

УДК 541.122:536.7

В.Г.Кудин, М.А.Шевченко, Г.И.Кудин, В.С.Судацова

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni—Y

Проведены исследования термодинамических свойств расплавов системы Ni—Y методом высокотемпературной изопериболической калориметрии в концентрационных интервалах $0 < x_Y < 0.48$ при температуре 1775 ± 5 К и $0 < x_Y < 0.34$, $0.72 < x_Y < 1$ при 1850 ± 5 К. Интегральная энтальпия смешения расплавов системы Ni—Y имеет минимум -36.9 кДж/моль при $x_Y = 0.46$, что очень близко к энтальпиям образования интерметаллидов. Активности компонентов, рассчитанные нами по диаграмме состояния, имеют большие отрицательные отклонения от идеальных растворов. Энергии смешения Гиббса расплавов Ni—Y достигают в минимуме -32.2 кДж/моль при $x_Y = 0.46$, а избыточные энергии смешения Гиббса равны -21.6 кДж/моль.

ВВЕДЕНИЕ. Никельсодержащие сплавы, которые являются основой большинства жаропрочных и конструкционных материалов, применяются в авиационной промышленности, турбиностроении и других важных отраслях народного хозяйства. Поэтому изделия, изготовленные из них, требуют высокого качества сплавов. Поскольку качество твердых сплавов в основном задается на стадии выплавки, при производстве и сварке никелевых сплавов важно использовать оптимальные, научно обоснованные технологии, базирующиеся на их физико-химических свойствах.

Сплавы Ni—Y перспективны в качестве материалов с широким комплексом уникальных физико-механических свойств (особенно как накопители водорода), а также являются основой ряда аморфных материалов. Для разработки наиболее рациональных методов получения и применения этих сплавов, а также сплавов Ni—Y—металл необходима точная информация об их термодинамических характеристиках.

Наиболее современная обобщенная диаграмма состояния с представлением экспериментальных данных о фазовых равновесиях этой системы приведена в справочнике [1]. Показано, что иттрий с никелем образует девять стехиометрических соединений: Y_3Ni , Y_3Ni_2 , YNi , YNi_2 , YNi_3 , Y_2Ni_7 , YNi_4 , YNi_5 , Y_2Ni_{17} . Причем интерметаллиды YNi и YNi_5 плавятся конгруэнтно при температурах 1338 и 1763 К соответственно.

Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов Ni—Y исследованы методом калориметрии при 1873 [2], 1963 [3], 1923 [4] и

1787 К в работе [5], а энтальпии образования никелидов иттрия — в [6, 7]. Эти данные приведены в табл. 1, 2 и на рис.1, 2.

Энтальпии смешения [4] являются слабо экзотермическими и плохо согласуются с остальными значениями. Остальные данные согласу-

Т а б л и ц а 1

Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Ni—Y по данным работ [2—5] (кДж/моль)

x_Y	$-\Delta H$	x_Y	$-\Delta H$	x_Y	$-\Delta H_Y$	x_Y	$-\Delta H_Y$	$-\Delta H$
	[3]		[4]		[2]		[5]	
0.105	12.38	0.091	1.97	0.003	158.96	0	190	0
0.179	19.54	0.191	5.34	0.046	143.32	0.1	120	19
0.259	24.10	0.297	6.74	0.082	126.38	0.2	70.1	26
0.313	26.06	0.392	5.90	0.108	112.70	0.3	30.9	30
0.372	26.06	0.501	7.02	0.141	96.42	0.4	30	33
0.4	26.06	0.601	8.15	0.169	82.08			
0.464	25.41	0.701	7.58	0.203	68.40			
0.536	22.80	0.798	7.02	0.241	55.37			
0.597	20.20	0.896	3.93	0.274	43.00			
0.669	16.94							
0.751	12.38							
0.805	9.77							
0.869	7.17							
0.918	3.26							
0.964	0.65							

Т а б л и ц а 2

Энтальпии образования соединений в системе Ni—Y (кДж/моль) по данным работ [6, 7]

Соединение	$-\Delta H$ [6]	Соединение	$-\Delta H$ [6]	$-\Delta H$ [7]
Y_2Ni_{17}	13	YNi_3	29	30.26 ± 6.92
YNi_5	34	YNi_2	31	31.11 ± 5.79
YNi_4	25	YNi	35	39.19 ± 7.61
Y_2Ni_7	28	Y_3Ni_2	35	
		Y_3Ni	33	

ются между собой и с энтальпиями образования интерметаллидов лучше, но требуют уточнения.

Цель настоящей работы — определить энтальпии смешения жидких сплавов системы Ni—Y.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами проведены исследования термодимических свойств расплавов системы Ni—Y методом высокотемпературной изопериболической калориметрии в концентрационных интервалах $0 < x_Y < 0.48$ при температуре 1775 ± 5 К и $0 < x_Y < 0.34$, $0.72 < x_Y < 1$ при 1850 ± 5 К. Для проведения опытов использовали такие материалы: никель электролитический (99.9 %), дисциллит иттрия ИтМД-2 (99.999 %). Как эталонное вещество применяли вольфрам класса А2 (99.96 %). Исследование проводили в атмосфере аргона или гелия высокой чистоты. Методика проведения экспериментов и обработки результатов подробно описаны в работе [8]. Погрешность в определении парциальных энтальпий смешения компонентов составляла ± 10 %, интегральных — ± 1 %.

Полученные нами парциальные энтальпии смешения расплавов системы Ni—Y представлены на рис. 1, а интегральные — на рис. 2.

Как видно из рис. 2, согласно нашим данным, интегральная энтальпия смешения расплавов системы Ni—Y имеет минимум -36.9 кДж/моль при $x_Y = 0.46$, что очень близко к энтальпиям образования интерметаллидов, исследованных при более низких температурах, и хорошо согласуется с данными работ [3] и [6] в области, богатой никелем.

В настоящее время отсутствуют эксперименты по определению активностей компонентов ра-

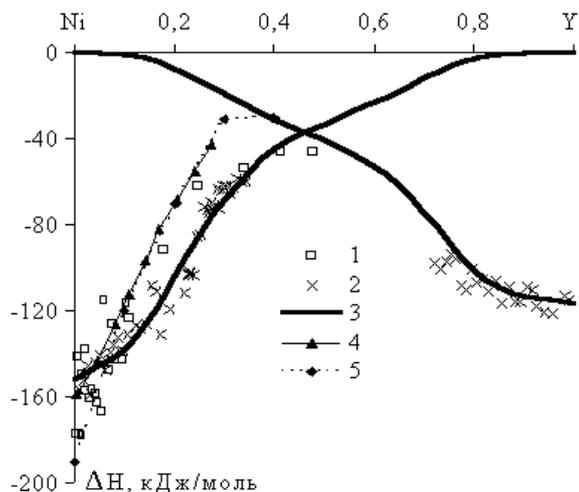


Рис. 1. Парциальные энтальпии смешения Y и Ni в расплавах системы Ni—Y: 1 — наши данные, 1775 К; 2 — наши данные, 1850 К; 3 — аппроксимирующие кривые; 4 — данные [2], 1873 К; 5 — данные [5], 1787 К.

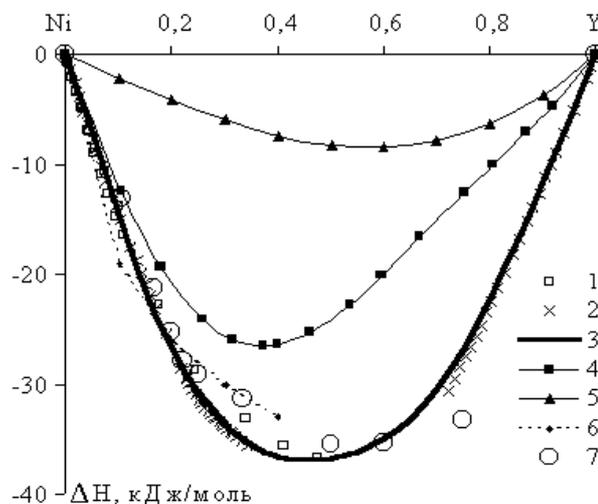


Рис. 2. Интегральные энтальпии смешения расплавов [2—5] и образования интерметаллидов [6] в системе Ni—Y: 1 — наши данные, 1775 К; 2 — наши данные, 1850 К; 3 — аппроксимирующая кривая; 4 — данные [3], 1963 К; 5 — данные [4], 1923 К; 6 — данные [2], 1873 К; 7 — данные работы [6].

сплавов системы Ni—Y из-за сложностей, связанных с высокой тугоплавкостью и химической агрессивностью этих расплавов. Так как термодинамические свойства сплавов и диаграммы состояния систем тесно связаны между собой, для оценки активностей компонентов расплава це-

лесообразно использовать координаты линии ликвидуса, которые для большинства двойных и даже некоторых тройных систем надежно определены.

К системе Ni—Y мы применяли следующий метод расчета активностей компонентов и энергий Гиббса смешения расплавов по координатам линии ликвидуса диаграммы состояния.

Для участков концентраций $0 < x_Y < 0.07$ и $0.73 < x_Y < 1$, в которых имеется равновесие расплав—чистый твердый металл, используем уравнение $\mu_i^l = \mu_i^{S0}$ (химические потенциалы первого компонента в жидкой и твердой фазах). Подставив выражения для μ_i , получим такие выражения:

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta S_{\text{пл}}(T_{\text{лиq}} - T_{\text{пл}}); \quad a_i = e^{\frac{\Delta S_{\text{пл}}(T_{\text{лиq}} - T_{\text{пл}})}{T_{\text{лиq}}}}$$

Иттрий имеет аллотропный переход при 1478 °С, который можно учесть, используя $\Delta S_{\text{пл}} + \Delta S_{\text{перех}}$ вместо $\Delta S_{\text{пл}}$. Получаем активности Ni при $0 < x_Y < 0.07$ и Y при $0.73 < x_Y < 1$.

Для центральной части диаграммы, где имеется равновесие расплава с интерметаллическими соединениями, которые плавятся конгруэнтно ($0.08 < x_Y < 0.24$; $0.43 < x_Y < 0.66$), применяли уравнение Хауффе–Вагнера:

$$\Delta \mu_1(T, x_2) = \Delta S_{\text{пл}} \left\{ -\frac{x_2}{x_2 - y_2} \Delta T - y_2 \int_{y_2}^{x_2} \frac{\Delta T}{(x_2 - y_2)^2} dx_2 \right\},$$

где $\Delta \mu_1(T, x_2)$ — изменение химического потенциала компонента 1 при температуре T и концентрации второго компонента в расплаве x_2 (стандартное состояние — компонент в интерметаллиде; пересчет на чистый компонент выполняли по данным, полученным на предыдущем этапе); $\Delta S_{\text{пл}}$ — энтропия плавления интерметаллида; y_2 — мольная доля компонента 2 в интерметаллиде; $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{лиq}}$. Для интервалов, в которых соединения, плавящиеся инконгруэнтно, находятся в равновесии с расплавом ($0.07 < x_Y < 0.08$; $0.24 < x_Y < 0.43$; $0.66 < x_Y < 0.73$), нужно использовать такую экстраполяцию, чтобы на этих участках зависимость активности компонентов описывалась плавной кривой и коррелировала с другими данными.

Наконец, при $0 < x_Y < 0.07$ и $0.73 < x_Y < 1$ активности Y и Ni соответственно находим интегри-

рованием уравнения Гиббса–Дюгема ($x_N d \ln(a_{Ni}) + x_Y d \ln(a_Y) = 0$), используя активности другого компонента, полученные на первом этапе расчетов.

Активности компонентов, полученные для температуры ликвидуса, можно пересчитать на другую температуру, используя модифицированное уравнение Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = \frac{\bar{\Delta H}_i}{RT^2}$$

Но точность почти не потеряется, если предположить, что $\bar{\Delta H}_i(T) \approx \text{const}$, а при увеличении температуры активность компонентов стремится к их мольной доле, что позволяет упростить уравнение Клапейрона–Клаузиуса:

$$\int_T^\infty d \ln a_i \approx \frac{\bar{\Delta H}_i}{R} \int_T^\infty \frac{dt}{T^2} = -\frac{\bar{\Delta H}_i}{RT}$$

при $T \rightarrow \infty$, $a_i = x_i$, тогда

$$\ln \frac{a_i}{x_i} \approx \frac{\bar{\Delta H}_i}{RT}; \quad T_{\text{лиq}} \ln \frac{a_i^{\text{лиq}}}{x_i} \approx T \ln \frac{a_i^T}{x_i}$$

На рис. 3 приведены активности компонентов расплавов, рассчитанные нами из диаграм-

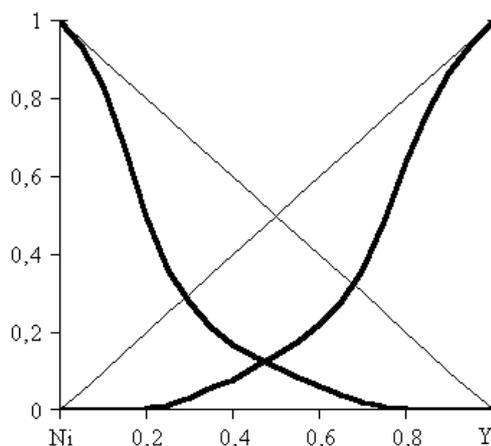


Рис. 3. Активности Y и Ni при 1800 К, рассчитанные нами из диаграммы состояния.

мы состояния при температуре 1800 К.

Видно, что активности компонентов, полученные нами расчетом из диаграммы состояния, имеют большие отрицательные отклонения от идеальных растворов.

Нами також розраховані енергії змішування Гіббса розплавів Ni—Y, які досягають мінімуму -32.2 кДж/моль при $x_Y=0.46$; надлишкові енергії змішування Гіббса досягають -21.6 кДж/моль. Следовательно, надлишкові енергії змішування Гіббса дуже близькі до ентальпій змішування, отриманих нами методом калориметрії. Ці дані дозволяють вирахувати ентропії змішування розплавів. Прості та надлишкові інтегральні ентропії змішування розплавів Ni—Y (Дж/моль/К) наведені на рис. 4.

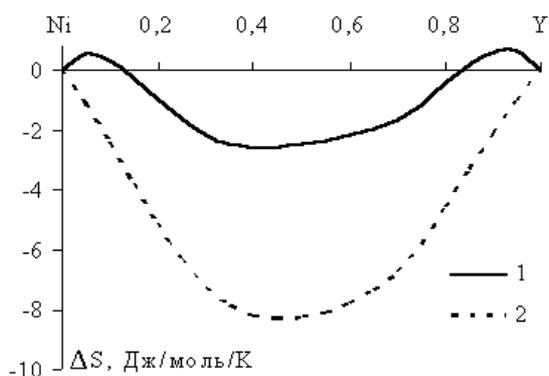


Рис. 4. Прості та надлишкові інтегральні ентропії змішування розплавів системи Ni—Y, розраховані при 1800 К: 1 — ΔS ; 2 — $\Delta S^{\text{изб}}$.

Видно, що абсолютні значення інтегральної ентропії змішування не перевищують 2.5 Дж/моль·К, а надлишкові ентропії змішування є невеликими негативними величинами.

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження термодінамічних властивостей розплавів системи Ni—Y методом високотемпературної ізоперіболічної калориметрії в концентраційних інтервалах $0 < x_Y < 0.48$ при температурі 1775 ± 5 К та $0 < x_Y < 0.34$, $0.72 < x_Y < 1$ при 1850 ± 5 К. Інтегральна ентальпія змішування розплавів си-

стеми Ni—Y має мінімум -36.9 кДж/моль при $x_Y = 0.46$, що дуже близько до ентальпії утворення інтерметалідів. Активності компонентів, отримані нами розрахунком з діаграми стану, мають великі негативні відхилення від ідеальних розчинів. Енергії змішування Гіббса розплавів Ni—Y досягають у мінімумі -32.2 кДж/моль при $x_Y=0.46$, а надлишкові енергії змішування Гіббса дорівнюють -21.6 кДж/моль.

SUMMARY. Investigations of thermochemical properties of melts of the Ni—Y system were conducted by the high-temperature isoperibolic calorimetry method in the concentration ranges $0 < x_Y < 0.48$ at 1775 ± 5 K and $0 < x_Y < 0.34$, $0.72 < x_Y < 1$ at 1850 ± 5 K. Integral enthalpy of mixing of the Ni—Y melts has minimum value -36.9 kJ/mole at $x_Y=0.46$, that is a little less exothermic in comparison with the enthalpies of forming intermetallics. The activities of components, which were calculated with regard for the phase diagram, have large negative deviations from the ideal solutions. Mixing Gibbs energies of melts of the Ni—Y system reach minimum value -32.2 kJ/mole at $x_Y=0.46$, and excess Gibbs energies reach minimum value -21.6 kJ/mole.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Диаграммы состояния двойных систем: В 3 т. / Под ред. Н.П.Лякишева. -М.: Машиностроение, 1996. -Т. 1.*
2. *Судавацова В.С. // Металлы. -1999. -№ 6. -С. 119—121.*
3. *Сидоров О.Ю., Есин Ю.О., Гельд П.В. // Расплавы. -1988. -№ 5. -С. 1011—1012.*
4. *Баталин Г.И., Стукало В.А., Нецименко Н.Я. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. -1977. -№ 6. -С. 44—45.*
5. *Судавацова В.С., Макара В.А., Ющенко К.А. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. -Київ, 2005.-Ч. 3.*
6. *Nash Ph., Hsin-Ning Su, Kleppa O. // Transactions of Non-ferrous Metals Soc. China. - 2002. -12, №. 2. -P. 754—758.*
7. *Томлин И.А. // Металлы. -2004. -№ 5. -С. 19—23.*
8. *Судавацова В.С., Кудин В.Г. // Там же. -2001. -№ 1. -С. 29—31.*

Институт проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 21.07.2011