

Термодинамические свойства сплавов двойной системы Ni—PЗМ

П. Н. Суботенко, В. Г. Кудин*, М. А. Шевченко, М. И. Иванов,
В. В. Березуцкий, В. С. Судавцова

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: sud@materials.kiev.ua

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

Методом изопериболической калориметрии определены энтальпии смешения жидких сплавов двойной системы Ni—La в интервале концентраций $0,75 < x_{Ni} < 0,80$ при 1800 К. Термодинамические свойства жидких двойных сплавов Ni—La рассчитаны в полном концентрационном интервале с использованием модели идеальных ассоциированных растворов и достоверных литературных данных. Термодинамические активности компонентов двойных расплавов проявляют отрицательные отклонения от идеального поведения; энтальпии смешения характеризуются экзотермическими эффектами. Минимум энтальпии смешения расплавов составляет $-30,0$ кДж / моль при $x_{Ni} = 0,6$. На основании собственных и литературных данных по термодинамическим свойствам жидких сплавов Ni—PЗМ сделан прогноз таких же характеристик для неисследованных систем такого типа.

Ключевые слова: термодинамические свойства, Ni, La, PЗМ, активности.

Сплавы никеля с PЗМ перспективны в качестве материалов с широким комплексом уникальных физико-механических свойств (особенно как накопители водорода), а также являются основой ряда аморфных материалов. Базой для их разработки и эксплуатации служит знание термодинамических свойств, наиболее доступными из которых в настоящее время оказываются энтальпии смешения расплавов.

Методом калориметрии определены термохимические свойства жидких сплавов системы Ni—La при 1873 и 1376 К [1, 2]. Установлено, что расплавы этой системы образуются с выделением большого количества теплоты. Это коррелирует с поведением их в твердом состоянии [3]. Авторы работы [4] исследовали энтальпии образования жидких сплавов двойных систем никеля с лантаноидами в изопериболическом калориметре теплового потока во всем интервале составов. Сравнение энтальпий смешения [1, 2, 4] жидких сплавов системы Ni—La показало, что они коррелируют между собой. Термодинамические свойства интерметаллидов и жидких сплавов недавно изучены методом кнудсеновской масс-спектрометрической эффузии (КМСЭ) в широком интервале температур (685—1854 К) и концентраций [5].

Методика экспериментов на изопериболическом калориметре описана ранее. Для проведения опытов использовали никель электролитический Н1 (99,99%) и лантан ЛАМ-1 (99,9%).

Энтальпии смешения расплавов системы Ni—La определены нами в узком концентрационном интервале $0,75 < x_{Ni} < 0,80$ при 1800 К. Калибро-

© П. Н. Суботенко, В. Г. Кудин, М. А. Шевченко, М. И. Иванов,
В. В. Березуцкий, В. С. Судавцова, 2015

вали калориметр шестью—семью образцами Ni (массой 0,015—0,035 г), который в начале опытов находился в тигле в избытке и благодаря этому имел близкую к нулю парциальную энтальпию смешения в расплаве. Для расчета тепловых эффектов, которыми сопровождалось растворение образцов, использовали уравнение теплового баланса

$$K \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt = \Delta H_T + n_i \Delta H_{298}^T,$$

где K — коэффициент теплообмена калориметра; τ_{∞} — время релаксации температуры при записи фигуры теплообмена; $T - T_0 = \Delta T$ — разность температур тигля с расплавом и изотермической оболочки калориметра; t — время; n_i — количество добавки (моль); ΔH_{298}^T — энтальпия нагрева 1 моля образца от 298 К до температуры опыта T_0 , рассчитанная по уравнениям работы [6].

Из парциальных энтальпий смешения одного компонента вычисляли аналогичные параметры для второго, интегрируя уравнения Гиббса—Дюгема, а из них определили интегральные величины. Сглаживание и согласование экспериментальных данных между собой проведены с помощью программы, использующей принципы модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР).

Результаты определения термодинамических свойств расплавов двойной системы Ni—La приведены на рис. 1.

Для моделирования термодинамических свойств расплавов системы Ni—La выбрано 5 ассоциатов, соответствующих по составу интерметаллидам в этой системы (LaNi , LaNi_3 , LaNi_5) или близких к ним (La_2Ni , LaNi_2). Оказалось, что такое количество и состав ассоциатов являются необходимыми и достаточными для описания термодинамических данных в пределах погрешности эксперимента. Расчеты сделаны для температуры 1800 К, при которой сплавы данной системы находятся в жидком состоянии

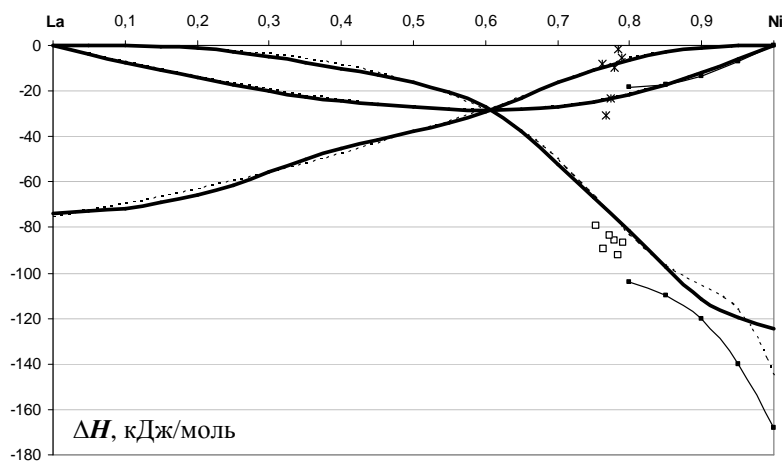


Рис. 1. Парциальные и интегральные энтальпии смешения компонентов расплавов системы Ni—La, полученные нами при 1800 К экспериментально (\square — $\Delta \bar{H}_{\text{La}}$, $*$ — $\Delta \bar{H}_{\text{Ni}}$) и оптимизированные по модели ИАР (— — 1800 К) в сравнении с литературными данными: \blacksquare , \diamond — Судавцова [1], 1874 К; - - - - - Николаенко [4], 1750 К.

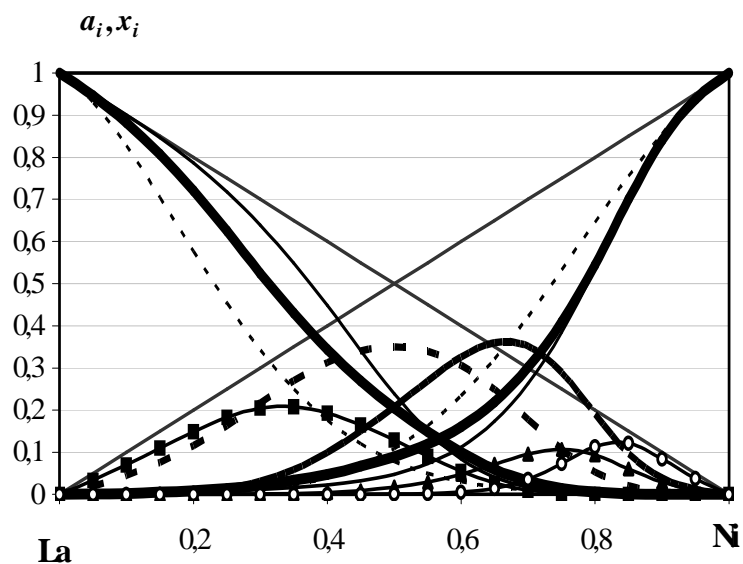


Рис. 2. Активности компонентов a_i (—) и мольные доли ассоциатов x_i La_2Ni (■), LaNi (■ ·), LaNi_2 (— —), LaNi_3 (▲), LaNi_5 (○) в расплавах системы Ni—La при 1800 К, рассчитанные нами по модели ИАР и литературные: — — Зайцев [5], - - - - — An [7].

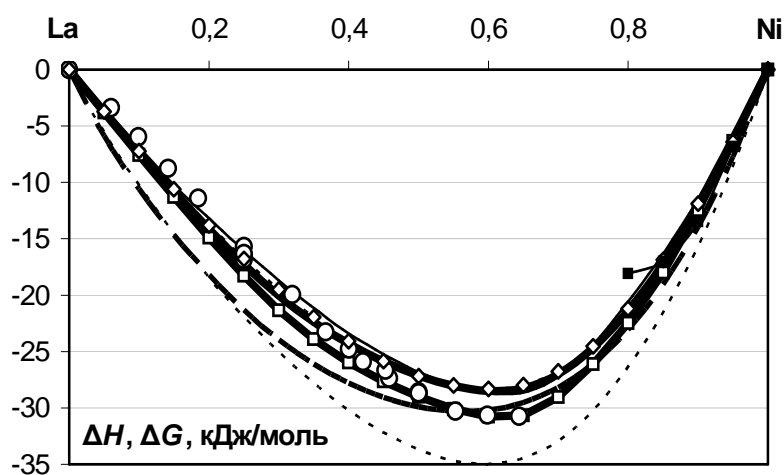
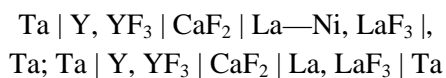


Рис. 3. Энтальпии и энергии Гиббса смешения расплавов системы Ni—La, рассчитанные нами по модели ИАР (— — — ΔG , 1800 К; — — — ΔH , 1800 К; — — — ΔH , 1376 К) и литературные (ΔH : ◇ — Watanabe [2], 1376 К; - - ◇ - - Николаенко [4], 1750 К; ■ — Судавцова [1], 1874 К; — — — Зайцев [5], 1823 К; - - - - — ΔG , Зайцев [5], 1823 К).

во всем концентрационном интервале. Модель ИАР позволяет рассчитать другие характеристики этих сплавов — активности компонентов и мольные доли ассоциатов (рис. 2), кривую ликвидуса диаграммы состояния, энтропии и энергии Гиббса (рис. 3) смешения расплавов при любой температуре.

Активности компонентов в сплавах Ni—La

Активности компонентов сплавов двухфазных гетерогенных областей системы Ni—La определены методом электродвижущих сил (ЭДС) с твердым фторионным электролитом с помощью цепей

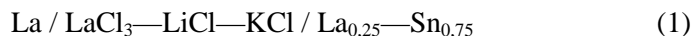


в интервале температур 923—1023 К [8]. Постоянные значения в пределах 0,5—1 мВ установлены в течение 3—4 ч.

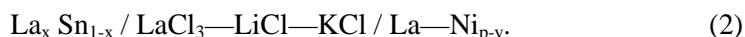
Методом ЭДС с жидким хлоридным электролитом LiCl—KCl, эвтектика которого плавится при очень низкой температуре (352 °С), определены активности компонентов сплавов системы Ni—La. Для этого из каждой гетерогенной области системы Ni—La выбрано по 1—2 состава. Образцы сплавов массой 6 г выплавляли в дуговой печи с вольфрамовым нерасходуемым электродом и циркониевым геттером в атмосфере Ar. В процессе выплавки сплавы переворачивали четыре раза и выливали в изложницы. Потери массы составляли 1—4%, поэтому химический анализ их не проводили. Чтобы сплавы привести к равновесному состоянию, их отжигали в кварцевых ампулах. Затем заворачивали в никелевую или молибденовую фольгу, помещали в пробирки, изготовленные из кварцевой трубки диаметром 20—25 мм, на концах делали "оливки", на которые надевали вакуумные шланги с кранами. Эти ампулы откачивали, промывали дважды гелием и после откачки заполняли их этим же инертным газом до давления $0,6 \cdot 10^5$ Па. Отжигали сплавы в изотермической зоне печи при температуре 500 °С в течение 300 ч. Легкоплавкие сплавы, обогащенные La, отжигали при 400 °С. Отожженные сплавы разбивали на кусочки, которые использовали для проведения электрохимических, рентгеновских и дифференциально-термических исследований.

Электроды-сплавы прикрепляли к молибденовым проволокам диаметром 2 мм, которые служили токоотводами. Электроды помещали в тигли диаметром 8 мм, а токоотводы зачехляли фарфоровыми (кварцевыми) трубками во избежание их замыкания. Электродом сравнения служил сплав $\text{La}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}$ (для уменьшения взаимодействия La с электролитом).

Электродвижущую силу цепи



определяли в специальных опытах. Активности лантана рассчитывали для 873 К с помощью ЭДС концентрационных элементов вида



Постоянные значения в пределах 0,5—1 мВ устанавливали в течение 3—4 ч. Полученные значения электродвижущих сил цепей и рассчитанные активности лантана в сплавах систем Ni—La приведены в таблице. Активности Ni вычисляли по уравнению Гиббса—Дюгема. Установлено, что полученные нами активности лантана и никеля являются более отрицательными, чем в работе [8]. Из таблицы следует, что активности лантана для двухфазных областей сплавов характеризуются очень малыми значениями (порядка 10^{-15}), что свидетельствует о сильном взаимодействии между разноименными атомами. Это коррелирует с описанными термодимическими свойствами расплавов системы Ni—La.

Электродвижущие силы цепей и активности лантана в сплавах системы Ni—La при температуре 780 К

Гетерогенная область	E , В	a_{La}
Ni—LaNi ₅	0,646	$3,05 \cdot 10^{-15}$
LaNi ₅ —La ₂ Ni ₇	0,603	$2,11 \cdot 10^{-15}$
La ₂ Ni ₇ —LaNi ₃	0,575	$7,37 \cdot 10^{-12}$
LaNi ₃ —LaNi ₂	0,580	$5,48 \cdot 10^{-11}$
LaNi ₂ —La ₂ Ni ₃	0,505	$1,67 \cdot 10^{-10}$
La ₂ Ni ₃ —LaNi	0,492	$2,98 \cdot 10^{-10}$
LaNi—La ₇ Ni ₃	0,471	$7,60 \cdot 10^{-10}$
La ₇ Ni ₃ —La ₃ Ni	0,453	$7,50 \cdot 10^{-10}$
La ₃ Ni—La	0,416	$3,45 \cdot 10^{-9}$

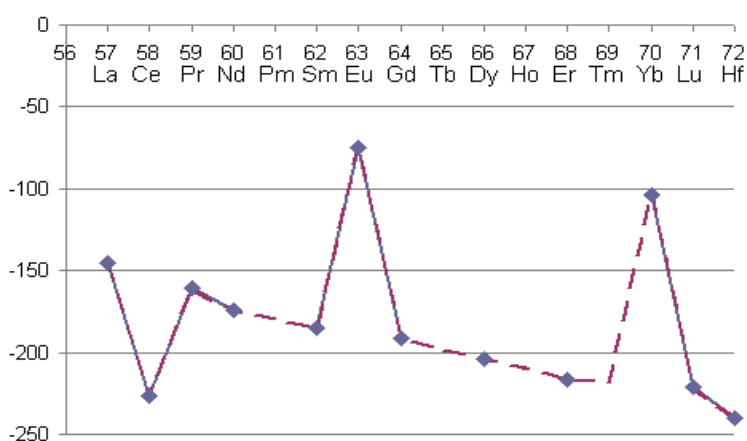


Рис. 4. Зависимость первых парциальных энтальпий смешения расплавов систем Ni—Ln от порядкового номера лантаноида: \blacklozenge — экспериментальные данные; - - - - — прогноз.

Лантаноиды (Ln) имеют специфическую тенденцию к монотонному изменению различных физико-химических свойств с увеличением их атомного номера, но есть стандартные исключения для систем, содержащих Ce, Eu, Yb. Такое поведение часто можно объяснить размерным фактором $\Delta r / \Sigma r$ (рис. 5, б). Многие из систем Ni—Ln экспериментально не исследованы. Нами предпринята попытка спрогнозировать их с помощью зависимости (рис. 4) так, чтобы полученные значения выкладывались на линейную зависимость от размерного фактора (рис. 5). К ряду этих систем также добавили двойные системы Ni—Sc (Y, Hf). Видно, что из всех лантаноидов только церий существенно выпадает из общей зависимости от размерного фактора и приближается по своим тепловым эффектам смешения к четырехвалентному гафнию. Это можно объяснить перестройкой его электронной структуры при взаимодействии с достаточно электроотрицательными элементами, к которым относится и никель. Поэтому следует брать Ce с уменьшенным атомным радиусом для согласования с данными для лантаноидов. Кроме того, итрий также подчиняется такой зависимости, тогда как скандий — нет (рис. 5, б). Полу-

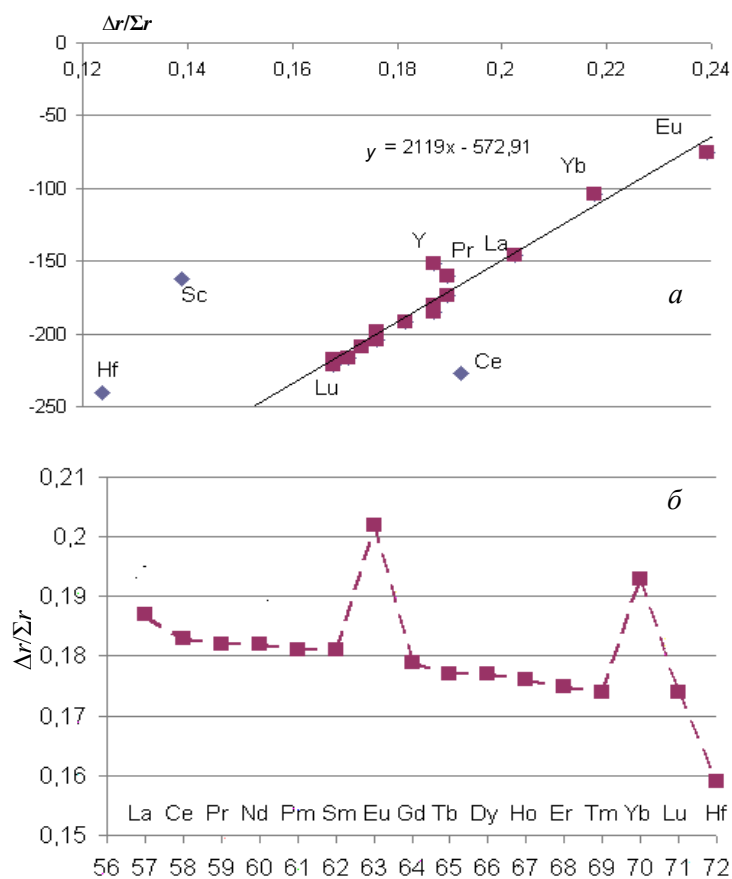


Рис. 5. Зависимость первых парциальных энтальпий смешения расплавов систем Ni—Ln от размерного фактора ($\Delta r / \Sigma r$): ■ — экспериментальные данные; - - - — прогноз.

ченные результаты планируется применить для других термодинамических свойств. Таким образом, на рис. 4 и 5 видно, что прогнозируемые термохимические свойства расплавов систем Ni—Ln коррелируют с размерным фактором.

Выводы

Методом изопериболической калориметрии определены термохимические свойства жидких сплавов двойной системы Ni—La. Установлено, что жидкие сплавы образуются с выделением большого количества теплоты. Минимум энтальпий смешения расплавов составляет $-30,0 \pm 0,8$ кДж / моль при $x_{Ni} = 0,6$ (по модели ИАР).

Термодинамические свойства жидких двойных сплавов Ni—La рассчитаны в полном концентрационном интервале с использованием модели идеальных ассоциированных растворов.

Методом электродвижущих сил определены активности компонентов в гетерогенных областях сплавов этой системы. Установлено, что активности этих компонентов проявляют большие отрицательные отклонения от закона Рауля.

1. *Судавацова В. С.* Термодинамические свойства расплавов двойных систем Ni—ШВ металл // *Металлы*. — 1999. — № 6. — С. 119—121.
2. *Watanabe S.* A thermochemical study of liquid and solid alloys (1-x) La + xNi at 1376 K / S. Watanabe, O. J. Kleppa // *J. Chem. Thermodyn.* — 1983. — **15**, No. 7. — P. 633—644.
3. *Диаграммы состояния двойных металлических систем* / Под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1998.
4. *Николаенко И. В.* Энтальпии смешения никеля с лантаноидами / И. В. Николаенко, А. В. Власова // *Расплавы*. — 1992. — № 4. — С. 12—18.
5. *Зайцев А. И.* Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе Ni—La: Переход расплавов в аморфное состояние / [А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, Н. А. Арутюнян, С. Ф. Дунаев] // *Журн. физ. химии*. — 2006. — **80**, № 5. — С. 787—798.
6. *Dinsdale A. T.* SGTE data for pure elements // *CALPHAD*. — 1991. — **15**, No. 4. — P. 319—427. DOI: 10.1016/0364-5916(91)90030-N.
7. *An X. H.* Experimental investigation and thermodynamic reassessment of La—Ni and LaNi₃—H systems / [X. H. An, Q. F. Gu, J. Y. Zhang et al.] // *CALPHAD*. — 2013. — **40**. — P. 48—55. DOI: 10.1016/j.calphad.2012.12.002.
8. *Dischinger J.* On the constitution and thermodynamics of Ni—La alloys / J. Dischinger, H.-J. Schaller // *J. Alloys and Comp.* — 2000. — **312** (1—2). — P. 201—210.

Термодинамічні властивості сплавів подвійних систем Ni—РЗМ

П. М. Суботенко, В. Г. Кудін, М. О. Шевченко, М. І. Иванов,
В. В. Березуцький, В. С. Судавацова

Методом ізоперіболічної калориметрії визначено ентальпії змішування рідких сплавів подвійної системи Ni—La в інтервалі концентрації $0,75 < x_{Ni} < 0,80$ при 1800 К. Термодинамічні властивості рідких подвійних сплавів Ni—La розраховані у повному концентраційному інтервалі з використанням моделі ідеальних асоційованих розчинів та достовірних літературних даних. Термодинамічні активності компонентів подвійних розплавів проявляють від'ємні відхилення від ідеальної поведінки; ентальпії змішування характеризуються екзотермічними ефектами. Мінімум ентальпій змішування розплавів складає $-30,0$ кДж/моль при $x_{Ni} = 0,6$. На підставі власних і літературних даних по термодинамічних властивостях рідких сплавів Ni—РЗМ зроблено прогноз таких же характеристик для недосліджених систем такого типу.

Ключові слова: термодинамічні властивості, Ni, La, РЗМ, активності.

Thermodynamic properties of alloys of the binary system Ni—REM

P. M. Subotenko, V. G. Kudin, M. O. Shevchenko, M. I. Ivanov,
V. V. Berezutski, V. S. Sudavtsova

Mixing enthalpies of the liquid alloys of the binary Ni—La system were determined by an isoperibolic calorimetry technique in the concentration range $0,75 < x_{Ni} < 0,80$ at 1800 K. Thermodynamic properties of the liquid binary alloys Ni—La were calculated for the whole concentration range using the model of ideal associated solutions and reliable literary data. The thermodynamic activities of components display the negative deviations from the ideal behavior; mixing enthalpies are characterized by moderate exothermic effects. Minimum value of the mixing enthalpies of melts is $30,0$ kJ / mol at $x_{Ni} = 0,6$. Using their own and literature data on the thermodynamic properties of liquid alloys Ni—REM, projected the same characteristics of unexplored.

Keywords: thermodynamic properties, Ni—La, REM, activities.