

УДК 541.11

Н.В.Котова, Н.И.Усенко, В.С.Судацова

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ СИСТЕМ Ni—ЭЛЕМЕНТ IV ПЕРИОДА

Проведена экспертная оценка собственных и литературных данных об энтальпиях смешения расплавов систем Ni—элемент IV периода с целью выделения достоверной информации из всего массива экспериментальных данных. Полученные величины сопоставлены с различными факторами, определяющими характер взаимодействия компонентов в указанных сплавах (разница энергий выхода электрона, разность электроотрицательностей, размерный фактор).

**ВВЕДЕНИЕ.** Получение надежных экспериментальных данных по термодинамическим свойствам жидких сплавов и последующее их обобщение с целью понимания природы взаимодействия компонентов в этих системах необходимо для установления количественной связи между макроскопическими свойствами расплавов и характером межмолекулярных взаимодействий, что способствует решению многих фундаментальных и практических проблем и является одной из главных задач физической химии. На протяжении ряда лет авторы настоящей работы изучают термодинамические свойства никельсодержащих двойных и тройных расплавов методом калориметрии [1], а также моделируют интегральные энтальпии смешения ( $\Delta_m H$ ) жидких тройных сплавов по данным соответствующих граничных двойных систем, поскольку исследование тройных расплавов является достаточно сложным и трудоемким процессом.

Цель работы — проведение экспертной оценки собственных и литературных данных об энтальпиях смешения расплавов систем Ni—элемент IV периода для выделения достоверной информации из всего массива экспериментальных данных с последующим сопоставлением полученных величин с различными факторами, определяющими характер взаимодействия компонентов в указанных сплавах. Из литературных источников следует особо выделить работу [2], в которой тщательно собраны все имеющиеся на тот период сведения об энтальпиях образования твердых и жидких фаз никеля с различными элементами Периодической системы, полученных различными экспериментальными методами, а также приведены значения энталь-

пий, рассчитанные по модели Миедемы. Наш анализ дополнен современными данными по энтальпиям смешения расплавов систем Ni—элемент IV периода с акцентом на значениях  $\Delta_m H$ , полученных методом прямого калориметрического определения этих величин. Для систем Ni—{Sc,As,Se} привлечены стандартные энтальпии образования ( $\Delta_f H^0$ ) конгруэнтно плавящихся интерметаллидов этих систем в связи с исследованиями в ограниченном интервале составов или отсутствием данных для жидкой фазы вообще (корреляция между величинами  $\Delta_f H$  и  $\Delta_m H$  показана в работе [3]).

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** В таблице представлены экстремумы энтальпий образования жидкой и твердой фаз систем Ni—элемент IV периода, отобранные на основе этого анализа.

Таким образом, результаты изучения энтальпии смешения жидких сплавов никеля с элементами IV периода представляют собой целостную картину, отражающую особенности взаимодействия компонентов сплавов в жидком состоянии. Представляет также интерес установление связи между термодинамическими свойствами жидких сплавов и типом диаграмм фазовых равновесий, поскольку диаграмма фазовых равновесий является наглядным отображением особенностей межатомного взаимодействия компонентов.

Для оценки влияния второго компонента на термодинамические свойства расплавов Ni—элемент IV периода на рис. 1 приведены значения предельных парциальных энтальпий смешения второго компонента  $\Delta_m \bar{H}_2^\infty$ , а на рис. 2, а — значения  $\Delta_m H_{extr}$  в сплавах соответствующей

**Экстремумы энтальпий образования жидкой ( $\Delta_m H_{extr}$ ) и твердой ( $\Delta_f H^0$ ) фаз систем Ni—элемент IV периода, кДж·моль<sup>-1</sup>**

Система	T, К	Концентрационный интервал исследований	$\Delta_m H_{extr}$ , $\Delta_f H^0$	Литература
Ni–Ca	1120	Весь интервал	-6.8	[4]
Ni–Sc	298	NiSc	-44.7 ± 2.3	[5]
		Ni <sub>2</sub> Sc	-43.0 ± 2.3	
Ni–Ti	1873	0 < x <sub>Ti</sub> < 0.6	-41.6 ± 1.1	[6]
Ni–V	2230	Весь интервал	-17.4	[7]
	2020	На основе никеля		
Ni–Cr	2200	Широкая область составов	-5.8	[8]
Ni–Mn	1773	Весь интервал	-11.2	[9]
Ni–Fe	1873	”	-4.72	[10–12]
Ni–Co	1813	Широкая область составов	0.4	[12, 13]
Ni–Cu	1753	Весь интервал	3.9 ± 0.6	[14]
Ni–Zn	1800	”	-12.8	[15]
Ni–Ga	1770	Широкая область составов	-3.2 ± 2.7	[16]
Ni–Ge	1800	0 < x <sub>Ni</sub> < 0.7	-37.9 ± 0.6	[17]
Ni–As	298	NiAs	-36, -34	[18, 19]
Ni–Se	298	Ni <sub>0.487</sub> Se <sub>0.513</sub>	-35.5	[20]

щих систем в зависимости от порядкового номера второго компонента.

Из рис. 1 и 2, а видно, что зависимости значений  $\Delta_m \bar{H}_2^\infty$  и  $\Delta_m H_{extr}$  от расположения элемента имеют достаточно сложный ход. Усиление взаимодействия, которое проявляется в увеличении экзотермических эффектов смешения и наблюдается при переходе от Ca к Sc и Ti, сменяется достаточно монотонным (за некоторыми исключениями) уменьшением экзотермических эффектов сплавообразования с никелем в ряду 3d-металлов от V к Cu. В дальнейшем, начиная с Zn при переходе вдоль ряда элементов IV периода, снова наблюдается последовательное нарастание тепловых эффектов взаимодействия с никелем.

Подобные тенденции взаимодействия компонентов находят также отражение в закономерном изменении числа и термической стабильности фаз на фазовых диаграммах соответствующих систем. Так, для систем, в которых наблюдаются наибольшие экзотермические эффекты смешения, диаграммы состояния характеризуются наличием значительного количества устойчивых интерметаллических соединений, в том

числе конгруэнтно плавящихся. Это относится в первую очередь к системам Ni—{Ca, Sc, Ti, Ga, Ge, As} [21]. Экстремумы интегральных энтальпий смешения, как правило, смещены в область концентраций, соответствующих существованию максимального количества наиболее тугоплавких соединений, а сами величины энтальпий смешения, как правило, близки по величине к энтальпиям образования твердых интерметаллических соединений соответствующего состава. Системы с практически нулевыми эффектами смешения Ni—{Fe, Co, Cu} характеризуются наличием непрерывных рядов твердых растворов на соответствующих фазовых диаграммах. Эти факты свидетельствуют о близости параметров межчастичного взаимодействия в твердом и жидком состояниях сплавов этих систем. Об этом же свидетельствуют и данные структурных исследований, которые позволяют сделать заключение о существовании четкой корреляции между структурой твердых и жидких фаз. Так, в расплавах систем с сильным межчастичным взаимодействием в области существования конгруэнтно плавящихся соединений сохраняется ближнее упорядочение, свойственное кристаллическому строению [22, 23], в то вре-

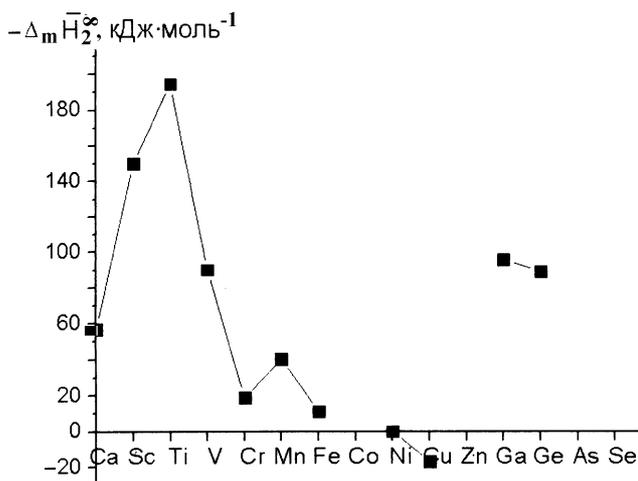


Рис. 1. Зависимость первых парциальных для второго компонента энтальпий смешения жидких сплавов систем Ni—элемент IV периода от порядкового номера последнего.

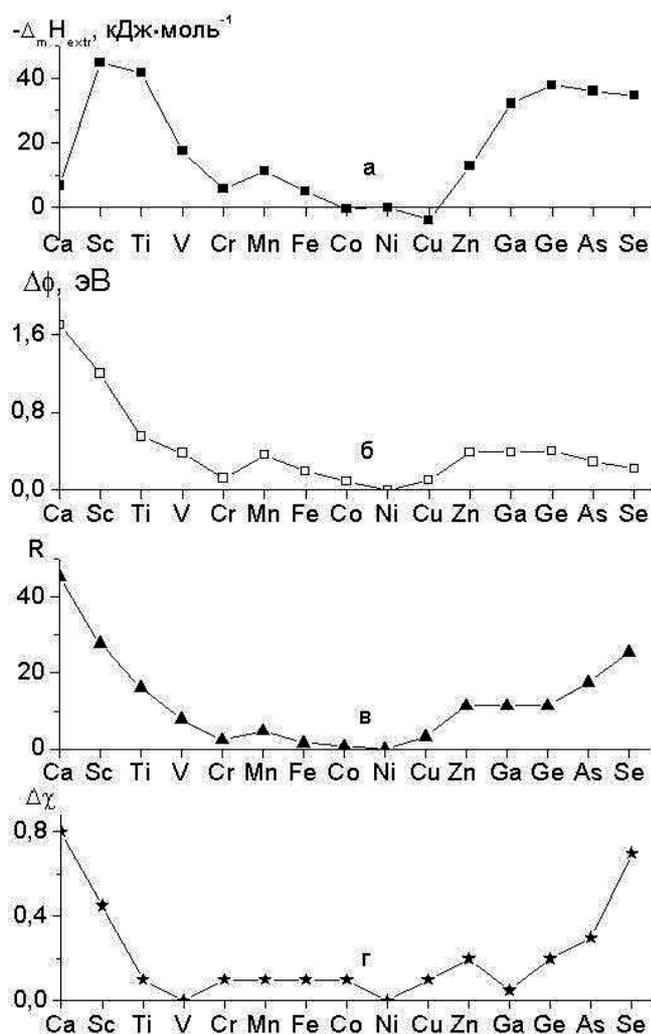


Рис. 2. Зависимость экстремума интегральных энтальпий (а), разницы работы выхода электрона (б), размерного фактора (в) и разницы электроотрицательностей (г) жидких сплавов систем Ni—элемент IV периода от порядкового номера второго компонента.

мя как для расплавов систем с широкими областями существования твердых растворов характерно статистическое распределение атомов разного сорта с отсутствием преобладающих группировок [24].

Для анализа полученной зависимости изменения величин энтальпий смешения никеля от номера элемента IV периода целесообразно привлечь традиционные металлохимический и размерный факторы. Согласно принятым в настоящее время представлениям, энергия взаимодей-

ствия в металлических расплавах определяется примерно теми же факторами, что и образование соответствующей химической связи в твердом теле, а именно, перераспределением электронной плотности при образовании расплава из компонентов. При этом энтальпия системы понижается тем сильнее, чем больше разница энергий внешних валентных электронов компонентов. Переход электронов от компонента с более высокими энергетическими уровнями на более низко расположенные уровни второго способствует формированию ионной составляющей связи, что сопровождается определенным переносом заряда, который может быть зафиксирован экспериментально, например, по изменению оже-спектров при образовании сплава из чистых компонентов. В частности, такой перенос заряда, приводящий к увеличению электронной плотности в  $3d$ -зоне никеля, был зафиксирован в сплавах никеля с  $3d$ -Me начала периода [25], что коррелирует со значительными экзотермическими значениями энтальпий смешения в этих расплавах. В работе [25] также показано, что при взаимодействии Ni с Cr, Mn, Fe, Co и Cu сколько-нибудь заметного переноса заряда не происходит. Соответственно, энтальпии образования жидких сплавов этих систем характеризуются или малыми экзотермическими, или малыми эндотермическими величинами.

Мерой разницы энергий электронных уровней компонентов могут служить такие металлохимические факторы, как разность электроотрицательностей компонентов либо разность энергий Ферми внешних валентных электронов компонентов, которую можно оценить, например, по данным о работе выхода электронов. Помимо металлохимического фактора на энергетику сплавообразования существенное влияние оказывает и размерный фактор, поскольку эффективное перекрытие электронных облаков при образовании сплава, а также эффективный перенос заряда, способствующие понижению энтальпии системы при образовании сплава, возможны при условии соответствия атомных размеров компонентов. В противном случае эффективное взаимодействие компонентов ослабляется, что соответствует положительным вкладам в энергетику сплавообразования. На рис. 2 приведено сопоставление изменения металлохимических факторов в ряду Ni—элемент IV пе-

риода с изменением величины экстремума энтальпии смешения соответствующих расплавов. В качестве металлохимических факторов были взяты разность работ выхода электрона компонентов [26], разность электроотрицательностей компонентов  $\Delta\chi = |\chi_A - \chi_B|$ , где  $\chi_A$  и  $\chi_B$  — электроотрицательности компонентов А и В, взятые из источника [27], а также размерный фактор R:

$$R = \frac{r_A - r_B}{(r_A + r_B) / 2} \cdot 100 \%,$$

где  $r_A$  и  $r_B$  — атомные радиусы компонентов А и В по данным [28].

**ВЫВОДЫ.** Анализ приведенных на рис. 2 величин позволяет сделать вывод, что однозначно соответствия между зависимостью величин  $\Delta_m H_{extr}$  от порядкового номера компонента (рис. 2, а) и какой-либо одной из кривых, приведенных на рис. 2, б, в, г, не наблюдается. В то же время просматривается достаточно четкая корреляция между зависимостями, представленными на рис. 2, а и 2, б, что свидетельствует о преобладающем влиянии на энергетику процесса фактора возможности понижения энергии внешних валентных электронов компонента при сплавообразовании. Те системы, для которых когерентность между зависимостями рис. 2, а и 2, б нарушается (например, Ni—{Ca, Sc}), характеризуются значительным (до 50 %) размерным несоответствием (рис. 2, в), из-за которого перекрывание электронных оболочек не достигает той эффективности, которой можно было бы ожидать, опираясь исключительно на энергетические характеристики валентных электронов. Следует отметить, что экспериментальное исследование жидких сплавов на сегодняшний день остается наиболее достоверным источником информации по энергетическим характеристикам процесса сплавообразования, поскольку полуэмпирические модели, использующие приведенные выше характеристики, например, модель Миедемы, дают информацию, отличающуюся от экспериментальной, причем иногда довольно значительно, что подтверждает проведенное авторами работы [2] сопоставление величин экспериментальных энтальпий смешения с рассчитанными по теории Миедемы. В то же время расчеты из первых принципов для жидких сплавов также не являются пока что достаточно разработанными.

Таким образом, анализ изменения энтальпий смешения расплавов в ряду Ni—элемент IV периода продемонстрировал отсутствие единого фактора, дающего возможность однозначно объяснить степень взаимодействия в этих сплавах, и показал необходимость комплексного подхода к анализу с привлечением широкого спектра традиционных и современных экспериментальных методов исследования.

**РЕЗЮМЕ.** Проведено експертну оцінку власних та літературних даних по ентальпіях змішування розплавів систем Ni—елемент IV періоду з метою виділення достовірної інформації з наявного масиву експериментальних даних. Отримані величини порівняні з різними факторами, що визначають характер взаємодії компонентів у зазначених розплавах (різниця енергій виходу електрона, різниця електронегативностей, розмірний фактор).

**SUMMARY.** The expert assessment of our own and literature data on mixing enthalpies of liquid alloys of Ni with IV period elements is presented in this review in order to provide reliable information from the total set of experimental data. Obtained values are compared with various factors determining the nature of the components interaction in these melts (work functions of electrons, electronegativity difference and the size factor).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Судаццова В.С., Макара В.А., Ющенко К.А.* Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 3 (сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей). -Київ: Логос, 2005.
2. *Niessen A.K., Miedema A.R., de Boer F.R., Boom R.* // *Physica B.* -1988. -**152.** -P. 303—346.
3. *Colinet C.* *Thermochim. Acta.* -1998. -**314.** -P. 229—245.
4. *Notin M., Belbacha D., Rahmane M. et al.* // *J. Less-Common Met.* -1990. -**162.** -P. 221—229.
5. *Selhaoui N., Kleppa O.J.* // *J. All. Comp.* -1993. -**191.** -P. 145—149.
6. *Турчанин М.А., Белоколенко И.В., Агравал П.Г.* // *Расплавы.* -2001. -№ 3. -С. 53—60.
7. *Schaeffers K., Qin J., Rosher-Kuhn M. et al.* // *Can. Metal. Quart.* -1996. -**35,** № 1. -С. 47—51.
8. *Судаццова В.С.* // *Металлы.* -1999. -№ 5. -С. 97—99.
9. *Баталин Г.И., Стукало В.А., Нецименко Н.Я. и др.* // *Журн. физ. химии.* -1981. -**55,** № 10. -С. 2469—2471.
10. *Баталин Г.И., Миненко Н.Н., Судаццова В.С.* // *Металлы.* -1974. -№ 5. -С. 99—108.
11. *Predel B., Mohs R.* // *Arch. Eisenhüttenwes.* -1970. -**41,** № 2. -P. 143—149.

12. *Iguchi I., Tozaki Y., Kakizaki M. et al.* // J. Iron Steel Inst. Japan. -1981. -7, № 7. -P. 925—932.
13. *Predel B., Mohs R.* // Arch. Eisenhüttenwes. -1970. -41, № 1. -P. 61—66.
14. *Nikolaenko I.V., Turchanin M.A.* // Met. Mat. Trans. -B. -1997. -28, № 6. -P. 1119—1130.
15. *Franke P., Neuschütz D.* Landolt-Bornstein - Group IV Physical Chemistry. -2007. -19B5. -Book Binary Systems. P-t 5: Binary Systems Suppl. 1. -P. 1—4.
16. *Sudavtsova V.S., Kotova N.V., Kudin V.G. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. A. -2010. -84, № 2. -P. 176—179.
17. *Судавацова В.С., Котова Н.В., Зиневич Т.Н.* Неорган. материалы. -2007. -43, № 4. -С. 560—564.
18. *Esin Yu.O., Bayer V.M., Gel'd P.V. et al.* // Russ. Metall. -1974. -№ 4. -P. 52—56.
19. *Henig E.-Th., Lukas H.L.* // Proc. J. de Calorimetrie et d'Analyse Thermique, Grenoble, 1975. -6. -P. 13.1.
20. *Gronvold F.* // Acta Chem. Scand. -1972. -26, № 5. -P. 2085—2099.
21. *Диаграммы состояния двойных металлических систем* / Под ред. Н.П.Лякишева. -М.: Машиностроение, 1998.
22. *Казимиров В.П., Роик А.С., Перевертайло В.М. и др.* // Сверхтв. материалы. -2008. -№ 4. -С. 35—52.
23. *Казимиров В.П., Роик А.С., Самсонников А.В. и др.* // Там же. -2009. -№ 4. -С. 40—54.
24. *Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарёв А.Ф.* // Свойства металлических расплавов. -М.: Металлургия, 1988.
25. *Муллагаев М.С., Габитов Э.В.* Вестн. Башкир. унта. -2000. -№ 2—3. -С. 15—18.
26. *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства веществ. -М.: Наука, 1981.
27. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. -М.: Диалог-МГУ, 2002.
28. *Современная кристаллография: в 4 т.* -М.: Наука, 1979.

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

Поступила 26.10.2011