимания высокой склонности к аморфизации жидких сплавов металлических систем, а также для эффективного прогнозирования концентрационных областей аморфизации. Не смотря на несомненную практическую важность системы, термодинамические свойства расплавов исследованы не были вплоть до настоящего времени.

Целью работы стало калориметрическое исследование энтальпий смешения расплавов системы Ni–Ti–Zr.

Парциальные энтальпии смешения титана и циркония в трехкомпонентных жидких сплавах были исследованы при температуре 1873 К с использованием высокотемпературного изопериболического калориметра. Конструкция установки, методики проведения эксперимента и обработки его результатов были описаны в [7–9]. Экспериментальное исследование парциальной энтальпии смешения циркония было выполнено вдоль разреза с соотношением  $x_{Ni}/x_{Ti} = 4$  в интервале составов  $x_{Zr} = 0–0,40$ . Парциальная энтальпия смешения титана была изучена для разреза с соотношением  $x_{Ni}/x_{Zr} = 4$  в интервале составов  $x_{Ti} = 0–0,50$ .

При проведении экспериментов нами были использованы материалы следующих марок: электролитический никель (99,99% (мас.)), иодидный титан (99,94% (мас.)), иодидный цирконий (99,96% (мас.)), и вольфрам марки А–2 (99,96% (мас.)). Все калориметрические исследования проводились в защитной атмосфере спектрально-чистого аргона (99,997 об.%). Расплавы находились в тиглях из стабилизированного диоксида циркония. Начальная навеска никеля в тигле составляла 2 г. Всего в ходе выполнения эксперимента в тигель вводилось до 68 образцов металлов–добавок, взаимодействие которых с расплавом сопровождалось тепловыми эффектами, регистрируемыми дифференциальной батареей термопар в виде кривых теплообмена. Для определения константы калориметра и ее зависимости от массы сплава в тигле проводилась калибровка прибора в начале и в конце эксперимента. В начале опыта калибровка осуществлялась путем введения в тигель добавок никеля, в конце эксперимента – введением образцов вольфрама. Для получения двойного расплава заданного состава в тигель с металлом–растворителем вводились добавки второго компонента: титана для разреза  $x_{Ni}/x_{Ti} = 4$  и циркония для разреза  $x_{Ni}/x_{Zr} = 4$ . При исследовании парциальной энтальпии смешения компонента вдоль выбранного разреза массы образцов были подобраны таким образом, чтобы растворение одного из них позволяло продвинуться по составу вдоль выбранного разреза не более чем на  $\Delta x_{Me} = 0,01–0,015$ . Это позволило по площади под кривой теплообмена рассчитать парциальную энтальпию смешения добавки  $\Delta \bar{H}_{Me}$ :

$$\Delta \bar{H}_{Me} = -\Delta H_{298, Me}^T - \frac{k}{n_{Me}} s, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{298, Me}^T$  – высокотемпературная составляющая энтальпии жидкого компонента Me (циркония или титана) переохлажденного до температуры опыта [10];

$k$  – константа калориметра;  
 $s$  – площадь кривой теплообмена;  
 $n_{Me}$  – число молей добавки.

При расчете  $\Delta \bar{H}_{Me}$  в качестве стандартного состояния для никеля был принят чистый жидкий металл, для титана и циркония – чистые жидкие переохлажденные до температуры опыта металлы.

Расчет интегральных энтальпий смешения вдоль исследованных разрезов был выполнен путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема:

$$\Delta H = (1 - x_{Me}) \cdot \left[ \Delta H_{x_{Me}=0} + \int_0^{x_{Me}} \frac{\Delta \bar{H}_{Me}}{(1 - x_{Me})^2} dx_{Me} \right]_{x_{Ni}/x_{Ti(Zr)}} \quad (2)$$

где  $\Delta H$  – интегральная энтальпия смешения вдоль разреза с постоянным отношением мольных долей никеля и титана, или никеля и циркония;

$\Delta \bar{H}_{Me}$  – парциальная энтальпия смешения компонента Me (циркония или титана) при его содержании в жидком сплаве  $x_{Me}$ ;

$\Delta H_{x_{Me}=0}$  – интегральная энтальпия смешения жидких сплавов в системе Ni–Ti или Ni–Zr при данном отношении  $x_{Ni}/x_{Ti}$  и  $x_{Ni}/x_{Zr}$ .

Значения энтальпии смешения расплавов в системах Ni–Ti и Ni–Zr были приняты согласно [11] и [12], соответственно.

На рис. 1 значения парциальных энтальпий титана  $\Delta \bar{H}_{Ti}$  и циркония  $\Delta \bar{H}_{Zr}$  вдоль соответствующих разрезов, рассчитанные согласно уравнению (1), показаны символами. Концентрационная зависимость парциальных функций смешения вдоль каждого разреза была описана следующими уравнениями:

разрез  $x_{Ni}/x_{Ti} = 4$

$$\Delta \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-191,6 + 506,4x_{Zr} - 568,5x_{Zr}^2) \text{ кДж/моль}, \quad (3)$$

разрез  $x_{Ni}/x_{Zr} = 4$

$$\Delta \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2 (-129,3 + 97,9x_{Ti} + 1395,3x_{Ti}^2 - 3184,8x_{Ti}^3 + 1802,7x_{Ti}^4) \text{ кДж/моль}. \quad (4)$$

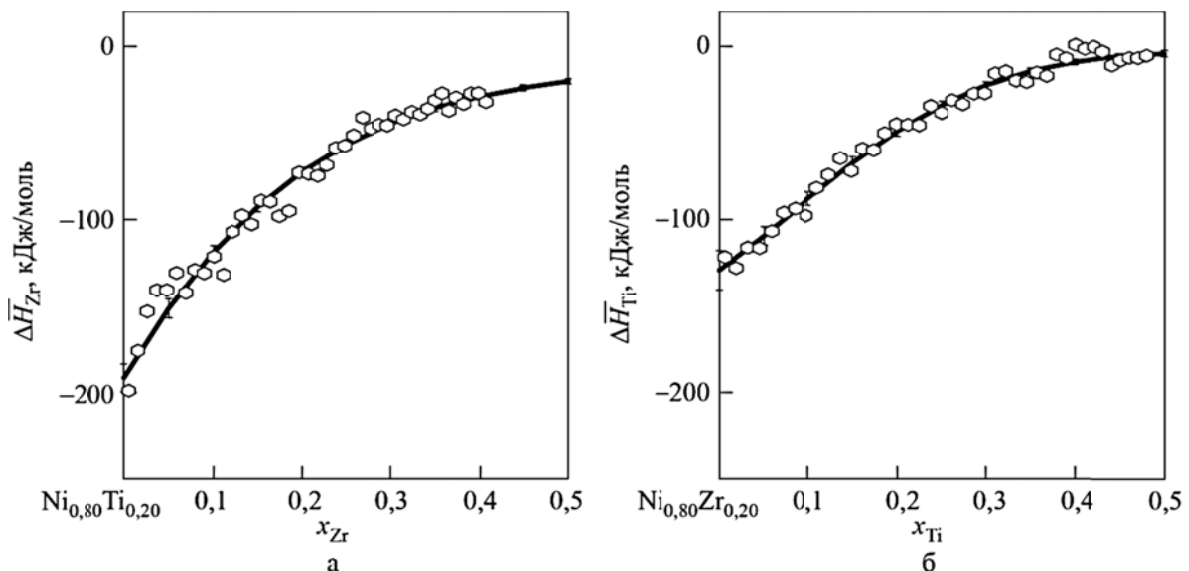


Рис. 1. Парциальная энтальпия смешения циркония  $\Delta \bar{H}_{Zr}$  и парциальная энтальпия смешения титана  $\Delta \bar{H}_{Ti}$  в жидких сплавах системы Ni–Ti–Zr вдоль исследованных разрезов при 1873 К:

а –  $x_{Ni}/x_{Ti} = 4$ ; б –  $x_{Ni}/x_{Zr} = 4$

Значения функций  $\overline{\Delta H}_{Ti}$  и  $\overline{\Delta H}_{Zr}$ , рассчитанные для соответствующих разрезов согласно уравнениям (3) – (4), приведены в табл. 1 и показаны на рис. 1 сплошными линиями. В табл. 1 значения функции приведены совместно с доверительными интервалами, равными двум среднеквадратичным отклонениям аппроксимирующей функции. Парциальные энтальпии смешения циркония и титана демонстрируют значительные отрицательные отклонения от идеальности (рис. 1, табл. 1). Вдоль разреза  $x_{Ni}/x_{Ti} = 4$  абсолютные значения функций  $\overline{\Delta H}_{Zr}$  уменьшаются по мере увеличения содержания циркония в тройном жидком расплаве. Такой характер изменения абсолютных значений при увеличении содержания титана в тройном расплаве наблюдается и для функции  $\overline{\Delta H}_{Ti}$  разреза  $x_{Ni}/x_{Zr} = 4$ .

Таблица 1

Парциальные энтальпии смешения циркония и титана, и интегральная энтальпия смешения в системе Ni–Ti–Zr при 1873 К, кДж/моль

$x_{Zr}$	$\overline{\Delta H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
Разрез $x_{Ni}/x_{Ti} = 4$		
0	$-192 \pm 8$	$-33 \pm 1$
0,10	$-119 \pm 4$	$-44 \pm 1$
0,20	$-72 \pm 2$	$-50 \pm 1$
0,30	$-45 \pm 2$	$-51 \pm 2$
0,40	$-29 \pm 2$	$-48 \pm 2$
$x_{Ti}$	$\overline{\Delta H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
Разрез $x_{Ni}/x_{Zr} = 4$		
0	$-129 \pm 11$	$-36 \pm 1$
0,10	$-88 \pm 4$	$-43 \pm 2$
0,20	$-49 \pm 3$	$-46 \pm 2$
0,30	$-22 \pm 2$	$-44 \pm 2$
0,40	$-9 \pm 2$	$-40 \pm 2$
0,50	$-4 \pm 2$	$-34 \pm 3$

Значения интегральной энтальпии смешения  $\Delta H$ , рассчитанные согласно уравнению (2), показаны на рис. 2 сплошными линиями и представлены в табл. 1. Функция  $\Delta H$  демонстрирует значительные отрицательные отклонения от идеальности во всем изученном интервале составов, что обусловлено сильным аттрактивными взаимодействиями между никелем и титаном, и никелем и цирконием в жидких расплавах. На изотерме интегральной энтальпии можно отметить минимум, который составляет  $\Delta H = -51 \pm 2$  кДж/моль при  $x_{Zr} = 0,30$  (разрез  $x_{Ni}/x_{Ti} = 4$ ) и  $\Delta H = -46 \pm 2$  кДж/моль при  $x_{Zr} = 0,20$  (разрез  $x_{Ni}/x_{Zr} = 4$ ). Следует отметить, что для тройного сплава  $Ni_{0,67}Ti_{0,17}Zr_{0,16}$ , который представляет собой точку пересечения разрезов  $x_{Ni}/x_{Ti} = 4$  и  $x_{Ni}/x_{Zr} = 4$  на концентрационном треугольнике, были получены следующие значения интегральной энтальпии смешения  $\Delta H = -48 \pm 1$  кДж/моль (разрез  $x_{Ni}/x_{Ti} = 4$ ) и  $\Delta H = -46 \pm 1$  кДж/моль (разрез  $x_{Ni}/x_{Zr} = 4$ ). То, что значения функции  $\Delta H$ , полученные в результате двух независимых экспериментов, совпадают практически в пределах погрешности эксперимента, позволяет говорить о хорошей воспроизводимости наших экспериментальных данных.

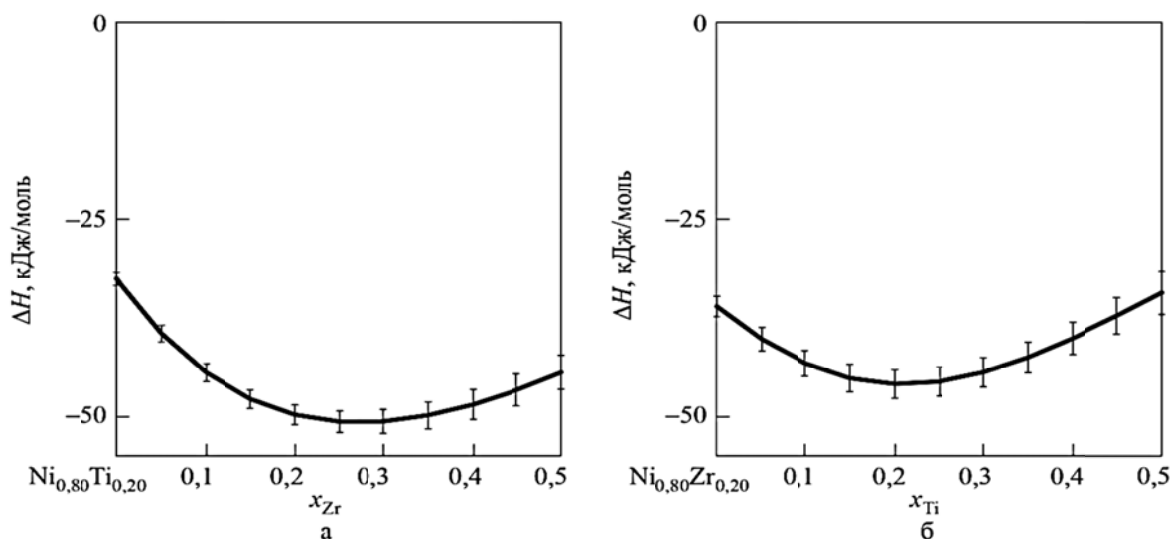


Рис. 2. Интегральная энтальпия смешения  $\Delta H$  жидких сплавов системы Ni-Ti-Zr вдоль исследованных разрезов при 1873 К:

а –  $x_{\text{Ni}}/x_{\text{Ti}} = 4$ ; б –  $x_{\text{Ni}}/x_{\text{Zr}} = 4$

### ВЫВОДЫ

Парциальные функции смешения жидких сплавов системы Ni-Ti-Zr исследованы calorиметрическим методом при 1873 К. Парциальная энтальпия смешения циркония исследована вдоль разреза  $x_{\text{Ni}}/x_{\text{Ti}} = 4$  в интервале составов  $x_{\text{Zr}} = 0-0,40$ . Парциальная энтальпия смешения титана исследована вдоль разреза  $x_{\text{Ni}}/x_{\text{Zr}} = 4$  в интервале составов  $x_{\text{Ti}} = 0-0,50$ . В исследованном интервале составов, как парциальные функции  $\overline{\Delta H}_{\text{Zr}}$ ,  $\overline{\Delta H}_{\text{Ti}}$ , так и интегральная энтальпия смешения жидких сплавов демонстрирует значительные отрицательные отклонения от идеальности.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *In situ synchrotron SAXS study of nanocrystallization in  $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{10}$  metallic glass* / X. J. Liu, X. D. Hui, G. L. Chen, M. H. Sun // *Intermetallics*. – 2008. – V. 16. – P. 10–15.
2. *Glass-forming ability and crystallization behavior of some binary and ternary Ni-based glassy alloys* / D. V. Louzguine-Luzgin, L. V. Louzguina-Luzgina, G. Xie [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 460 – P. 409–413.
3. *Local structure and site substitution in amorphous and quasicrystalline Zr-Ti-Ni-(Cu) alloys* / S. Mechler, G. Schumacher, V. Koteski [et al.] // *Applied physics letters*. – 2010. – V. 97. – P. 041914-1–041914-3.
4. *A deep eutectic point in quaternary Zr-Ti-Ni-Cu system and bulk metallic glass formation near the eutectic point* / D. M. Lee, J. H. Sun, D. H. Kang [et al.] // *Intermetallics* – 2012. – V. 21. – P. 67–74.
5. Турчанин М. А. Термодинамическое описание системы Cu-Ti-Zr: Часть 2. Системы Cu-Zr и Ti-Zr / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, А. Р. Абдулов // *Порошковая металлургия*. – 2008. – № 7/8. – С. 69–90.
6. Турчанин М. А. Термодинамическое описание системы Cu-Ti-Zr: Часть 3. Система Cu-Ti-Zr / М. А. Турчанин, Т. Я. Великанова, П. Г. Агравал // *Порошковая металлургия*. – 2008. – № 9/10. – С. 106–130.
7. *Turchanin M. A. Enthalpies of solution of vanadium and chromium in liquid copper by high temperature Calorimetry* / M. A. Turchanin, I. V. Nikolaenko // *J. Alloys Comp.* – 1996. – No. 235. – P. 128–132.
8. *Энтальпия смешения жидких сплавов Cu-Ni-Ti при 1873 К* / М. А. Турчанин, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал, Л. А. Древал // *Металлы*. – 2006. – № 6. – С. 16–21.
9. *Энтальпия смешения жидких сплавов системы Cu-Ti-Zr* / А. Р. Абдулов, М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, А. А. Солорев // *Металлы*. – 2007. – № 1. – С. 28–34.
10. *Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements* / A. T. Dinsdale // *CALPHAD*. – 1991. – V. 15. – P. 317–425.
11. Турчанин М. А. *Теплоты образования жидких сплавов никеля с IVA-металлами* / М. А. Турчанин, И. В. Белоконенко, П. Г. Агравал // *Расплавы*. – 2001. – № 3. – С. 53–60.
12. *Энтальпии образования жидких, аморфных и кристаллических фаз в системе Ni-Zr* / А. А. Турчанин, И. А. Томилин, М. А. Турчанин [и др.] // *Журнал физической химии*. – 1999. – Т. 73, № 11. – С. 1911–1918.