

УДК 541.11

Н. В. Котова, Н. І. Усенко, В. С. Судацова

### ЕНТАЛЬПІІ ЗМІШУВАННЯ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Al–Ni–La

*Методом высокотемпературної калориметрії в ізоперіболическом режимі при 1770 К досліджені парціальні для нікеля і інтегральні ентальпії змішення в трійній системі Al–Ni–La для сплавів трьох лучевих сечень з постійним соотношением мольних долей алюмінія і лантана  $x_{Al}/x_{La}$ : 0,3/0,7; 0,5/0,5; 0,8/0,2 до мольної доли нікеля 0,6. Ентальпії змішення характеризуються значительними екзотермічними величинами. Аналіз енергетики сплавообрання этой трійної системи свідечує о том, что основной вклад в эту величину дає взаємодія компонентів в граничній двійній системі Ni–Al.*

**Ключеві слова:** алюміній, нікель, лантан, ентальпії змішення, высокотемпературна калориметрія, “геометричні” моделі.

Для створення нових матеріалів на основі металічних сплавів необхідно глибоке вивчення міжатомної взаємодії в цих сплавах, кількісною мірою якої є термодинамічні величини, які використовуються для вибору оптимальних режимів технологічних процесів одержання сплавів і становлять основу для передбачення їх поведінки за різних умов. Прикладне значення таких досліджень обумовлене тим, що на даний час із розплавів одержують як кристалічні, так і аморфні матеріали, службові характеристики яких в значній мірі залежать від властивостей рідкої фази. Такі аморфні сплави при ізотермічній витримці поблизу температури кристалізації здатні утворювати композитні матеріали, які містять наночастки кристалічної фази. Ось чому вивчення термодинамічних властивостей сплавів Al–Ni–La має велике значення для з'ясування факторів, що впливають на аморфізацію.

В роботі представлено результати експериментального дослідження розплавів системи Al–Ni–La, виконаного методом високотемпературної калориметрії при  $1770 \pm 5$  К, а також проведено короткий аналіз сучасного стану досліджень термодинамічних властивостей розплавів зазначеної трійної системи і відповідних граничних подвійних систем. Нижче представлено найбільш достовірні основні відомості про ентальпії змішування розплавів зазначених систем, отримані в-основному калориметричним методом як таким, що забезпечує найбільш точні результати визначення  $\Delta_m H$ .

*Система Al–Ni.* За даними [1] у сплавах системи утворюється п'ять сполук, що описуються формулами:  $Al_3Ni$ ,  $Al_3Ni_2$ ,  $AlNi(\beta')$ ,  $AlNi(\alpha')$ ,  $Al_3Ni_5$ . Сполука  $AlNi$  плавиться конгруентно при 1911 К. В [2] нами були оцінені найбільш достовірні термохімічні властивості розплавів Ni–Al для інтервалу температур 1700–1923 К. Отримані значення термодинамічних величин свідчать про збереження у розплавах Al–Ni сильної взаємодії між різноіменними атомами, характерної для твердих сплавів.

Інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів системи Ni–Al для 1700–1923 К за даними [2] описується таким рівнянням, кДж · моль<sup>-1</sup>:

$$\Delta_m H = x_{Al}(1 - x_{Al})(-157,96 - 186,55x_{Al} + 109,25x_{Al}^2 + 103,71x_{Al}^3). \quad (1)$$

Екстремум цієї величини ( $\Delta_m H^{\text{extr}}$ ) дорівнює  $-52,7$  кДж·моль<sup>-1</sup> при еквіатомному складі.

*Система Al–La.* Сплави Al–La являються основою цілого ряду масивних аморфних матеріалів. В склоподібному стані вони мають низьку густину, високу твердість (більшу 980 МПа) в поєднанні з хорошою пластичністю і корозійною стійкістю. Крім того, сплави Al–La мають дві області аморфізації.

В системі утворюються такі сполуки: Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>La, Al<sub>x</sub>La, Al<sub>2</sub>La, AlLa, AlLa<sub>3</sub> [1]. Сполуки Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub> і Al<sub>2</sub>La плавляться конгруентно при 1513 і 1678 К.

Базуючись на результатах визначення інтегральної [3] та першої парціальної для лантану [4] ентальпій змішування, нами було отримано наступний поліном для опису концентраційної залежності  $\Delta_m H$  для 1573–1923 К, кДж · моль<sup>-1</sup>:

$$\begin{aligned} \Delta_m H = x_{Al}(1 - x_{Al})(-41,05 - 1601,38x_{Al} + 19849,72x_{Al}^2 - \\ - 128504,43x_{Al}^3 + 457711,67x_{Al}^4 - 937522,80x_{Al}^5 + 1093280x_{Al}^6 - \\ - 672257,09x_{Al}^7 + 168955,60x_{Al}^8). \end{aligned} \quad (2)$$

$\Delta_m H^{\text{extr}}$  для цих розплавів складає  $-40,8$  кДж · моль<sup>-1</sup> при  $x_{La} = 0,35$ .

*Система Ni–La.* В цій системі встановлено декілька сполук: La<sub>3</sub>Ni, LaNi, LaNi<sub>2</sub>, LaNi<sub>3</sub>, ~LaNi<sub>4</sub> і LaNi<sub>5</sub> [1]. Сполуки La<sub>3</sub>Ni, LaNi, плавляться конгруентно при ~893, 988 і 1623 К.

В [5] методом високотемпературної ізоперіболічної калориметрії були визначені парціальні для компонентів та інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів системи Ni–La. Поліном для адекватного опису залежності інтегральної ентальпії змішування цієї системи від концентрації, отриманий нами за даними зазначеної роботи, має такий вигляд (кДж · моль<sup>-1</sup>):

$$\begin{aligned} \Delta_m H = x_{La}(1 - x_{La})(-145,79 + 272,47x_{La} - 2084,74x_{La}^2 + \\ + 7641,87x_{La}^3 - 12912,73x_{La}^4 + 10342,70x_{La}^5 - 3190,14x_{La}^6). \end{aligned} \quad (3)$$

Екстремальне значення інтегральної ентальпії змішування розплавів цієї системи досягає  $-28,3$  кДж·моль<sup>-1</sup> при  $x_{La} = 0,4$ .

*Система Al–Ni–La.* Термодинамічні властивості розплавів є важливими для розуміння тенденції твердих сплавів до легкого утворення скла при швидкому гартуванні (GFT), яка була встановлена в [6] для сплавів Al–T–RE (де T — перехідний метал, RE — La, Ce, Pr, Nd). Крім того, здатність сплавів потрійної системи Al–Ni–La до легкого утворення скла детально досліджена в [7–9]. Так, в [9] наведені області легкого утворення скла в сплавах цієї системи (рис. 1).

## II. Результати наукових досліджень

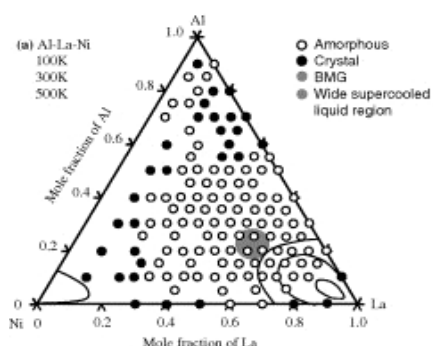


Рис. 1. Фазовий стан сплавів Al–Ni–La, розрахований в [9] для різних температур

Термохімічні властивості розплавів системи Al–Ni–La були досліджені в [10, 11] методом калориметрії при 1073 К. Визначені концентраційні залежності ентальпій змішування розплавів семи перерізів  $(AlLa)_{1-x}Ni_x$  і  $(LaNi)_{1-x}Al_x$  цієї системи тільки для області, збагаченої лантаном, внаслідок високої температури ліквідусу сплавів  $(AlNi)_{1-x}La_x$  для  $x_{La} < 0,4$ . З використанням встановлених даних і розрахованих за теорією асоційованих розчинів в [11] побудовані ізоентальпії розплавів Al–Ni–La (рис. 2).

Проекції ізольованої ентальпії змішування поблизу подвійної системи Al–Ni отримано авторами [11] екстраполяцією експериментальних даних на недосліджені області з залученням результатів розрахунків за теорією ідеальних асоційованих розчинів. З рис. 2 видно, що екстремальне значення  $\Delta_m H$  ( $-60$  кДж·моль<sup>-1</sup>) розташоване поблизу подвійної граничної системи Al–Ni і припадає саме на область екстраполяції.

Таким чином, центральна, досить цікава область концентраційного трикутника системи Al–Ni–La є практично недослідженою.

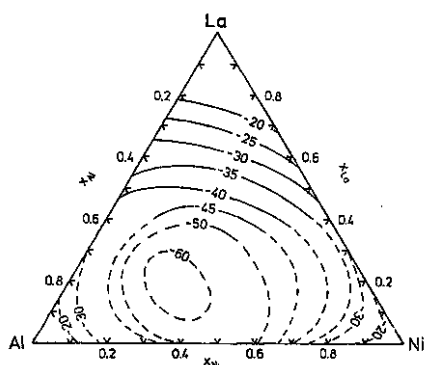


Рис. 2. Проекції ентальпій змішування розплавів системи Al–Ni–La для 1073 К на концентраційний трикутник за [11], кДж · моль<sup>-1</sup>

*Методика дослідження та розрахунку експериментальних даних.* Нами визначено парціальні ентальпії змішування нікелю ( $\Delta_m \bar{H}_{Ni}$ ) в потрійній системі Al–Ni–La при середній температурі дослідів 1770 К вздовж трьох променевих перерізів зі сталим співвідношенням мольних часток алюмінію та лантану  $x_{Al} / x_{La}$ : 0,3/0,7; 0,5/0,5; 0,8/0,2 до мольної частки нікелю 0,6.

Дослідження проводили з використанням високотемпературного ізопериметричного калориметра змішування, який докладно описано в [12], в атмосфері високочистого аргону. На початку досліду в алундовому тиглі був метал-розчинник — алюміній. Потім у тигель з барабанного дозатору додавали 8 наважок цього ж металу для калібрування калориметра. Далі додавали 3–8 наважок лантану для отримання вихідного подвійного сплаву заданого складу. Після цього вводили 40–50 наважок нікелю в досліджуваний потрійний сплав до досягнення мольної частки нікелю в потрійній системі  $\approx 0,6$ . Наприкінці досліду калориметр калібрували вольфрамом. Кожна наважка безпосередньо перед скиданням у розплав мала кімнатну температуру. Необхідні для розрахунку дані про високотемпературні складові ентальпії простих речовин брали з довідника [13].

За отриманими значеннями парціальних ентальпій змішування нікелю  $\Delta H_{Ni}$  розплавів системи Al–Ni–La вздовж перерізів із сталим співвідношенням мольних часток алюмінію і лантану ( $x_{Al} / x_{La}$ ) розраховували значення  $\alpha_{Ni}$ -функції за формулою:

$$\alpha_{Ni} = \Delta_m \bar{H}_{Ni} / (1 - x_{Ni})^2. \quad (4)$$

Концентраційну залежність останньої вздовж кожного дослідженого перерізу потрійної системи апроксимували за методом найменших квадратів ортонормованим поліномом, оптимальний ступінь якого визначали за допомогою критерію Фішера [14]. При подальших розрахунках ортонормовані поліноми приводили до степеневого полінома:

$$\alpha_{Ni} = Q_0 + Q_1 x_{Ni} + Q_2 x_{Ni}^2 + \dots + Q_j x_{Ni}^j, \quad (5)$$

де  $j$  — ступінь полінома;  $Q_j$  — коефіцієнти при відповідних ступенях полінома. За рівнянням (5) розраховували згладжені значення  $\alpha_{Ni}$ -функції, а за (4) — згладжені величини парціальної ентальпії змішування нікелю з довірчими інтервалами, які вважали рівними двом середньоквадратичним відхиленням апроксимуючої функції.

Інтегральні ентальпії змішування розраховували за рівнянням Даркена:

$$\Delta_m H = (1 - x_{Ni}) \left( \int_0^{x_{Ni}} \alpha_{Ni} dx_{Ni} + \Delta_m H_{Al_x La_{1-x}} \right), \quad (6)$$

де  $\Delta_m H_{Al_x La_{1-x}}$  — значення ентальпії сплаву відповідного складу вихідної подвійної системи Al–La.

Після підстановки (5) та інтегрування, рівняння (6) набуває такого вигляду:

$$\Delta_m H = (1 - x_{Ni}) \cdot (Q_0' + Q_1' x_{Ni} + Q_2' x_{Ni}^2 + \dots + Q_{j+1}' x_{Ni}^{j+1}), \quad (7)$$

де  $Q_j'$  — коефіцієнти простого степеневого поліному, що апроксимує інтегральну ентальпію змішування у потрійній системі:  $Q_0' = \Delta_m H_{Al_x La_{1-x}}$ ;

## II. Результати наукових досліджень

Відносна похибка отриманих парціальних та інтегральної ентальпій змішування складала  $\pm 7$  та  $\pm 2\%$  відповідно. Відтворюваність даних від досліда до досліду знаходилась в межах 3%.

Для сплавів перерізу  $x_{Al} / x_{Ni} = 0,43/0,57$  інтегральну ентальпію змішування визначено інтегральним методом до мольної частки алюмінію 0,6. Вихідним компонентом у тиглі в цьому випадку був подвійний сплав  $Al_{0,43}Ni_{0,57}$ .

Для визначення ентальпій змішування в потрійних системах Al–Ni–La були використані матеріали високої чистоти: Al спектрально чистий (99,999% (мас.)), Ni електролітичний (99,9% (мас.)), La марки ЛА-М (99,9999% (мас.)) та W класу А2 (99,96% (мас.)).

*Результати калориметричного дослідження та обговорення результатів.* На рис. 3 представлені отримані нами експериментальні результати, а також поліноми, що апроксимують ці дані. Встановлено, що для всіх вивчених перерізів парціальні ентальпії змішування нікелю екзотермічні. Їх величини поступово зменшуються із збільшенням вмісту досліджуваного компонента в потрійних розплавах. Експериментальні дослідження розплавів вздовж зазначених променевих перерізів значно ускладнювались існуванням у вихідній подвійній системі Al–La тугоплавкої сполуки  $Al_2La$ , що конгруентно плавиться при температурі 1678 К, досить близькій до температури проведення досліду. Певні труднощі виникли також при дослідженні сплавів перерізу  $x_{Al} / x_{Ni} = 0,43/0,57$  внаслідок наявності в граничній подвійній системі Al–Ni сполуки  $AlNi$ , що плавиться конгруентно при 1911 К. Це призвело до неможливості достовірно визначити парціальні ентальпії лантану в цьому розплаві, проте були розраховані інтегральні величини за інтегральним методом. Проводити калориметричні досліди при більш високій температурі було неможливо внаслідок обмежених технічних можливостей.

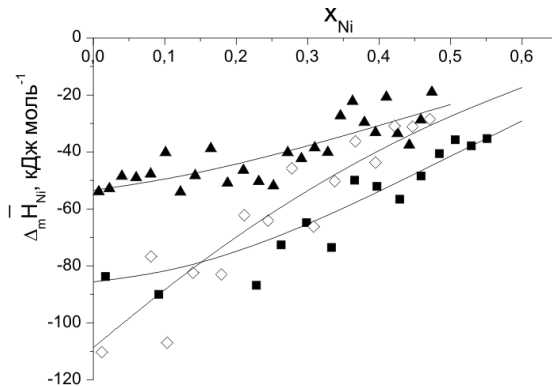


Рис. 3. Парціальні ентальпії змішування нікелю в розплавах системи Al–Ni–La при 1770 К вздовж перерізів із сталим співвідношенням алюмінію та лантану  $x_{Al} / x_{La}$ : експеримент — 0,3/0,7 (■); 0,5/0,5 (▲) і 0,8/0,2 (◇); розрахунок за апроксимуючим поліномом (неперервні лінії)

Для розрахунку інтегральних теплот сплавоутворення експериментальні дані для парціальних ентальпій змішування нікелю для кожного перерізу згладжено поліномами за (4) і (5) з використанням значень  $\Delta_m H$  для вихідних подвійних сплавів  $Al_xLa_{1-x}$ , визначених за рівнянням (2) та для  $Al_xNi_{1-x}$  — за рівнянням (1).

На рис. 4 представлено отримані методом калориметрії нами при 1770 К і авторами [10, 11] при 1073 К концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування розплавів потрійної системи Al–Ni–La вздовж перерізів  $x_{Al} / x_{La} = \text{const}$ .

З аналізу рис. 4 можна зробити висновок, що значення  $\Delta_m H$  розплавів перерізу  $x_{Al} / x_{La} = 0,27/0,73$ , визначені в [10, 11] при 1073 К, та рідких сплавів  $x_{Al} / x_{La} = 0,3/0,7$ , встановлені нами при 1770 К, з урахуванням певної різниці в складі сплавів досить непогано узгоджуються, хоча різниця температур визначення складає 700 К. Це свідчить про відсутність температурної залежності інтегральної ентальпії змішування розплавів цієї потрійної системи.

Згладжені значення парціальних для нікелю та інтегральних теплот змішування розплавів в системі Al–Ni–Y, а також відповідні довірчі інтервали наведені в табл. 1, 2.

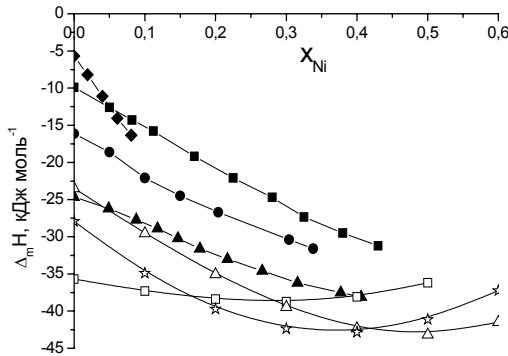


Рис. 4. Інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al–Ni–La вздовж перерізів  $x_{Al} / x_{La}$ : ■ — 0,11/0,89; ● — 0,18/0,82; ▲ — 0,27/0,73; ◆ — 0,97/0,03 за [10,11], 1073 К; Δ — 0,3/0,7; □ — 0,5/0,5; ☆ — 0,8/0,2 наш експеримент, 1770 К

Таблиця 1

Парціальні для нікелю та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al–La–Ni при 1770 К вздовж перерізів  $x_{Al} / x_{La} = \text{const}$ , кДж · моль<sup>-1</sup>

$X_{Ni}$	$x_{Al} / x_{La}$					
	0,3/0,7		0,5/0,5		0,8/0,2	
	$\Delta_m \bar{H}_{Ni}$ $\pm 2\sigma$	$-\Delta_m H$ $\pm 2\sigma$	$-\Delta_m \bar{H}_{Ni}$ $\pm 2\sigma$	$-\Delta_m H$ $\pm 2\sigma$	$-\Delta_m \bar{H}_{Ni}$ $\pm 2\sigma$	$-\Delta_m H$ $\pm 2\sigma$
0,0	85,6 ± 18,5	23,5 ± 2,3	53,5 ± 10,9	35,7 ± 3,6	108,7 ± 7,8	27,9 ± 2,8
0,1	82,4 ± 11,6	29,6 ± 3,4	49,8 ± 6,4	37,3 ± 3,9	88,0 ± 6,3	34,9 ± 3,2
0,2	75,3 ± 6,8	35,1 ± 3,6	44,4 ± 3,7	38,4 ± 3,9	69,6 ± 4,9	39,7 ± 3,6
0,3	65,6 ± 4,1	39,5 ± 3,6	37,9 ± 2,8	38,7 ± 4,0	53,3 ± 3,8	42,4 ± 3,8
0,4	53,9 ± 3,2	42,3 ± 3,9	30,7 ± 2,8	38,1 ± 4,6	39,1 ± 2,8	42,8 ± 3,9
0,5	41,5 ± 2,9	43,2 ± 4,6	23,3 ± 2,7	36,2 ± 5,4	27,2 ± 1,9	41,1 ± 4,0
0,6	29,1 ± 2,5	41,5 ± 5,5			17,4 ± 1,2	37,2 ± 3,9

Інтегральні ентальпії змішування розплавів вздовж перерізу  $x_{Al} / x_{Ni} = 0,43/0,67$  системи Al–Ni–La при 1770 К, кДж · моль<sup>-1</sup>

$x_{La}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$-\Delta_m H$	52,8	51,7	50,0	47,9	45,2	42,0	38,3

Концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування розплавів розглянутих потрійних систем експериментально отримані для обмеженої концентраційної області (в-основному до мольної частки третього компоненту 0,6). Тому для побудови проєкцій ізоліній  $\Delta_m H$  на концентраційний трикутник Гіббса-Дюгема необхідно виконати екстраполяцію ентальпій змішування в недосліджену область складу.

Разом з теоретичними моделями, розвинутими для інтерпретації взаємодій в металічних системах, термодинамічні властивості розчинів описують з допомогою поліноміальних функцій різних типів. Потрійні системи характеризуються шляхом усереднення властивостей граничних подвійних систем з використанням різних схем підсумовування. Параметри взаємодій, що є специфічними для багатокомпонентних систем, мають бути виведені з достатньо точних експериментальних даних. На теперішній час виведено декілька типів рівнянь, заснованих на „геометричному” принципі підсумовування параметрів змішування бінарних систем. Нами було застосовано чотири “геометричні” моделі, в яких використовують три різні, виділені завдяки їх геометричному розташуванню в граничній системі, точки. Це рівняння Колера (Kohler) [15], Тупа (Тоор) [16], Бонье-Кабо (Bonnier-Caboz) [17] та Муггіану (Muggianu) [18]. Основне припущення цих методів полягає в тому, що величина  $\Delta_m H$  є функцією концентрацій двох компонентів і тому значення цієї функції визначається тільки відношенням мольних часток компонентів у відповідній бінарній системі і додавання третього компоненту не впливає на її величину. Кожний метод використовує ваговий фактор, який побудовано таким чином, що кінцевий вираз може бути зведений до формул моделі регулярного розчину. Частіше всього при відхиленнях властивостей системи від регулярної моделі бажано знати, яка з зазначених формул ще є дійсною. Якщо розрахункова формула не є повністю дійсною, то вона може забезпечити добре наближення, особливо тоді, коли помилки формули за порядком величини є очікуваними помилками вимірювання. У цьому зв’язку необхідно звернути увагу на той факт, що як значення, одержані розрахунковим шляхом, так і результати вимірювань в потрійних системах базуються на значеннях вимірювань бінарних систем, що також містять багато помилок. Тому при наявності відхилень між розрахованими за моделями значень від експериментальних було б цікаво визначити, формула якої „геометричної” моделі дає відносно кращі результати, а також встановити область локалізації максимальної різниці між розрахунком та експериментом та співвіднести цю величину з термом потрійної взаємодії в системі.

Рівняння Колера і Муггіану є симетричними за індексами, що нумерують компоненти, тобто не змінюються при будь-якій перестановці компонентів відносно їх нумерації. Формули Бонье-Кабо, Тупа є несиметричними, тобто вони дають значення, що залежать від вибору компоненту, розташованого у вершині трикутника Гіббса-Дюгема. Ці моделі доцільно застосовувати у випадку, коли одна з граничних систем близька до регулярної або до ідеальної,

а у двох інших системах спостерігається інтенсивна взаємодія між компонентами, яка спричиняє сильні від'ємні відхилення від ідеальності.

З вищенаведеного опису граничних подвійних систем, що утворюють потрійну Al–Ni–La, видно, що найменш екзотермічною є взаємодія між різнойменними компонентами подвійної системи Ni–La (–28,3 кДж/моль). Інші дві бінарні системи Al–Ni і Al–La мають подібні значення екстремальної інтегральної ентальпії змішування (–52,7 і –40,8 кДж/моль відповідно). Тому в якості базисної подвійної системи для розрахунків за несиметричними моделями була використана система Ni–La.

В табл. 3 наведені екстремуми ентальпії змішування ( $\Delta_m H_{\text{calc}}^{\text{extr}}$ ), отримані за застосованими „геометричними” моделями, а також відхилення  $\sigma$  цих величин від максимального екзотермічного значення ентальпії змішування  $\Delta_m H_{\text{exp}}^{\text{extr}}$  потрійних розплавів Al–Ni–La, яке складає 53 кДж/моль для перерізу  $x_{\text{Al}} / x_{\text{Ni}} = 0,43/0,57$  (сумісно проаналізовані експериментальні  $\Delta_m H$ , отримані калориметрично нами при 1770 К та авторами [10, 11] при 1073 К). Відомі також дані про стандартні ентальпії утворення твердих потрійних сполук ( $\Delta_f H$ ) AlNiLa і LaAlNi<sub>4</sub>, що дорівнюють відповідно  $-49,0 \pm 2$  та 40,9 кДж/моль [19], перше з яких досить непогано корелює із встановленим нами значенням  $\Delta_m H_{\text{exp}}^{\text{extr}}$  для рідкої фази.

Таблиця 3

**Значення  $\Delta_m H_{\text{calc}}^{\text{extr}}$  системи Al–Ni–La, визначені за “геометричними” моделями, та їх  $\sigma$**

Метод	Бонье-Кабо	Туца	Колера	Муггіану
$-\Delta_m H_{\text{calc}}^{\text{extr}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	61,1	54,7	58,6	57,3
$\sigma, \%$	15,3	3,2	10,6	8,11

З табл. 3 видно, що значення  $\Delta_m H_{\text{calc}}^{\text{extr}}$ , найбільш подібне до  $\Delta_m H_{\text{exp}}^{\text{extr}}$ , отримується за методом Туца ( $-54,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\sigma = 3,2\%$ ). Також було порівняно розраховані нами та експериментальні дані, визначені авторами [10, 11] для перерізів La<sub>0,88</sub>Ni<sub>0,12</sub>Al, La<sub>0,75</sub>Ni<sub>0,25</sub>Al, La<sub>0,65</sub>Ni<sub>0,35</sub>Al, що співпадають з напрямком розрахунку за несиметричними моделями, проведеного нами, а також відносні відхилення експериментальних та розрахованих значень  $\Delta_m H$  с наступним усередненням цих відхилень по всіх трьох зазначених перерізах ( $\bar{\sigma}$ ). Встановлено, що найменше значення цієї величини спостерігається при застосуванні також методу Туца (3,0%), дещо більше значення  $\bar{\sigma}$  отримане за методом Колера (3,2%) і практично рівні величини — за Бонье-Кабо і Муггіану (5,7 і 5,6% відповідно). Тому результати модельного розрахунку  $\Delta_m H$  за методом Туца були обрані нами для визначення ходу ізоентальпій у недослідженій експериментально концентраційній області (рис. 5). Для побудови проєкцій ізоентальпій ми використали значення як експериментальних  $\Delta_m H$ , отримані калориметрично нами при 1770 К, так і авторами [10, 11] при 1073 К. Рисунок демонструє дуже добре узгодження проєкцій ізоентальпій, отриманих калориметричним методом, з розрахованими за рівнянням Туца, а також з величинами ентальпій утворення двох потрійних сполук в системі Al–La–Ni.



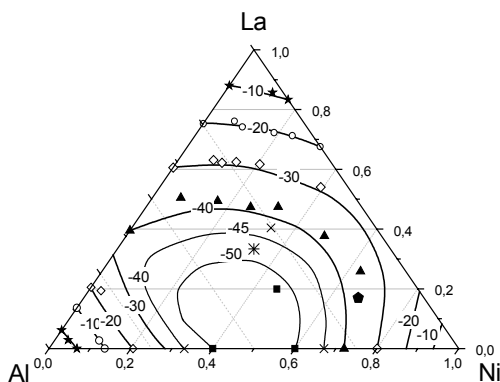


Рис. 5. Проекції ентальпій змішування розплавів системи Al–Ni–La на концентраційний трикутник при 1073–1770 К:  $\Delta_m H$ : ■ — -50; □ — -45; ▲ — -40; ◇ — -30; ○ — -20; ★ — -10; — розрахунок за моделлю Тупа;  $\Delta_f H$ : \* — AlNiLa (-49,0); ● — LaAlNi<sub>4</sub> (-40) [19] (кДж · моль<sup>-1</sup>)

З аналізу ходу проекцій ізоентальпій, зображених на рис. 5, видно, що енергетика сплавоутворення в розглянутій потрійній системі визначається, в основному, характером взаємодії у граничній подвійній системі Ni–Al, якій притаманне максимальне значення ентальпії змішування з усіх трьох подвійних систем, що утворюють потрійну Al–Ni–La.

Слід зазначити, що розрахунок за цим методом, на наш погляд, дає більш реалістичні значення ентальпій змішування, ніж отримані авторами [10, 11] із застосуванням моделі ідеального асоційованого розчину (рис. 2), за якою максимальне значення ентальпії змішування складає -60 кДж/моль, що не узгоджується із значеннями ентальпій утворення рідких і твердих сплавів в цій потрійній системі.

Той факт, що відхилення експериментально отриманих ентальпій змішування від змодельованих за всіма зазначеними методами лежать в межах 10%, дає підстави стверджувати про відсутність будь-якої суттєвої потрійної міжчасткової взаємодії у розплавах системи Al–Ni–La.

*Методом високотемпературної калориметрії в ізопериметричному режимі при 1770 К досліджені парціальні для нікелю та інтегральні ентальпії змішування в потрійній системі Al–Ni–La для сплавів вздовж трьох променевих перерізів зі сталим співвідношенням мольних часток алюмінію та лантану  $x_{Al}/x_{La}$ : 0,3/0,7; 0,5/0,5; 0,8/0,2 до мольної частки нікелю 0,6. Ентальпії змішування характеризуються значними екзотермічними величинами. Аналіз енергетики сплавоутворення цієї потрійної системи свідчить про те, що основний внесок в цю величину дає взаємодія компонентів у граничній подвійній системі Ni–Al.*

**Ключові слова:** алюміній, нікель, лантан, ентальпії змішування, високотемпературна калориметрія, “геометричні” моделі.

*The partial of nickel and integral mixing enthalpies in Al–Ni–La ternary system were investigated using the high-temperature calorimetry technique at 1770 ± 5 K for three alloys along the section with constant aluminium and lanthanum ratio  $x_{Al}/x_{La}$ : 0.3/0.7; 0.5/0.5; 0.8/0.2 up to nickel content equal 0.6. Enthalpies of mixing are large exothermic values. The analysis of the*

energy of alloy formation of this ternary system indicates that the main contribution to this value gives the interaction of components in the boundary binary system Ni–Al.

**Keywords:** aluminium, nickel, lanthanum, enthalpies of mixing, high-temperature calorimetry, "geometric" models.

1. *Диаграммы* состояния двойных систем: В 3 тт. / под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
2. *Судавацова В. С.* Термодинамические свойства расплавов системы Ni–Al / В. С. Судавацова, Н. В. Ткаченко, Н. В. Котова и др. // Журн. физ. хим. – 2004. – Т. 78, № 9. – С. 1720–1722.
3. *Зайцев А. И.* Термодинамика и аморфизация расплавов Al–La / А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, В. В. Мальцев и др. // Докл. РАН. – 2003. – Т. 393, № 3. – С. 1–4.
4. *Есин Ю. О.* Энтальпии образования жидких бинарных сплавов алюминия и олова с лантаном / Ю. О. Есин, С. П. Колесников, В. М. Баев и др. // Журн. физ. хим. – 1981. – Т. 55, № 6. – С. 1587–1588.
5. *Николаенко И. В.* Энтальпии смешения никеля с лантаноидами / И. В. Николаенко, О. В. Власова // Расплавы. – 1992. – № 4. – С. 12–18.
6. *Yang H.* Glass formation and microstructure evolution in Al–Ni–RE (RE = La, Ce, Pr, Nd and misch metal) ternary systems / H. Yang, J. Q. Wang, Y. Li // Philosophical Magazine. – 2007. – Vol. 87, No. 27. – P. 4211–4228.
7. *Ye F.* Crystallization kinetics of Al–La–Ni amorphous alloy / F. Ye, K. Lu // J. Non-Crystal. Sol. – 2000. – Vol. 262, No. 1–3. – P. 228–235.
8. *Si P.* Relationship between intermetallic compound formation and glass forming ability of Al–Ni–La alloy / P. Si, X. Bian, W. Li et al. // Phys. Letters. A. – 2003. – Vol. 319, No. 3–4. – P. 424–428.
9. *Abe T.* Phase separation and glass-forming abilities of ternary alloys / T. Abe, M. Shimono, K. Hashimoto et al. // Scripta Mat. – 2006. – Vol. 55, No. 5. – P. 421–424.
10. *Sommer F.* Temperature and concentration dependence of the enthalpy of formation of liquid Al–La–Ni alloys / F. Sommer, J. Schmid, F. Schuller // J. Non-Crystal. Sol. – 1996. – Vol. 205–207. – P. 352–356.
11. *Feufel H.* Calorimetric study of ternary liquid Al–La–Ni alloys / H. Feufel, F. Schuller, J. Schmid et al. // J. All. Comp. – 1997. – Vol. 257. – P. 234–244.
12. *Николаенко И. В.* Высокотемпературный калориметр для исследования энтальпий образования металлических расплавов / И. В. Николаенко, М. А. Турчанин, Г. И. Баталин и др. // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 8. – С. 795–799.
13. *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М., Химия, 1975. – 535 с.
14. *Худсон Д.* Статистика для физиков. – М., Мир, 1970. – 296 с.
15. *Kohler F.* Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen // Monatsch. Chem. – 1960. – Vol. 91, No. 4. – P. 738–742.
16. *Toop G. W.* Predicting Ternary Activities using Binary Data // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1965. – Vol. 233. – P. 850–855.
17. *Bonnier E.* Sur l'estimation de l'enthalpie libre de mélange de certains alliages métalliques liquides ternaires / E. Bonnier, R. Caboz // Compt. Rend. – 1960. – Vol. 250. – P. 527–529.
18. *Muggianu Y. N.* Enthalpies de Formation des alliages Liquides Bismuth-Étain-Gallium A 723 K / Y. N. Muggianu, M. Gambino, J. P. Bros // J. Chim. Phys. – 1975. – Vol. 72. – P. 83–88.
19. *Borzzone G.* Chemical and thermodynamic properties of several Al–Ni–R systems / G. Borzzone, R. Raggio, S. Delsante et al. // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 1217–1222.