

УДК 536.653:546.56'74'832

Турчанин М. А., Древаль Л. А., Солянова А. А., Агравал П. Г.

ПАРЦИАЛЬНЫЕ И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Ni–Hf

Сплавы системы Cu–Ni–Hf известны своей высокой склонностью к аморфизации [1–5]. Информация о термодинамических свойствах жидких сплавов необходима для разработки корректной термодинамической модели фазы и ее реализации при прогнозировании концентрационных областей получения аморфных сплавов или описания стабильных фазовых превращений. Термодинамические свойства жидких сплавов системы Cu–Ni–Hf на сегодняшний день остаются не изученными экспериментально.

Поэтому целью настоящей работы является получение экспериментальных данных об их энтальпиях смешения.

Исследование парциальной энтальпии смешения гафния $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}$ в жидких сплавах системы Cu–Ni–Hf выполнялось при температуре 1873 К с использованием высокотемпературного изопериболического калориметра [6]. Методика проведения и обработки результатов эксперимента была описана ранее в [7, 8]. Исследования были выполнены вдоль разрезов с постоянным отношением $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3, 1, 1/3$, стартуя из двухкомпонентных расплавов системы Cu–Ni. Данное парциальное свойство было изучено в интервале составов $x_{\text{Hf}} = 0–0,45$ для разрезов $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3, 1/3$ и $x_{\text{Hf}} = 0–0,40$ для разреза $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1$. При проведении экспериментов были использованы материалы следующих марок: электролитические медь (99,99% (мас.)) и никель (99,99% (мас.)), иодидный гафний (99,96% (мас.)) и вольфрам марки А-2 (99,96% (мас.)) в качестве калибровочного материала. Информация о высокотемпературных составляющих энтальпии чистых компонентов получена при помощи данных [9]. Все калориметрические исследования проводились в защитной атмосфере спектрально-чистого аргона (99,997 об.%). Расплавы находились в тиглях из стабилизированного диоксида циркония. Начальная навеска металла-растворителя в тигле составляла ~1,1 г.

Экспериментальные значения парциальной энтальпии смешения гафния $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}$ для исследованных разрезов описаны следующими выражениями:

$$x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2 (-158,0 + 54,3x_{\text{Hf}} + 1453,0x_{\text{Hf}}^2 - 2027,3x_{\text{Hf}}^3) \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

$$x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2 (-213,3 + 130,5x_{\text{Hf}} + 905,9x_{\text{Hf}}^2) \text{ кДж/моль}, \quad (2)$$

$$x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1/3$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2 (-229,3 - 294,5x_{\text{Hf}} + 2729,9x_{\text{Hf}}^2 - 2751,0x_{\text{Hf}}^3) \text{ кДж/моль}. \quad (3)$$

На рис. 1 экспериментальные значения парциальной энтальпии смешения гафния вдоль соответствующих разрезов показаны символами.

Значения функции $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}$, рассчитанные для соответствующих разрезов согласно уравнениям (1)–(3), 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.

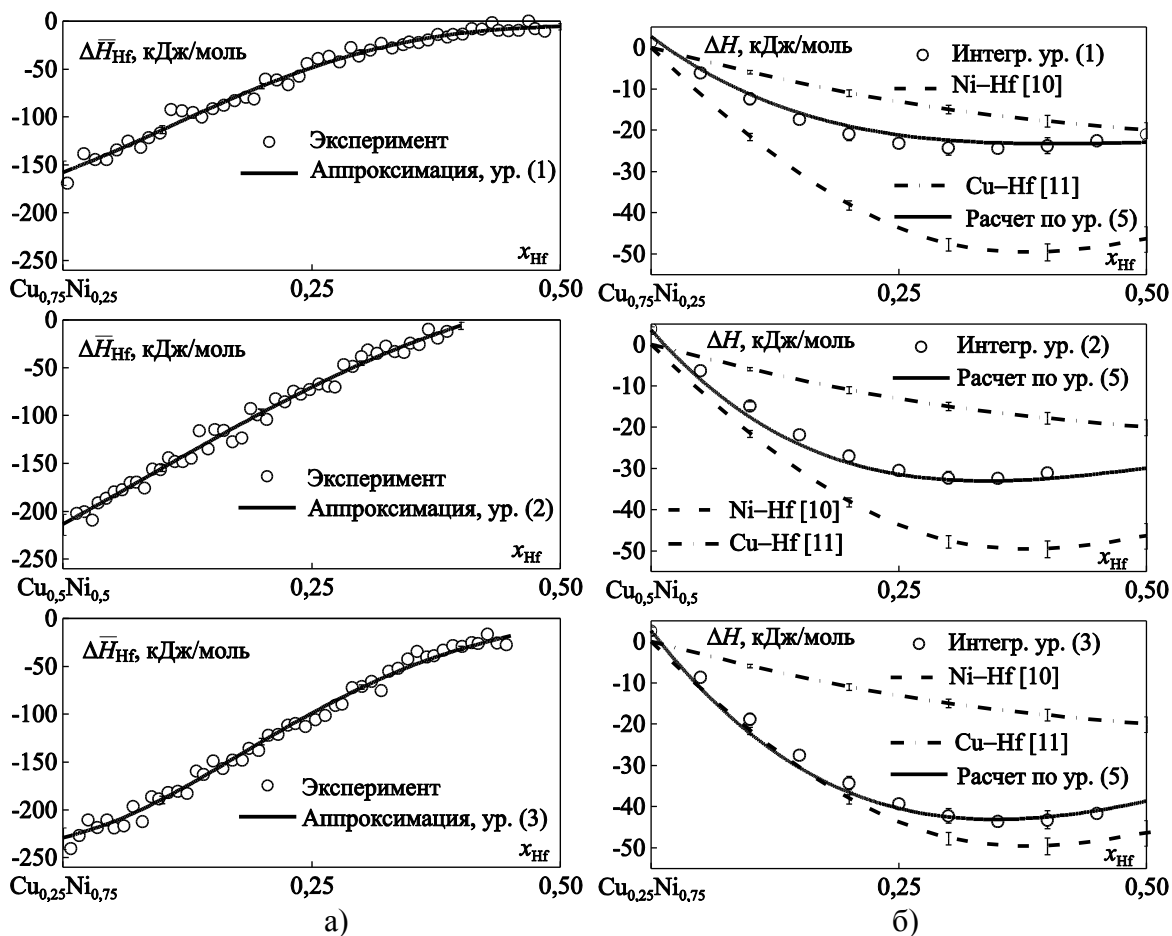


Рис. 1. Парциальные энтальпии смешения гафния $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}$ (а) и интегральные энтальпии смешения ΔH (б) жидких сплавов системы Cu–Ni–Hf при 1873 К

Результаты калориметрических исследований показали, что парциальная энтальпия смешения гафния является отрицательной. Вдоль всех разрезов значения данной функции уменьшаются по абсолютной величине с увеличением концентрации гафния. Наименьшие значения парциальной функции смешения гафния наблюдаются при бесконечном разбавлении и составляют $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}^{\infty} = -158 \pm 13$ кДж/моль (разрез $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3$), $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}^{\infty} = -213 \pm 11$ кДж/моль (разрез $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1$) и $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}^{\infty} = -229 \pm 11$ кДж/моль (разрез $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1/3$). Вдоль всех разрезов функция $\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}$ демонстрирует монотонное уменьшение отрицательных отклонений от идеальности с ростом содержания гафния в расплаве.

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

$$\Delta H = (1 - x_{\text{Hf}}) \cdot \left[\Delta H_{x_{\text{Hf}}=0} + \int_0^{x_{\text{Hf}}} \frac{\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}(x_{\text{Hf}})}{(1 - x_{\text{Hf}})^2} dx_{\text{Hf}} \right]_{x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}}}, \quad (4)$$

где ΔH – интегральная энтальпия смешения вдоль разреза с постоянным отношением мольных долей меди и никеля;

$\Delta\bar{H}_{\text{Hf}}(x_{\text{Hf}})$ – парциальная энтальпия смешения гафния, рассчитываемая по уравнениям (1)–(3) для соответствующих разрезов;

$\Delta H_{x_{Hf}=0}$ – интегральная энтальпия смешения жидких сплавов в системе Cu–Ni при данном отношении x_{Cu}/x_{Ni} , принятая в соответствии с результатами [12]: $\Delta H_{x_{Hf}=0} = 3$ кДж/моль (разрез $x_{Cu}/x_{Ni} = 3$), $\Delta H_{x_{Hf}=0} = 4$ кДж/моль (разрез $x_{Cu}/x_{Ni} = 1$) и $\Delta H_{x_{Hf}=0} = 3$ кДж/моль (разрез $x_{Cu}/x_{Ni} = 1/3$).

Значения интегральной энтальпии смешения ΔH , рассчитанные интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема (4), показаны на рис. 1 символами и представлены в табл. 1. Как следует из данных табл. 1 и рис. 1, в исследованной концентрационной области функция ΔH трехкомпонентных жидких сплавов является знакопеременной. Вдоль каждого разреза с увеличением содержания гафния значения функции ΔH уменьшаются, постепенно достигая минимальной величины, а затем возрастают. Координаты минимумов составляют: $\Delta H = -23 \pm 2$ кДж/моль при $x_{Hf} = 0,30$ (разрез $x_{Cu}/x_{Ni} = 3$), $\Delta H = -32 \pm 2$ кДж/моль при $x_{Hf} = 0,33$ (разрез $x_{Cu}/x_{Ni} = 1$) и $\Delta H = -44 \pm 2$ кДж/моль при $x_{Hf} = 0,35$ (разрез $x_{Cu}/x_{Ni} = 1/3$). Как следует из рис. 1 значения интегральной энтальпии смешения постепенно уменьшаются от величин, характерных для бинарной системы Cu–Hf, до значений, наблюдающихся в системе Ni–Hf.

Таблица 1

Парциальная энтальпия смешения гафния и интегральная энтальпия смешения в системе Cu–Ni–Hf при 1873 К, кДж/моль

x_{Hf}	$\Delta \bar{H}_{Hf} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{Hf} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{Hf} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
	Разрез $x_{Cu}/x_{Ni} = 3$		Разрез $x_{Cu}/x_{Ni} = 1$		$x_{Cu}/x_{Ni} = 1/3$	
0	-158 ± 13	3 ± 1	-213 ± 11	4 ± 1	-229 ± 11	3 ± 1
0,05	-137 ± 6	-5 ± 1	-185 ± 6	-6 ± 1	-214 ± 6	-9 ± 1
0,10	-114 ± 4	-11 ± 1	-155 ± 4	-15 ± 1	-190 ± 4	-19 ± 1
0,15	-90 ± 4	-16 ± 2	-125 ± 4	-22 ± 1	-160 ± 3	-28 ± 2
0,20	-67 ± 3	-20 ± 2	-97 ± 3	-27 ± 1	-129 ± 3	-34 ± 2
0,25	-48 ± 3	-22 ± 2	-70 ± 3	-31 ± 1	-99 ± 3	-39 ± 2
0,30	-20 ± 2	-23 ± 2	-45 ± 2	-32 ± 2	-72 ± 2	-42 ± 2
0,35	-12 ± 2	-22 ± 2	-24 ± 3	-32 ± 2	-49 ± 2	-44 ± 2
0,40	-7 ± 2	-20 ± 4	-6 ± 4	-31 ± 3	-31 ± 2	-43 ± 2
0,45	-5 ± 2	-19 ± 7	–	–	-18 ± 2	-42 ± 3

Полученные значения парциальной энтальпии смешения и данные о взаимодействии компонентов в бинарных системах Ni–Hf, Cu–Hf и Cu–Ni приняты согласно [10–12], были использованы для нахождения параметров уравнения Муджиану-Редлиха-Кистера, которое описывает интегральную энтальпию смешения расплавов Cu–Ni–Hf при 1873 К во всем интервале составов:

$$\begin{aligned} \Delta H = & 14259x_{Cu}x_{Ni} + x_{Cu}x_{Hf}(-79794 + 34884(x_{Cu} - x_{Hf}) - 45914(x_{Cu} - x_{Hf})^2 + \\ & + 29326(x_{Cu} - x_{Hf})^3) + x_{Ni}x_{Hf}(-188151 + 104530(x_{Ni} - x_{Hf}) + 5805(x_{Ni} - x_{Hf})^2 - \\ & - 36581(x_{Ni} - x_{Hf})^3) + x_{Cu}x_{Ni}x_{Hf}(-289506x_{Cu} + 519849x_{Ni} - 623783x_{Hf}), \text{ Дж/моль.} \end{aligned} \quad (5)$$

Результаты расчета по уравнению (5) координат минимумов функции ΔH составляют: -24 кДж/моль при $x_{Hf} = 0,41$ (разрез $x_{Cu}/x_{Ni} = 3$), -33 кДж/моль при $x_{Hf} = 0,34$ (разрез $x_{Cu}/x_{Ni} = 1$) и -43 кДж/моль при $x_{Hf} = 0,35$ (разрез $x_{Cu}/x_{Ni} = 1/3$). Очевидно, что уравнение (5) с хорошей точностью описывает полученные нами экспериментальные данные по интегральной энтальпии смешения и может быть использовано для расчетов этой функции в остальной части концентрационного треугольника. На рис. 2, а в виде набора изоэнтальпийных линий приведена поверхность интегральной энтальпии смешения жидких сплавов Cu–Ni–Hf при 1873 К, рассчитанная согласно (5).

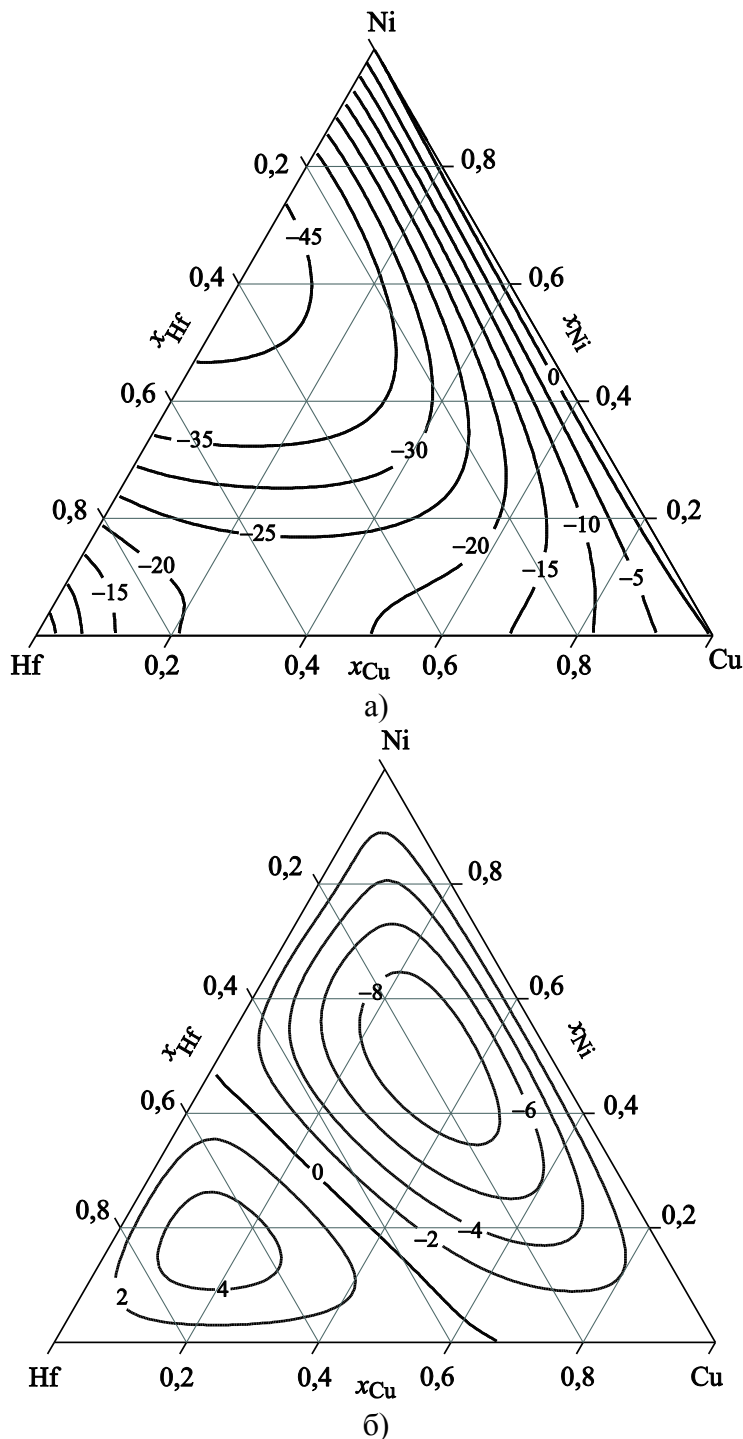


Рис. 2. Изотермы функции ΔH (а) и вклада тройного взаимодействия ΔH^{TP} (б) для жидких сплавов системы Cu–Ni–Hf при 1873 К, кДж/моль

Рассчитанное минимальное значение функции ΔH соответствует бинарной системе Ni–Hf и составляет $\Delta H = -50$ кДж/моль при $x_{Hf} \approx 0,4$ [10]. Максимальное значение наблюдается в двойной системе Cu–Ni и составляет 4 кДж/моль при $x_{Cu} = 0,5$ [12]. Отрицательные значения функции ΔH обусловлены характером отклонений от идеальности данной функции в системах Cu–Hf и Ni–Hf.

Как следует из рис. 2, б, тройной вклад в интервальную энтальпию смешения ΔH^{TP} носит знакопеременный характер. Для трехкомпонентных сплавов с $x_{Hf} > 0,5$ вклад от тройного взаимодействия является положительным. Координаты максимума составили $\sim 4,8$ кДж/моль

для сплава $\text{Cu}_{0,18}\text{Hf}_{0,64}\text{Ni}_{0,18}$. Вклад от тройного взаимодействия для жидких трехкомпонентных сплавов с $x_{\text{Hf}} < 0,5$ является отрицательным. Минимальное значение ΔH^{TP} составило $\sim(-9,5)$ кДж/моль для сплава $\text{Cu}_{0,30}\text{Hf}_{0,20}\text{Ni}_{0,50}$. Сопоставление данных о функциях ΔH и ΔH^{TP} трехкомпонентных жидких сплавов позволяет говорить о том, что в широкой концентрационной области величина вклада тройного взаимодействия невелика по сравнению с величиной интегральной функции. Вместе с тем, учет ΔH^{TP} необходим для точного описания концентрационной зависимости интегральной энтальпии смешения.

ВЫВОДЫ

Парциальная энтальпия смешения гафния в жидких сплавах системы Cu–Ni–Hf исследована калориметрическим методом при 1873 К в интервале составов $x_{\text{Hf}} = 0-0,45$. Вдоль всех изученных разрезов значения функции $\overline{\Delta H}_{\text{Hf}}$ являются отрицательными.

Интегральная энтальпия смешения компонентов в исследованной области составов меняет свои значения с положительных величин, характерных для системы Cu–Ni, на отрицательные, достигая минимумов -23 ± 2 кДж/моль при $x_{\text{Zr}} = 0,30$ (разрез $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3$), -32 ± 2 кДж/моль при $x_{\text{Zr}} = 0,33$ (разрез $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1$) и -44 ± 2 кДж/моль при $x_{\text{Zr}} = 0,35$ (разрез $x_{\text{Co}}/x_{\text{Cu}} = x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}}$). Минимум интегральной энтальпии смешения расплавов системы Cu–Ni–Hf при температуре 1873 К составляет -50 кДж/моль в системе Ni–Hf при $x_{\text{Hf}} \approx 0,4$.

Вклад тройного взаимодействия компонентов в энтальпию смешения носит знакопеременный характер: для сплавов с $x_{\text{Hf}} > 0,5$ он является положительным, $4,8$ кДж/моль для сплава $\text{Cu}_{0,18}\text{Hf}_{0,64}\text{Ni}_{0,18}$, а для сплавов с $x_{\text{Hf}} < 0,5$ является отрицательным, достигающим величины $-9,5$ кДж/моль для сплава $\text{Cu}_{0,30}\text{Hf}_{0,20}\text{Ni}_{0,5}$. Сопоставление величин тройного вклада со значениями интегральной энтальпии смешения указывает на необходимость учета тройного взаимодействия компонентов жидких сплавов системы Cu–Ni–Hf для точного описания концентрационной зависимости интегральной энтальпии смешения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang T. Amorphous (Ti,Zr, Hf)-Ni-Cu ternary alloys with a wide supercooled liquid region / T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto // *Mater. Sci. Eng., A.* – 1994. – Vol. 181–182. – P. P. 1423–1426.
2. Kecskes L. J. Hafnium-based bulk metallic glasses for kinetic energy penetrators / L. J. Kecskes, B. T. Edwards, R. H. Woodman // *US Army Research Lab Aberdeen Proving Ground.* – 2004. – MD 21005-5069. – P. 1-7.
3. Buschow K. H. J. Note on the formation, crystallization and electrical resistivity of amorphous hafnium-iron alloys / K.H.J. Buschow, N.M. Beekmans // *Journal of the Less Common Metals.* – 1980. – Vol. 72, № 1. – P. 141–145.
4. Buschow K. H. J. Thermal stability and electronic properties of amorphous Zr-Co and Zr-Ni alloys / K.H.J. Buschow, N.M. Beekmans // *Physical Review B.* – 1979. – Vol. 19, № 8. – P. 3843.
5. Dehm M. Crystallization behaviour of rapidly quenched and mechanically alloyed amorphous materials / M. Dehm, L. Deimling, P. Haerberle, e.a. // *J. Therm. Anal.* – 1989. – Vol. 35, № 2. – P. 555–568.
6. Turchanin M. A. Enthalpies of Formation of Liquid (Copper + Manganese) Alloys / M. A. Turchanin, I. V. Nikolaenko // *Metall. Mater. Trans. B.* – 1997. – V. 28B, No. 3. – P. 473–478.
7. Turchanin M. A. 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.
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. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements / A.T. Dinsdale // *CALPHAD.* – 1991. – V. 15. – P. 317–425.
10. 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.
11. Турчанин М. А. Термодинамическое описание системы медь–гафний / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал // *Порошковая металлургия.* – 2008. – № ¾. – С. 84–96.
12. Турчанин М. А. Фазовые равновесия и термодинамика систем меди с 3d-металлами: Часть 6. Система медь–никель / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.Р. Абдулов // *Порошковая металлургия.* – 2007. – № 9/10. – С. 65–77.