

Механізм взаємодії компонентів сплавів подвійних систем Al—La (Y)

В. Г. Кудін, П. П. Левченко*, Л. О. Романова*,
Н. Г. Кобилінська, В. С. Судавацова*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна,
e-mail: kudin@univ.kiev.ua

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: sud@materials.kiev.ua

За методом диференціально-термічного аналізу встановлено температури, при яких відбувається взаємодія компонентів сплавів і проміжних фаз систем Al—La, Al—Y, та розраховано теплові ефекти цих фазових перетворень в розглянутих системах.

Ключові слова: диференціально-термічний аналіз, термодинамічні властивості, рідкі сплави La, Al, Y.

Сплави подвійних систем Al—La (Y) характеризуються схильністю до аморфізації при гартуванні з рідкого стану. Вивчення термодинамічних властивостей, температур фазових перетворень, механізмів утворення сплавів та інтерметалідів подвійних систем Al—La (Y) має велике значення для з'ясування факторів, що впливають на аморфізацію. Ці дані дозволять вирішити одну з найбільш складних теоретичних проблем — прогнозування схильності певного металічного сплаву до утворення скла при гартуванні з рідкої фази. Крім того, експериментальне дослідження механізму розчинення La (Y) в рідкому алюмінії та фізико-хімічних властивостей сплавів подвійних систем Al—La (Y) є актуальним, має наукову та практичну цінність.

Для точного визначення температур фазових перетворень у сплавах використовують диференціально-термічний аналіз (ДТА) [1, 2]. Нами здійснена спроба застосувати цей метод для дослідження механізмів утворення сплавів, одним з компонентів яких є легкоплавкий метал. При нагріванні компонентів сплавів в динамічному режимі можна фіксувати ендо- і екзоефекти, порівняння яких з діаграмою стану дозволить зробити висновки про температури початку утворення проміжних фаз даної системи. З цих даних можна визначити теплові ефекти перетворень, які перебігають в досліджуваних сплавах, оскільки легкоплавкий компонент плавиться першим і це дозволяє визначити коефіцієнт теплообміну.

Досліди проводили на високотемпературному диференціально-термічному аналізаторі (ВДТА), нагрівач якого виготовлений з молібденової жерсті. Як реєструючий пристрій використано комп'ютер. Запис термічних кривих фіксується в координатах температура зразка— час та різниця температур зразка й еталона—час. Схема комірки, яку застосовано в методі ДТА, наведено на рис. 1. Частіше за все, сплави масою 0,6—0,9 г розміщують на дно керамічного тигля з Sc₂O₃, HfO₂, Y₂O₃. Як еталон вибрано зразок з вольфраму в такому ж тиглі. Калібровку

© В. Г. Кудін, П. П. Левченко, Л. О. Романова, Н. Г. Кобилінська,
В. С. Судавацова, 2015

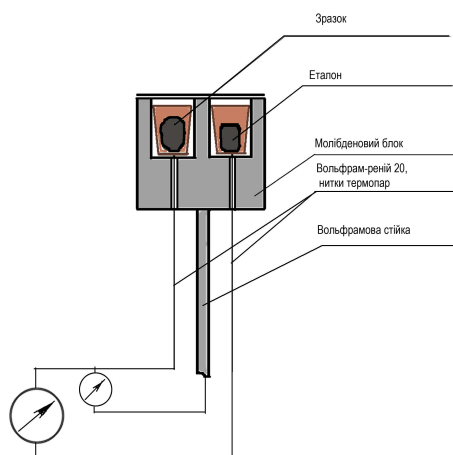


Рис. 1. Схема комірочки, яку використано в методі ДТА.

термопар здійснювали за допомогою набору первинних та вторинних реперів, які рекомендовані Міжнародною практичною температурною шкалою МПТШ-90 (Al, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ru), та допоміжних (Fe, Sn Si і Cu). Відтворюваність МПТШ є комбінацією випадкової та інструментальної похибок і становить 3—10 °С в інтервалі 1000—1900 °С.

Як захисне середовище застосовували гелій високої чистоти під тиском 100 кПа. Датчиком температури слугує струнна вольфрам-вольфрамо-ренийова термопара, виготовлена із вольфрамового стрижня і дроту з вмістом ренію 20% (мас.), гарячі спаї якої знаходяться під дном тигля. Для вивчення особливостей взаємодії компонентів сплавів та побудови діаграм стану систем використано дані, отримані за кривими нагрівання й охолодження та теплоти компонентів в механічних сумішах систем Al—La та Al—Y.

В даній роботі за методом диференціально-термічного аналізу визначено температури, при яких відбувається розчинення La та Y в рідкому Al. Дослідження проводили в атмосфері гелію високої чистоти при швидкості нагрівання 20 К/хв. У якості еталону вибрано вольфрам, а температуру комірочки фіксували за допомогою W/WRe(20) термопари. Чистота використаних металів така: алюміній марки АВ00 (99,99%) La-ЛАМ-1 — (99,9%), ітрій дистилат ИтМД-2 (99,999%), вольфрам класу А2 (99,96%). На першому етапі досліджень вибрано склади сплавів, які мають утворитися. Маса деяких наважок вказаних металів наведено в табл. 1. На дні тигля, виготовленого із Sc₂O₃, розміщали легкоплавкий алюміній, а поверх нього — La або Y.

Для кожної з подвійних систем проведено ряд дослідів з різним співвідношенням мас компонентів. На рис. 2 і 3 наведено криві ДТА, одержані при дослідженні сплавів подвійних систем Al—La (Y), і відповідні діаграми стану. Як видно на рис. 3, при зміні складу вихідних компонентів загальний вигляд кривих ДТА не змінюється.

Т а б л и ц я 1. Маса компонентів сумішей і мольні частки x_i виплавлених сплавів

Елемент	$m_{\text{ел}}, \text{Г}$	$n_{\text{ел}}, \text{ММОЛЬ}$	x_i
Система Al—La			
Al	0,1712	6,345	0,64
La	0,4903	3,530	0,36
Система Al—Y			
Al	0,2411	8,936	0,81
Y	0,1908	2,146	0,19

За експериментально отриманими кривими ДТА розраховано відповідні теплові ефекти, які проявляються при нагріванні (охолодженні), за рівнянням теплового балансу

$$\Delta H = \frac{KS}{n_i} = \frac{K \int \Delta T dt}{n_i},$$

де ΔH — тепловий ефект процесу;
 K — коефіцієнт теплообміну;

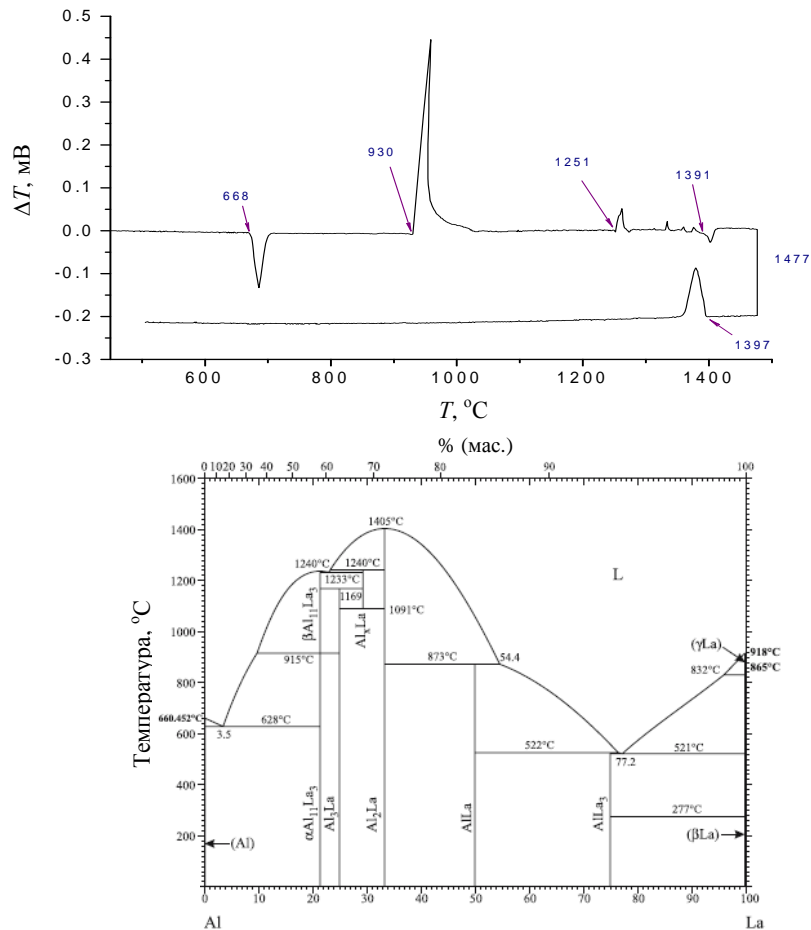


Рис. 2. Крива ДТА, одержана при взаємодії компонентів, та діаграма стану системи Al—La [3].

$S = \int_{t=0}^{t_k} \Delta T dt$ — площа піку, записаного при відхиленні термічної кривої від

нульової лінії; n_i — кількість компонентів (моль).

Площу піків знаходили чисельним інтегруванням, коефіцієнт теплообміну визначали за теплою плавлення $\Delta H_{\text{пл}}$ алюмінію, як самого легкоплавкого металу системи. Значення коефіцієнта теплообміну K залежить від ряду факторів, в тому числі й від температури. Тому проведено диференціально-термічні дослідження заліза, для якого є відомими ентальпії плавлення та інших фазових переходів першого роду (табл. 2, рис. 4). На рис. 4 видно, що K збільшується з підвищенням температури. Це зумовлено тим, що при зростанні температури змінюється теплоємність речовин. Тому при подальших розрахунках враховано знайдену температурну залежність.

Результати розрахунків теплових ефектів досліджених систем представлені в табл. 3. На рис. 2 видно, що рідкий алюміній при 930 °C починає взаємодіяти з лантаном з утворенням, ймовірно за все, подвійної сполуки La₃Al₁₁. Процес плавлення лантану не відобразився на термічній кривій через накладання ендо- і екзопіків. При подальшому

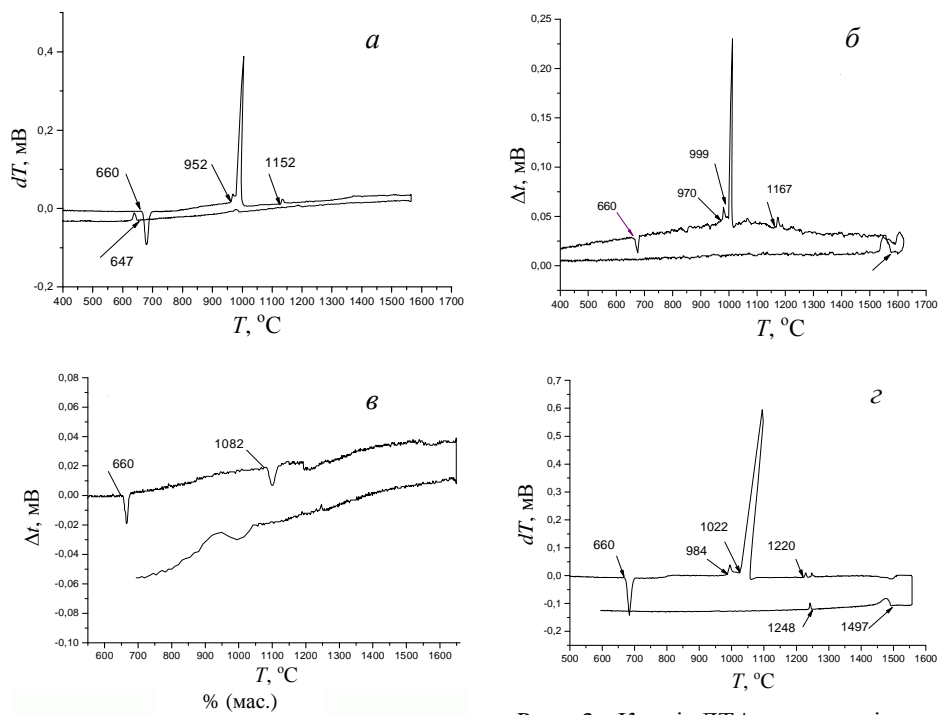


Рис. 3. Криві ДТА, одержані при нагріванні-охолодженні компонентів (а—г), та діаграма стану системи Al—Y [3].

нагріванні до 1251 °C $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ взаємодіє з рідким лантаном з отриманням диалюмініду лантану. Формування фаз LaAl_3 та LaAl_x не проявляється на кривій ДТА, тому що вони є такими, що плавляться інконгруентно і швидко розкладаються.

Рідкий алюміній системи Al—Y починає взаємодіяти з твердим ітрієм при 952 °C з утворенням YAl_3 . При нагріванні вище температури 980 °C цей інтерметалід розпадається на розплав та диалюмінід згідно з діаграмами стану.

Отримані ентальпії утворення сполук LaAl_2 та YAl_3 узгоджуються з літературними даними, а задля $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ є більш екзотермічною (табл. 3). Останнє є наслідком того, що досліджувані нами процеси є нарівноважними. Із термічної кривої охолодження розплаву системи Al—La також був визначений тепловий ефект кристалізації LaAl_2 . Порівняння його з адитивним значенням показало, що він значно вищий

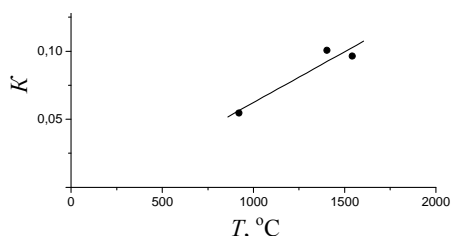


Рис. 4. Залежність K від температури і рівняння, яке її описує, $y = -0,01225 + 7,45897E-5x$.

Т а б л и ц я 2. Вихідні дані задля розрахунку K

Фазовий перехід	Маса зразка, г	Кількість, моль	$T_{\text{пер}}$ [4], °C	Площа піка	$\Delta H_{\text{пер}}$ [5], кДж/моль	K
$\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$	0,76	0,013609	912	0,2243	0,9	0,05461
$\gamma\text{-Fe} \rightarrow \delta\text{-Fe}$	0,76	0,013609	1934	0,11365	0,84	0,1006
$\delta\text{-Fe} \rightarrow \text{рід. Fe}$	0,76	0,013609	1539	1,9481	13,8	0,09640

Т а б л и ц я 3. Результати розрахунків теплових ефектів досліджуваних систем

Номер піка	Площа піка	Процес	n_j , ммоль	K	ΔH , кДж/моль	
					Експериментальні дані	Літературні дані
Система Al—La						
S_0	1,8175	Плавлення Al	6,345	0,03744		
S_1	7,1129	Утворення $\text{La}_3\text{Al}_{11}$	8,075	0,06243	-55,4	-37,5 [6] -41,0 [7]
S_2	7,6020	Утворення LaAl_2	9,5175	0,08009	-51,1	-47,1 [7] -50,0 [8] -54,2 [9]
S_3	0,5080					
S_4	2,2294	Кристалізація LaAl_2	9,5175	0,10700	25,2	9,9*
Система Al—Y						
S_0	1,2271	Плавлення алюмінію	8,936	0,07792		
S_1	3,8426	Утворення YAl_2	6,438	0,10062	-45,2	-50,4 [10]
S_0	0,1610	Плавлення алюмінію	4,644	0,3101		
S_1	0,2724	Плавлення YAl_2	6,438	0,5829	24,7	

*Розрахунок за законом адитивності.

за останній. Це вказує на сильну взаємодію між різнойменними атомами.

Висновки

Методом ДТА досліджено механічні суміші сплавів подвійних систем Al—La (Y) при нагріванні і охолодженні. Встановлено, що взаємодія компонентів починається після перегрівання рідкого алюмінію: для сплавів системи Al—La — при 930 °C, а для Al—Y — при 952 °C.

Розраховані ентальпії утворення інтерметалідів $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, LaAl_2 та YAl_3 корелюють з відомими літературними даними, визначеними за методом калориметрії.

Встановлено, що ДТА можна використовувати для вивчення механізмів взаємодії компонентів сплавів на основі алюмінію або інших легкоплавких металів.

1. Берг Л. Г. Введение в термографию. — М. : Наука, 1969. — 395 с.
2. Boettinger W. J. DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing / [W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon, J. H. Perepezko] // NIST. Recommended Practice Guide Special Publication 960—15. — Washington (USA) : National Institute of Standards and Technology, 2006. — 90 p.
3. Massalski T. B. (ed.). Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd edn. — Metals Park, OH : ASM International, 1990.
4. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Ленинград : Химия, 1977. — 376 с.
5. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М. : Химия, 1975. — 455 с.
6. Meschel S. V. Standard enthalpies of formation of 5d aluminides by high-temperature direct synthesis calorimetry / S. V. Meschel, O. J. Kleppa // J. Alloys Comp. — 1993. — **197**. — P. 75.
7. Sommer F. Thermodynamic investigations of Al—La alloys / F. Sommer, M. Keita, H. G. Krull et al. // J. Less-Common Met. — 1988. — **137**. — P. 267.
8. Jung W. G. Standard molar enthalpies of formation of PdAl, PtAl, ScAl_{1,78}, YAl₂ and LaAl₂ / W. G. Jung, O. J. Kleppa, L. Topor // J. Alloys Comp. — 1991. — **176**. — P. 309.
9. Colinet C. Molar enthalpies of formation of LnAl₂ compounds / C. Colinet, A. Pasturel, K. H. G. Buschow // J. Chem. Therodyn. — 1985. — **17**. — P. 1133.
10. Meschel S. V. Thermochemistry of alloys transition metals and lanthanide melts with some IIIB and IVB elements in the periodic table / S. V. Meschel, O. J. Kleppa // J. Alloys. Comp. — 2001. — **321**, No. 1. — P. 183—200.

Механизм взаимодействия компонентов сплавов двойных систем Al—La (Y)

В. Г. Кудин, П. П. Левченко, Л. А. Романова, Н. Г. Кобылинская,
В. С. Судавацова

Методом дифференциально-термического анализа определены температуры, при которых происходит взаимодействие компонентов сплавов и промежуточных фаз систем Al—La, Al—Y, и рассчитаны тепловые эффекты этих фазовых превращений в рассмотренных системах.

Ключевые слова: дифференциально-термический анализ, термодинамические свойства, жидкие сплавы La, Al, Y.

The mechanism of interaction alloy components of binary systems Al—La (Y)

V. G. Kudin, P. P. Levchenko, L. O. Romanova, N. G. Kobilinska,
V. S. Sudavtsova

The method of differential thermal analysis (DTA) studied the temperature at which the interaction of alloy components and intermediate phases of systems Al—La, Al—Y and calculated the thermal effects of the phase transitions in the considered systems.

Keywords: DTA, thermodynamic properties, liquid alloys, La, Al, Y.