

УДК 541.22

ЭНТАЛЬПИЙ СМЕШЕНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni—Cr

Г. И. Баталин, В. П. Курач, В. С. Судацова

В данной работе проведены прямые калориметрические измерения энтальпий смешения жидких сплавов системы Ni—Cr (до $x_{Cr}=0,5$). Эти характеристики никем еще не были определены. Эксперимент проводили в калориметре с изотермической оболочкой при 1950 К. Исходными материалами служили электролитический хром марки ЭРХ ТУ5-30-70 и никель НО.

Калориметрическая ячейка представляет собой тигель из Al_2O_3 , помещенный в массивный молибденовый блок, находящийся в изотермической зоне нагревателя печи ТВВ-4. В тигле находятся навеска металла-растворителя, зачехленная W—Re термопара и мешалка из Al_2O_3 .

После прогрева калориметра примерно до 1000° при постоянной откачке диффузионным насосом для дегазации всех внутренних частей калориметра в установку запускали очищенный аргон. При достижении температуры опыта в калориметрическую ванну последовательно сбрасывали образцы, представляющие собой чистые компоненты, и записывали изменение температуры расплава в зависимости от времени.

Тепловой эффект растворения i -го образца рассчитывали по уравнению теплового баланса

$$(\Delta H_{T_0})_i = -n_i \Delta H_{298}^{T_0} \pm K \int_0^t \Delta T dt, \tag{1}$$

где n_i — число молей добавляемого компонента i ; $\Delta H_{298}^{T_0}$ — изменение энтальпии добавляемого образца от 298 К до температуры опыта T_0 ; K — постоянная калориметра; ΔT — изменение температуры калориметрической ванны после сбрасывания образца.

Сбрасывая в калориметрическую ванну 3—4 навески металла-растворителя по уравнению (1) находили постоянную калориметра.

Экспериментальные теплоты смешения жидких сплавов системы Ni—Cr

| x_{Cr} | ΔH , Дж/г·атом | x_{Cr} | ΔH , Дж/г·атом | x_{Cr} | ΔH , Дж/г·атом |
|----------|------------------------|----------|------------------------|----------|------------------------|
| 0,0225 | — 480 | 0,221 | —390 | 0,359 | 1380 |
| 0,038 | — 635 | 0,245 | —260 | 0,379 | 2140 |
| 0,054 | — 960 | 0,270 | — 90 | 0,399 | 2470 |
| 0,079 | — 750 | 0,278 | 290 | 0,419 | 2740 |
| 0,094 | — 890 | 0,288 | 75 | 0,437 | 3080 |
| 0,113 | —1240 | 0,301 | 240 | 0,456 | 3060 |
| 0,133 | —1175 | 0,315 | 565 | 0,476 | 3720 |
| 0,155 | —1040 | 0,332 | 1010 | 0,488 | 3845 |
| 0,175 | —1230 | 0,347 | 1280 | 0,503 | 4170 |
| 0,197 | — 940 | | | | |

Энтальпии смещения рассчитывали по уравнению (см. таблицу).

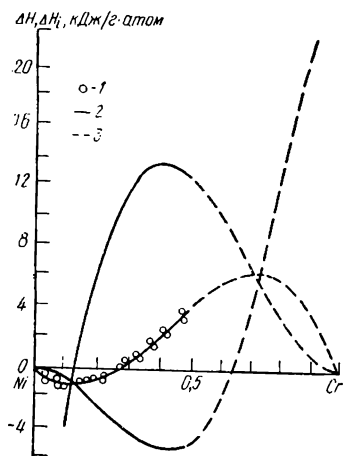
$$\Delta H = \frac{\sum_{i=0}^i (\Delta H_{T_0})_i + \sum_{j=0}^j (\Delta H_{T_0})_j}{\sum_i n_i + \sum_j n_j} \quad (2)$$

Расчет ошибки эксперимента показал, что она не превышает 10%. Полученные энтальпии смещения и значение $\Delta H=0$ при $x_{Cr}=1$ обработали методом наименьших квадратов и представили полиномом оптимальной степени:

$$\Delta H = -19795x_{Cr} + 92592x_{Cr}^2 - 72798x_{Cr}^3 \pm 72 \text{ Дж/г}\cdot\text{атом.}$$

Этот полином был использован для расчета парциальных энтальпий смещения Ni и Cr. Из рисунка видно, что теплота сплавообразования в системе Ni—Cr знакопеременная. Вначале (до $x_{Cr}=0,28$) сплавообразование идет с выделением тепла, затем — с поглощением. Минимум ΔH составляет $-1,1$ кДж/г·моль и приходится на $x_{Cr}=0,12$. Максимальное значение ΔH равно $6,4$ кДж/г·моль и приходится на сплав с $x_{Cr}=0,72$.

Таким образом, энергия межчастичного взаимодействия в жидких никельхромовых сплавах изменяется при переходе от одних концентраций к другим. По-видимому, в сплавах, богатых никелем, проявля-



Парциальные и интегральные энтальпии смещения сплавов хрома с никелем при 1960 К: 1 — ΔH , полученные экспериментально; 2, 3 — соответственно ΔH , $\Delta \bar{H}_i$, полученные аппроксимацией.

ется большее стремление никеля к полной застройке $3d$ -полосы за счет электронов хрома. При $x_{Cr} > 0,3$ в изученных жидких сплавах преобладает взаимодействие между атомами одного вида. Согласно данным [1], полученным методом э. д. с. с твердым электролитом при 1873 К, активности хрома в жидких сплавах Ni—Cr с $0 < x_{Cr} < 0,6$ обнаруживают незначительные отрицательные отклонения от закона Рауля. Это коррелируется с данными, полученными нами.

1. Fruehan R. I. The activity of Cr in liquid Ni—Cr alloys.—Trans. Met. Soc. AIME., 1968, 242, N 9, p. 2007—2008.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
5 июля 1982 г.

УДК 541.123.2

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ $KF-KCl-K_2SiF_6$

О. И. Бойко, Р. В. Чернов

Солевые расплавы, содержащие кремнефториды щелочных металлов и, в частности, калиевую соль, находят применение в современной технике в качестве компонентов смесей для обработки жидких алюминиевых сплавов, электролитов для получения кремния и силицидов, а также в других областях [1—7]. При выборе соответствующих расплавов важными являются результаты анализа по диаграммам плавкости.