

## ТЕХНІЧНІ НАУКИ

УДК 669.5.017.11:546.74'73'83

Древаль Л. А., Агравал П. Г., Косорукова Т. А., Турчанин М. А., Иванченко В. Г.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ  
ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Co–Ni–Zr**

Система Co–Ni–Zr представляет интерес с точки зрения разработки материалов, аккумулирующих водород [1], и объемных аморфных сплавов с высокими механическими и коррозионными свойствами [2]. Сплавы данной системы считаются перспективными для создания на их основе жаропрочных материалов [3] и конструкционных материалов с эффектом памяти формы [4]. Несомненная важность системы Co–Ni–Zr обуславливает необходимость создания надежного термодинамического описания системы, которое позволило бы получить количественную информацию о характера фазовых превращений в широкой температурно-концентрационной области. Надежная термодинамическая модель системы должна базироваться на экспериментальной информации о термодинамических свойствах фаз. Для системы Co–Ni–Zr интегральные энтальпии смешения были измерены для пяти составов жидких сплавов, соответствующих сечению  $x_{Co}/x_{Zr} = 1/1$ , при 1873 К [5]. Концентрационный интервал исследований составил  $x_{Ni} = 1-0,85$ . Данные этой работы – единственная экспериментальная информация о термодинамических функциях смешения жидких сплавов на сегодняшний день.

Целью настоящей работы стало калориметрическое исследование энтальпий смешения расплавов системы Co–Ni–Zr в широкой концентрационной области.

Парциальные энтальпии смешения циркония в трехкомпонентных расплавах были изучены методом высокотемпературной изопериболической калориметрии. Конструкция установки и методика проведения эксперимента была описана ранее в [6]. Исследования были выполнены вдоль трех разрезов с соотношением  $x_{Co}/x_{Ni} = 3, 1$  и  $1/3$  в области составов  $x_{Zr} = 0-0,50$  при температуре 1873 К. При проведении экспериментов были использованы материалы следующих марок: электролитический никель (99,99% (мас.)), кобальт марки К-1 (99,98% (мас.)), иодидный цирконий (99,96% (мас.)) и вольфрам марки А-2 (99,96% (мас.)) в качестве калибровочного материала. Все калориметрические исследования проводились в защитной атмосфере спектрально-чистого аргона (99,997 об.%). Расплавы находились в тиглях из стабилизированного диоксида циркония. Начальная навеска металл-растворителя в тигле составляла 1,0–1,3 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 металл-растворителя, в конце эксперимента – введением образцов вольфрама. В качестве металл-растворителя использовались кобальт (разрезы  $x_{Co}/x_{Ni} = 3, 1$ ) и никель (разрез  $x_{Co}/x_{Ni} = 1/3$ ). Для получения двойного расплава заданного состава в тигель с металлом-растворителем вводились добавки второго компонента (никеля или кобальта).

Массы циркониевых образцов были подобраны таким образом, чтобы растворение одного из них позволяло продвинуться по составу вдоль выбранного разреза не более чем на  $\Delta x_{Zr} = 0,01-0,015$ . Это позволило по площади под кривой теплообмена рассчитать парциальную энтальпию смешения циркония:

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

где  $\Delta H_{298, Zr}^T$  – высокотемпературная составляющая энтальпии жидкого циркония переохлажденного до температуры опыта [7];  $k$  – константа калориметра;  $s$  – площадь под кривой теплообмена;  $n_{Zr}$  – число молей циркония в расплаве.

При расчете  $\Delta \bar{H}_{Zr}$  в качестве стандартного состояния для кобальта и никеля были приняты чистые жидкие металлы, для циркония – чистый жидкий переохлажденный до температуры опыта металл.

Совокупность экспериментально полученных значений парциальных энтальпий смешения циркония в виде  $\alpha_{Zr}$ – функции  $\alpha_{Zr} = \Delta \bar{H}_{Zr} / (1 - x_{Zr})^2$  описывали полиномиальными моделями по методу наименьших квадратов по методике, предложенной [8]. Степень полинома, адекватно описывающего данные, определяли с помощью критерия Фишера при 95 % доверительной вероятности. Расчеты проводились с использованием программы TERNARY. В конечном итоге функция парциальной энтальпии смешения циркония вдоль исследованного разреза описывалась следующим выражением:

$$\Delta \bar{H}_{Zr}(x_{Zr}) = (1 - x_{Zr})^2 (b_0 + b_1 x_{Zr} + b_2 x_{Zr}^2 + \dots + b_j x_{Zr}^j), \quad (2)$$

где  $b_j$  – коэффициент модели для  $\alpha$ – функции парциальной энтальпии смешения циркония.

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

$$\Delta H = (1 - x_{Zr}) \cdot \left[ \Delta H_{x_{Zr}=0} + \int_0^{x_{Zr}} \frac{\Delta \bar{H}_{Zr}}{(1 - x_{Zr})^2} dx_{Zr} \right]_{x_{Co}/x_{Ni}}, \quad (3)$$

где  $\Delta H$  – интегральная энтальпия смешения вдоль разреза с постоянным отношением мольных долей кобальта и никеля;  $\Delta \bar{H}_{Zr}$  – парциальная энтальпия смешения циркония при его содержании в жидком сплаве  $x_{Zr}$ ;  $\Delta H_{x_{Zr}=0}$  – интегральная энтальпия смешения жидких сплавов в системе Co–Ni при данном отношении  $x_{Co}/x_{Ni}$ .

Значения энтальпии смешения расплавов в системе Co–Ni были приняты в соответствии с ее термодинамическим описанием [9]. Методики обработки и аппроксимации результатов эксперимента подробно описаны в [6].

На рис. 1 значения функции  $\Delta \bar{H}_{Zr}$  вдоль соответствующих разрезов, рассчитанные согласно уравнению (1), показаны символами. Концентрационная зависимость парциальной энтальпии смешения циркония вдоль каждого разреза была описана следующими уравнениями: разрез  $x_{Co}/x_{Ni} = 3$

$$\Delta \bar{H}_{Zr}(x_{Zr}) = (1 - x_{Zr})^2 (-139,6 + 92,8 x_{Zr}) \text{ кДж/моль}, \quad (4)$$

разрез  $x_{Co}/x_{Ni} = 1$

$$\Delta \bar{H}_{Zr}(x_{Zr}) = (1 - x_{Zr})^2 (-199,1 + 127,9 x_{Zr} + 646,2 x_{Zr}^2 - 716,7 x_{Zr}^3) \text{ кДж/моль}, \quad (5)$$

разрез  $x_{Co}/x_{Ni} = 1/3$

$$\Delta \bar{H}_{Zr}(x_{Zr}) = (1 - x_{Zr})^2 (-193,2 - 203,3 x_{Zr} + 1887,3 x_{Zr}^2 - 1827,3 x_{Zr}^3) \text{ кДж/моль}. \quad (6)$$

Значения функции  $\Delta \bar{H}_{Zr}$ , рассчитанные для соответствующих разрезов согласно уравнениям (4) – (6), 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 являются отрицательными, а их абсолютные значения большими (рис. 1, табл. 1). Вдоль всех разрезов данная функция возрастает с увеличением содержания циркония в жидком расплаве.

Значения интегральной энтальпии смешения  $\Delta H$ , рассчитанные согласно уравнению (3), показаны на рис. 2 символами и представлены в табл. 1. Функция  $\Delta H$  демонстрирует отрицательные отклонения от идеальности практически во всем изученном интервале составов. Незначительные положительные величины характерны для данной функции вблизи

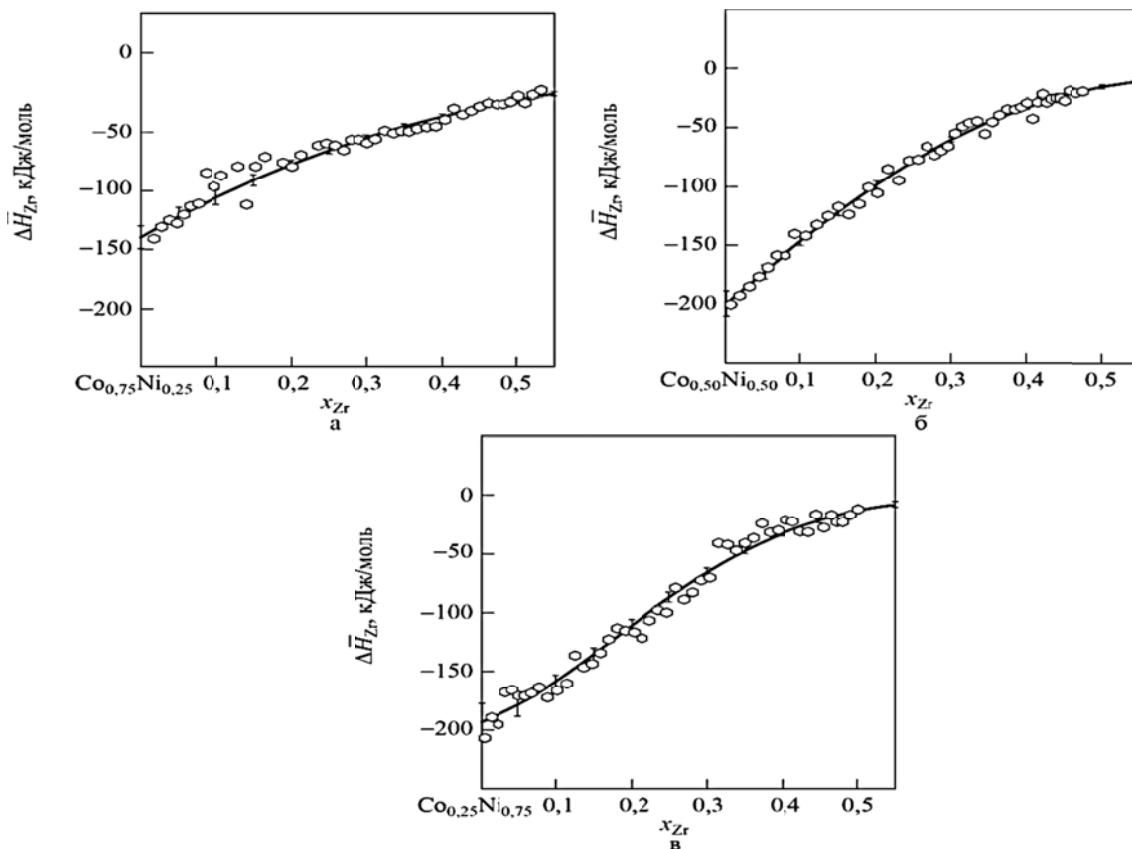


Рис. 1. Парциальная энтальпия смешения циркония  $\Delta \bar{H}_{Zr}$  в жидких сплавах системы Co–Ni–Zr вдоль исследованных разрезов при 1873 К:  
 а –  $x_{Co}/x_{Ni} = 3$ ; б –  $x_{Co}/x_{Ni} = 1$ ; в –  $x_{Co}/x_{Ni} = 1/3$ .

Таблица 1

Парциальная энтальпия смешения циркония и интегральная энтальпия смешения в системе Co–Ni–Zr при 1873 К, кДж/моль

$x_{Zr}$	$\Delta \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
	Разрез $x_{Co}/x_{Ni} = 3$		Разрез $x_{Co}/x_{Ni} = 1$		$x_{Co}/x_{Ni} = 1/3$	
0	$-140 \pm 10$	$0.2 \pm 0.1$	$-199 \pm 11$	$0.3 \pm 0.1$	$-193 \pm 16$	$0.2 \pm 0.1$
0.10	$-106 \pm 6$	$-12 \pm 1$	$-146 \pm 4$	$-16.9 \pm 0.4$	$-159 \pm 6$	$-17 \pm 1$
0.20	$-77 \pm 4$	$-21 \pm 1$	$-98 \pm 3$	$-28 \pm 1$	$-111 \pm 5$	$-30 \pm 1$
0.30	$-55 \pm 2$	$-26 \pm 1$	$-60 \pm 2$	$-34 \pm 1$	$-65 \pm 3$	$-37 \pm 1$
0.40	$-37 \pm 2$	$-29 \pm 2$	$-33 \pm 1$	$-36 \pm 1$	$-32 \pm 3$	$-39 \pm 2$
0.50	$-23 \pm 2$	$-29 \pm 2$	$-16 \pm 2$	$-34 \pm 2$	$-13 \pm 3$	$-36 \pm 2$

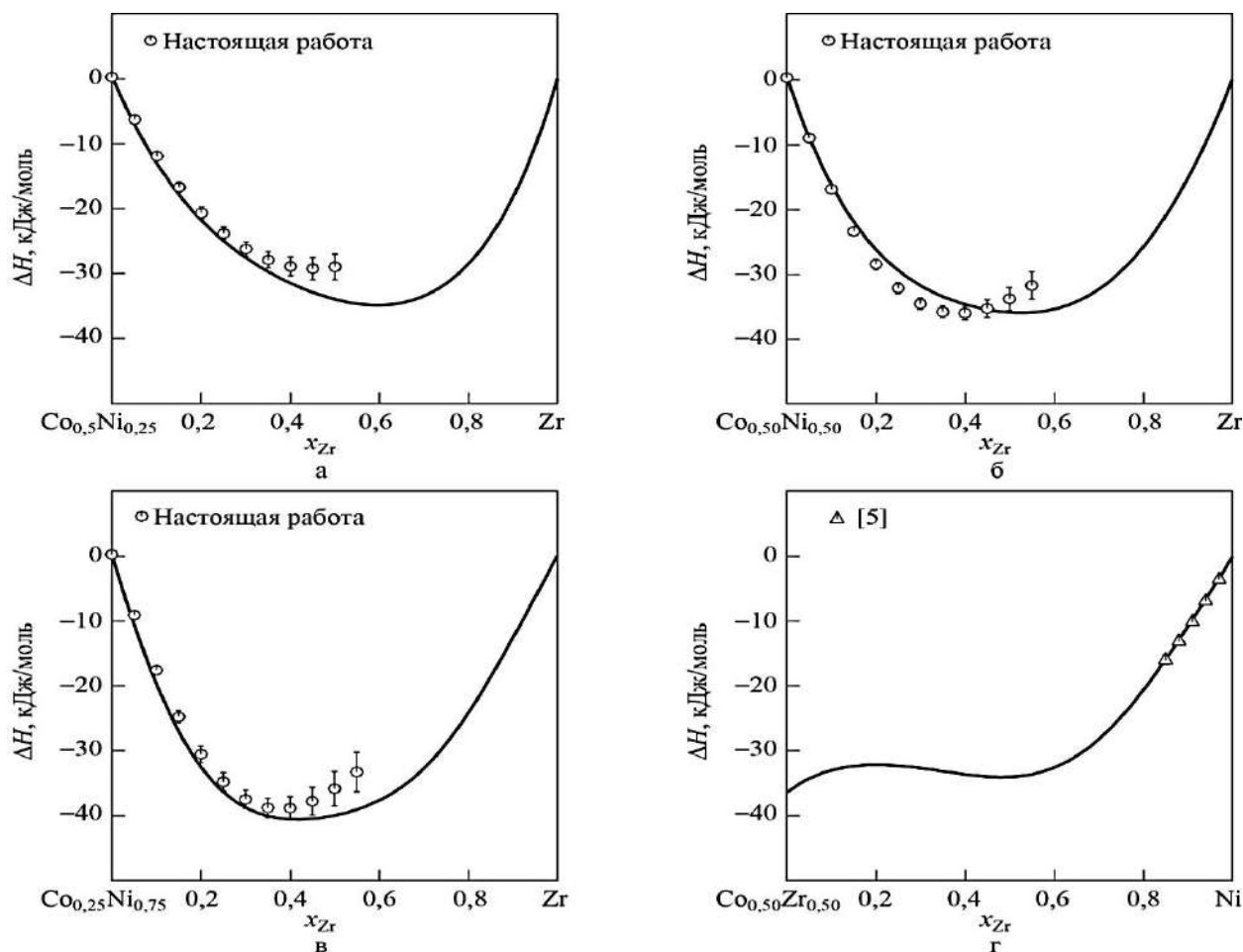


Рис. 2. Интегральная энтальпия смешения  $\Delta H$  жидких сплавов системы Co–Ni–Zr вдоль исследованных разрезов при 1873 К:

а –  $x_{Co}/x_{Ni} = 3$ ; б –  $x_{Co}/x_{Ni} = 1$ ; в –  $x_{Co}/x_{Ni} = 1/3$ ; г –  $x_{Co}/x_{Zr} = 1$ .

бинарной системы Co–Ni. На изотерме интегральной энтальпии, соответствующей разрезам  $x_{Co}/x_{Ni} = 1$  и  $1/3$ , можно отметить минимум, который составляет  $\Delta H = -36 \pm 1$  кДж/моль при  $x_{Zr} = 0,40$  (разрез  $x_{Co}/x_{Ni} = 1$ ) и  $\Delta H = -29 \pm 2$  кДж/моль при  $x_{Zr} = 0,45$  (разрез  $x_{Co}/x_{Ni} = 1/3$ ). Следует отметить, что для тройных жидких сплавов отрицательные отклонения от идеальности оказываются менее выраженными, чем для бинарных систем Co–Zr [10] и Ni–Zr [11]. Данный факт свидетельствует о репульсивном тройном взаимодействии компонентов в жидких сплавах системы Co–Ni–Zr.

Интегральная энтальпия смешения жидких трехкомпонентных сплавов была описана согласно уравнению Муджиану–Редлиха–Кистера [12]. Коэффициенты уравнения, учитывающие двойные взаимодействия в бинарных системах Co–Ni, Co–Zr и Ni–Zr были приняты согласно [9], [10] и [11]. Значения коэффициентов уравнения, которые учитывают тройное взаимодействие в системе, были найдены по методу наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных, полученных в настоящей работе. В окончательном виде уравнение, описывающее функцию  $\Delta H$  имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta H = & 1330x_{Co}x_{Ni} + x_{Co}x_{Zr}(-145330 + 47190 \cdot (x_{Co} - x_{Zr}) - 72680 \cdot (x_{Co} - x_{Zr})^2 + 21070 \cdot (x_{Co} - x_{Zr})^3) + \\ & + x_{Ni}x_{Zr}(-179390 - 70100 (x_{Ni} - x_{Zr}) - 96080 \cdot (x_{Ni} - x_{Zr})^2 + 15160 \cdot (x_{Ni} - x_{Zr})^3 + \\ & + 259940 \cdot (x_{Ni} - x_{Zr})^4 - 18230 \cdot (x_{Ni} - x_{Zr})^5 - 137740 (x_{Ni} - x_{Zr})^6) + \\ & x_{Co}x_{Ni}x_{Zr}(45169x_{Co} - 220009x_{Ni} - 422692x_{Zr}), \text{ Дж/моль}. \end{aligned} \quad (7)$$

Интегральная энтальпия смешения тройных расплавов, рассчитанная с использованием уравнения (7), показана вдоль исследованных разрезов сплошными линиями на рис. 2. Расчеты согласно (7) позволяют с удовлетворительной точностью описать как значения  $\Delta H$ , установленные экспериментально в настоящей работе (рис. 2, а – в), так и результаты эксперимента [5] (рис. 2, г). Уравнение (7) было использовано для расчета изотермы интегральной энтальпии при 1873 К, которая приведена рис. 3, а в виде набора изоэнтальпийных линий. Функция  $\Delta H$  демонстрирует отрицательные значения практически во всем концентрационном треугольнике. Такой характер концентрационной зависимости функции является вполне закономерным, поскольку для жидких сплавов бинарных систем Co–Zr и Ni–Zr характерны значительные отрицательные отклонения от идеальности, в то время как поведение компонентов жидких сплавов системы Co–Ni близко к идеальному. Минимум функции соответствует бинарной системе Ni–Zr и составляет  $\Delta H = -47$  кДж/моль при  $x_{Ni} = 0,62$ . Максимум функции наблюдается в бинарной системе Co–Ni и равен  $\Delta H = 0,3$  кДж/моль при  $x_{Ni} = 0,5$ .

На рис. 3, б представлены результаты расчета вклада тройного взаимодействия компонентов в интегральную энтальпию смешения трехкомпонентных жидких сплавов  $\Delta H^{TP}$  согласно (7). Функция  $\Delta H^{TP}$  демонстрирует преимущественно небольшие положительные значения. Максимальное значение  $\Delta H^{TP}$  составило  $\sim 5,5$  кДж/моль для сплава  $Co_{0,25}Ni_{0,20}Zr_{0,55}$ . Для тройных жидких сплавов с содержанием никеля  $x_{Zr} > 0,45$  функция  $\Delta H^{TP}$  принимает отрицательные значения. Минимум составил  $\sim (-1,5)$  кДж/моль для сплава

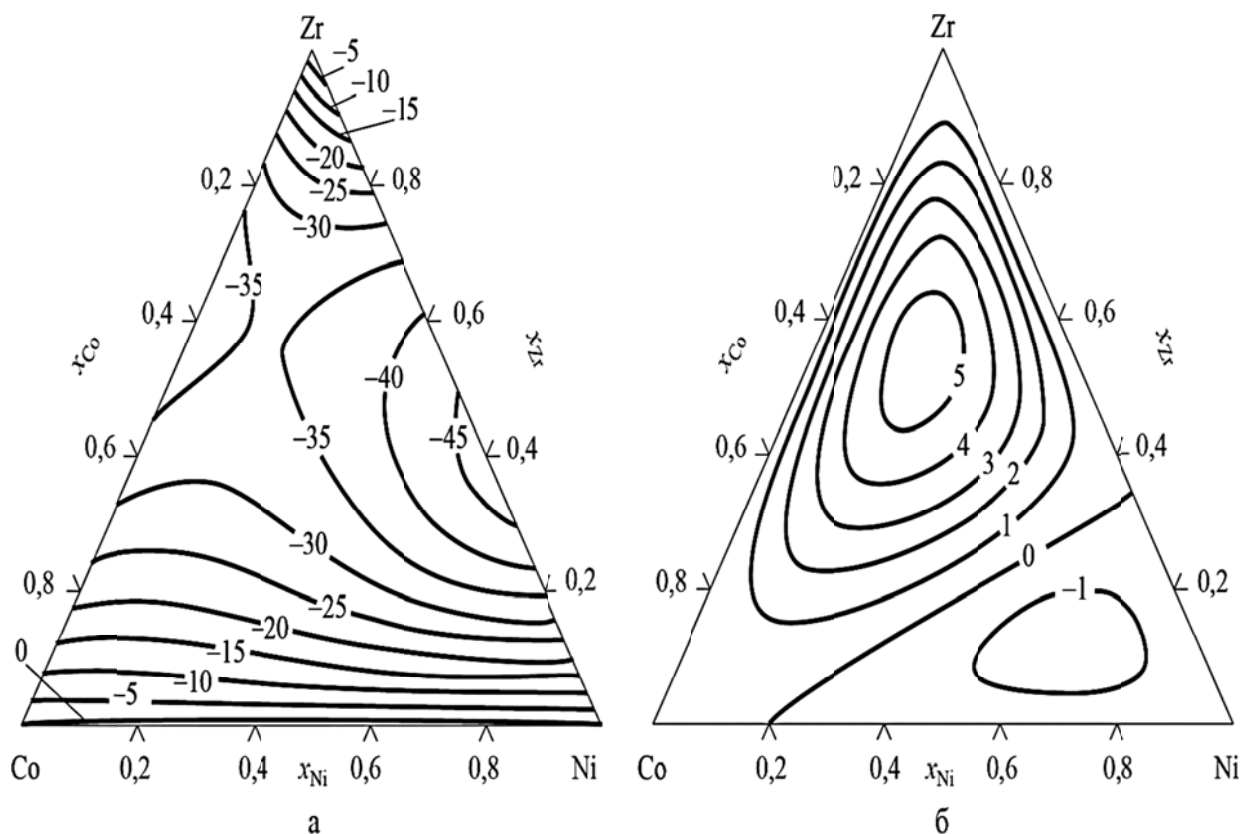


Рис. 3. Изотерма интегральной энтальпии смешения жидких сплавов системы Co–Ni–Zr и вклад тройного взаимодействия в интегральную энтальпию смешения при 1873 К:

а – функция  $\Delta H$ , кДж/моль; б – функция  $\Delta H^{TP}$ , кДж/моль.

$Co_{0,20}Ni_{0,68}Zr_{0,12}$ . Следует отметить, что вклад тройного взаимодействия невелик по сравнению с вкладами от парных взаимодействий Co–Zr и Ni–Zr. Однако точное описание концентрационной зависимости интегральной энтальпии смешения требует его учета. В целом,

принимая во внимание результаты calorиметрических исследований для систем Cu–Ni–Zr [13], Cu–Ni–Ti [14] и Cu–Ti–Zr [15], отсутствие заметного положительного тройного вклада в интегральную энтальпию смешения можно расценивать как общее свойство жидких сплавов аморфообразующих систем.

### ВЫВОДЫ

Парциальная энтальпия смешения циркония в жидких сплавах системы Co–Ni–Zr исследована calorиметрическим методом при 1873 К в интервале составов  $x_{Zr} = 0–0,50$ . В исследованном интервале составов функция  $\overline{\Delta H}_{Zr}$  является отрицательной для всех разрезов. Интегральная энтальпия смешения жидких сплавов демонстрирует значительные отрицательные отклонения от идеальности в исследованной области составов.

Интегральная энтальпия смешения расплавов системы Co–Ni–Zr рассчитана во всей концентрационной области при 1873 К с использованием уравнения Муджиану–Редлиха–Кистера.

Знак и диапазон значений энтальпий смешения тройной системы определяется парными взаимодействиями компонентов бинарных систем Co–Zr и Ni–Zr. Вклад тройного взаимодействия компонентов в энтальпию смешения является преимущественно положительным и небольшим по сравнению с вкладами от указанных парных взаимодействий.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hydrogen absorption properties of ZrNi<sub>5-x</sub>Co<sub>x</sub> alloys* / K. Giza, W. Iwasieczko, H. Drulis, V. V. Pavlyuk et al. // *J. Mater. Sci. Eng. A* – 2001. – V. 303A. – P. 158–162.
2. *Bulk glassy Ni(Co–)Nb–Ti–Zr alloys with high corrosion resistance and high strength* / S. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue // *J. Mater. Sci. Eng. A*. – 2004. – V. 375–377A. – P. 368–371.
3. Пат. 26254 Україна, МПК В23К 35/24. Пріпій для пайки жароміцних сплавів / Іванченко В. Г., Косорукова Т. О., Самохін М. С. [та ін.] – № u200705099; заявл. 10.05.2007; опубл. 10.09.2007, Бюл. № 14.
4. *Phase transformations and shape memory effect in alloys of Zr–Ni–Co system* / T. Kosorukova, G. Firstov, Yu. Koval, V. Ivanchenko [et al.] // *Mater. Sci. Forum*. – 2013. – V. 738–739. – P. 123–127.
5. Сидоров О. Ю. Энтальпии образования сплавов циркония с железом, кобальтом, никелем и медью / О. Ю. Сидоров, Ю. О. Есин, П. В. Гельд // *Расплавы*. – 1989. – №3. – С. 28–30.
6. *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.
7. *Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements* / A. T. Dinsdale // *CALPHAD*. – 1991. – V. 15. – P. 317–425.
8. Николаенко И. В. О применении ортогональных функций для представления данных в термодинамике двойных сплавов / И. В. Николаенко, Г. И. Баталин // *Теорет. и эксперим. химия*. – 1987. – Т. 23, № 2. – С. 198–203.
9. *Fernandez Guillermet A. Assessment of the thermodynamic properties of the Ni–Co system* / A. Fernandez Guillermet // *Z. Metallkd.* – 1987. – V.78. – P. 639–647.
10. Турчанин М. А. Энтальпии смешения жидких сплавов титана, циркония и гафния с кобальтом / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал // *Расплавы*. – 2002. – № 2. – С. 8–16.
11. Энтальпии образования жидких, аморфных и кристаллических фаз в системе Ni–Zr / А. А. Турчанин, И. А. Томилини, М. А. Турчанин [и др.] // *Журнал физической химии*. – 1999. – Т. 73, № 11. – С. 1911–1918.
12. *Muggianu Y. M. Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth–gallium–tin at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial excess functions of mixing* / Y. M. Muggianu, M. Gambino, J. P. Bros // *J. Chimie Phys.* – 1975. – V. 72, No. 1. – P. 83–88.
13. *Witusiewicz V. T., Enthalpy of mixing of liquid Ni–Zr and Cu–Ni–Zr alloys* / V. T. Witusiewicz, F. Sommer // *Metall. Mater. Trans. B* – 2000. – V. 31B. – P. 277–284.
14. Энтальпия смешения жидких сплавов Cu–Ni–Ti при 1873 К / М. А. Турчанин, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал, Л. А. Древаль // *Металлы*. – 2006. – № 6. – С. 16–21.
15. 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.