

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Термодинамічні властивості розплавів систем Ni–Zr і Ni–Hf

Галузь знань: 10 Природничі науки

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія

Освітня програма: Фізика

Спеціалізація: Фізика наноструктур в металах та кераміках

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 курсу
Волинського
Марка-Ездри Павловича

Науковий керівник:
канд. фіз.-мат. наук, доц. кафедри
фізики наноструктур
в металах та кераміках
Кудін Володимир Григорович

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики наноструктур в металах та кераміках
та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № _____ від _____ 2020 р.

Завідувач кафедри фізики металів,
чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., професор

Макара В.А.

Київ – 2020

ВИТЯГ

з протоколу № _____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив
кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

« ____ » _____ 20 ____ р.

АНОТАЦІЯ

Волинський М.-Е.П. Термодинамічні властивості розплавів систем Ni-Zr і Ni-Hf
Кваліфікаційна робота бакалавра за напрямом підготовки 6.040203 Фізика, спеціалізація «Фізика наноструктур в металах та кераміках» – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів – Київ – 2020.

Науковий керівник: к. ф.-м. н., доц. Кудін В.Г., доц. кафедри фізики металів

Методом калориметрії досліджено ентальпії змішування розплавів систем Ni-Zr і Ni-Hf в усьому інтервалі складів при 1770 К. Показано, що рідкі сплави утворюються із виділенням великої кількості теплоти. Мінімальні ентальпії змішування близькі до -50 кДж/моль для розплавів обох вивчених систем. За моделлю ідеальних асоційованих розчинів розраховано термодинамічні властивості сполук, асоціатів і розплавів цих систем. Одержані концентраційні залежності сум мольних часток асоціатів і надлишкових теплоємностей розплавів подвійних систем Ni-Zr(Hf) добре корелюють з літературними даними по інтервалам складів, в яких відбувається їх аморфізація.

Ключові слова: ентальпія змішування, метод калориметрії, термодинамічні властивості Ni, Zr, Hf

SUMMARY

Volynskiy M.-E. P. Thermodynamics properties of alloys systems Ni-Zn and Ni-Hf.
Bachelor qualification work in the direction 6.040203 Physics, specialization «Physics of nanostructures in metals and ceramics» – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Physics of metals. – Kyiv – 2020.

Research supervisor: PhD of Physics and Mathematics, Associate Professor Kudin V.G., associate professor of Department of Physics of metals.

The enthalpies of mixing of melts of Ni-Zr and Ni-Hf systems in the whole range of compositions at 1770 K were investigated by calorimetry method. It is shown that liquid alloys are formed with the release of a large amount of heat. The minimum enthalpies of mixing are close to - 50 kJ / mol for melts of both studied systems. The thermodynamic properties of compounds, associates and melts of these systems are calculated according to the model of ideal associated solutions (IAS). The obtained concentration dependences of the sums of molar particles of associates and excess heat capacities of melts of binary Ni-Zr (Hf) systems correlate well with the literature data on the intervals of the compositions in which their amorphization takes place.

Keywords: enthalpy of mixing, calorimetry method, thermodynamic properties of Ni, Zr, Hf

ЗМІСТ

Зміст	4
Вступ.....	5
1. Огляд літератури	7
1.2 Модель ідеальних асоційованих розчинів.....	18
2. Методика експерименту	19
2.1. Теоретичні основи ізопериметричної калориметрії	19
2.2. Конструкція високотемпературної калориметричної установки.....	21
2.3. Використані матеріали	23
2.4. Методика проведення калориметричних дослідів.....	23
3. Експериментальні дані	24
4. Обговорення результатів.....	27
4.1. Система Ni-Zr	27
4.2. Система Ni-Hf	30
ВИСНОВКИ	37
Список використаної літератури	38

ВСТУП

Аморфні сплави становлять особливий інтерес для сучасної промисловості, серед яких важливими є ті, що містять нікель. Крім того, нікелеві суперсплави, в тому числі з Zr, Hf, мають комплекс дуже цінних в матеріалознавчому відношенні властивостей. Тому перспективним є дослідження їх термодинамічних властивостей, зокрема подвійних систем, що є також основою для моделювання багатокomпонентних діаграм стану.

Для науково обґрунтованого вдосконалення методів отримання нових матеріалів необхідні відомості про діаграми стану систем. Для побудови діаграм стану методом фізико-хімічного аналізу необхідні значні трудові й матеріальні затрати. Тому зараз для уточнення та моделювання діаграм стану використовують термодинамічні дані для твердих та рідких фаз. Для цього потрібно мати достовірні термодинамічні дані систем в широкому концентраційному та температурному інтервалах. Крім цього, термодинамічні дані для рідких сплавів необхідні для прогнозування перебігу процесів на межі рідина-тверде тіло (зварювання, пайка, легування, лудіння).

Сплави Ni з Zr, модифіковані Ti, Mn, W, Fe, Cu, Cr, Al, застосовуються як ефективні поглиначі водню.

Також відомо, що сплави Ni-Zr характеризуються середньою склоутворюючою здатністю, тоді як на основі композицій Ni-Zr-Al можливий синтез масивних металічних стекел. Аморфні сплави, отримані для ряду металічних систем, мають механічні властивості, значно кращі, ніж для кристалічних матеріалів. Характерною відмінною рисою для аморфних сплавів є висока міцність, яка близька до теоретично можливого бар'єру, а також достатньо висока пластичність та в'язкість руйнування.

Рідкі сплави нікелю з IVB-металами схильні до аморфізації в широких концентраційних інтервалах, а практичне застосування аморфних сплавів досить широке: як в якості дифузійних бар'єрів в електронних приладах, для виготовлення магнітних головок та датчиків, в ВПК для виготовлення нових матеріалів для техніки, зброї, так і в медицині для виготовлення інструментів, в побуті для виготовлення спортивного знаряддя.

Тому робота присвячена калориметричним дослідженням розплавів Ni-Zr(Hf) та моделюванню їх термодинамічних властивостей за теорією ідеальних асоційованих розчинів (ТІАР). Визначення термодинамічних властивостей елементів, сполук, фаз, розчинів при високих температурах є складним експериментальним завданням, що потребує великих матеріальних, енергетичних і трудових затрат. У зв'язку з цим розробка методів моделювання і прогнозування фізико-хімічних властивостей різних об'єктів суттєво зменшить витрати для встановлення цієї важливої інформації. Багато сплавів систем, що використовують на практиці, є тугоплавкими і характеризуються сильними міжчастковими взаємодіями між різнойменними атомами, тому обчислення основних фізико-хімічних властивостей такого типу систем є важливим завданням.

1. Огляд літератури

1.1 Термодинамічні властивості і діаграми стану подвійних систем Ni-Ti(Zr, Hf)

1.1.1. Система Ni-Ti

Ентальпії змішування системи Ni-Ti вивчені в широкому інтервалі температур методом калориметрії [1-6]. Недавно опубліковані результати [7], отримані методом електромагнітної левітаційної калориметрії у всьому інтервалі складів.

Вперше парціальну ентальпію розчинення титану в рідкому нікелі при 1873 К визначено [2]: $-168,0 \pm 8,0$ кДж/моль. Врахувавши теплоту плавлення титану, отримаємо $\Delta \bar{h}_{Ti}^{\infty} = -185,2 \pm 8,0$ кДж/моль.

У [3] ентальпії змішування вивчені при 2000 К в інтервалі складів $0 < x_{Ti} < 0,44$, рис. 1.1. Перша парціальна ентальпія змішування титану в рідкому нікелі дорівнює $-184,0 \pm 8,0$ кДж/моль. Мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування дорівнює $-43,8 \pm 0,6$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,40$.

У [4] дослідження проведені при температурах 1786-1803 К в інтервалі складів $0 < x_{Ti} < 0,20$ (рис. 1.1). Перша парціальна ентальпія змішування титану в цьому інтервалі температур дорівнює $-207,4 \pm 17,9$ кДж/моль.

Інтегральні ентальпії змішування розплавів Ni-Ti досліджені [5] при 1741 і 1838 К в області сплавів, збагачених нікелем (рис. 1.1). Згідно даних цієї роботи, при температурі 1741 К мінімум ΔH зміщений у бік нікелю і складає $-42,0$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,36$.

Ентальпії змішування розплавів Ni-Ti вивчені у всьому інтервалі складів при 1980 К та в області сплавів, збагачених нікелем, при 1800 К [7] (рис. 1.1). Ізотерми ΔH досягають мінімального значення -37 кДж/моль і $-38,6$ кДж/моль при 1980 і 1800 К, відповідно, й складі $x_{Ti} = 0,41$.

Мінімум інтегральної ентальпії змішування у [6] ($-41,7 \pm 1,1$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,38$) узгоджується з наведеними в літературі результатами. Значення першої ентальпії змішування титану $-194,9 \pm 11,0$ кДж/моль, отримане в [6] при 1873 К, добре узгоджується з іншими даними. Важливо зазначити, що встановлені при більш високій температурі (1980 К) ΔH [7], виявляються менш екзотермічними, а отримані при більш низьких темпе-

ратурах (1741 К і 1838 К) величини ΔH [5] – більш екзотермічні порівняно із значеннями [6] при 1873 К.

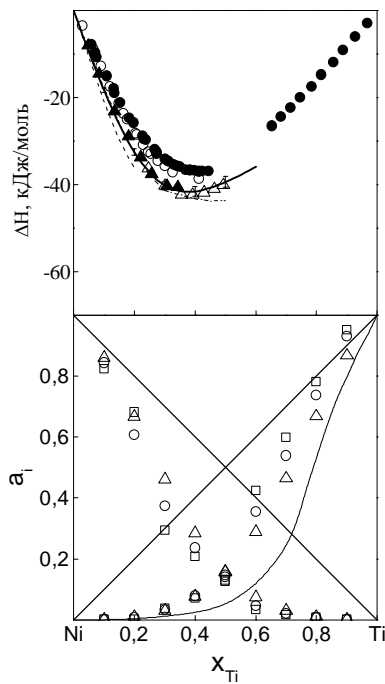


Рис. 1.1. Інтегральні ентальпії змішування і активності компонентів у рідких сплавах системи Ni-Ti.

ΔH :

--- – [3], 2000 К;

..... – [4], 1786-1803 К;

\triangle , \blacktriangle – [5], 1741 К і 1838 К;

— – [6], 1873 К;

\bullet , \circ – [7], 1980 К і 1800 К.

a_i :

\square , \circ , \triangle – [8], 1773 К; 1873 К; 1973 К; — - розраховані в [1] з координат ліквідусу діаграми стану

Термодинамічні активності нікелю і титану вивчені ефузійним методом Кнудсена з використанням високотемпературної мас-спектрометрії в інтервалі температур 1748-1998 К [8] (рис. 1.1). Згідно з цією роботою, активності компонентів в рідких сплавах системи Ni-Ti характеризуються дуже великими від'ємними відхиленнями від ідеальних розчинів.

На рис. 1.1 наведені також активності титану, розраховані в [1] із координат лінії ліквідус діаграми стану за рівняннями Шредера і Хауффе-Вагнера. З урахуванням різниці температур вони задовільно узгоджуються з визначеними експериментально [8]. На рис. 1.2 порівняні парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів Ni-Ti [1,2-4]. Ясно, що вони збігаються в межах експериментальних похибок.

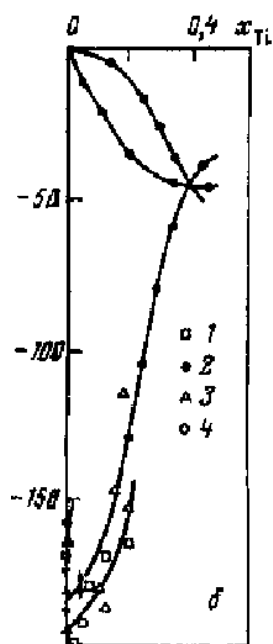


Рис. 1.2. Ентальпії змішування розплавів системи Ni-Ti: 1 – [1] при 1870 К; 2 – [3] при 2000 К; 3 – [4] при 1803 К; 4 – [2] при 1873 К

Ентальпії змішування рідких сплавів системи Ni-Ti, вивчені методом високотемпературної калориметрії у концентраційному інтервалі $0 < x_{Ti} < 0,6$ при 1873 К [6], представлені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Ентальпії змішування розплавів системи Ni-Ti при 1873 К, кДж/моль

x_{Ti}	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{Ni} \pm 2\sigma$
0,0	0	-194,9±11,0	0
0,1	-18,3±0,5	-169,2±4,1	-1,5±0,1
0,2	-32,5±0,8	-122,0±3,1	-10,1±0,2
0,3	-40,2±0,9	-69,7±2,2	-27,5±0,4
0,4	-41,6±1,1	-35,8±1,7	-45,4±0,7
0,5	-39,3±1,3	-24,1±1,3	-54,5±1,3
0,6	-36,0±4,4	-21,0±2,9	-58,4±6,6

Стандартні ентальпії утворення інтерметалідів, що складаються з елементів IV-тої (Ti, Zr, Hf) та VIII-тої (Co, Ni) груп Періодичної системи, визначені методом високотемпературної калориметрії прямого синтезу при 1477 ± 2 К або 1374 ± 2 К [9]. Отримані значення $\Delta_f H^0$ наведені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2. Ентальпії утворення нікелідів Ti, Zr, Hf, згідно [9, 10].

Сполука	$-\Delta_f H^0$, кДж/моль
NiTi	33,1±1,1
Ni ₃ Ti	42,2±1,2
NiZr	50,5±1,5
NiZr ₂	31,2±0,9
Ni ₇ Zr ₂	40,6±0,7
NiHf	48,3±1,0
Ni ₇ Hf ₂	44,1±1,5

Порівняння значень $\Delta_m H$ розплавів і $\Delta_f H$ інтерметалідів системи Ni-Ti показало їх задовільне узгодження.

Діаграма стану системи Ni-Ti [11] наведена на рис. 1.3.

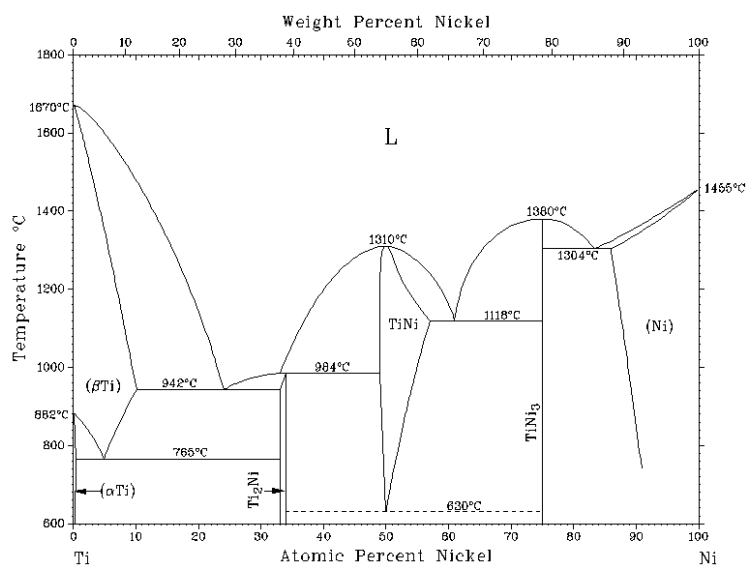


Рис. 1.3. Діаграма стану системи Ni-Ti [11]

1.1.2. Система Ni-Zr

Найбільш сучасна діаграма стану системи Ni-Zr [11] наведена на рис. 1.4.

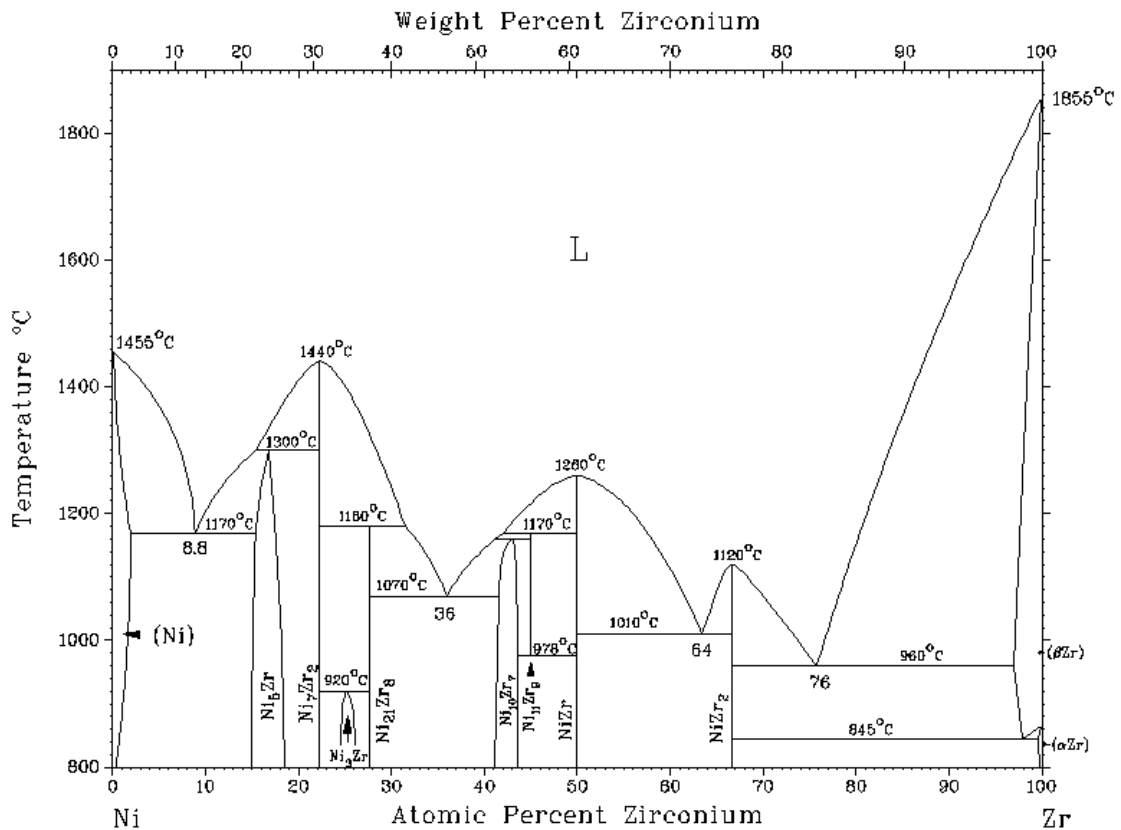


Рис. 1.4. Діаграма стану системи Ni- Zr [11]

Концентраційні залежності ентальпій утворення рідких сплавів Ni-Zr вивчені різними варіантами методу калориметрії: при 1963 К в [12], при 1740 К і 1838 К в [13], при 1873 К в інтервалі концентрацій $0 < x_{Zr} < 0,6$ в [6], при 1565 К в [14], при 1950 К в [15] і в [16] методом електромагнітної левітаційної калориметрії при 1916 К і 2270 К. Також досліджені термодинамічні властивості розплавів Ni з Zr при 1423-1823 К в усьому концентраційному інтервалі та нікелідів цирконію методом ефузії з мас-спектрометром [17, 18]. У [2] встановлено значення першої парціальної ентальпії розчинення цирконію в рідкому нікелі, визначене методом калориметрії при 1863 К. Ця величина, що дорівнює $-185,0 \pm 10,0$ кДж/моль, при перерахуванні її на рідкий переохолоджений цирконій має значення $\Delta \bar{H}_{Zr}^{\infty} = -205,9 \pm 10,0$ кДж/моль. Інтегральні ентальпії утворення розплавів і інтерметалідів системи Ni-Zr порівняні на рис. 1.5, 1.6.

Видно, що для розплавів даної системи спостерігається незначна температурна залежність ентальпій змішування, так як всі представлені дані в межах експериментальних похибок мало відрізняються між собою (окрім ентальпій змішування, отриманих при 2270 К). Порівняння ентальпій утворення розплавів і інтерметалідів системи Ni-Zr показало, що вони близькі між собою (рис. 1.5, табл. 1.3).

Парціальні ентальпії змішування цирконію досліджені на концентраційному відрізку від чистого нікелю до еквіатомного складу в [12] при 1963 К. Для $\Delta\bar{H}_{Zr}^{\infty}$ встановлено значення $-222,0 \pm 7,0$ кДж/моль. Відповідна ізотерма ΔH досягає мінімального значення $-44,7 \pm 0,7$ кДж/моль при $x_{Zr} = 0,36$.

Дві ізотерми інтегральної ентальпії змішування нікелю з цирконієм при 1740 К ($0 < x_{Zr} < 0,36$) і 1838 К ($0 < x_{Zr} < 0,27$) отримані двома різними калориметричними методами в [13], рис. 1.5. Значення мінімумів інтегральної ентальпії змішування в даній роботі не встановлено.

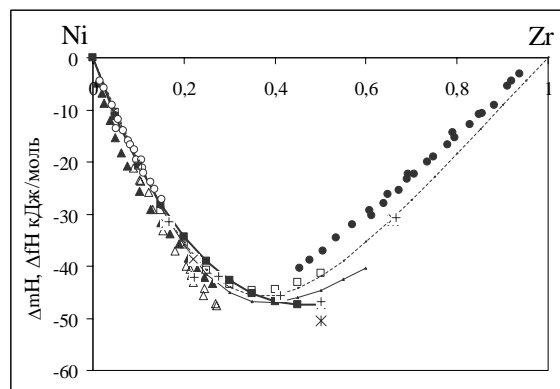


Рис. 1.5. Ентальпії утворення рідких сплавів і інтерметалідів системи Ni-Zr

Інтегральні ентальпії змішування досліджені при температурах 1916 К і 2270 К методом левітаційної калориметрії [16] в інтервалі концентрації $0 < x_{Zr} < 0,34$ і $0,45 < x_{Zr} < 0,94$ відповідно. У цій роботі мінімум інтегральної ентальпії змішування визначений екстраполяцією і дорівнює $-41,4$ кДж/моль при 2270 К при $x_{Zr} = 0,37$.

Парціальні й інтегральні ентальпії змішування системи досліджені при 1565 К в інтервалах складів $0,08 < x_{Zr} < 0,15$ і $0,37 < x_{Zr} < 0,80$ в [14]. Мінімум інтегральної ентальпії змішування в цій роботі має значення $-45,8$ кДж/моль при $x_{Zr} = 0,37$. Екстраполяцією встановленої залежності на

нульову концентрацію цирконію авторами [14] отримано значення $\Delta\bar{H}_{Zr}^{\infty}$, що дорівнює -195 кДж/моль.

Отримане значення першої ентальпії змішування цирконію $-221,0 \pm 10,0$ кДж/моль в [6] задовільно узгоджується з іншими літературними даними. Ізотерма інтегральної ентальпії змішування і положення мінімуму $-47,0 \pm 1,7$ кДж/моль (при $x_{Zr}=0,38$), визначене в [6], добре узгоджується з більшістю наведених в літературі результатів. Необхідно зазначити, що ізотерми ΔH , визначені в [12, 16] при 1916, 1963, 2270 К, виявляються менш екзотермічними, ніж встановлені [6]. У той же час, ΔH [13], досліджені при більш низьких температурах (1743 К), більш екзотермічні. Термохімічні властивості рідких сплавів цієї системи вивчені при 1950 К [15]. Встановлено, що інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів Ni-Zr корелюють з літературними ($\Delta\bar{H}_{Zr}^{\infty} = -232 \pm 11$ кДж/моль).

Отже, нікель-цирконієві сплави утворюються з виділенням великої кількості теплоти. Це узгоджується з ентальпіями утворення нікелідів цирконію [9, 18] (табл. 1.4). Згідно з діаграмою стану системи Ni-Zr [11], в твердому стані утворюються сполуки, що конгруентно плавляться (Zr_2Ni , $ZrNi$, $ZrNi_3$), та сполука $ZrNi_4$, котра плавиться інконгруентно.

Визначені [6] ентальпії змішування рідких сплавів системи Ni-Zr методом високотемпературної калориметрії для інтервалу складу $0 < x_{Zr} < 0,6$ при 1873 К наведені в табл. 1.3.

Таблиця 1.3. Ентальпії змішування розплавів системи Ni-Zr при 1873 К, кДж/моль

x_{Zr}	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta\bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta\bar{H}_{Ni} \pm 2\sigma$
0,0	0	$-221,0 \pm 10,0$	0
0,1	$-20,0 \pm 0,8$	$-185,3 \pm 7,6$	$-1,6 \pm 0,1$
0,2	$-36,0 \pm 1,3$	$-139,6 \pm 5,3$	$-10,1 \pm 0,3$
0,3	$-45,0 \pm 1,5$	$-81,0 \pm 3,5$	$-29,6 \pm 0,6$
0,4	$-46,9 \pm 1,7$	$-41,8 \pm 2,6$	$-50,3 \pm 1,1$
0,5	$-44,6 \pm 2,5$	$-28,0 \pm 2,5$	$-61,2 \pm 2,5$
0,6	$-40,4 \pm 3,6$	$-18,4 \pm 2,4$	$-73,4 \pm 5,4$

Термодинамічні властивості розплавів системи Ni-Zr при $0 < x_{Zr} < 1$ і 1423-1823 К визначено методом кнудсеновської мас-спектрометрії [17]. Встановлені [17] і іншими авторами ΔH і ΔG розплавів системи Ni-Zr наведено на рис. 1.6.

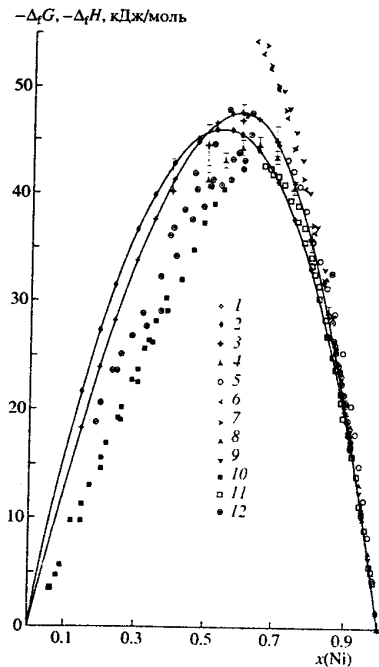


Рис. 1.6. Інтегральні термодинамічні властивості розплавів системи Ni-Zr (стандартний стан: рідкий Ni і переохолоджений рідкий Zr) (1, 3-12 - $\Delta_m H$; 2 - $\Delta_m G$).

Метод Кнудсена із мас-спектрометром:

1 – [17], 1823 К; 2 - [17], 1823 К;

метод калориметрії:

3 - [6], 1873 К; 4 - [12], 1963 К; 5 - [13], 1838 К; 6 - [13], 1740 К; 7 - [13], 1742 К; 8 - [13], 1743 К; 9 - [13], 1741 К; 10 - [16], 2270 К; 11 - [16], 1916 К; 12 – [14], 1565 К.

Видно, що ΔH , встановлені [17], корелюють з відомими даними [6, 12-14, 16]. Це свідчить про достовірність термохімічних властивостей розплавів Ni-Zr, визначених в [17].

Вперше активності компонентів розплавів Ni-Zr, визначені в [17]. Вони наведені на рис. 1.7.

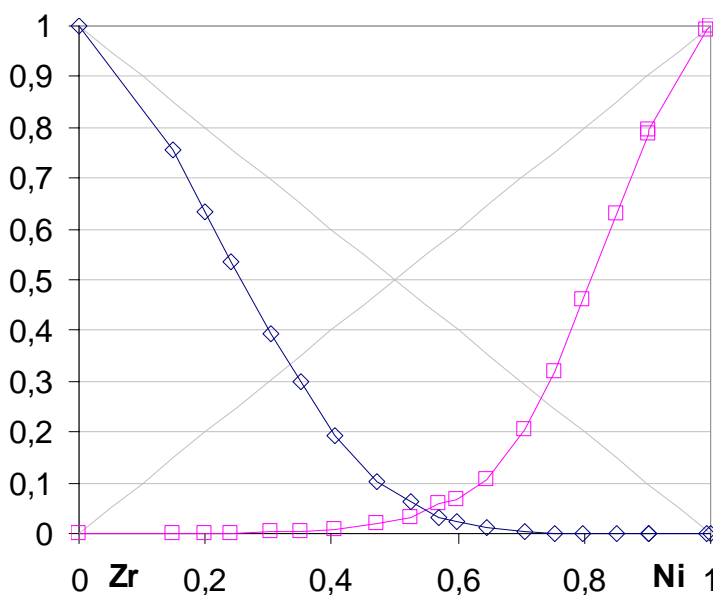


Рис. 1.7. Активності компонентів рідких сплавів системи Ni-Zr при 1823 К [17]

Видно, що активності компонентів в розплавах Ni–Zr проявляють великі від’ємні відхилення від закону Рауля.

Зайцев О.І. із співроб. методом кнудсеновської мас-спектрометрії визначили склад пари і термодинамічні властивості кристалічних фаз системи Ni-Zr в інтервалі складів 0,6-98,8 % ат. Zr при 970-1859 К в [18]. Встановлені $\Delta_f H$ нікелідів цирконію співпадають з даними [19-21] (табл. 1.4). Значення $\Delta_f G$ інтерметалідів системи Ni-Zr встановлені [18], менш екзотермічні, ніж розраховані [22] із теплоємностей, визначених на диференційному скануючому калориметрі при 120-800 К та $\Delta_f H$ [19-21]. S_{298}^0 нікелідів цирконію [18] корелюють з даними [22].

Автор [23] виконав критичний аналіз відомих на той час термодинамічних властивостей і фазових рівноваг в системі Ni-Zr. Так як вихідними були $\Delta_f H$ інтерметалідів Ni_xZr_{1-x} [19-21], то оптимізовані значення $\Delta_f H$ [23], виявилися близькими до них. Навпаки, $\Delta_f G$ [23] відмінні від пізніше встановлених ефузійним методом [18]. Це обумовлено тим, що було недостатньо вихідної інформації для визначення енергії Гіббса утворення проміжних фаз системи Ni-Zr.

Таблиця 1.4. Термодинамічні властивості інтерметалідів $Zr_{1-x}Ni_x$

Фаза	x_{Ni}	$-\Delta_f H$, кДж/моль					S_{298}^0 , Дж/моль/К	
		[18]	[9]	[19]	[20]	[21]	[18]	[22]
$\frac{1}{6} Ni_5Zr$	0,833	31.4±3.0		31.8±3.0	34.98±6.7		29.2±3.0	
$\frac{1}{9} Ni_7Zr_2$	0,778	42.1±3.0	40.6	38.64±0.5	45.94±3.48		27.8±3.0	
$\frac{1}{29} Ni_{21}Zr_8$	0,724	42.0±2.5				45.0±4.0	33.1±2.5	35.4
$\frac{1}{17} Ni_{10}Zr_7$	0,588	45.7±2.5			52.17±5.0	48.0±4.0	33.9±2.5	35.1
$\frac{1}{2} NiZr$	0,5	46.7±2.5	50.5	47.4±2.0	48.53±2.47		34.1±2.5	34.9
$\frac{1}{3} NiZr_2$	0,333	30.7±2.0	31.2	30.8±1.0	37.24±6.11		40.2±2.5	34.6

Слід відмітити, що значення $\Delta_f H$ інтерметалідів Ni_xZr_{1-x} всіх робіт корелюють з ентальпіями змішування розплавів.

1.1.3. Система Ni-Hf

На рис. 1.8 наведена діаграма стану системи Ni-Hf з довідника [24], а на рис. 1.9 – з довідника [11] (більш сучасна).

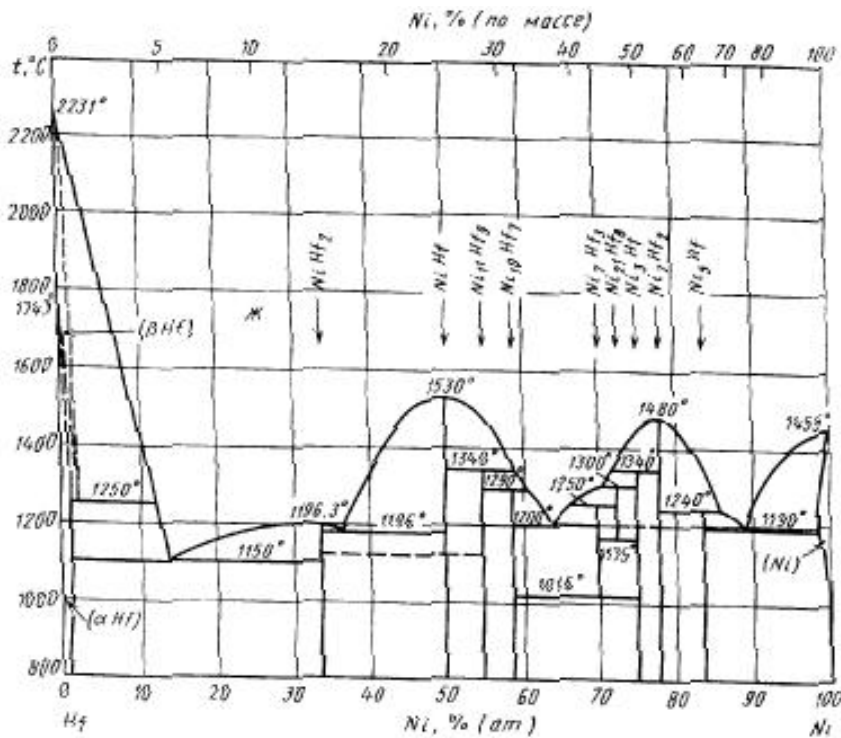


Рис. 1.8. Діаграма стану системи Ni-Hf з довідника [24].

Термодинамічні властивості сплавів цієї системи вивчені в роботах [2, 6, 25-27]. Автори [2] визначили першу парціальну ентальпію розчинення гафнію в рідкому нікелі ($-190,0 \pm 10,0$ кДж/моль) при 1873 К. Враховуючи теплоту плавлення гафнію, перша парціальна ентальпія змішування гафнію дорівнює $-220,8 \pm 10,0$ кДж/моль.

Ентальпії змішування розплавів та $\Delta_f H$ нікелідів гафнію системи Ni-Hf порівняні на рис. 1.9.

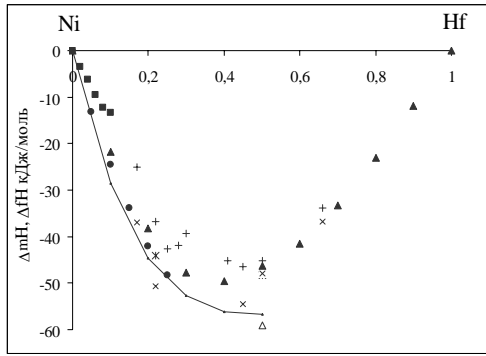


Рис.1.9. Ентальпії утворення рідких сплавів та інтерметалідів системи Ni–Hf:

$\Delta_m H$: \blacktriangle - [6], 1873K; \bullet - [25], 1743K;

\blacksquare - [27], 1877K;

$\Delta_f H$: $*$ - [9], 298K; \times - [25], 298K; $+$ -

[26], 298K; \triangle - [28], 298K

Концентраційна залежність теплот утворення рідких сплавів вивчена тільки в області сплавів, збагачених нікелем. На рис. 1.9 показана ізотерма інтегральної ентальпії змішування, отримана методом калориметрії при температурі 1743 К на концентраційному відрізку $0 < x_{\text{Hf}} < 0,34$ [25]. Мінімум інтегральної ентальпії змішування в цій роботі не був досягнутий. Видно, що ΔH при 1873, 1877 К [6, 27] в межах похибок менш екзотермічні, ніж визначені [25] при 1743 К. Це свідчить про температурну залежність ентальпій змішування розплавів Ni–Hf. Саме така температурна залежність – більш екзотермічні значення ентальпій змішування при нижчій температурі – характерна для металевих бінарних розплавів з сильною взаємодією між різнойменними атомами.

На рис. 1.10 порівняні парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів Ni–Hf [2, 6, 25, 27], які в межах експериментальних похибок корелюють між собою.

Значення парціальної ентальпії змішування гафнію при нескінченному розведенні, отримане в [6], дорівнює $-246,4 \pm 10,4$ кДж/моль і добре узгоджується з даними [2]. Ентальпії змішування сплавів нікелю з гафнієм при температурі 1743 К [25] виявляються більш екзотермічними, ніж дані [6] (рис. 1.10).

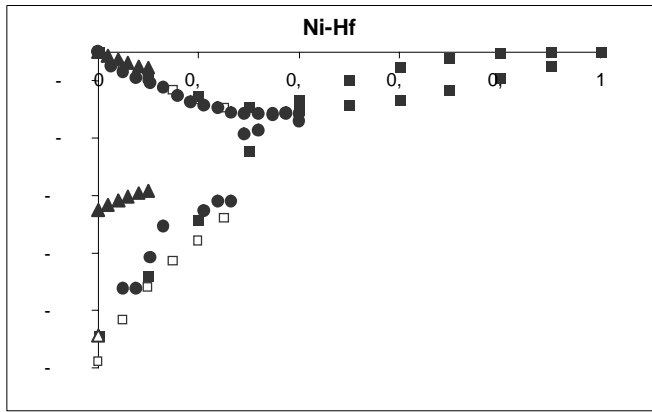
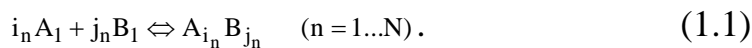


Рис. 1.10. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ni-Hf: за даними різних авторів Δ - [2] при 1873 К; \blacksquare - [6] при 1873 К; \square - [25] при 1743 К; \blacktriangle - [27] при 1870 К;

Ентальпії змішування рідких сплавів системи Ni-Hf за даними різних авторів узгоджуються лише якісно. Активності компонентів в твердих, рідко-твердих і рідких фазах системи Ni-Hf досліджені методом Кнудсена із мас-спектрометром в області температур 1200-1673 К у всьому інтервалі складів [26], але вони мають велику похибку.

1.2 Модель ідеальних асоційованих розчинів

Теорія або модель ідеальних асоційованих розчинів (IAP) пов'язує від'ємні відхилення від ідеальних розчинів термодинамічних властивостей розплавів з утворенням у ньому асоціатів різнойменних атомів $A_i B_j$. При цьому розчин А – В розглядають як суміш мономерів A_1, B_1 і асоціатів $A_i B_j$, що утворюються з них. Рівноважний склад такого розчину характеризується перебігом N реакцій



і може бути знайдений розв'язуванням системи, складеної з N рівнянь, складених за законом діючих мас

$$K_n = \frac{x_n}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}}, \quad (1.2)$$

де K_n - константа рівноваги реакції утворення n-ого асоціату; x_n - мольна частка (активність) n-ого асоціату; x_{A_1}, x_{B_1} - мольні частки (активності) мономерів у розплаві.

Температурна залежність константи рівноваги відповідної реакції асоціації зв'язана з термодинамічними характеристиками асоціатів

$$K_n = e^{\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}}, \quad (1.3)$$

де ΔS_n - ентропія утворення n-ого асоціату; ΔH_n - ентальпія утворення n-ого асоціату; R - універсальна газова стала; T - температура.

Кінцевим результатом розрахунків є значення ентальпій і ентропій утворення асоціатів та інтерметалідів, які узгоджуються з усіма відомими експериментальними даними для рідких і твердих сплавів даної системи А-В. Однак, іноді повного узгодження досягти не вдається. Причиною цього може бути або неправильний вибір асоціатів, або недостовірність експериментальних даних.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Теоретичні основи ізопериметричної калориметрії

Ентальпія змішування є основною енергетичною характеристикою рідких сплавів, оскільки її значення безпосередньо пов'язане з енергією відповідних міжатомних взаємодій. Найбільш точно теплоти утворення металічних сплавів визначаються прямими калориметричними методами. Серед всього різноманіття калориметрів найбільш оптимальним для вивчення металічних систем є ізопериметрична калориметрія.

Парціальні ентальпії розчинення введеного у розплав твердого компонента розраховували за формулою:

$$\overline{\Delta H}_i = -\Delta H_{298}^T + \frac{K}{n_i} \int_0^{\tau_\infty} \Delta T dt \quad (2.1)$$

де ΔH_{298}^T — ентальпія нагрівання 1 моль добавки від 298 К до температури дослідження; K — константа калориметра; n_i — кількість молів добавки; τ_∞ — час релаксації температури при записуванні фігури теплообміну; ΔT — різниця температур тиглю з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра; t — час.

Перший доданок рівняння (2.1) знаходили з даних про ентальпії змішування чистих компонентів, а другий визначали графічно ваговим методом, та вимірюванням площ піків штангенциркулем. Типовий вигляд термічної кривої, яку реєструють під час дослідження, подано на рис.2.1.

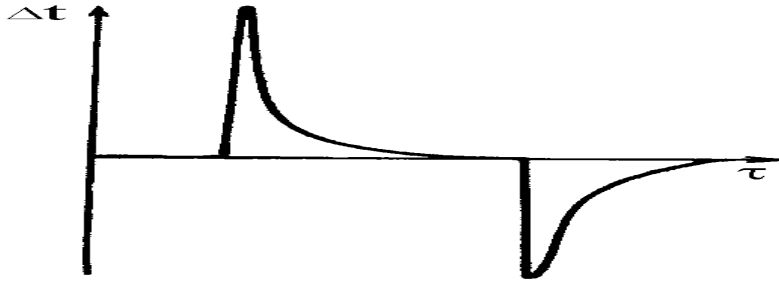


Рис. 2.1. Термічна крива, записувана при введенні твердих зразків в рідкий метал

В кожному досліді з метою визначення константи K проводилось калібрування калориметра шляхом введення в тигель з металом розчинника наважок компонента, що міститься у тиглі (на початку досліді) та еталонної речовини (W) (в кінці). В цьому випадку ($\Delta H_i = 0$), тому рівняння (2.1), розв'язане відносно константи K , приймає вигляд:

$$K = \frac{\Delta H_{298}^T n_i}{\int_0^{\tau_{\infty}} \Delta T dt} \quad (2.2)$$

Після обчислення значень константи калориметра будували залежність K від маси речовини у тиглі. Одержані дані обробляли методом найменших квадратів.

В результаті рівняння (2.1) одержуємо у вигляді:

$$\Delta H = -\Delta H_{298}^T + \frac{(a \cdot m + b)}{n_i} \cdot \int_0^{\tau_{\infty}} \Delta T dt \quad (2.3),$$

де a і b — коефіцієнти лінійної регресії; m - загальна маса речовини у тиглі.

Використовуючи залежності K від маси розплаву, літературні дані з ентальпій нагрівання компонентів [30] та експериментальні криві теплоо-

бміну, розраховали парціальні ентальпії змішування. З величин парціальних ентальпій змішування алюмінію розраховували значення α_{Al} -функції і апроксимували останню ортонормованими поліномами:

$$\alpha_{Me} = \frac{\Delta \bar{H}_{Me}}{(1-x_{Me})^2} \quad (2.4)$$

При подальших розрахунках ортонормовані поліноми приводили до степеневого вигляду:

$$\alpha_{Me} = Q_0 + Q_1 x_{Me} + Q_2 x_{Me}^2 + \dots + Q_j x_{Me}^j, \quad (2.5),$$

де j — ступінь полінома; Q_j — коефіцієнти при відповідних ступенях полінома.

Інтегральні ентальпії змішування вивчених розплавів розраховували з парціальних за методом Даркена:

$$\Delta H = (1-x_{Me}) \left[\int_0^{x_{Me}} \frac{\Delta \bar{H}_{Me}}{(1-x_{Me})^2} + \Delta H^0 \right], \quad (2.6),$$

де ΔH^0 — інтегральна ентальпія змішування у вихідному подвійному сплаві.

2.2. Конструкція високотемпературної калориметричної установки

Високотемпературний калориметр змонтований на базі вакуумної електропечі опору СШВЛ-0,6.2/16-І2. Внутрішню будову установки можна умовно поділити на чотири основних блоки: І – система вакуумування та наповнення інертним газом; ІІ – власне калориметр; ІІІ – система регулювання та автоматичного підтримування температури; ІV – вимірювальна система (рис. 2.2).

Будова калориметра

Основною частиною калориметра є вольфрамовий нагрівач 4, оточений системою молібденових екранів. В ізотермічній зоні нагрівача знаходився масивний блок 6, в якому розміщували футерований Y_2O_3 корундо-

вий тигель із нікелем.. та змонтовану диференційну термобатарею, виготовлену з послідовно з'єднаних вольфрам-ренієвих термопар ВР 5/20 (поз. 10). В середній частині блоку 6 змонтована вольфрам-ренієва термопара ВР 5/20, за допомогою якої визначають температуру досліджу.

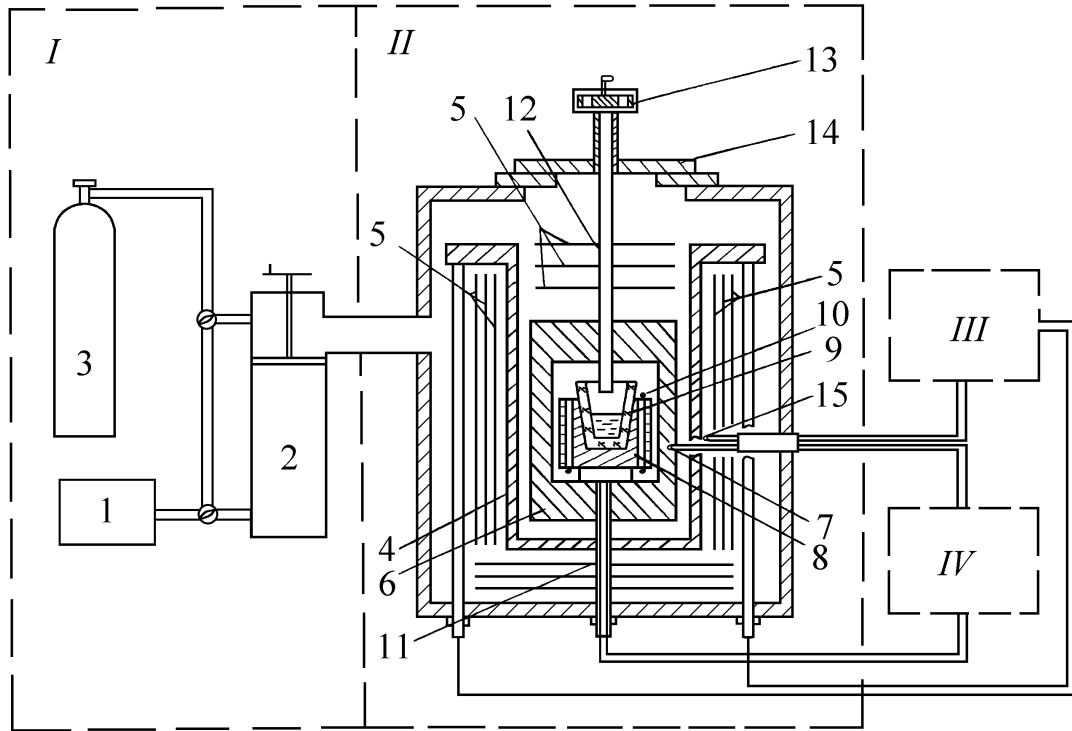


Рис. 2.2 – Система вакуумування та наповнення інертним газом:

- | | |
|---|---|
| 1 – вакуумний насос ВН-461М; | 11 – алундова двоканальна трубка; |
| 2 – паромасляний насос Н-05; | 12 – алундова трубка для скидання зразків у тигель; |
| 3 – балон з аргоном. | 13 – барабанний дозатор; |
| II – Калориметр: | 14 – кришка печі, що охолоджується водою; |
| 4 – вольфрамовий нагрівач; | 15 – термопара ВР 5/20, розміщена в області нагрівача. |
| 5 – відбиваючі молібденові екрани; | III – Система регулювання та автоматичного підтримування температури. |
| 6 – масивний молібденовий блок; | IV – Вимірювальна система. |
| 7 – вольфрам-ренієва термопара ВР 5/20; | |
| 8 – молібденовий блок; | |
| 9 – тигель з розплавом; | |
| 10 – диференційна батарея термопар ВР 5/20; | |

Вимірювальна система

Падіння зразка з барабанного дозатора 13 у розплав та його розчинення викликали зміну температури розплаву, яка і фіксувалася диференційною термобатареею 10. Сигнал з цієї батареї подавався на потенціометр Р-363-1. та реєструють на самозаписуючому потенціометрі КСП-4 у вигляді кривих в координатах “зміна ТЕРС термобатарей – час”.

2.3. Використані матеріали

В роботі використано нікель електролітичний (99,9%), цирконій йодидний (99,9%), гафній йодидний (99,9%). Як еталонну речовину застосовували вольфрам класу А2 (99,96%).

2.4. Методика проведення калориметричних дослідів

Перед калориметричним експериментом проводили підготовчу роботу.

1) Виготовлення відповідної кількості зразків заданої маси кожного компонента. Як правило, зразки були циліндричної форми діаметром до 3 мм та заввишки 5- 10 мм.

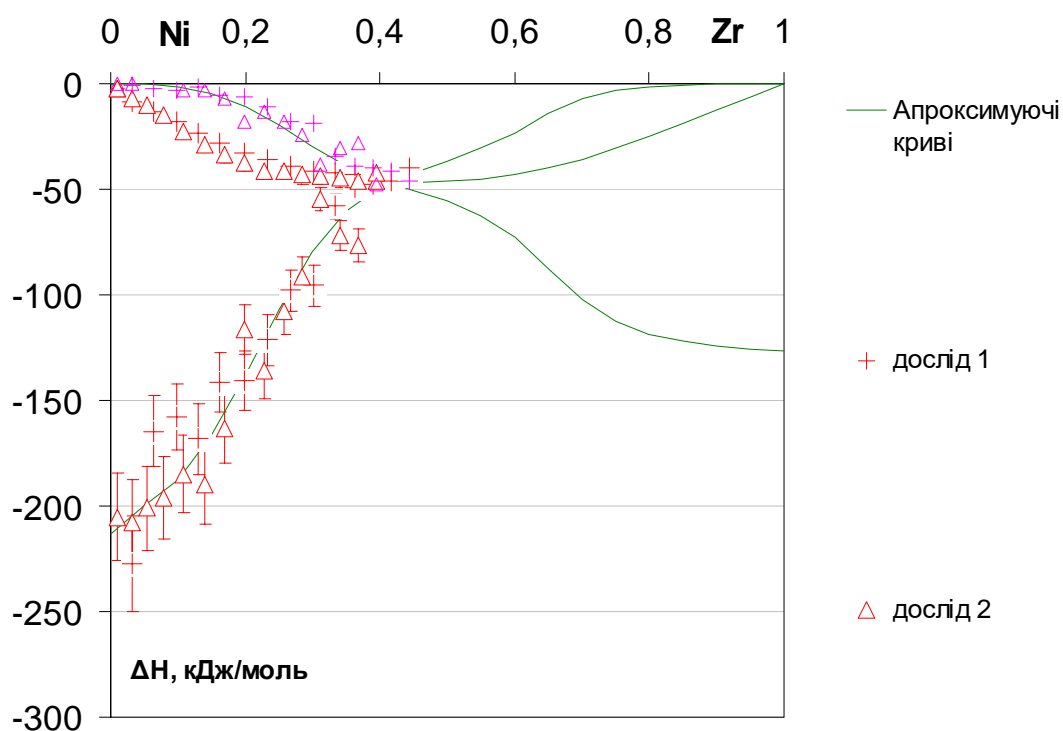
2) Футеровка алундових тиглів з метою багаторазового їх використання. Для цього брали тиглі з плоским дном (діаметр 10 мм.) та боковою поверхнею параболічного вигляду. Це забезпечувало, у більшості випадків, полегшене вилучення сплавів із тигля після проведення експерименту. Для запобігання адгезії та взаємодії розплаву з матеріалом тиглю проводили футеровку його внутрішньої поверхні порошкоподібним оксидом ітрію Y_2O_3 марки ИТ-О-И ОСТ-48-208-81, дисперсність якого підвищували розтиранням в агатовій ступці з наступним виготовленням невеликої кількості суспензії цього оксиду в етиловому спирті.

Дослід полягав у послідовному введенні в тигель з розплавом вихідного металу добавок компонентів і еталонної речовини з розташованого на кришці печі барабанного дозатора, який знаходився при кімнатній температурі та реєстрації відповідних кривих теплообміну. Специфіка калібрування калориметра полягала в тому, що перше калібрування проводили вихідною речовиною, потім додавали другий компонент до утворення подвійного сплаву з необхідним співвідношенням компонентів A_xB_{1-x} . Наприкінці досліду калібрування проводили зразками вольфраму.

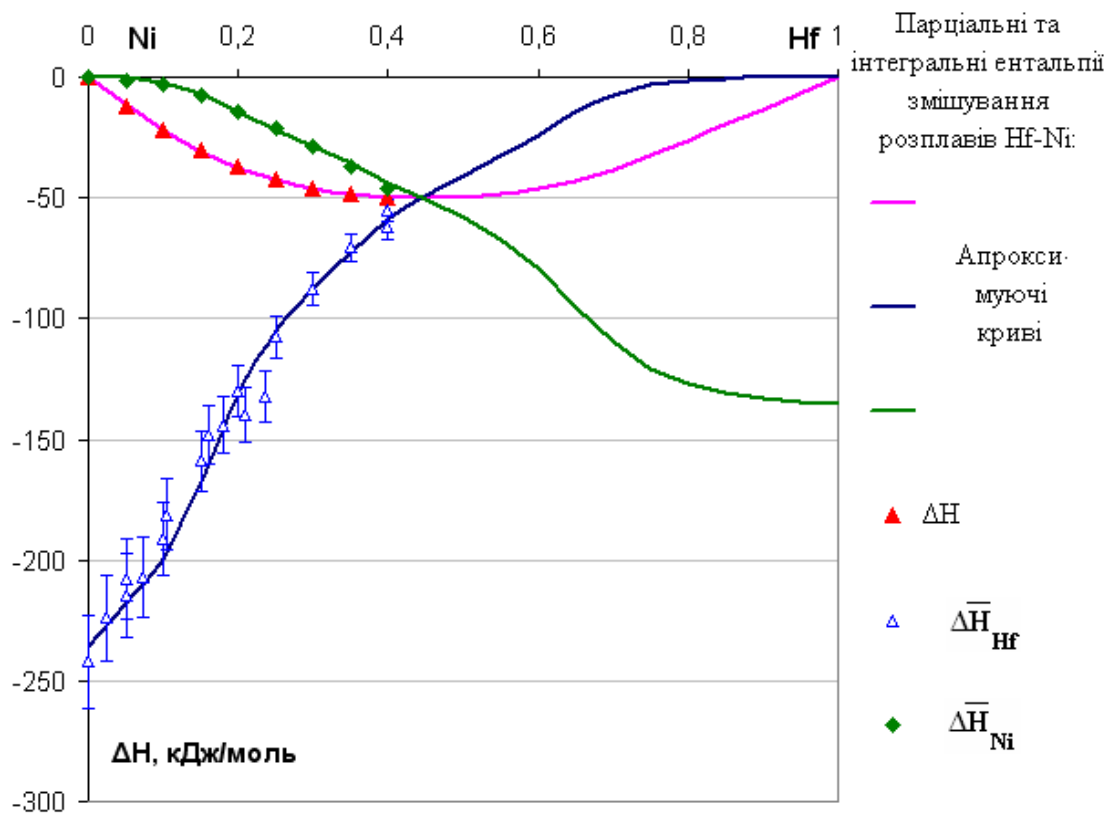
Експерименти на калориметрі проводили наступним чином. В тигель вміщували чистий метал. Наважки металів, які додавали, розміщували в барабанному дозаторі, максимальна разова загрузка якого становить 35 зразків. Після завантаження зразків установку вакуумували, прогрівали у вакуумі до температури, приблизно на 100-150 К нижчій ніж температура досліду. Після ізолювання робочої камери від вакуумної системи, її заповнювали очищеним аргоном до тиску, дещо вищого за атмосферний, і підвищували температуру до заданого значення. Скидання зразків з барабанного дозатора починали після ≈ 30 хвилинного витримання розплаву при температурі досліду, якщо на потенціометрі КСП-4 записувалась стала нульова лінія. Час повернення температури розплаву до вихідної, після розчинення зразка, складав 2-4 хвилини. Відхилення температури від рівноважної, як правило, не перевищувало $\pm 1,0$ К.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ

Одержані парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів систем Ni-Zr і Ni-Hf наведено рис.3.1.



а



6

Рис. 3.1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів систем Ni-Zr і Ni-Hf при 1770 К.

МІАР дозволяє розрахувати також активності компонентів і мольні частки асоціатів в розплавах системи Ni-Zr (рис. 3.2):

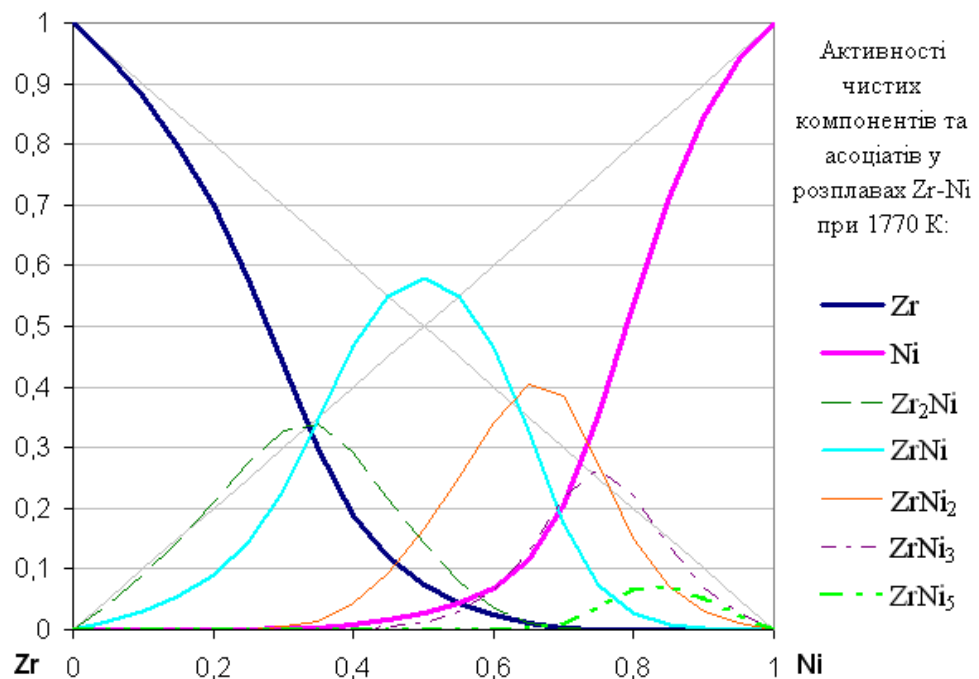


Рис. 3.2. Активності компонентів і мольні частки асоціатів в розплавах системи Ni-Zr при 1770 К.

Можна побачити, що в розплавах системи Ni-Zr переважають при 1770 К асоціати Zr_2Ni , $ZrNi$, $ZrNi_2$, $ZrNi_3$, утворення яких практично повністю обумовлює екзотермічні теплові ефекти та від'ємні відхилення активностей компонентів від ідеальних розчинів. Утворення саме цих асоціатів корелює зі складом інтерметалідів у твердому стані, проте деякі інтерметаліди (Zr_9Ni_{11} , Zr_7Ni_{10} , Zr_2Ni_7) практично повністю дисоціюють при плавленні, бо утворення асоціатів, що містять 20, 17 і 9 атомів відповідно, у розплаві є вкрай мало ймовірним.

На рис. 3.3 наведені розраховані активності чистих компонентів та мольні частки асоціатів у розплавах системи Ni-Hf при 1770 К.

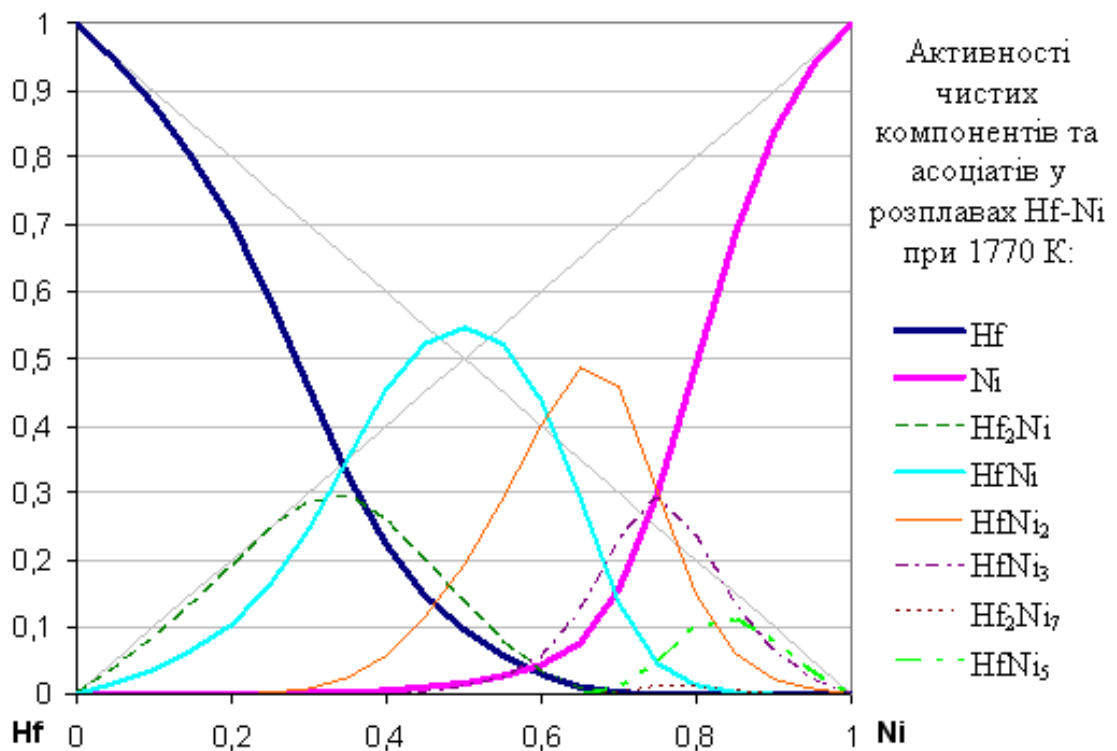


Рис. 3.3 розраховані за моделлю IAP активності чистих компонентів та мольні частки асоціатів у розплавах системи Ni-Hf при 1770 К.

Активності компонентів та асоціатів у цій системі проявляють близьку аналогію із системою Ni-Zr. Помітно, що активність асоціату складу Hf_2Ni_7 є дуже малою внаслідок значної від'ємної ентропії його утворення (зв'язування 9 атомів супроводжується зменшенням кількості ступенів свободи).

4. Обговорення результатів

4.1. Система Ni-Zr

Отримані нами методом калориметрії парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів Ni-Zr порівняні з літературними на рис. 4.1:

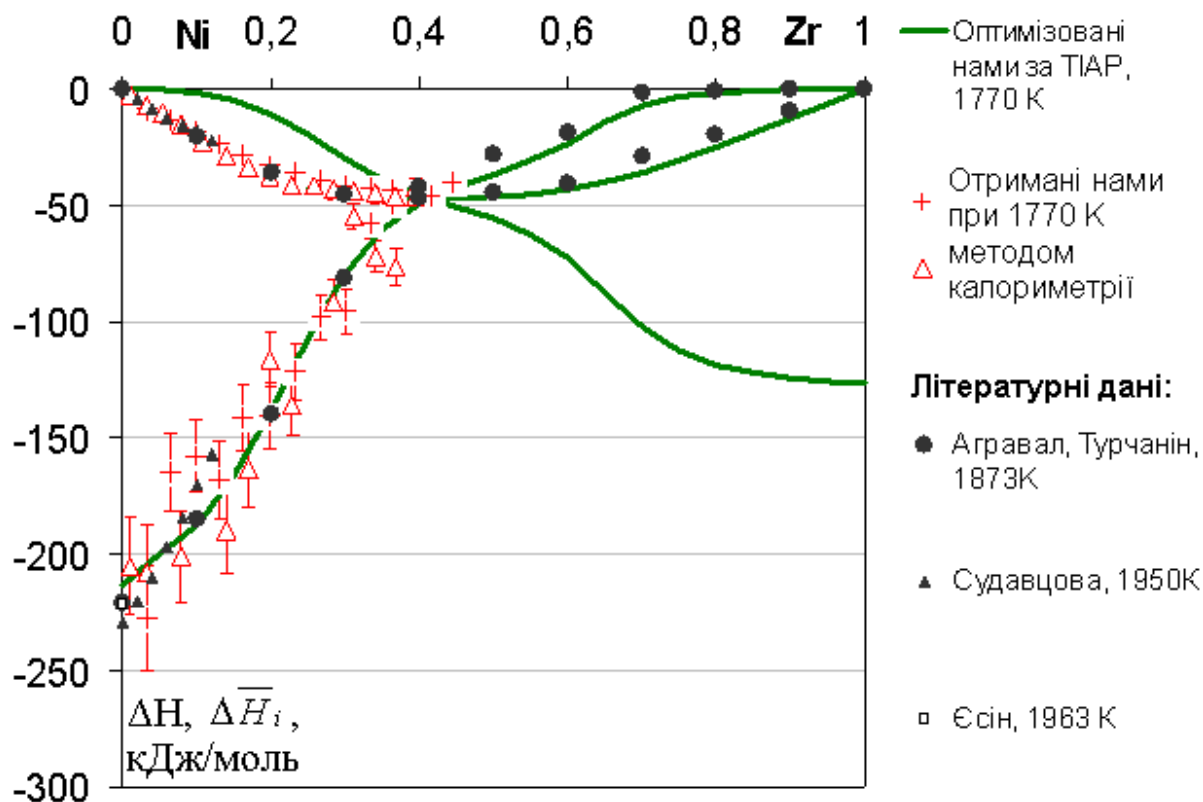


Рис. 4.1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ni-Zr отримані нами порівняні з літературними.

Видно, що як отримані нами ентальпії змішування, так і літературні дані добре описуються за МІАР. Однак, всі дослідження ентальпій змішування цих розплавів проводилися при різних температурах. Через це ми вирішили перевірити температурну залежність перших парціальних та мінімумів інтегральних ентальпій змішування, визначених різними авторами та розрахованих нами за МІАР (рис. 4.2).

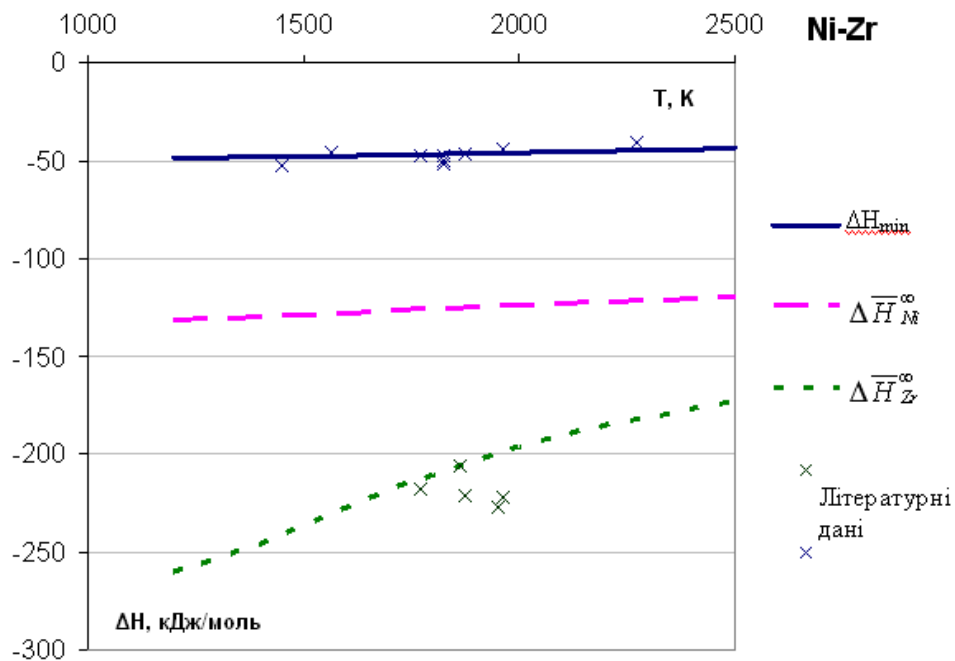


Рис. 4.2. Температурні залежності перших парціальних та мінімумів інтегральних ентальпій змішування, визначених різними авторами та розрахованих нами за МІАР .

З рис. 4.2 ми можемо спостерігати зменшення за абсолютною величиною значень ΔH_{\min} , $\Delta \bar{H}_{Ni}^\infty$ та, особливо, $\Delta \bar{H}_{Zr}^\infty$, відповідно до нашої термодинамічної моделі, що базується на МІАР. При цьому літературні дані щодо $\Delta \bar{H}_{Ni}^\infty$ відсутні через складність досягнення температури $T > T_{\text{пл}}(\text{Zr}) = 1855^\circ\text{C}$. Літературні дані по $\Delta \bar{H}_{Zr}^\infty$ узгоджуються з нашою моделлю в межах експериментальної похибки, так само як і ΔH_{\min} (рис. 4.2), для яких підтверджується тенденція до зменшення теплового ефекту з підвищенням температури.

На рис. 4.3 наведено розраховані надлишкові теплоємності розплавів Ni-Zr при двох температурах – 1770 та 2000 К ($\Delta C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$).

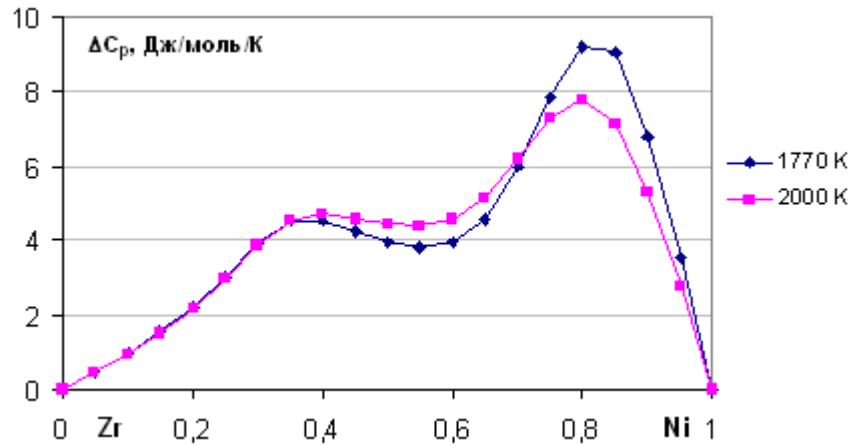


Рис. 4.3. Розраховані надлишкові теплоємності розплавів системи Ni-Zr при 1770 та 2000 К.

Видно, що вони додатні, причому максимуми на концентраційній залежності ΔC_p відповідають вмісту в розплаві тих асоціатів, які найбільш легко дисоціюють при збільшенні температури. Помітна також тенденція до згладжування функції $\Delta C_p(x_{Ni})$ зі збільшенням температури, що пов'язано зі зменшенням структуроутворення в розплаві.

Нижче порівняні розраховані нами активності Zr і Ni у розплавах системи Ni-Zr із літературними даними, отриманими методом ефузії (рис. 4.4).

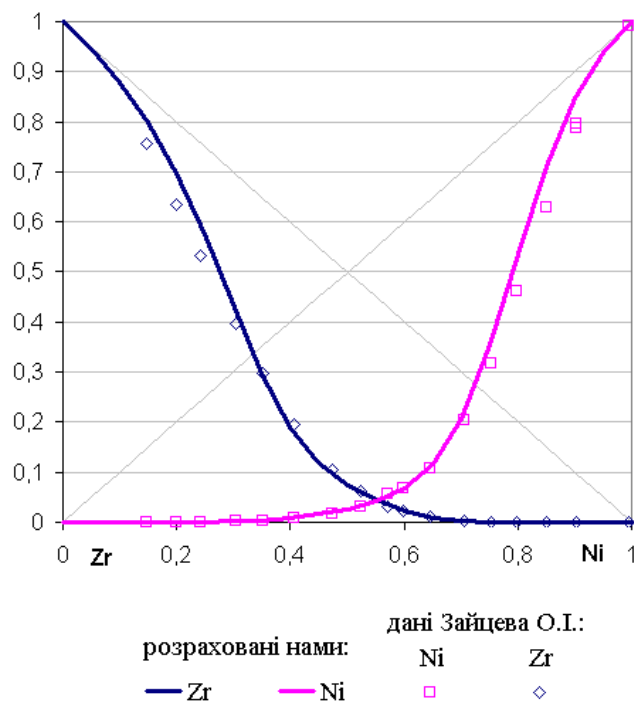
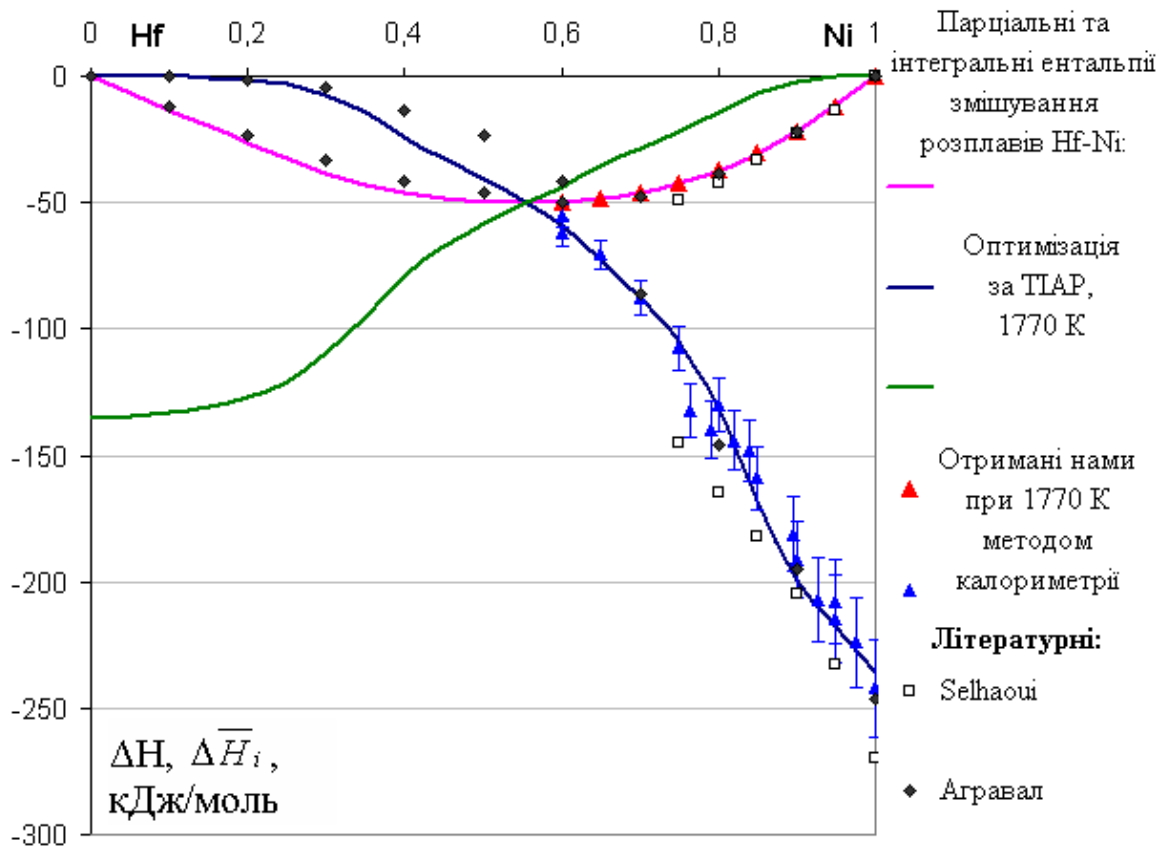


Рис. 4.4. Активності Zr і Ni у розплавах системи Ni-Zr

Можна спостерігати добре узгодження між цими даними в усьому концентраційному інтервалі, яке навряд чи можна було б спостерігати у випадку застосування більш простої моделі розплавів. Це підтверджує достовірність одержаних методом калориметрії і розрахованих за моделлю ІАР даних.

4.2. Система Ni-Hf

На рис. 4.5а порівняно отримані нами методом калориметрії при 1770 К ΔH та $\Delta \bar{H}_{Hf}$ із відомими літературними даними; а також розраховані та оптимізовані нами за МІАР ΔH , $\Delta \bar{H}_{Hf}$ та $\Delta \bar{H}_{Ni}$. По моделі ІАР ми спрогнозували також енергії Гіббса та ентропії змішування (рис. 4.8б, 4.8в) при 1770 К.



а

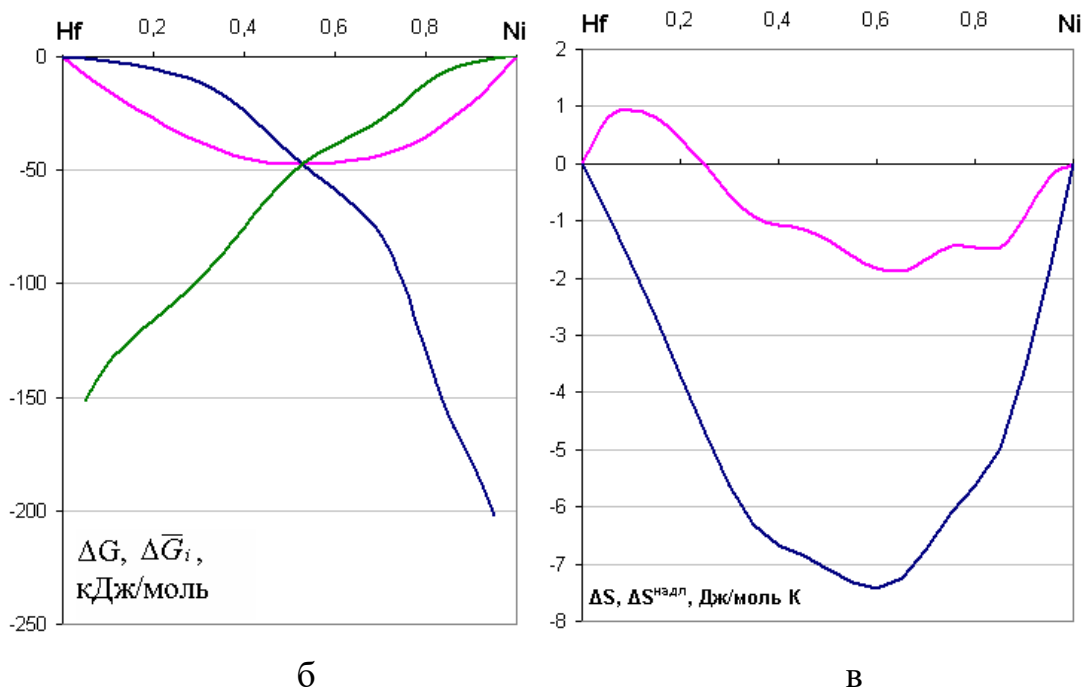


Рис. 4.5. ΔH та $\Delta \bar{H}_{Hf}$ із відомими літературними даними; а також ΔH , $\Delta \bar{H}_{Hf}$ та $\Delta \bar{H}_{Ni}$, енергії Гіббса та ентропії змішування розраховані та оптимізовані нами за МІАР

Видно, що $\Delta G_{\min} = -48,6$ кДж/моль при $x_{Ni}=0,58$; $\Delta S_{\min}^{надл} = -7,4$ кДж/моль при $x_{Ni}=0,6$, тобто вони близькі до аналогічних величин для системи Ni-Zr.

Залежності ΔH_{\min} , $\Delta \bar{H}_{Ni}^{\infty}$ та $\Delta \bar{H}_{Hf}^{\infty}$ від температури (рис. 4.6) та тісно пов'язані з ними надлишкові теплоємності розплавів системи Ni-Hf (рис. 4.7) також подібні до аналогічних величин, обчислених для системи Ni-Zr.

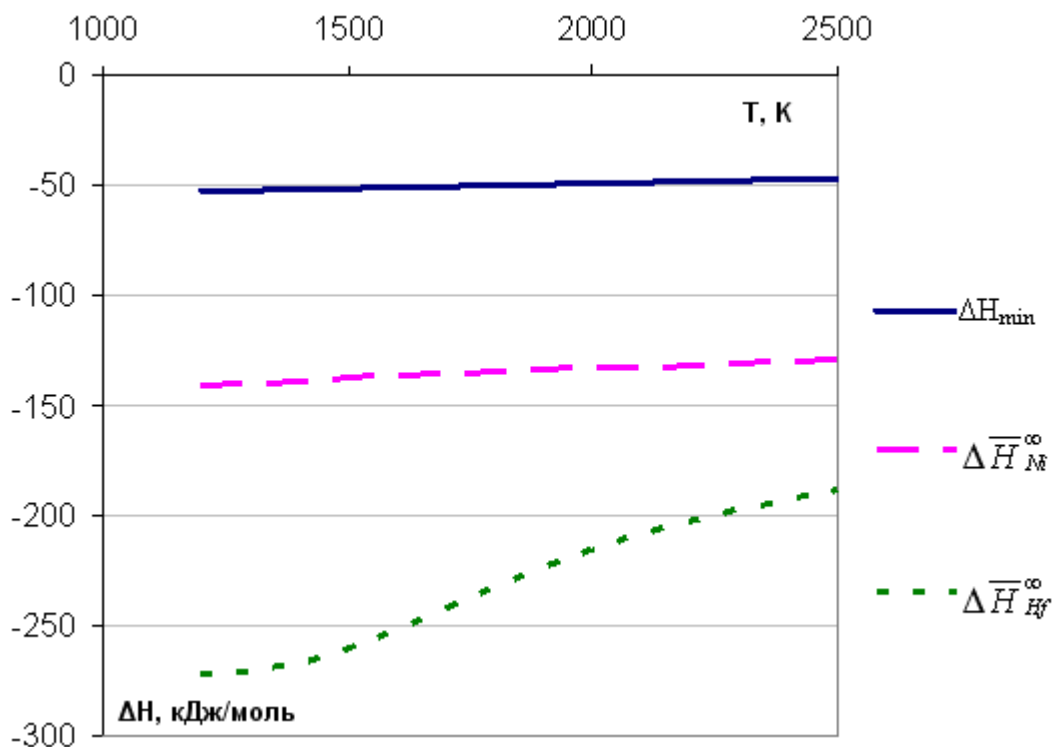


Рис. 4.6. Залежності ΔH_{\min} , $\Delta \bar{H}_{Ni}^{\infty}$ та $\Delta \bar{H}_{Hf}^{\infty}$ розплавів системи Ni-Hf від температури.

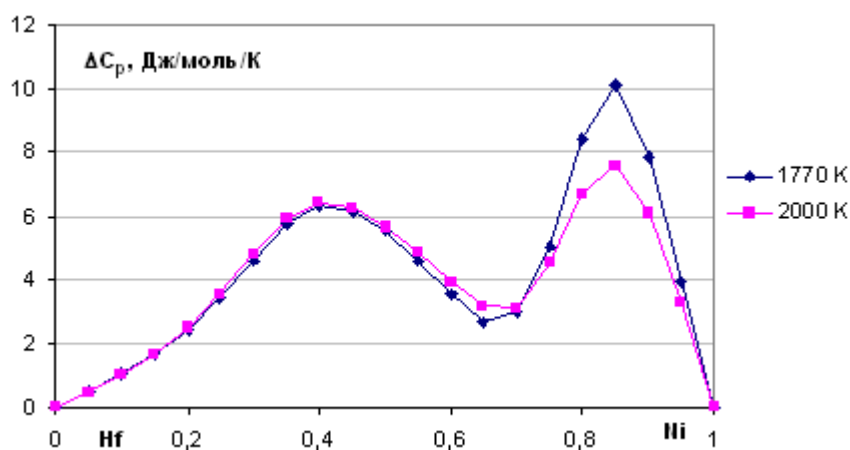


Рис. 4.7. Надлишкові теплоємності розплавів системи Ni-Hf.

Ясно, що надлишкові теплоємності розплавів системи Ni-Hf по вигляду подібні для розплавів системи Ni-Zr. Це свідчить про те, що значення і вигляд останніх можуть бути критерієм аморфізації в розплавах різних систем. Їх можна наряду з експериментальними визначеннями розраховувати за моделлю IAP із термодинамічних властиво-

стей розплавів різних типів систем. Це дозволить накопичувати дані, які допоможуть знайти близькі до істинних критерії аморфізації в розплавах.

4.3. Аморфізація в розплавах систем Ni-Zr(Hf)

Термодинамічні критерії аморфізації металічних сплавів дозволяють із найбільш загальних уявлень, без конкретизації атомної або електронної будови рідкої й кристалічної фаз, виявити системи, сплави яких мають відносно підвищену або, навпаки, знижену схильність до аморфізації.

В роботах [32,33] виконана оцінка критичної швидкості охолодження розплавів системи Ni-Zr з метою формування скла. Дані [32] приведено на рис. 4.8. Розрахована крива має складну форму, що обумовлена складом розплавів. Для отримання більш точних результатів необхідні подальші теоретичні розробки, що можуть мати за основу МІАР.

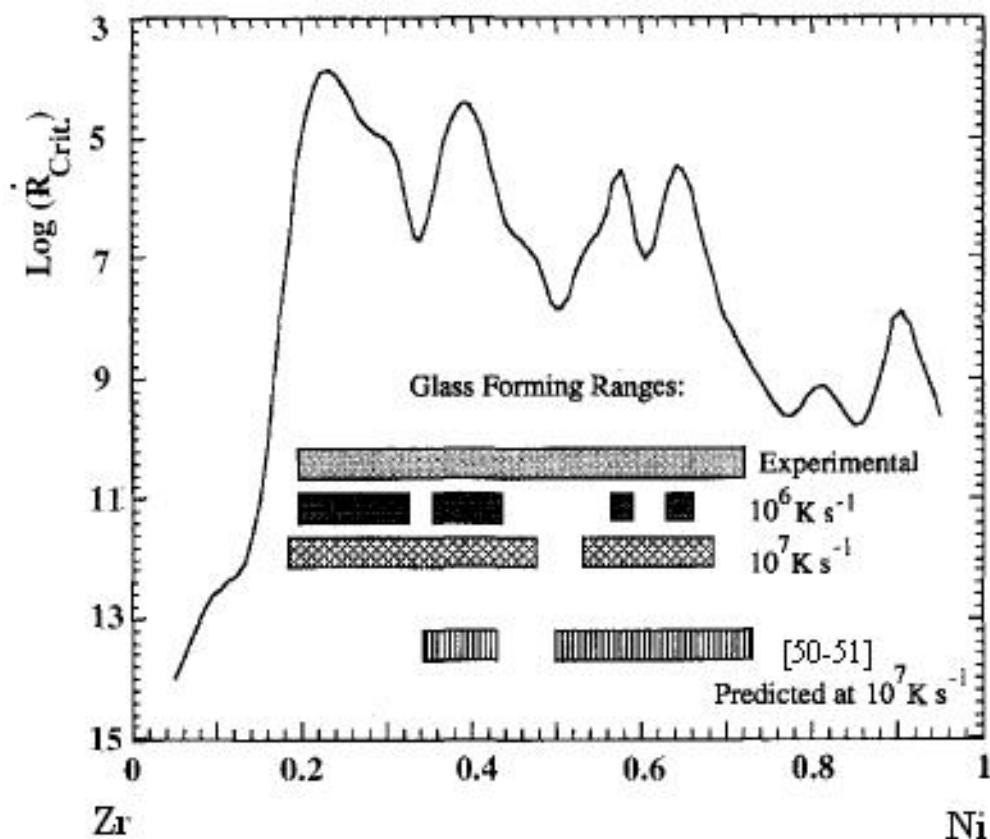


Рис. 4.8. Розраховані значення критичної швидкості охолодження розплавів системи Ni-Zr за даними [32].

В роботі [34] представлено результати моделювання ступеня ближнього порядку для розплавів системи Ni–Zr, використовуючи наведені в [35] параметри МІАР (число асоціатів n , їх склад, ентальпію $\Delta_{as\ n} H$ і ентропію $\Delta_{as\ n} S$ їх утворення). Згідно представленої в [34] моделі, в розплавах нікелю і цирконію розглядається утворення асоціатів двох складів –ZrNi і ZrNi₃. Показано, що при 1873 К в асоційованому розчині переважають асоціати ZrNi. Мольна частка асоціатів ZrNi₃ відносно висока тільки в розплавах, багатих нікелем. Сумарний вміст асоціатів у розчині великий. Для сплавів, близьких за складом до еквіатомного, Σx_{ac} досягає 0,7. При зниженні ж температури, рівновага зміщується в бік утворення асоціатів, і їх сумарний вміст, також як і вміст кожного з них, збільшується. Ця ситуація відображає збільшення від’ємних відхилень термодинамічних властивостей розплавів від ідеальної поведінки зі зниженням температури. Наприклад, термодинамічні активності компонентів розплавів, які в рамках формалізму МІАР дорівнюють мольним часткам неасоційованих атомів – $a_{Zr} = x_{Zr1}$, $a_{Ni} = x_{Ni1}$, зі зниженням температури стають меншими. При цьому сумарний вміст асоціатів в розчині збільшується і досягає в максимумі 0,79 при 1673 К, 0,87 при 1473 К, 0,98 при 1073 К. При зниженні температури до 800 К процеси впорядкування в асоційованому розчині отримують свій максимальний розвиток. При цьому виділено концентраційний відрізок $x_{Zr} \approx 0,25–0,5$, в якому практично всі частинки залучені до утворення асоціатів, тому Σx_a наближається до одиниці, а значення термодинамічних активностей компонентів наближаються до нуля.

Із літератури [32] відомо, що експериментально вдалося отримати аморфні сплави системи Ni-Zr у інтервалі складів $0,20 < x_{Ni} < 0,72$. Це узгоджується з тим, що згідно наших розрахунків по МІАР, в цій області складів сума мольних часток асоціатів більша 0,3, а надлишкові теплоємності розплавів систем Ni-Zr(Hf) перевищують 2 Дж/моль К. Це підтверджує відомі з літератури аналогічні дані для систем, в яких утворюються аморфні сплави.

Згідно відомого емпіричного правила, аморфізація загартуванням з рідини протікає успішно для розплавів, сумарна молярна частка асоціатів

Σx_{ac} в яких, при температурах близьких до температури склування, перевищує 0,3.

Розглянемо результати моделювання ступеня ближнього порядку для розплавів системи Ni–Zr, використовуючи одержані нами параметри МІ-АР. В нашій моделі, в розплавах нікелю і цирконію розглядається утворення 5 асоціатів. Як видно з рис. 1, при 1770 К в асоційованому розчині переважають асоціати ZrNi. Сумарний вміст асоціатів у розчині великий. Для сплавів, близьких за складом до еквіатомного, Σx_{ac} досягає 0,87. В роботі [32] при 1873 К Σx_{ac} досягає 0,7. Як і слід було очікувати, при зниженні температури рівновага зміщується в бік утворення асоціатів, і їх сумарний вміст, також як і вміст кожного з них, збільшується.

Таким чином, наші дані по загальній сумі асоціатів Σx_{ac} корелюють з розрахованими [32]. Це підтверджує достовірність одержаних нами даних методом калориметрії, а також розрахованих по моделі ІАР.

4.4. Порівняння термодинамічних властивостей розплавів Ni-Ti(Zr, Hf)

Ентальпії змішування розплавів Ni-Ti(Zr, Hf) порівняні на рис. 4.9:

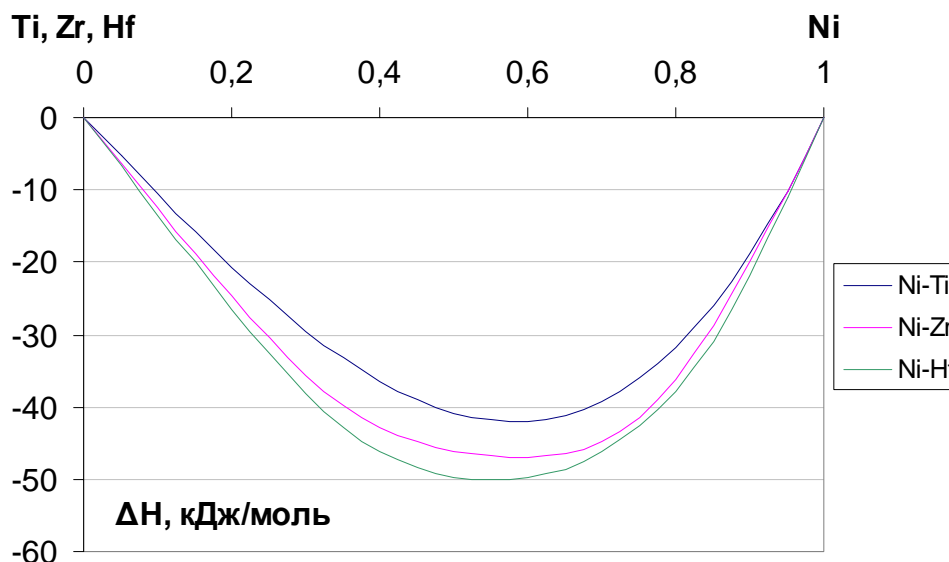


Рис. 4.9: Ентальпії змішування розплавів Ni-Ti(Zr, Hf) .

Можна побачити, що енергія взаємодії між компонентами розплавів монотонно зростає в ряду Ni-Ti→Ni-Zr→Ni-Hf, хоча для всіх цих систем

вона є дуже значною. Це цілком узгоджується із розмірними та електрохімічними факторами для цих систем (табл. 4.1):

Таблиця 4.1.

Порівняння металічних атомних радіусів, атомних об'ємів, електронегативностей компонентів систем Ni-Ti(Zr, Hf)

Метал	електронегативність χ	атомний радіус r , нм	атомний об'єм V , $\text{см}^3/\text{моль}$	$\Delta\chi$ Ме-Ni	$\Delta r/\Sigma r$ Ме-Ni	$\frac{\Delta V^{\frac{1}{3}}}{\Sigma V^{\frac{1}{3}}}$	ΔH_{min} , кДж/моль
Ni	1,8	0,124	6,59				
Ti	1,5	0,146	10,63	0,3	0,081	0,080	-42
Zr	1,4	0,160	14,14	0,4	0,127	0,127	-47
Hf	1,3	0,159	13,41	0,5	0,124	0,118	-50

Розмірні фактори є досить малими і несуттєво впливають на енергетику взаємодії. Головним чинником, що зумовлює виділення великої кількості теплоти при взаємодії компонентів, слід вважати перехід відносно слабо зв'язаних зовнішніх електронів Ti, Zr, Hf на майже повністю заповнену d-орбіталь Ni. При цьому утворюється міцний зв'язок із значною часткою ковалентності, що корелює з вищеописаною стійкістю асоціатів у розплаві. Легкість його утворення зростає у ряду Ni-Ti→Ni-Zr→Ni-Hf паралельно із енергетикою взаємодії.

ВИСНОВКИ

1. Методом калориметрії уточнені термохімічні властивості розплавів систем Ni-Zr, Ni-Hf при 1770 К. Встановлено, що ці розплави утворюються з великими екзотермічними ефектами: $\Delta H_{\min}(\text{Ni-Zr}) = -47$ кДж/моль при $x_{\text{Zr}} = 0,41$; $\Delta H_{\min}(\text{Ni-Hf}) = -50$ кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0,44$, які корелюють з літературними даними.
2. Розраховано всі термодинамічні властивості розплавів систем Ni-Zr(Hf) з а моделлю ідеальних асоційованих розчинів
3. В роботі проведено розрахунок складу асоційованого розчину для розплавів подвійних систем (Ni-Zr, Ni-Hf при 1770 К, оцінено ступінь ближнього порядку в них як сумарну мольну частку асоціатів, і за емпіричним правилом $\Sigma x_{\text{ac.}} > 0,3$ прогнозовані їх концентраційні області аморфізації швидким охолодженням. Зіставлення прогнозованих концентраційних областей аморфізації зі складами експериментально отриманих аморфних сплавів демонструє їх однозначну відповідність.
4. Одержані суми мольних часток асоціатів і надлишкові теплоємності розплавів систем Ni-Zr(Hf) добре корелюють з літературними даними по інтервалам концентрацій, в яких відбувається їх аморфізація.

Список використаної літератури

1. Судацкова В.С., Кудин В.Г. Термодинамические свойства расплавов двойных систем Ni-IIIВ металл // *Металлы*. – 1999. - № 6. – С. 119-121.
2. Дюбанов В.Г., Стомахин А.Я., Филиппов А.Ф. Исследование энтальпий образования разбавленных растворов на основе железа, кобальта и никеля // *Изв. вузов. Черная металлургия*. – 1975. – № 3. – С. 5-7.
3. Есин Ю.О., Валишев М.Г., Ермаков А.Ф., Гельд П.В., Петрушевский М.С. Энтальпии образования жидких сплавов германия и никеля с титаном // *Журн. физ. химии*. – 1981. – Т. 55, № 3. – С. 753-754.
4. Николаенко И. В., Баталин Г. И., Белобородова Е. А. Энтальпии смешения титана с 3d-переходными металлами // *Журнал физ. химии*. – 1987. – Т. 61, № 2. – С. 492-494.
5. Luck R., Arpshofen I., Predel B., Smith J.F. Calorimetric determination of the enthalpies of formation of liquid Ni-Ti alloys // *Thermochim. Acta*. – 1988. – V. 131. – P. 171-181.
6. Турчанин М.А., Белоколенко И.В., Агравал П.Г. Теплоты образования жидких сплавов никеля с IVA-металлами // *Расплавы*. – 2001. - № 3. – С. 53-60.
7. Thiedermann U., Rosner-Kuhn M., Drewes K., Kuppermann G., Froberg M.G. Temperature dependence of the mixing enthalpy of liquid Ti-Ni and Fe-Ti-Ni alloys // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. –V. 250-252. – P. 329-335.
8. German R.M., Pierre G.R.St. The High Temperature Thermodynamic Properties of Ni-Ti Alloys // *Metall. Trans.* – 1972. – V. 3, № 11. – P. 2819-2823.
9. Guo Qiti and Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of some alloys formed between group IV elements and group VIII elements, determined by high-temperature direct synthesis calorimetry II. Alloys of (Ti, Zr, Hf) with (Co, Ni) // *J. Alloys Comp.* – 1998. – Vol. 269(1-2). – P. 181-186.
10. Томилини И.А. Энтальпии образования интерметаллидов на основе алюминия // *Металлы*. – 2004. –№ 5. – С. 19-23.
11. Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams. V. 1 ASM International, 1983

12. Сидоров О.Ю., Есин Ю.О., Гельд П.В. Парциальные и интегральные энтальпии образования жидких сплавов циркония с никелем // Расплавы.–1988. – № 3. – С. 9-11.
13. Arpshofen I., Luck R., Predel B., Smith J.F. Calorimetric Determination of the Enthalpies of Formation of Liquid Ni–Zr Alloys // J. Phase Equilibria. – 1991. – V. 12, № 2. – P. 141-147.
14. Witusiewicz V.T., Sommer F. Enthalpy of Mixing of Liquid Ni-Zr and Cu-Ni-Zr Alloys // Metall. Trans. B. – 2000. – V. 31, № 4. – P. 277-284.
15. Судавацова В.С., Шаркина Н.О. Термохимические свойства жидких двойных сплавов системы Ni-Zr // Расплавы. □ 1990. □ № 1. □ С. 90-91.
16. Rösher–Kuhn M., Qin J., Schaeffers K., Thiedermann U., Froberg M.G. Temperature dependence of the mixing enthalpy and excess heat capacity in the liquid system nickel–zirconium // Int. J. Thermophysics. – 1996. – V. 17, № 4. – P. 959-966.
17. Зайцев А.И., Зайцева Н.Е. Термодинамические свойства расплава и фазовые равновесия в системе никель–цирконий // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, № 12. – С. 2126-2139.
18. Зайцев А.И., Зайцева Н.Е. Термодинамические свойства промежуточных фаз и твердых растворов системы никель–цирконий // Журн. неорг. химии. – 2003. – Т. 48, № 2. – С. 313-319.
19. Gachon J.C., Hertz J. Enthalpies of formation of binary phases in the systems FeTi, FeZr, CoTi, CoZr, NiTi and NiZr by direct reaction calorimetry // Calphad. – 1983. – V. 7, № 1. – P. 1-12.
20. Henaff M.P., Colinet C., Pasturel A. ., Buschow K.H.J. Study of the enthalpies of formation and crystallisation in the system Zr-Ni // J. Appl. Phys. – 1984. – V. 56, № 2. – P 307-310.
21. Spit F.H.M., Drijver J.W., Radelaar S. Hydrogen sorption by the metallic glass Ni₆₄Zr₃₆ and by related crystalline compounds // Scr. Metall. – 1980. – V. 14, № 10. – P. 1071-1076.
22. Smith J.F., Jiang Q., Luck R., Predel B. The heat capacities of solid Ni-Zr alloys and their relationship to the glass transition // J. Phase Equilibria. – 1991. – V. 12, № 5. – P. 538-545.

23. Saunders N. Note on the compositional variation of the enthalpy change due to the liquid-glass transition in metallic alloys // *Calphad*. – 1988. – V. 12, № 1. – P. 41-43.
24. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. □ М.: Машиностроение, 1998, в 3 т.
25. Selhaoui N., Gachon J.-C., Hertz J. Enthalpies of Formation of Some Solid Hafnium Nickel Compounds and of the Ni-Rich HfNi Liquid By Direct Reaction Calorimetry // *Metall. Trans.* – 1992. – V. 23B, № 12. – P. 815-819.
26. Bencze L., Hilpert K. Thermochemistry of the Ni-Hf System – Intermetallic Phases // *Metall. Trans.* – 1996. – V. 27A. – P. 3576-3589.
27. Судавацова В.С., Шаркина И.О. Взаимодействие в жидких сплавах систем Fe- Hf и Ni-Hf // *Неорган. матер.* – 1998. – Т. 34, № 12. – С. 1459-1460.
28. Topor L., Kleppa O.J Standart enthalpies of formation of Co-Hf and Ni-Hf // *High. Temp. Sci.* – 1988. – V.25, №3. – P.163-174.
29. Z. Kejun and J. Zhanpeng // *J. Less-Common Met.* – 1990. – V. 166. – P. 21-27.
30. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // *Calphad*, 1991, 15(4), 319-427.
31. Zielinski P. G., Matyja H. Influence of Liquid Structure on Glass Forming Tendency // *Rapidly Quenched Metals Sec. Int. Conf.* – Cambridge, MIT Press, 1975. – P. 237 – 248.
32. Ghosh G. Thermodynamics and kinetics of stable and metastable phases in the Ni-Zr system // *J. Mater. Res.*, Vol. 9, No. 3, P. 598-616, Mar 1994.
33. Taichi Abe, Hidehiro Onodera, Masato Shimono, Machiko Ode. Thermodynamic Modeling of the Undercooled Liquid in the Ni–Zr System// *Materials Transactions*, Vol. 46, No. 12 (2005) pp. 2838 t-
34. Агравал П. Г., Турчанин М. А. Результаты прогнозирования концентрационных областей утворення аморфних сплавів загартуванням з розплавів подвійних систем (Fe, Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf) /. *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії*. № 1 (45), 2019. –с. 202-207.
35. Турчанин М. А. Термодинамические свойства многокомпонентных аморфообразующих жидких сплавов / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, А. А. Водопьянова // *УХЖ*. – 2018. – Т. 84, № 5. – С. 34–49. 11. Buschow K. H. J. Note on the formation, crystallization and electrical resistivity of am