

УДК 541.11

Федоренко В. В., Козяровський Б. С., Шутенко О. С., Дмитренко В. В.
Національний авіаційний університет, Київ

ТЕРМОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ ПОДВІЙНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ni – Zr

Представлені теплові ефекти утворення сплавів з рідкого нікеля і переохолодженого рідкого цирконію. Порівняли одержані нами ентальпії змішування з ентальпіями утворення інтерметалідів.

Цирконій додають у сплави для зниження в них вмісту кисню та покращення їх властивостей. Саме тому є доцільним вивчення термодинамічних властивостей різних систем, що містять цирконій. До цього часу фізико-хімічні властивості подвійних систем, що містять цирконій, вивчені недостатньо. Метою даної роботи є дослідження ентальпій змішування розплавів системи Ni – Zr.

Вивчення проводили у калориметрі з ізотермічною оболонкою. калориметрична комірка при цих дослідженнях складається з масивного молібденового блоку та вставленого до нього алундового тиглю. Перевагою тиглів такого типу є те, що вони у більшості випадків не взаємодіють з досліджуваними матеріалами і не руйнуються до досягнення досить великих температур. У проведених дослідженнях також взаємодії тиглю з компонентами розплавів не відбувалося. Вихідними матеріалами є нікель йодидний та цирконій йодидний. Дослідження проводили в інертній атмосфері. Зразки цирконію, які знаходились у твердому стані при $T = 298 \text{ K}$, додавали у розплавлений нікель. Зміну температури, яка виникає при цьому, фіксували у вигляді термографічної кривої і використовували для розрахунку теплового ефекта процесу. Зафіксований тепловий ефект розчинення зразка цирконію є сумою теплот необхідних для нагрівання холодного зразка від 298 K до температури дослідження, і теплоти, яка виділяється або поглинається при взаємодії компонентів між собою $(\Delta H_{T_0})_i$:

$$K \int_0^{\tau} \Delta T d\tau = (\Delta H_{T_0})_i - n_i \Delta H_{298}^{T_0}, \quad (1)$$

де n_i – кількість молів i -компонента, що скидається; $\Delta H_{298}^{T_0}$ – зміна ентальпії i -компонента від 298 до T_0 ; ΔT – зміна температури калориметричної ванни; t – час розчинення зразка; K – коефіцієнт теплообміну (стала

калориметра). Значення $\Delta H_{298}^{T_0}$ взяті з довідника [1].

Значення K знаходили за площею піку, що утворюється при скиданні зразків цирконію або штучних монокристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на початку і в кінці досліду. Розрахунок помилок у визначенні парціальних та інтегральних ентальпій змішування виконували за відомою методикою

[2]. Оскільки інтеграл $\int_0^{\tau} \Delta T d\tau$ неможна

розрахувати аналітично, ми перенесли все термографічні криві на папір і зважували. За тепловими ефектами розчинення розраховували парціальні та інтегральні ентальпії утворення:

$$\Delta H = \frac{\sum_i (\Delta H_{T_0})_i + \sum_j (\Delta H_{T_0})_j}{\sum_i n_i + \sum_j n_j}; \quad (2)$$

$$\Delta \bar{H}_i = \frac{(\Delta H_{T_0})_i}{n_i} = -\Delta H_{298}^{T_0} - \frac{K \int_0^t \Delta T dt}{n_i} = -(\Delta H_{T_0})_i - \frac{KS_i}{n_i}, \quad (3)$$

де n_i, n_j – кількість молів i - та j -компонентів; S_i – вага паперу.

Точність у визначенні ΔH та $\Delta \bar{H}_i$ залежить від похибок, з якими входять до рівнянь (2), (3) $K, S_i, n_i, n_j, (\Delta H_{298}^{T_0})_{i, j}$. Так як $(\Delta H_{298}^{T_0})_{i, j}$ – це табличні величини, похибки їх можна вважати систематичними. Тому основний вклад у випадкову похибку $\Delta \bar{H}_i$ вносить другий член рівняння (3). враховуючи це, одержимо вираз для розрахунку відносної похибки δ :

$$\delta = \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta S_i}{S_i} + \frac{\Delta n_i}{n_i} = \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta S_i}{S_i} + \frac{\Delta m_i}{m_i}, \quad (4)$$

де m_i – маса зразків.

Точність у визначенні S та m дорівнює 10^{-4} г, а похибку K вважали такою, що дорівнює

середнє квадратичній похибці середнього арифметичного \bar{K} :

$$\sigma_K = \Delta K = \sqrt{\frac{\sum_i (\bar{K} - K_i)^2}{(z-1)z}}, \quad (5)$$

де z – кількість вимірювань K .

величину K визначали як середнє арифметичне 4 – 5 вимірювань, розраховані за рівнянням (4) похибки для парціальних ентальпій змішування не перевищують $\pm 7\%$. Якщо врахувати похибку (ΔH_{T_0}), то точність у визначенні $\Delta \bar{H}_i$ складе $\pm 9 - 10\%$.

Одержані парціальні та інтегральні ентальпії змішування наведені у таблиці. Ентальпії змішування вивчених рідких сплавів розраховані з урахуванням теплоти плавлення цирконію, що дорівнює 22,9 кДж/моль [3].

Таблиця

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування рідких подвійних сплавів системи Ni – Zr за 1950 К (кДж/моль)

x_{Zr}	$-\Delta H$	$-\Delta H_{Zr}$	$\Delta \bar{H}_{Ni}$
0	0	230 ± 15	0
0,02	$4,0 \pm 0,1$	220 ± 12	$-0,4 \pm 0,4$
0,04	$8,5 \pm 0,1$	210 ± 10	$-0,1 \pm 0,1$
0,06	$12,5 \pm 0,2$	197 ± 9	$0,5 \pm 0,5$
0,08	$16,0 \pm 0,2$	184 ± 9	$1,0 \pm 0,6$
0,10	$18,0 \pm 0,3$	170 ± 8	$1,0 \pm 0,7$
0,12	$22,0 \pm 0,4$	157 ± 7	$3,0 \pm 1,0$

Таким чином, нами представлені теплові ефекти утворення сплавів з рідкого нікеля і переохолодженого рідкого цирконію.

Як бачимо, рідкі нікель-цирконієві сплави утворюються з виділенням великої кількості теплоти. Це узгоджується з їх поведінкою у твердому стані. Згідно з діаграмою стану системи Ni – Zr [3], у твердому стані утворюються сполуки, які плавляться конгруентно (Zr_2Ni , $ZrNi$, $ZrNi_3$) та сполука, які плавляться інконгруентно ($ZrNi_4$).

У [4] визначені ентальпії утворення проміжних фаз системи Ni – Zr: $Ni_{0,53}Zr_{0,67}$, $Ni_{0,5}Zr_{0,5}$, $Ni_{0,78}Zr_{0,22}$, $Ni_{0,83}Zr_{0,17}$ за температур близьких до $T_{пл}$. Вони складають за 1230; 1405 та 1479 К відповідно $-36,8 \pm 1$; $-52,0 \pm 2$; $-39,5 \pm 0,5$ та $-32,4 \pm 3$ кДж/моль.

Так як ентальпії утворення сплавів найчастіше незначно змінюються з

температурою, ми порівняли одержані нами ентальпії змішування з ентальпіями утворення інтерметалідів, встановленими у [4].

Ми також спів ставили одержані ентальпії змішування розплавів системи Ni – Zr з даними для подвійних систем (Fe, Cu) – Zr [5, 6]. Виявилось, що ентальпії змішування за абсолютною величиною зростають у ряду Cu – Zr \rightarrow Fe – Zr \rightarrow Ni – Zr. Це свідчить про підсилення між частковою взаємодією при переході від купруму до феруму та нікелю. Найбільша спорідненість нікелю до цирконію у рідкому стані обумовлено будовою 3d-оболонки нікелю, на якій в нього знаходяться 9 електронів. Для утворення стійкої десятиелектронної оболонки йому недостає всього одного електрону. У купруму цей рівень заповнений, а у феруму на 3d-рівні знаходяться 8 електронів. З цієї причини нікель має значно більшу спорідненість до електрону ніж ферум та купрум. Електрон, якого не вистачає при утворенні сплаву, нікель «позичає» у цирконію, у якого на 4d-рівні та 5s-рівні знаходяться по електроні.

Виходячи з вищевикладеного можна зробити висновок, що на енергетику сплавоутворення цирконію з 3d-металами впливає ступінь заповнення d-рівня перехідного металу. Тому енергію взаємодії у сплавах, що вивчаються можна пояснити у межах донорноакцепторної моделі.

Порівняння одержаних і відомих з літератури термохімічних властивостей розплавів і сполук системи Ni-Al свідчить про їх узгодження в межах експериментальних похибок. Це підтверджує достовірність встановлених нами ентальпій змішування розплавів Ni-Al.

Розплави подвійних систем Ni-Zr (Hf), Al-IVb-метал. Так як для визначення ентальпій змішування потрійних розплавів необхідні точні дані для подвійних граничних систем, ми уточнили термохімічні властивості рідких розчинів Ni-Zr (Hf), Al-IVb-метал для $1770 \pm 5K$ та $1790 \pm 5K$.

Слід відмітити, що для всіх вивчених розплавів подвійних систем спостерігається задовільна кореляція між встановленими нами та достовірними літературними термохімічними властивостями.

Термохімічні властивості розплавів системи Al-Hf вперше визначені нами при $1790 \pm 5K$ до $x_{Hf} = 0,2$. Ми також змоделювали ентальпії змішування цих розплавів в усьому концентраційному інтервалі із відомих з

літератури ентальпій утворення алюмінідів гафнію (HfAl, HfAl₂ і HfAl₃). Співставлення досліджених нами ентальпій змішування розплавів з оціненими за допомогою інтерметалідів, дозволило встановити, що відношення $\Delta H_{\text{оцін.}}$ до $\Delta H_{\text{нексп.}}$ дорівнює 1,8. Припустивши, що це відношення залишається постійним для всього концентраційного інтервалу, ми змоделювали розплави Al-Hf

Видно, що Al-Hf розплави утворюються з трохи меншим виділенням теплоти, ніж подібні до них рідкі сплави Al-Ti (Zr).

Порівняння літературних і визначених в даній роботі ΔH показало, що мінімум на поверхні ентальпії змішування знаходиться приблизно в однаковій області концентрацій. Проте в даній роботі одержано більш екзотермічні ентальпії змішування розплавів Ni-Al-Zr в області мінімуму ($-73,3 \pm 2,8$ кДж/моль при 1770К), ніж відомі із літератури ($-61,5$ кДж/моль при 1565К). Це свідчить про температурну залежність термохімічних властивостей розплавів потрійної системи Ni-Al-Zr, яку, звичайно, необхідно підтвердити в додаткових дослідженнях.

Система Ni-Al-Hf. Нами вперше досліджені термодинамічні властивості розплавів системи Ni-Al-Hf при 1770 ± 5 К. Вивчення даної системи проводили по семи перерізам із сталим співвідношенням мольних часток компонентів залежно від того, з якої базової подвійної системи починали досліди. Визначені $\Delta_m H$ та Δ_i апроксимували поліномами, з допомогою яких розраховували відповідні значення при округлених концентраціях (табл.5, в кДж/моль). Розплави даної системи також характеризується великими екзотермічними парціальними та інтегральними ентальпіями змішування. Із літературних джерел відомо, що в потрійних сплавах систем Ni-Al-IVb-метал утворюється велика кількість сполук. Для системи Ni-Al-Ti вдалося встановити, що в області мінімуму поверхні ентальпії змішування (-60 кДж/моль) існує τ_4 -фаза (TiNi₂Al). Це може свідчити про те, що дана фаза плавиться конгруентно. Що стосується інших алюмонікелідів титану, то, ймовірноше всього, що вони при високих температурах не стабільні. В даній роботі проведено рентгенографічне дослідження сплавів Ni_{0,18}Hf_{0,12}Al_{0,7} та Ni_{0,37}Al_{0,16}Hf_{0,47}, які

були загартовані після проведення калориметричних дослідів, тобто в литому стані. Вони повинні мати структуру близьку до розплаву. При рентгенографічному дослідженні сплаву Ni_{0,26}Hf_{0,11}Al_{0,63} ідентифіковано сполуку HfNi₂Al, а в литих сплавах Ni_{0,37}Al_{0,16}Hf_{0,47} та Ni_{0,18}Hf_{0,12}Al_{0,7} – інтерметалід HfNiAl. Згідно даних по фазовим рівновагам системи Ni-Al-Hf такі сполуки утворюються і у рівноважних сплавах. В системі Ni-Al-Hf в області мінімуму поверхні ентальпії змішування утворюються сполуки: Hf₂NiAl, Hf₂Ni₅Al₃, ентальпії утворення яких, практично, співпадають з ентальпіями змішування розплавів близьких до них за складом. Схожу картину можна очікувати для подібних за стехіометрією сполук вивчених потрійних систем Ni-Al-Ti (Zr).

Аналіз ентальпій змішування подвійних розплавів Ni (Al)-IVb-метал, показав, що енергія взаємодії між компонентами зростає в рядах: Ni-Ti → Ni-Zr → Ni-Hf; Al-Hf → Al-Ti → Al-Zr. Порівняння цих двох рядів, характерних для розплавів граничних бінарних систем підтверджує закономірність встановлену експериментально в даній роботі для розплавів потрійних систем, в яких міжчасткова взаємодія між різнойменними атомами збільшується в ряду Ni-Al-Ti → Ni-Al-Hf → Ni-Al-Zr.

Список літератури:

1. Физико-химические свойства элементов: Справочник. –К: Наукова думка, 1965. –806 с.
2. *Судацкова В.С., Баталин Г.И., Курач В.П.* Энтальпии образования кремния со скандием в жидком состоянии //Укр. хим. журн. –1984. –т. 50. –№ 4. –С. 339-340.
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. –М: Металлургиздат. –1962, тт. 1, 2. –765, 768 с.
4. *Gachon J.C., Dirand M., Hertz J.J.* Enthalpic and structural studies of the Ni – Zr system. –Less-Common Metals. 1983. 92, # 2. P. 307-315.
5. *Судацкова В.С., Баталин Г.И., Калмыков А.В., Кузнецов Ф.Ф.* Энтальпии смешения жидких двойных сплавов меди с иттрием и цирконием. //Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1983. –№ 6. С. 107-108.
6. *Судацкова В.С., Курач В.П., Баталин Г.И.* Термохимические свойства жидких двойных сплавов Fe – (Y, Zr, Nb, Mo). //Изв. АН СССР, Металл. –1987. –№3. – С. 60-61.