

К. Ю. Пастушенко, В. С. Судавцова, П. П. Левченко, В. Г. Кудін*

ВЗАЄМОДІЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Ce—Ni—Sn

Критично проаналізовано термодинамічні властивості розплавів подвійних систем Ni—Sn, Ce—Ni, Ce—Sn, відомі з літератури. Встановлено найбільш достовірні дані, які було використано для прогнозування аналогічних параметрів для системи Ce—Ni—Sn. Показано, що мінімальна ΔH для розплавів системи Ce—Ni—Sn за температур 1400—1700 К припадає на найтугоплавкішу подвійну сполуку Ce_5-Sn_4 .

Ключові слова: термодинамічні властивості, Ce, Sn, Ni, фазові рівноваги.

Вступ

Сплави олова з РЗМ і *d*-металами можуть служити базою для розробки безсвинцевих припоїв, легко- і тугоплавких матеріалів. Знання термодинамічних властивостей сплавів цих систем необхідне для науково обґрунтованого їх отримання.

На першому етапі критично проаналізовано наявні термодинамічні властивості сплавів і інтерметалідів подвійних обмежуючих систем з метою розрахування із них аналогічних параметрів для розплавів системи Ce—Ni—Sn за відомими моделями.

Система Ni—Sn

Згідно з діаграмою стану цієї системи [1], її компоненти утворюють інтерметаліди, які плавляться конгруентно (Ni_3Sn , Ni_3Sn_2) та інконгруентно (Ni_3Sn_4). На даний час зроблено два термодинамічні описи системи Ni—Sn [2, 3]. Одержані в цих описах термодинамічні властивості розплавів і сполук нікелю з оловом наведено на рис. 1—3. На рис. 1 видно, що експериментально визначені і розраховані [2, 3] ентальпії змішування рідких сплавів системи Ni—Sn відрізняються між собою. Це можна пояснити різною точністю використаних калориметрів і неоднаковою температурою досліджень [4—6]. Якщо врахувати температури цих досліджень, то з її підвищенням, як і слід очікувати, тепловий ефект утворення розплавів системи Ni—Sn зменшується за абсолютною величиною (в точці мінімуму від -21 за 1550 К до $-15,5$ кДж/моль — за 1775 К).

Що стосується ентальпій утворення станідів нікелю, то вони визначені в роботах [7—9, 11] і розраховані в [2, 10]. Із співставлених на рис. 2 даних по $\Delta_f H$ станідів нікелю видно, що лише дані авторів [9, 10, 13] для проміжної фази Ni_3Sn_2 є завищеними за абсолютною величиною.

* К. Ю. Пастушенко — молодший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; В. С. Судавцова — професор, доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник цієї ж установи; П. П. Левченко — головний механік відділу цієї ж установи; В. Г. Кудін — доцент, кандидат фізико-математичних наук кафедри фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

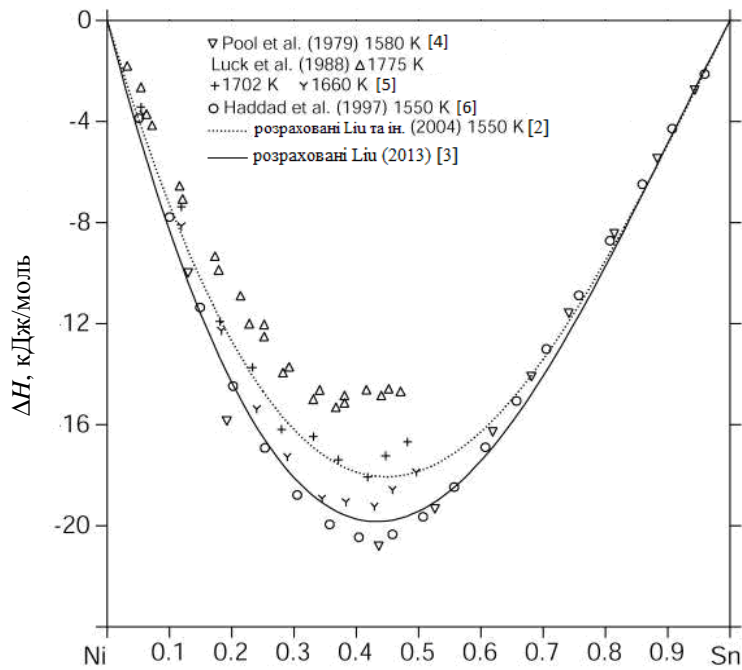


Рис. 1. Ентальпії змішування розплавів системи Ni—Sn за даними [2—6]

Fig. 1. An enthalpy of mixing of Ni—Sn melts according to [2—6]

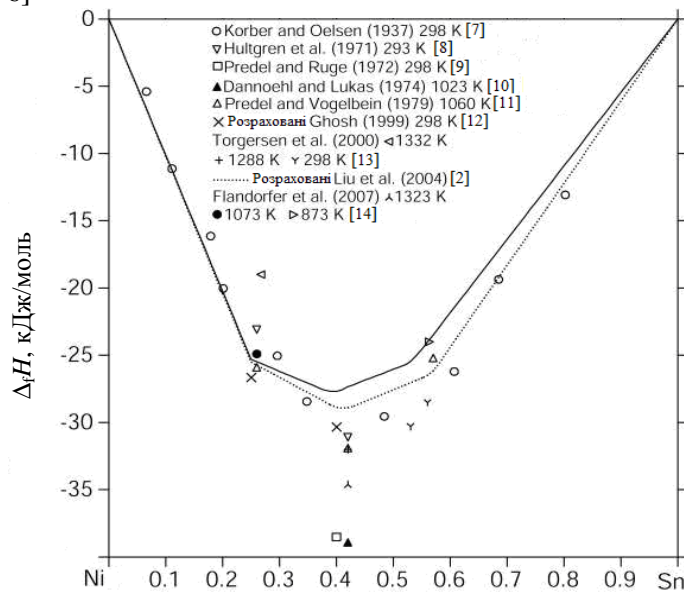


Рис. 2. Ентальпії утворення сполук за температури 298 К системи Ni—Sn за даними [2, 3, 7—14]

Fig. 2. Enthalpy of formation of compounds at 298 K of the Ni—Sn system according to [2, 3, 7—14].

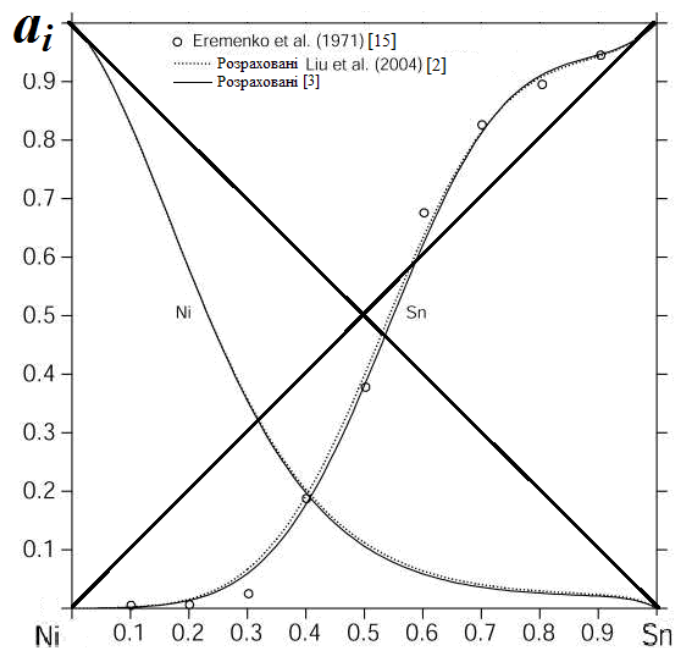


Рис. 3. Активності Ni і Sn за температури 1573 К в розплавах системи Ni—Sn за даними [2, 15]

Fig. 3. The activity of Ni and Sn at 1573 K in the melt of the Ni—Sn system in [2, 15]

Це зумовлено експериментальними труднощами, викликаними або не зовсім рівноважним станом одержаної сполуки Ni_3Sn_2 , або різним її складом через те, що для неї є характерною область гомогенності. Але більшість відомих на даний час ентальпій утворення розплавів і сполук системи Ni—Sn можна вважати достовірними і такими, що можуть бути використані для оптимізації фазових рівноваг в сплавах системи Ni—Sn та розрахунку аналогічних характеристик розплавів потрійних систем.

В той же час, зараз є лише одна робота, в якій методом тиску пари визначено активності компонентів в розплавах системи Ni—Sn за температури 1573 К [15] (рис. 3). Причому оцінені в роботах [2, 3] активності Ni і Sn узгоджуються з визначеними в [15].

Однак з врахуванням того, що метод тиску пари є не дуже точним для визначення термодинамічних властивостей розплавів, компоненти яких мають невелику різницю значень тисків пари, нами оцінено термодинамічні властивості розплавів за моделлю ідеальних асоційованих розчинів (IAP). Одержані концентраційні залежності активностей компонентів, $\Delta_f G$, $\Delta_f H$, $\Delta_f S$ сполук системи Ni—Sn наведено на рис. 4, 5. Виявилося, що активності компонентів розплавів цієї системи проявляють від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Це добре корелює з тим, що ентальпії утворення проміжних фаз і асоціатів є досить великими екзотермічними величинами.

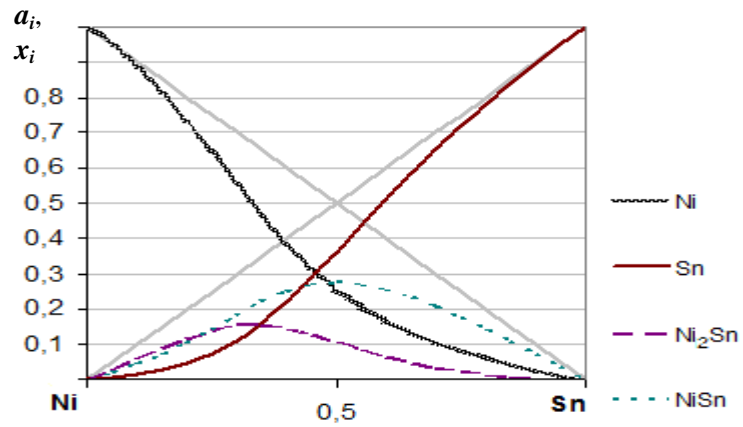


Рис. 4. Розраховані нами активності Ni і Sn в розплавах системи Ni—Sn за моделлю IAP

Fig. 4. Calculated the activity of Ni and Sn in the Ni—Sn melt based on the IAS model

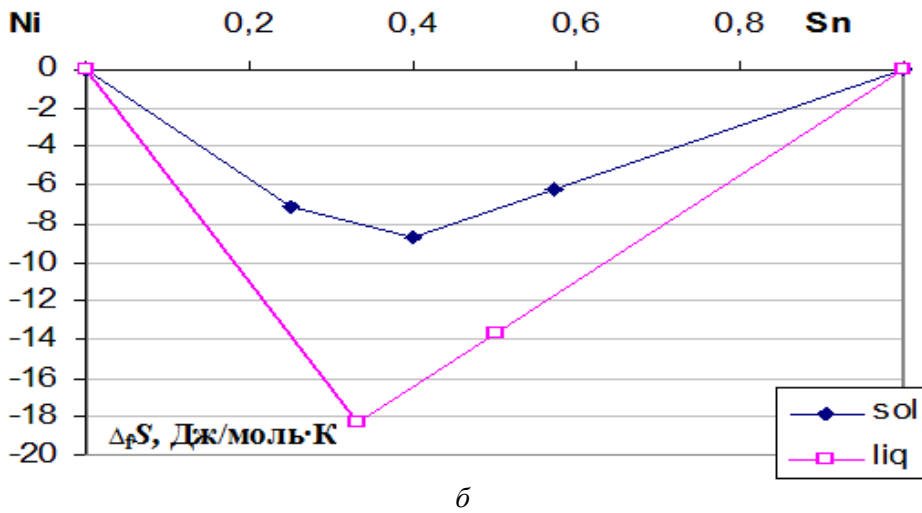
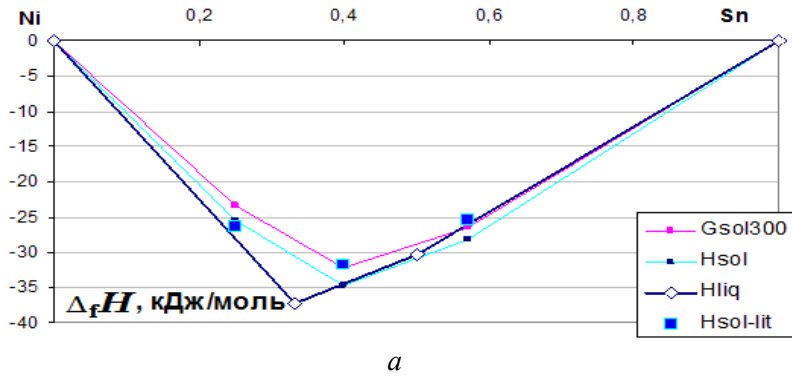


Рис. 5. Енергії Гіббса, ентропії та ентальпії утворення сполук системи Ni—Sn, розраховані за моделлю IAP

Fig. 5. Gibbs energy, entropy and enthalpy of formation of Ni—Sn system compounds, calculated on the basis of IAS model

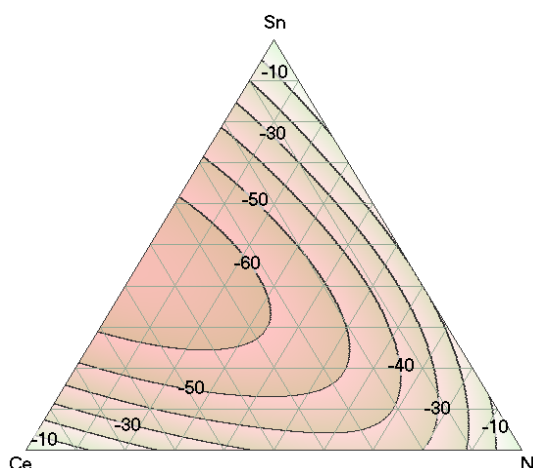


Рис. 6. Розраховані ентальпії змішування розплавів системи Ce—Sn—Ni за моделлю Редліха—Кістера

Fig. 6. The enthalpies of mixing the Ce—Sn—Ni melts on the Redlich—Cister model are calculated

Термодинамічні властивості і фазові рівноваги в бінарних системах Ce—Ni (Sn) нами недавно визначено і співставлено з літературними даними [16, 17].

Повна сукупність термодинамічних властивостей розплавів бінарних обмежуваних підсистем дала можливість розрахувати аналогічні параметри для системи Ce—Ni—Sn за “геометричними” (Бонье—Кабо, Туپی, Колера тощо) і за “аналітичною” (Редліха—Кістера) моделями (рис. 6). На рис. 6 видно, що результати цих розрахунків не співпадають між собою, але для всіх результатів мінімум припадає на подвійну систему Ce—Sn. Тому, щоб встановити, яка з моделей вірно описує термодинамічні властивості вказаних розплавів, потрібно провести їх дослідження методом калориметрії. Крім цього, із розрахованих ізоентальпій змішування розплавів системи Ce—Ni—Sn нами встановлено, за якими променевими перерізами проводити експериментальні дослідження найефективніше.

Висновки

З використанням моделі IAP вперше оцінено термодинамічні властивості сплавів системи Ni—Sn. Із виведених достовірних термохімічних властивостей розплавів подвійних систем Ni—Sn і Ce—Sn (Ni) вперше розраховано аналогічні параметри для системи Ce—Ni—Sn за різними моделями. Встановлено, що мінімум ΔH розплавів системи Ce—Ni—Sn за температури 1400—1700 К припадає на найтугоплавкішу подвійну сполуку Ce_5Sn_4 .

РЕЗЮМЕ. Критически проанализированы термодинамические свойства расплавов двойных систем Ni—Sn, Ce—Ni, Ce—Sn, известные из литературы, установлены наиболее достоверные данные, которые были

использованы для прогнозирования аналогичных параметров для системы Ce—Ni—Sn. Показано, что минимум ΔH расплавов системы Ce—Ni—Sn при 1400—1700 К приходится на самое тугоплавкое двойное соединение Ce_5Sn_4 .

Ключевые слова: термодинамические свойства, Ce, Sn, Ni, фазовые равновесия.

1. *Диаграммы состояния двойных металлических систем:* (Справ.). В 3-х т. / Под ред. П. П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1996. — 992 с.
2. *Liu H. S. Thermodynamic optimization of the Ni—Sn binary system / H. S. Liu, J. Wang, Z. P. Jin // CALPHAD. — 2004. — 28. — P. 363—370.*
3. *Liu J. Thermodynamic re-assessment of the Ni—Sn System / [J. Liu, C. Guo, C. Li, Z. Du] // Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.). — 2013. — 104, No. 1. — P. 51—59.*
4. *Pool M. J. The calculated enthalpy of mixing in liquid Cu—Ni—Sn alloys at 1580 K together with experimental data points / [M. J. Pool, I. Arpshofen, B. Predel, E. Schultheiss] // Z. Metallkd. — 1979. — 70. — P. 656.*
5. *Luck R. Calorimetric determination of the enthalpy of mixing of liquid nickel—tin alloys as a function of temperature / R. Luck, J. Tomiska, B. Predel // Ibid. — 1988. — 79. — P. 345.*
6. *Haddad R. Thermodynamics of nickel—tin liquid alloys / [R. Haddad, M. Gaune-Escard, J. P. Bros et al.] // J. Alloys Compd. — 1997. — 247. — P. 82—92.*
7. *Korber F. The formation enthalpy of binary alloys Fe—Sb, Co—Sb, Ni—Sb, Co—Sn, Ni—Sn, Cu—Sn and Cu—Zn in the cast condition / F. Korber, W. Oelsen // Mitt. K.-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf. — 1937. — 19. — P. 209.*
8. *Hultgren R. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys / [R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al.] // ASM Metals Park, OH, USA. — 1971.*
9. *Predel B. Enthalpies of formation and bonding ratios in some intermetallic nickel arsenide — type compounds / B. Predel, H. Ruge // Thermochem. Acta. — 1972. — 3. — P. 411.*
10. *Dannoehl H. Calorimetric determination of the enthalpies of formation of some intermetallic compounds / H. Dannoehl, H. L. Lukas // Z. Metallkd. — 1974. — 65. — P. 642.*
11. *Predel B. Bildungsenthalpien fester legierungen der binären systeme des eisens, kobalts und nickels mit germanium und zinn / B. Predel, W. Vogelbein // Thermochem. Acta. — 1979. — 30, No. 1—2. — P. 201—215.*
12. *Ghosh G. Thermodynamic modeling of the nickel—lead—tin system // Metall. Mater. Trans. — 1999. — 30, No. 6. — P. 1481—1494.*
13. *Torgersen A. N. Enthalpy of formation for CoGe, CoSn, $\text{Ni}_{3.14}\text{Sn}_4$, $\text{Ni}_{3.50}\text{Sn}_4$, $\text{AuCo}_{1.66}\text{Sn}_4$, AuNi_2Sn_4 and $\text{Au}_{1.17}\text{Pt}_{1.82}\text{Sn}_4$ / [A. N. Torgersen, H. Bros, R. Castanet, A. Kjekshus] // J. Alloys Compd. — 2000. — 307, No. 1—2. — P. 167—173.*

14. *Flandorfer H.* Thermodynamic re-assessment of the Ni—Sn system / [H. Flandorfer, U. Saeed, C. Luef et al.] // *Thermochim. Acta.* — 2007. — **459**. — P. 34.
15. *Eremenko V. N.* Properties of molten alloys of Sn with Fe, Co and Ni / V. N. Eremenko, G. M. Lukashenko, V. L. Pritula // *Russ. J. Phys. Chem.* — 1971. — **45**. — P. 1131.
16. *Іванов М. І.* Термодинамічні властивості сплавів подвійної системи Ce—Ni / [М. І. Іванов, В. В., Березуцький, М. О. Шевченко та ін.] // *Порошковая металлургия.* — 2015. — № 9—10. — С.106—116.
17. *Судавцова В. С.* Термодинамічні властивості та фазові рівноваги в сплавах системи Ce—Sn / [В. С. Судавцова, К. Ю. Пастушенко, М. О. Шевченко та ін.] // Там же. — 2018. — № 7/8. — С. 136—144.
18. *Скологдза Р. В.* Изотермическое сечение при 670 К диаграммы состояния Ce—Ni—Sn / Р. В. Скологдза, Л. П. Комаровская // *Изв. АН СССР. Металлы.* — 1988. — № 5. — С. 92—99.

Надійшла 03.11.18

Pastushenko K. Yu., Sudadtsova V. S., Levchenko P. P., Kudin V. G.

Interaction in the Ce—Ni—Sn system alloys

The thermodynamic properties of Ni—Sn, Ce—Ni, Ce—Sn double Ni—Ni systems, known from the literature, have been critically analyzed, and the most reliable data have been used to predict analogous parameters for the Ce—Ni—Sn system. It has been shown that the minimum ΔH of the Ce—Ni—Sn system melts at 1400—1700 K falls on the most refractory dual Ce_5 — Sn_4 compound.

Keywords: *thermodynamic properties, Ce, Sn, Ni, phase equilibria.*