

Моделювання термодинамічних властивостей сплавів потрійної системи Ce—Ni—Ga

В. Г. Кудін, Л. О. Романова*, Н. Г. Кобилінська, В. С. Судавцова*

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

Із відомих термодинамічних властивостей розплавів подвійних граничних підсистем розраховано за різними моделями аналогічні параметри для розплавів потрійної системи Ce—Ni—Ga.

Ключові слова: термодинамічні властивості, розплави, подвійні граничні підсистеми, Ce—Ni—Ga.

Дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів потрійних систем є складним експериментальним завданням. Для зменшення об'ємів експериментів можна використати моделі, за допомогою яких із термодинамічних властивостей рідких сплавів подвійних граничних підсистем розраховують аналогічні параметри для потрійних. На даний час найбільш широке застосування набули "геометричні" моделі (Бонье—Кабо, Тупа, Колера) та "аналітична" (Редліха—Кістера). Тому, якщо відомі з літератури достовірні термодинамічні властивості розплавів подвійних граничних підсистем, за ними можна провести розрахунки за різними моделями для потрійних. Наприклад, для системи Ce—Ni (окрім області розплавів, багатих на нікель) властивості, згідно з різними літературними джерелами, узгоджуються між собою і можуть вважатися достовірними. І це доцільно виконати для розплавів системи Ce—Ni—Ga.

Т а б л и ц я 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ce—Ni при 1430 та 1820 К (кДж/моль) [1]

x_{Ni}	$-\Delta H^{1430}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{Ce}}^{1430}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{Ni}}^{1430}$	$-\Delta H^{1820}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{Ce}}^{1820}$	$\overline{\Delta H}_{\text{Ni}}^{1820}$
0	0	0	$81,4 \pm 4,5$	0	0	79,5
0,1	$8,1 \pm 0,2$	0,05	$80,6 \pm 4,5$	$7,9 \pm 0,2$	$0,11 \pm 0,01$	77,7
0,2	$16,1 \pm 0,4$	0,45	$78,5 \pm 4,4$	$15,4 \pm 0,4$	$0,86 \pm 0,04$	73,7
0,3	$23,5 \pm 0,6$	2,5	$72,7 \pm 4,1$	$22,2 \pm 0,6$	$3,7 \pm 0,2$	65,4
0,4	$29,8 \pm 0,8$	8,0	$62,6 \pm 3,6$	$27,6 \pm 0,7$	$9,0 \pm 0,4$	55,6
0,5	$34,5 \pm 0,9$	15,0	$54,0 \pm 3,1$	$31,6 \pm 0,8$	$15,0 \pm 0,7$	48,2
0,6	$37,6 \pm 1,0$	24,4	$46,4 \pm 2,7$	$34,2 \pm 0,9$	$23,8 \pm 1,2$	41,1
0,7	$38,2 \pm 1,0$	50,1	$33,1 \pm 2,0$	$34,6 \pm 0,9$	$44,6 \pm 2,2$	30,2
0,8	$32,4 \pm 0,9$	113,0	$12,3 \pm 0,8$	$30,1 \pm 0,8$	$94,2 \pm 4,6$	14,1
0,9	$18,8 \pm 0,5$	173,4	$1,6 \pm 0,1$	$18,1 \pm 0,5$	$162,4 \pm 7,9$	2,1
1	0	193,5	0	0	$190,1 \pm 9,3$	0

© В. Г. Кудін, Л. О. Романова, Н. Г. Кобилінська, В. С. Судавцова, 2015

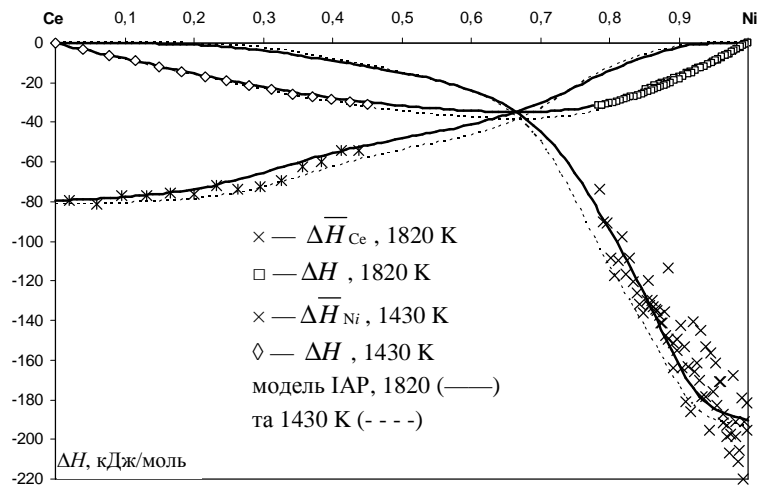


Рис. 1. Парціальні $\overline{\Delta H}$ та інтегральні ΔH ентальпії змішування розплавів подвійної системи Се—Ni (1430 та 1820 К), досліджені експериментально та апроксимовані за моделлю ідеально асоційованих розчинів (ІАР).

В роботі [1] за методом ізопериметричної калориметрії визначено ентальпії змішування рідких подвійних сплавів Се—Ni ($0 < x_{Ni} < 0,45$ при 1430 К та $0,78 < x_{Ni} < 1$ при 1820 К). Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів подвійної системи Се—Ni при округлених концентраціях компонентів наведено в табл. 1 та на рис. 1.

Одержану сукупність парціальних та інтегральних ентальпій та ентропій змішування розплавів при 1820 К апроксимували поліноміальними залежностями, які дають менш точне наближення термодинамічних функцій, ніж модель ідеально асоційованих розчинів (ІАР), але прискорюють розрахунок у випадку багатокомпонентних систем на основі подвійної Се—Ni.

$$\Delta H = x_2(1-x_2) \sum_{i=0}^n a_i x_2^i, \quad \overline{\Delta H}_1 = x_2^2 \sum_{i=0}^n b_i x_2^i, \quad \overline{\Delta H}_2 = (1-x_2)^2 \sum_{i=0}^n c_i x_2^i,$$

$$\Delta S^{ex} = x_2(1-x_2) \sum_{i=0}^n d_i x_2^i, \quad \overline{\Delta S}_1^{ex} = x_2^2 \sum_{i=0}^n e_i x_2^i, \quad \overline{\Delta S}_2^{ex} = (1-x_2)^2 \sum_{i=0}^n f_i x_2^i,$$

$$b_i = (i+1)(a_i - a_{i+1}), \quad c_i = (i+1)a_i, \quad e_i = (i+1)(d_i - d_{i+1}), \quad f_i = (i+1)d_i.$$

Коефіцієнти a_i , d_i наведених поліноміальних залежностей розплавів системи Се—Ni (1820 К, $x_2 = x_{Ni}$) мають наступні значення.

i	0	1	2	3	4	5
a_i	-79,5	-35,5	-556,8	2124,7	-3335,8	1692,7
d_i	-14,6	-19,6	-125,0	496,4	-854,2	475,1

Отже, $\overline{\Delta H}_{Ni}^{\infty} = -79,5 \pm 4,7$; $\overline{\Delta H}_{Ce}^{\infty} = -190,1 \pm 9,3$; $\Delta H_{min} = -34,8 \pm 0,9$ кДж/моль при $x_{Ni} = 0,66$.

Для ентальпій змішування розплавів подвійної системи Се—Ni є досить багато літературних даних: експериментальних [2, 3] та розрахун-

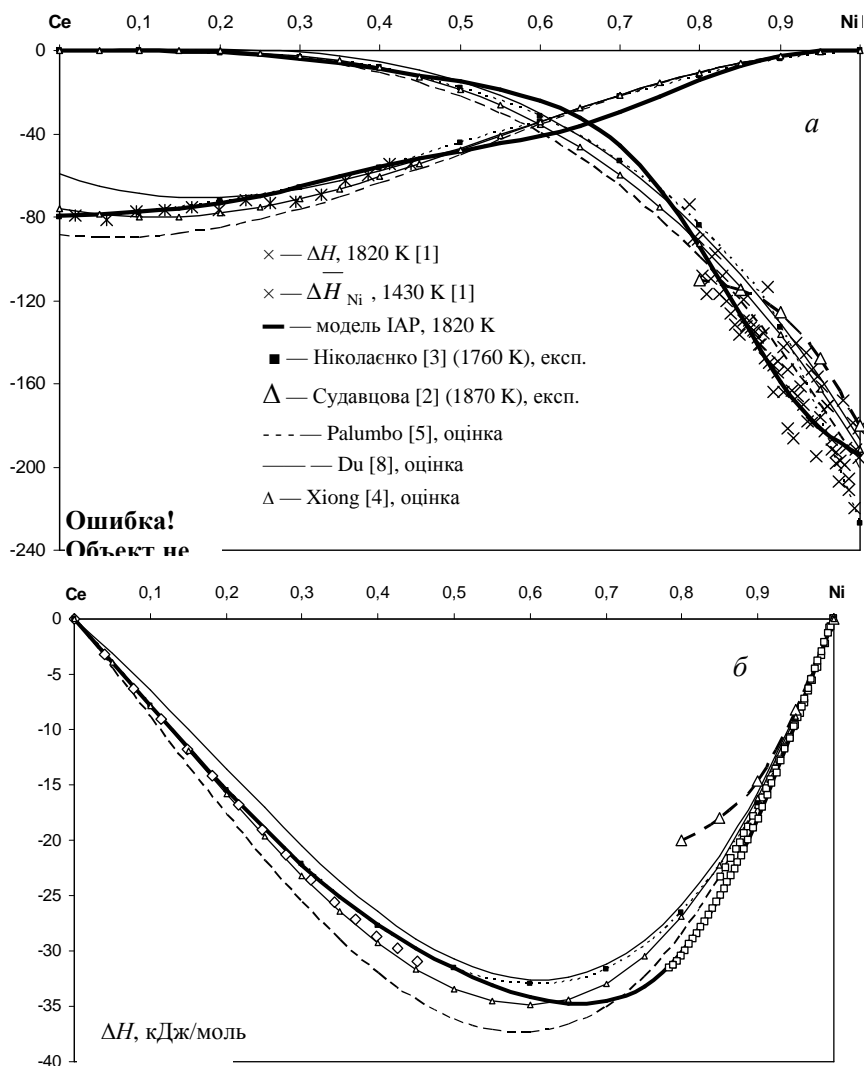


Рис. 2. Парціальні **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** (а) та інтегральні ΔH (б) ентальпії змішування розплавів подвійної системи Се—Ni за нашими та літературними даними (експерименти і моделювання).

кових [4—6]. Вони наведені на рис. 2. Видно, що всі дані досить добре узгоджуються між собою. Вони також свідчать, що дуже різке зменшення екзотермічних ефектів при додаванні церію до розплаву Ni в інтервалі $0,9 < x_{Ni} < 1$ [3] є дещо перебільшеним, однак відмінності між даними [1] і [3] ненабагато виходять за межі експериментальних похибок. Серед літературних даних з моделювання найбільш подібними до [1] є найбільш сучасні дані [4].

Парціальні і інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів подвійної системи Ni—Ga визначені в ізопериметричному калориметрі при 1770 K. Парціальні ентальпії змішування галію та нікелю $\Delta \bar{H}_{Ga(Ni)}$ апроксимовані поліномами виду

$$\Delta_m \bar{H}_{Ga} = (1 - x_{Ga})^2 (-95,4619 - 361,5470x_{Ga} + 228,2634x_{Ga}^2 + 851,0062x_{Ga}^3), \quad (1)$$

$$\Delta_m \bar{H}_{Ni} = (1 - x_{Ni})^2 (-74,5257 - 328,3545x_{Ni} + 462,4435x_{Ni}^2). \quad (2)$$

Враховуючи залежності (1), (2), розраховали інтегральні ентальпії змішування сплавів системи Ni—Ga (рис. 3). На рис. 3 також наведено дані по ентальпіям змішування рідких сплавів цієї системи, отримані нами [7] і в роботах [8—10]. Слід зазначити задовільне узгодження (у межах експериментальної похибки) наших і літературних даних, незважаючи на різницю температур досліджень. Так, одержані нами значення перших парціальних ентальпій змішування галію й нікелю становлять $-95,5 \pm 19,8$ і $-74,5 \pm 16,4$ кДж/моль, а мінімум інтегральної ентальпії змішування досягає $-32,1 \pm 2,7$ кДж/моль при еквіатомному складі. Ця кореляція наших і літературних даних, отриманих за різних температур дослідження, підтверджує висновок про незалежність від температури ентальпії змішування рідких нікель-галієвих сплавів, зроблений раніше в роботі [8]. Таким чином, енергія зв'язку сплавів Ni—Ga у рідкому стані в інтервалі температур 1200—1770 К змінюється дуже незначно.

На рис. 4 співставлено одержані методом калориметрії [11—15] та електрорушійних сил із твердим електролітом [14, 15] ентальпії утворення $\Delta_f H$ нікель-галієвих розплавів та твердих сплавів Ni_xGa_{1-x} . Слід зазначити, що спостерігається лише якісне узгодження між термохімічними функціями для твердого й рідкого станів. Так, поблизу області утворення еквіатомних сполук у сплавах, де у твердому стані, згідно з роботою [16, 17], існує сполука GaNi, яка конгруентно плавиться при 1493 К, величини $\Delta_f H$ більш екзотермічні порівняно з $\Delta_m H$. Однак за рахунок того, що ентальпії утворення твердих та рідких сплавів Ni—Ga є одного порядку, можна зробити висновок про незначну температурну залежність енергії зв'язку Ni—Ga у температурному інтервалі 298—1770 К.

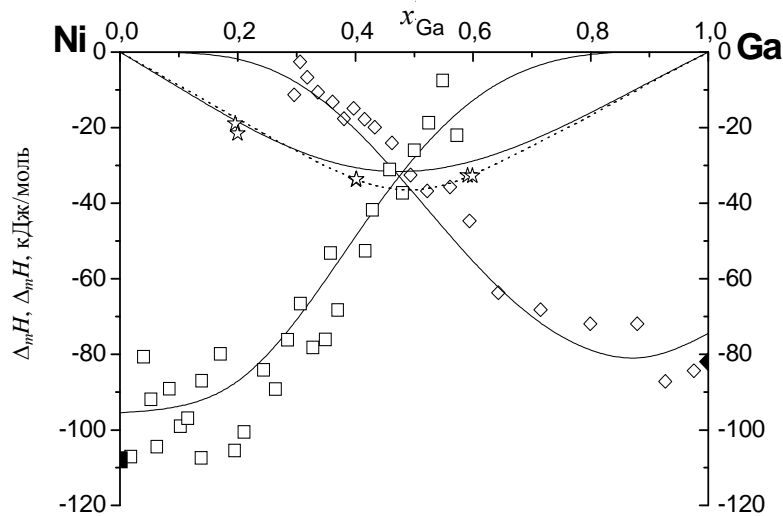


Рис. 3. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування компонентів сплавів системи Ni—Ga в рідкому стані. $\Delta_m \bar{H}_i$: \diamond, \square — [7], експериментальні, 1770 К; $\Delta_m \bar{H}_i^\infty$: \blacklozenge — [8], 1200—1700 К; \blacksquare — [9]; $\Delta_m H$: \star — [10], 1508—1662 К; — — — [8], 1200—1700 К; \cdots — апроксимуючі криві, отримані нами.

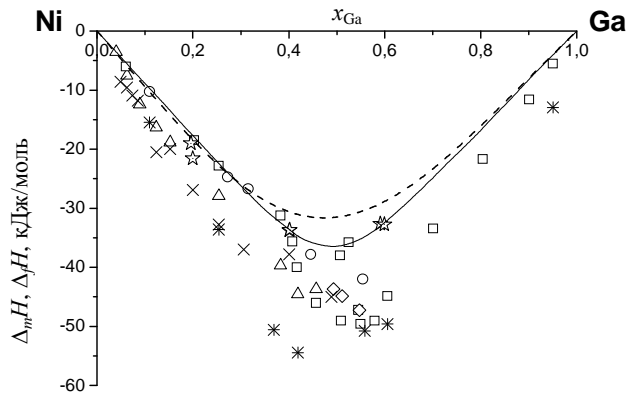


Рис. 4 Ентальпії утворення нікель-галієвих розплавів та твердих фаз $\text{Ni}_x\text{Ga}_{1-x}$ при 298—1770 К згідно з нашими та літературними даними [7, 10—16].

Для всього інтервалу концентрацій інтегральні ентальпії змішування апроксимовано поліномом виду

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования. (3)

З використанням залежності (3) розраховано парціальні та інтегральні ентальпії змішування сплавів системи Ni—Ga при 1770 К для округлених концентрацій галію (табл. 2, рис. 5). Мінімум інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ складає -32 ± 2 кДж/моль при $x_{\text{Ga}} = 0,5$. Отримані нами дані співставлені з даними робіт [8, 10] (рис. 3). Видно, що в межах експериментальних похибок ці дані співпадають.

Т а б л и ц я 2. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування сплавів системи Ni—Ga при 1770 К

x_{Ga}	$\Delta_m H \pm 2\sigma^*$	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Ga}} \pm 2\sigma^*$	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Ni}} \pm 2\sigma^*$
0	0	$-95,5 \pm 19,8$	0
0,1	$-9,4 \pm 0,6$	$-94,5 \pm 9,5$	0,01
0,2	$-18,7 \pm 1,5$	$-89,1 \pm 7,1$	-1,1
0,3	$-26,5 \pm 2,1$	$-71,9 \pm 5,7$	$-7,0 \pm 1,5$
0,4	$-31,2 \pm 2,5$	$-48,6 \pm 3,9$	$-19,7 \pm 1,8$
0,5	$-32,1 \pm 2,7$	$-26,9 \pm 3,5$	$-37,4 \pm 3,2$
0,6	$-29,3 \pm 2,6$	$-11,6 \pm 2,5$	$-56,0 \pm 4,6$
0,7	$-23,6 \pm 2,1$	-3,3	$-71,0 \pm 6,0$
0,8	$-16,2 \pm 1,4$	-0,2	$-80,0 \pm 5,9$
0,9	$-8,0 \pm 0,6$	0,3	$-82,2 \pm 9,0$
1,0	0,0	0,0	$-74,5 \pm 16,4$

* σ — подвоєна середньоквадратична помилка апроксимації.

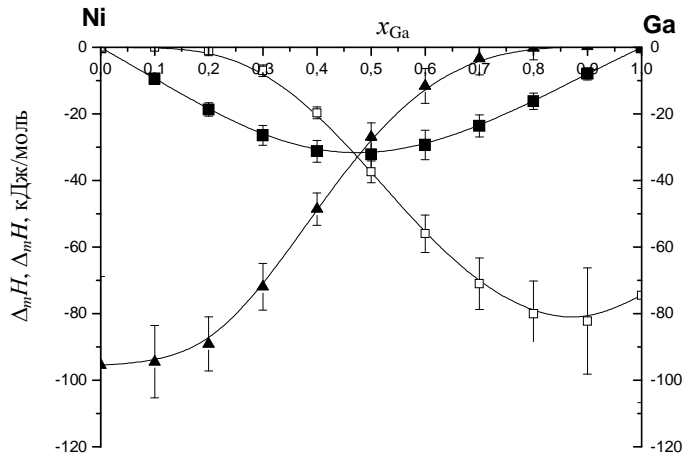


Рис. 5. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування сплавів системи Ni—Ga в рідкому стані при 1770 К: ■ — ΔH ; ▲ — $\Delta \overline{H}_{Ga}$; □ — $\Delta \overline{H}_{Ni}$.

Як і слід було очікувати, рідкі сплави нікелю з галієм утворюються з виділенням великої кількості теплоти. Це узгоджується з їх поведінкою в твердому стані [3] та зі значенням ентальпії утворення галіду нікелю NiGa $\Delta_f H_{NiGa} = -44$ кДж/моль [18]. Як відомо, в твердому стані нікель з галієм утворюють сполуки, які плавляться конгруентно (NiGa) або інконгруентно (Ni₃Ga, Ni₂Ga та NiGa₄).

Ентальпії утворення сполук і розплавів системи Ga—Ce при $0 < x_{Ce} < 0,12$ ($T = 876$ К) визначені за методом калориметрії. Для проведення розрахунків по моделям Колера і Редліха—Кістера для потрійних систем при високих температурах потрібно знати ентальпії змішування для розплавів подвійної системи в повному інтервалі складів. В даний час є визначеними ці параметри для розплавів системи Ga—Y при 1750 К. Тому нами співставлено ці дані з результатами роботи [18] (рис. 6).

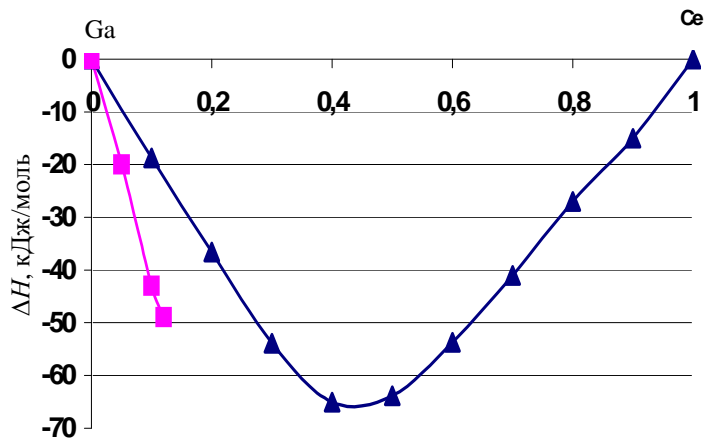
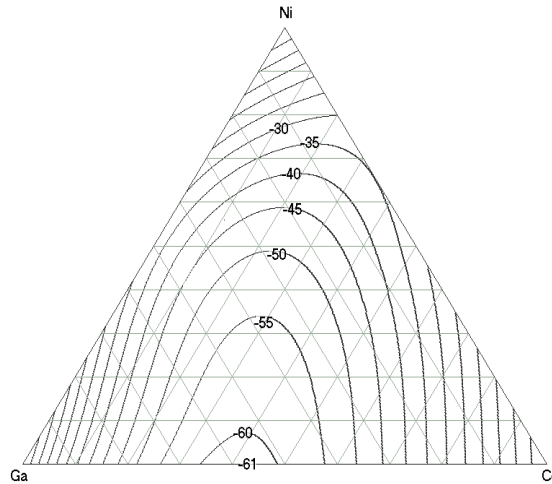


Рис. 6. Ентальпії змішування розплавів подвійних систем Ga—Ce (Y) за даними робіт [18] (■), [19] (▲) (експерименти).

Рис. 7. Ізоентальпії змішування розплавів потрійної системи Ga—Ce—Ni.



Як і слід було очікувати, для системи Ce—Ga результати є більш екзотермічними, ніж для Ga—Y. Це зумовлено тим, що рідкі сплави при більш високій температурі наближаються до ідеальних розчинів. Тому можна для моделювання ентальпій змі-

шування розплавів Ga—Ce—Ni використати аналогічні параметри для системи Ga—Y. Одержані ізоентальпії змішування розплавів за моделлю Колера наведені на рис. 7. Видно, що мінімальне значення ентальпії змішування складає -65 кДж/моль і припадає на граничну подвійну систему Ga—Ce. Це означає, що остання вносить найбільший вклад в енергетику сплавоутворення розглянутої системи.

1. *Іванов М. І.* Термодинамічні властивості сплавів подвійної системи Ce—Ni / [М. І. Іванов, В. В. Березуцький, М. О. Шевченко та ін.] // Порошкова металургія. — 2015. — № 9—10. — С. 106—116.
2. *Судаццова В. С.* Ентальпії утворення жидких двойних сплавів систем Ce—(Si, Ni, Cu) / В. С. Судаццова, Ю. Г. Горобец, Г. І. Баталін // Расплавы. — 1988. — 2, № 6. — С. 79—81.
3. *Николаенко И. В.* Ентальпії змішування нікеля з церієм і валентне станніє церія в расплаве / И. В. Николаенко, О. В. Власова // Там же. — 1992. — № 4. — С. 79—83.
4. *Xiong W.* Reassessment of the Ce—Ni binary system supported by key experiments and ab initio calculations / [W. Xiong, Y. Du, X. Lu et al.] // Intermetallics. — 2007. — 15. — P. 1401—1408.
5. *Palumbo M.* Thermodynamic analysis and assessment of the Ce—Ni system / [M. Palumbo, G. Borzone, S. Delsante, et al.] // Intermetallics. — 2004. — 12. — P. 1367—1372.
6. *Du Z.* Thermodynamic assessment of the Ce—Ni system / Z. Du, L. Yang, G. Ling // J. Alloys Comp. — 2004. — 375. — P. 186—190.
7. *Судаццова В. С.* Термодинамічні властивості расплавов системи Ni—Ga / [В. С. Судаццова, Н. В. Котова, В. Г. Кудин, Т. Н. Зиневич] // Журн. физ. хим. — 2010. — № 2. — С. 176—179.
8. *Anres P.* The limiting molar partial enthalpies of mixing of iron, cobalt, nickel, palladium and platinum in liquid gallium and indium / [P. Anres, R. Haddad, D. E. Allam et al.] // J. Alloys and Comp. — 1995. — 220. — P. 189—192.
9. *Yuan W. X.* Thermodynamic assessment of the Ni—Ga system / W. X. Yuan, Z. Y. Qiao, Herbert Ipser, Gunnar Eriksson // J. of Phase Equilibria & Diffusion. — 2004. — 25, No. 1. — P. 68—74 (7).
10. *Allam D. E.* Ni + Pd + Ga and Ni + Pd + in liquid alloys: Enthalpies of formation / [D. E. Allam, E. Hayer, M. Gaune-Escard, J. P. Bros] // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. — 1999. — 37, No. 8. — P. 1687—1695.

11. *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.
12. *Kleppa O. J.* Standart enthalpies of formation of some 3d transition metal gallides by high temperature direct synthesis calorimetry // *Ibid.* — 1999. — **290**. — P. 150.
13. *Predel B.* Thermodynamische untersuchung des systems nickel—gallium / B. Predel, W. Vogelbein, U. Schallner // *Thermochim. Acta.* — 1975. — **12**. — P. 367.
14. *Jacobi H.* Thermodynamik ind Fehlordnung der ternaren γ -phase (Ni, Cu)Ga / H. Jacobi, D. Stöckel, H. L. Lukas // *Z. Metallkunde.* — 1971. — **B. 62**. — S. 305.
15. *Pratt J. N.* Solid electrolyte cell studies of solid nickel—gallium alloys / J. N. Pratt, J. M. Bird // *J. Phase Equil.* — 1993. — **14**. — P. 465.
16. *Katayama I.* Thermodynamic study of solid Ni—Ga alloys by E.M.F. Mmeasurements using the solid electrolyte/ I. Katayama, S. Igi, Z. Kozuka // *Trans. JIM.* — 1974. — **15**. — P. 447.
17. *Massalski T. B. (ed).* Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. — Metals Park, OH: ASM International, 1990.
18. *Babua R.* Standard enthalpies of formation of cerium gallides by high temperature reaction calorimetry / R. Babua, K. Nagarajana, V. Venugopalb // *J. of Alloys and Compounds.* — 2001. — **316**. — P. 159—168.
19. *Кудин В. Г.* Физико-химические свойства сплавов двойных систем Y—B (Al, Ga, In) / [В. Г. Кудин, Н. Г. Кобылинская, М. А. Шевченко, В. С. Судавацова] // *Укр. хим. журн.* — 2012. — **78**, № 2. — С. 93—100.

Моделирование термодинамических свойств сплавов тройной системы Ce—Ni—Ga

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

Из известных термодинамических свойств расплавов двойных граничных подсистем рассчитаны по различным моделям аналогичные параметры для расплавов тройной системы Ce—Ni—Ga.

Ключевые слова: термодинамические свойства, расплавы, двойные граничные подсистемы, Ce—Ni—Ga.

Modeling thermodynamic properties of alloys of the ternary system Ce—Ni—Ga

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

Of the known thermodynamic properties of double boundary subsystems are designed for different models of the same parameters for the molten Ce—Ni—Ga ternary system.

Keywords: thermodynamic properties of melts, double boundary subsystem, Ce—Ni—Ga.