

Н.П. Горбачук

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НЕКОТОРЫХ СИЛИЦИДАХ И ГЕРМАНИДАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучена возможность исследования фазовых превращений методом количественного дифференциального термического анализа. Определены температуры, энтальпии и энтропии обратимых полиморфных превращений в соединениях $\text{NdSi}_{1.8}$, $\text{GdSi}_{1.88}$, DySi_2 , $\text{PrGe}_{1.8}$, $\text{GdGe}_{1.5}$, $\text{HoGe}_{1.5}$, $\text{LuGe}_{1.5}$.

Большинство силицидов и германидов редкоземельных металлов (РЗМ) являются фазами постоянного состава. Исключение составляют некоторые дисилициды и дигерманиды, которые имеют область гомогенности не больше 2 % (ат.) [1]. Соединения Si (Ge) — РЗМ со структурными типами $\alpha\text{-ThSi}_2$, $\alpha\text{-GdSi}_2$, AlB_2 характеризуются наличием дефицита атомов неметалла в кристаллической решетке. В указанных структурах атомы РЗМ образуют координационные многогранники вокруг атомов неметалла в виде тригональных призм, заполняющих пространство без пропусков [2]. Причина дефектности кристаллических решеток в соединениях R-Si (Ge)_{2-n} объясняется несоответствием числа валентных электронов числу валентных связей типа Si–Si (Ge–Ge), что препятствует наиболее полному заполнению пространства. В этих структурах на каждый атом неметалла с четырьмя валентными электронами приходится только три валентные связи типа Si–Si (Ge–Ge). Баланс достигается путем образования вакантных узлов в подрешетке, составленной из атомов неметалла [3].

Практически все высшие силициды и германиды РЗМ характеризуются наличием двух или более полиморфных модификаций с температурами перехода, изменяющимися в пределах областей гомогенности. Переходы от одной кристаллической структуры к другой сопровождаются незначительным искажением кристаллической решетки и характеризуются небольшими энергетическими эффектами. Теплоты полиморфных превращений, а также плавлений могут быть определены методом смешения, наиболее часто используемом для измерений энтальпий и средних теплоемкостей веществ в области средних и высоких температур. Скачок на температурной зависимости $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K})$ будет наблюдаться при температуре превращения, а верхняя и нижняя ветви этой кривой относятся соответственно к высоко- и низкотемпературной модификации соединения или жидкой и твердой фазам в случае плавления вещества. Экстраполяция сглаженных кривых

энтальпии к соответствующей температуре позволяет определить $\Delta_{\text{пр}}H$. Отметим, что определение энтальпий плавления таким способом может быть проведено достаточно точно, в то время как величины энтальпий полиморфных превращений, получаемые как малая разность больших чисел, характеризуются большими доверительными интервалами.

Одной из установок для проведения физико-химических исследований в области температур до 1500°C является высокотемпературный дифференциальный калориметр (ВДК) фирмы SETARAM [4, 5]. ВДК можно использовать для работы в двух режимах — при постоянной температуре, когда он характеризуется оптимальной стабильностью и применяется в основном для измерения энтальпии твердых веществ; при линейно программируемой возрастающей или убывающей температуре — для исследования структурных превращений. Простое изменение установки позволяет использовать ее для дифференциального термического анализа. При этом печь и ее вспомогательные устройства остаются без изменений. Калориметр и его подвеска заменяются головкой дифференциального термического анализатора, снабженной детектором высокой чувствительности и введенной в печь таким же способом.

Модель для термического анализа имеет характеристики, отличающиеся от характеристик калориметра: в частности, она не работает при постоянной температуре, снабжена малыми тиглями и ее количественные данные менее точны. Она хорошо дополняет калориметр, позволяя производить быстрый или очень быстрый нагрев малых образцов и проводить качественный анализ процессов, происходящих в них.

Количественное определение параметров фазовых превращений, характеризующихся малыми энергетическими эффектами, может быть достигнуто путем повышения чувствительности регистрирующих приборов или увеличения массы исследуемого вещества.

Цель настоящей работы заключается в исследовании полиморфных превращений в ряде диси-

лицидов и дигерманидов РЗМ методом количественного ДТА с использованием калориметрической ячейки ВДК в режиме непрерывного нагрева. Полное описание устройства ВДК, методик проведения эксперимента в изотермическом режиме и обработки результатов описано в работах [4, 5]. В настоящей работе приведена лишь схема калориметрической ячейки ВДК.

Калориметрический датчик (рис. 1) состоит из детектора 3, термопары для определения температуры 8 и глиноземной трубки 5. Детектор 3 представляет собой кольцо 2 с отверстиями, через которые проходят двухканальные трубки из глинозема. Находящиеся в них термопары соединены последовательно, а полученная дифференциальная система состоит из двух венцов 1, содержащих по 18 спаев каждый. Детектор устанавливается в цилиндрическую трубку 5, удерживаемую тремя параллельными подвесками 9, имеющими продольные каналы для соединительных проводов калориметрического датчика и термопары 8. Два идентичных тигля 6, 7 вставляются в венцы плотно к системе спаев. Верхний тигель является экспериментальным. В тигель, вставленный в нижний венец, обычно помещают инертный эталонный образец, не выделяющий в процессе эксперимента паров, способных повредить калориметрический датчик, хотя система продувки инертным газом и способ соединения экспериментального тигля с трубкой сброса обеспечивает надежную защиту последнего. В данном калориметре используют детекторы, изготовленные из платина-платинородиевых (10 % Rh) термопар (тип ТПП) и платинородий (6 %

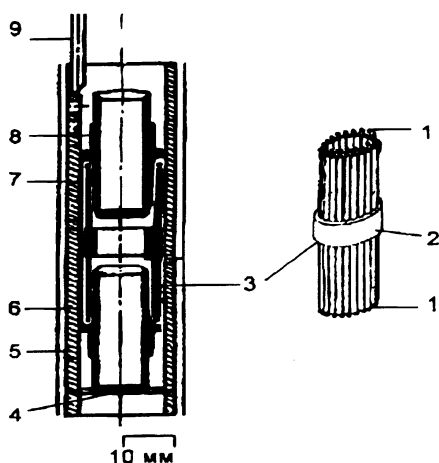


Рис. 1. Схема калориметрического датчика ВДК: 1 — венцы дифференциальной батареи; 2 — кольцо; 3 — детектор; 4 — брусок; 5 — цилиндрическая трубка; 6 — тигель сравнения; 7 — экспериментальный тигель; 8 — термопара индикации температуры; 9 — подвески калориметра.

Rh) — платинородиевых (30 % Rh) термопар (тип ТПР). Погрешность в определении температуры опыта обусловлена несколькими причинами. Одной из них является возможное несоответствие температуры в экспериментальном тигле фиксирующей термопары 8 (рис. 1) ее действительному значению. С другой стороны, для каждого типа термоэлектрических преобразователей существует своя погрешность в определении температуры, характеризующаяся пределами допускаемых отклонений в ее измерении данным термоэлектрическим преобразователем.

Как показали калибровочные опыты по плавлению высокочистых веществ, являющихся реперными точками Международной практической температурной шкалы, погрешность определения температуры на ВДК не превышает 0.1 %. Сигнал термопары 8 регистрируется самописцем, а дифференциальный сигнал поступает на усилитель калориметрических сигналов и оттуда двумя независимыми каналами — на самописец и интегратор, суть работы которого заключается в следующем. Преобразователь напряжение–частота посылает импульсы с частотой, пропорциональной входному напряжению. Количество импульсов, пропорциональное интегралу входного сигнала, подсчитывается счетчиком и выдается на печатающее устройство. Сигналы обеих полярностей интегрируются раздельно и воспроизводятся на двух отдельных цифровых индикаторах. Интегратор дает величину энергии, выделяемой или поглощаемой в процессе опыта. Погрешность определения величин энергии минимальна, поскольку обрабатываемые сигналы отбираются непосредственно на входе усилителя без промежуточных операций. Вычисление площади теплообмена производится интегратором относительно нулевой линии прибора. Интегрирование можно проводить как от действительного (совмещение базовой линии и нулевой), так и от условного нуля.

Искомая площадь теплообмена равна разности показаний интегратора и площади между базовой и нулевой линией интегратора. Для выражения площади теплообмена в единицах энергии необходимо знать энергоемкость одного импульса, то есть тепловой эквивалент калориметра. Он определяется путем сброса в печь стандартных образцов термодинамических свойств и рассчитывается по формуле:

$$k = (H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K})) \cdot m \cdot s^{-1}, \quad (1)$$

где $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K})$ — энтальпия стандартного образца в Дж·г⁻¹; s — площадь теплообмена в импульсах; m — масса стандартного образца в граммах.

Энтальпия превращения определяется по формуле:

$$\Delta_{\text{пр}}H = k \cdot s \cdot m^{-1}, \quad (2)$$

где s и m — соответственно площадь теплообмена в импульсах в опыте с исследуемым образцом и масса образца в граммах.

Для оценки погрешности измерений на ВДК в изотермическом режиме были проведены измерения энтальпии молибдена в интервале температур 400—1500 К. В качестве стандартного образца термодинамических свойств (СОТС) использовали $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Найденные таким образом значения энтальпии молибдена в пределах 1.5 % согласуются с данными [6], что указывает на надежность получаемых результатов.

Использование калориметрической ячейки ВДК в режиме непрерывного изменения температуры для исследования процессов фазовых превращений, характеризующихся низкими тепловыми эффектами, оправдано размерами экспериментального тигля 7 (рис. 1), позволяющими проводить исследования на образцах с массами, намного превышающими предельно допустимые массы и размеры при работе в изотермическом режиме. При этом нет потребности в переконструировании измерительной ячейки. Образец массы, необходимой для получения максимальной наглядности тепловых эффектов, может быть загружен в экспериментальный тигель до начала опыта. Основная задача состоит в подборе режимов работы ВДК для достижения минимального либо равномерного дрейфа базовой линии сигнала ДТА относительно нулевой линии, что обеспечило бы наиболее точное количественное определение тепловых эффектов. Графическая запись тепловых эффектов, позволяющая определить момент возврата сигнала ДТА на базовую линию, одновременно с показаниями интегратора дает возможность ввести необходимую поправку на искомый тепловой эффект. При работе с измерительной ячейкой ДТА минимизации температурного дрейфа сигнала достигают, подбирая такие теплоемкости и массы эталонного вещества, чтобы произведение этих величин было близко к их произведению для экспериментального образца [7]. Работа с калориметрической ячейкой в режиме ДТА усложняется тем, что экспериментальный и эталонный тигли находятся не рядом, а на некотором расстоянии (рис. 1) и в режиме непрерывного изменения температуры всегда возможен некоторый изменяющийся в процессе нагрева градиент температур между тиглями. Однако конструкция ВДК позволяет смещать калориметрическую стойку на

расстояние до 30 мм вдоль оси печи, что дает возможность подобрать зону с минимальным градиентом температур. Реализация равномерного дрейфа линии сигнала ДТА нами достигнута: подбором оптимального положения калориметрического датчика в печи; использованием в качестве эталонного вещества некоторого количества $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; подбором оптимальных параметров программированного изменения температуры и скорости нагрева; определением оптимальных диапазонов чувствительности усилителя ДТА.

Конструкция ВДК [4, 5] позволяет проводить эксперимент на воздухе, в атмосфере инертного газа и в вакууме. Температурные зависимости теплового эквивалента калориметра в режиме непрерывного нагрева со скоростями 3—5°/мин определены в сериях отдельных опытов с использованием стандартных образцов термодинамических свойств ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в атмосфере высокочистого аргона при чувствительности 200 мВ (3) и в условиях вакуума (не более $5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст) при чувствительности 100 мВ (4):

$$k = 5.343 \cdot 10^{-11} T^4 - 2.109 \cdot 10^{-7} T^3 + 3.119 \cdot 10^{-4} T^2 - 0.205 T + 54.692; \quad (3)$$

$$k = 7.156 \cdot 10^{-11} T^4 - 2.976 \cdot 10^{-7} T^3 + 4.715 \cdot 10^{-4} T^2 - 0.338 T + 94.894. \quad (4)$$

Для аттестации ВДК были проведены эксперименты по плавлению и кристаллизации олова и алюминия в среде аргона при скоростях нагрева (охлаждения) 4°/мин и десорбции гидроксида титана $\text{TiH}_{1.89}$ в вакууме при скорости нагрева 5°/мин (табл. 1).

Гидрид титана производства Запорожского титаномагниевого комбината, характеризующийся тем, что длительное время не изменяет своего состава, используется как стандартный образец при исследованиях на содержание водорода. Резуль-

Т а б л и ц а 1

Энтальпии (кДж·моль⁻¹) плавления и кристаллизации олова и алюминия и десорбции гидроксида титана

Вещество	$\Delta_{\text{пл}}H$	$\Delta_{\text{кр}}H$	$\Delta_{\text{дес}}H$	Литературные данные	$\delta, \%$
Sn	7.182	7.322	—	7.029 ± 0.209 [8]	+2.2
Al	10.386	11.077	—	10.795 ± 0.126 [8]	-3.8
$\text{TiH}_{1.89}$	—	—	124	-130 [9] -126 [10]	-4.6 -1.6

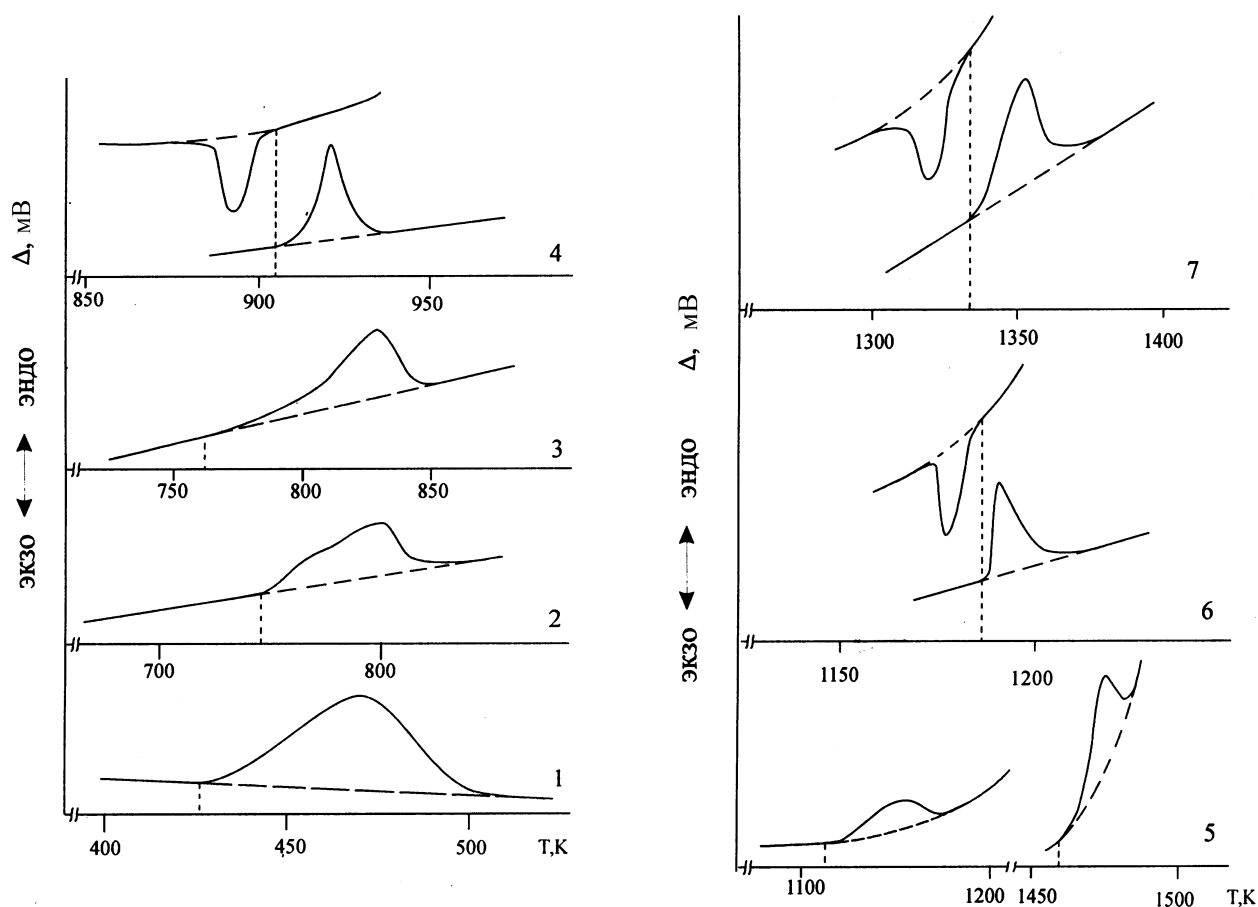


Рис. 2. Кривые ДТА в области полиморфных превращений: $\text{NdSi}_{1.8}$ (1), $\text{GdSi}_{1.88}$ (2), DySi_2 (3), $\text{PrGe}_{1.8}$ (4), $\text{GdGe}_{1.5}$ (5), $\text{HoGe}_{1.5}$ (6), $\text{LuGe}_{1.5}$ (7).

Т а б л и ц а 2

Температуры, энтальпии ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и энтропии ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) полиморфных превращений некоторых силицидов и германидов РЗМ

Соединение	$T, \text{К}$	$\Delta_{\text{пр}}H$	$\Delta_{\text{пр}}S$	Литература	Соединение	$T, \text{К}$	$\Delta_{\text{пр}}H$	$\Delta_{\text{пр}}S$	Литература
$\text{NdSi}_{1.8}$	427	0.8	1.9		$\text{GdGe}_{1.5}$	1108	1.1	1.0	
	398 ± 25	0.9 ± 0.3	2.3 ± 0.6	[11]		1114 ± 10	1.1 ± 0.3	1.1 ± 0.3	[16]
	420–370*			[12]		1106			[15]
$\text{GdSi}_{1.88}$	748	2.7	3.6			1460	2.9	2.0	
	778 ± 8	3.7 ± 0.5	4.7 ± 0.6	[5]	1442 ± 15	2.8 ± 0.6	1.9 ± 0.4	[16]	
	698–773*			[12]	$1483 \pm 1343^*$			[15]	
DySi_2	763	2.3	3.0		$\text{HoGe}_{1.5}$	1186	2.5	2.1	
	737 ± 19	2.0 ± 0.8	2.7 ± 1.1	[13]		1178 ± 15	2.9 ± 1.4	2.5 ± 1.2	**
	813			[12]		1198			[15]
$\text{PrGe}_{1.8}$	905	1.5	1.7		$\text{LuGe}_{1.5}$	1330	4.0	3.0	
	893 ± 5	2.8 ± 1.2	3.2 ± 1.4	[14]		1334 ± 20	3.3 ± 1.6	2.5 ± 1.2	**
	821–888*			[15]		1303			[15]

* Изменение температуры перехода при увеличении содержания неметалла в пределах области гомогенности;
 ** наши данные.

таты аттестации ВДК (табл. 1) указывают на пригодность этой установки для измерения энергетических характеристик процессов фазовых превращений в твердых телах и образования гидридов с погрешностью, не превышающей 5 %.

Образцы для измерений были получены методом дуговой плавки в среде аргона. Методика их получения, аттестации и измеренные термодинамические характеристики приведены в наших работах, опубликованных ранее. ДТА проводили на образцах массой 1.5—2.5 г при чувствительности регистрирующих приборов 50—200 мВ. На рис. 2 приводятся участки термограмм в области наблюдаемых полиморфных переходов. Для отдельных соединений показаны прямой и обратный переходы. Характеристики полиморфных превращений приведены в табл. 2, где также указаны величины, полученные на основании измерений энтальпий образцов, и температуры переходов, найденные при построении диаграмм состояний. Как видно из табл. 2, определенные разными методами, температуры и энтальпии полиморфных превращений согласуются между собой в пределах погрешности их определения, что указывает на достоверность полученных результатов.

Таким образом, из сказанного выше следует, что для изучения фазовых переходов, характеризующихся низкими энергетическими эффектами, более подходящим является метод количественного ДТА, позволяющий проводить не только качественную, но и количественную оценку тепловых эффектов с достаточно высокой точностью.

РЕЗЮМЕ. Вивчено можливість досліджень фазових перетворень методом кількісного диференціального термічного аналізу. Визначено температури, ентальпії і ентропії оборотних поліморфних перетворень у сполуках $\text{NdSi}_{1.8}$, $\text{GdSi}_{1.88}$, DySi_2 , $\text{PrGe}_{1.8}$, $\text{GdGe}_{1.5}$, $\text{HoGe}_{1.5}$, $\text{LuGe}_{1.5}$.

SUMMARY. The possibility of investigation phase transformation by quantitative differential thermal

method was study. The temperature enthalpy and entropy of polymorphic transformation in $\text{NdSi}_{1.8}$, $\text{GdSi}_{1.88}$, DySi_2 , $\text{PrGe}_{1.8}$, $\text{GdGe}_{1.5}$, $\text{HoGe}_{1.5}$, $\text{LuGe}_{1.5}$ was determined.

1. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Лузан С.П. и др. // Порошк. металлургия. -1996. -№ 7/8. -С. 99—113.
2. Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. -М.: Металлургия, 1971.
3. Буянов Ю.И. // Силициды и их применение в технике. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1990. -С. 12—17.
4. Тема 1.6.2.36. Звіт про НДР. Книга 2 (закл.) // Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України. Інв. № 0294U002759. -Київ, 1994.
5. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер Л.В. // Теплофиз. высоких температур. -1996. -34, № 4. -С. 541—545.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4-х т. / Л.В.Гурвич, И.В. Вейч, В.А. Медведев и др. -3-е изд., перераб. и расшир. -Т. III, кн. 1. -М.: Наука, 1981; Т. IV, кн. 1. -М.: Наука, 1982.
7. Берг Л.Г. Ведение в термографию. -М.: Наука, 1969.
8. Hultgren R., Desai R.D., Hawkins D.T. et al. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. -Metal Park: Amer. Soc. Metals, 1973.
9. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов. -Киев: Наук. думка, 1975.
10. Сплавы – накопители водорода. Справ. изд. / Б.А. Колачев, Р.Е. Шакин, А.А. Ильин. -М.: Металлургия, 1995.
11. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -2000. -№ 11/12. -С. 55—61.
12. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Лузан С.П. и др. Особенности взаимодействия редкоземельных металлов с кремнием. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения, 1997.
13. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -2002. -№ 3/4. -С. 70—76.
14. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Там же. -2000, №5/6. -С. 54—60.
15. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Марценюк П.С. и др. Фазовые равновесия и термодинамические образования фаз в двойных системах редкоземельных металлов с германием. -Киев: Ин-т. пробл. материаловедения, 1998.
16. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -1999. -№ 9/10. -С. 41—44.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
НАН Украины, Киев

Поступила 31.05.2007