

Термодинамические свойства расплавов тройных систем Al—Ni—PЗМ

Л. А. Романова, М. А. Шевченко, В. Г. Кудин*,
П. Н. Суботенко, В. С. Судавацова

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

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
Украина, Киев

Выполнен анализ фазовых равновесий и термодинамических свойств сплавов тройных систем Al—Ni—PЗМ. Исследованы термодинамические свойства тройных систем Al—Ni—Y (La) методом изопериболической калориметрии. Эти свойства рассчитаны также из аналогичных данных для двойных граничных подсистем. Показано, что рассчитанные и экспериментальные данные согласуются между собой.

Ключевые слова: термодинамические свойства, калориметрия, аморфизация, жидкие сплавы, Al, Ni, PЗМ.

Современный уровень развития науки и техники требует создания принципиально новых приборов, изделий и устройств, для разработки которых, прежде всего, необходимы материалы с заранее заданными свойствами. Теоретической базой для получения соединений и сплавов с перспективным для практического использования комплексом физико-химических, механических и эксплуатационных свойств являются диаграммы состояния двойных или многокомпонентных систем (их изотермические сечения), которые в полной мере (при определенной температуре) отражают характер взаимодействия компонентов. Известно, что построение фазовых равновесий в многокомпонентных системах требует значительного объема экспериментальных исследований большого количества образцов. Если изготовление опытных образцов связано с определенными технологическими трудностями (системы металлов с металлоидами, металлов с химически активными элементами и т. д.), то такая задача существенно усложняется. Разработка научных основ создания новых функциональных материалов требует расширения их экспериментальных исследований, в частности изучения диаграмм состояния соответствующих систем, кристаллической структуры интерметаллидов и свойств сплавов.

Фазовые равновесия в сплавах тройных систем Al—Ni—Sc (Y, La, Ce, Pr, Nd, Er) (рис. 1) определены в работах [1—5] в основном в областях, примыкающих к системе Al—Ni до $x_{PЗМ} = 0,5$. Для фазовых равновесий в сплавах системы Al—Ni—La (Nd, Gd) исследования выполнены в углу алюминия. По этим данным построены поверхности ликвидуса и солидуса этих систем (рис. 2), которые имеют много общего. В этих частях диаграмм состояния систем Al—Ni—La (Nd) эвтектики имеют близкий состав. Таким

© Л. А. Романова, М. А. Шевченко, В. Г. Кудин, П. Н. Суботенко,
В. С. Судавацова, 2013

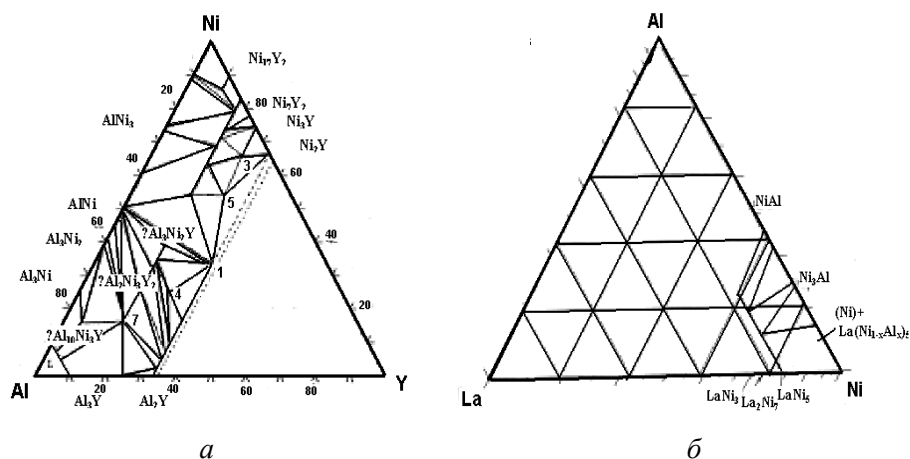


Рис. 1. Изотермические сечения систем Al—Ni—Y при 1073 К (а) [1] и Al—Ni—La при 1273 К (б) [2]: 1 — YNiAl; 2 — YNiAl; 3 — Y₃Ni₈Al; 4 — YNiAl₂; 5 — Y₃Ni₆Al₂; 6 — YNi₂Al₃; 7 — YNiAl₄.

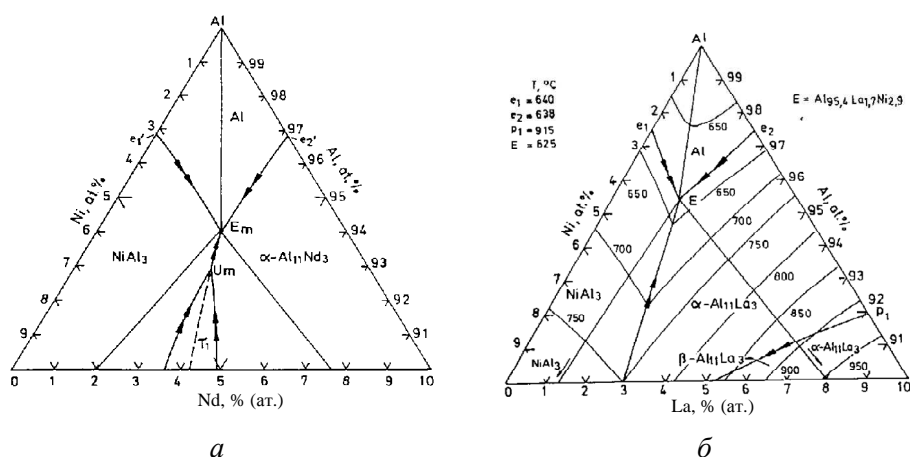
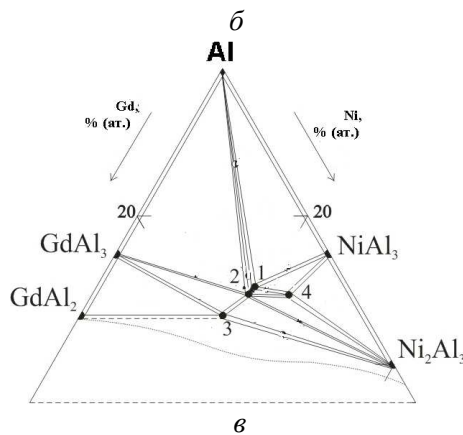


Рис. 2. Фазовые равновесия в системах Al—Ni—Nd [6] (а), Al—Ni—La [6] (б) и Al—Ni—Gd [7] (в) при 773 К.

образом, необходимо дальнейшее исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств расплавов тройных систем Al—Ni—РЗМ.

Термодинамические свойства расплавов тройных систем Al—Ni—Y (La, Ce) исследованы нами при 1770 ± 5 К. Для изученных лучевых сечений этих систем (рис. 3) частичные энтальпии смешения никеля и алюминия являются экзотермическими. Их значения постепенно уменьшаются по абсолютной величине с увеличением содержания третьего компонента, который добавляется в исходный расплав. Экспериментальное исследование расплава системы Al—Ni—Y вдоль лучевого сечения $x_{Ni} / x_Y = 0,75/0,25$ было значительно затруднено существованием в исходной двойной системе тугоплавкого



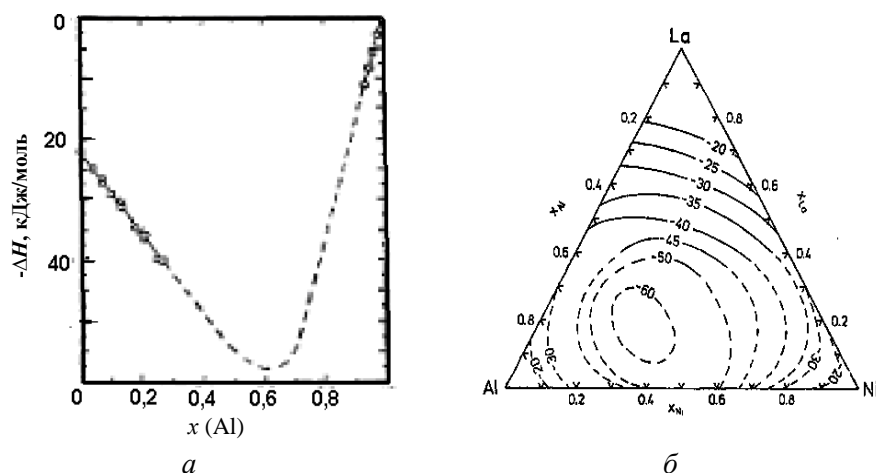


Рис. 3. Энтальпии смешения расплавов системы Ni—Al—La изученных сечений (а) и их проекции на концентрационный треугольник (б) [5, 6]: □ — $\text{La}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}\text{Al}$; ○ — $\text{Al}_{0,11}\text{La}_{0,89}\text{Ni}$; Δ — $\text{Al}_{0,18}\text{La}_{0,82}\text{Ni}$; x — $\text{Al}_{0,27}\text{La}_{0,73}\text{Ni}$.

соединения YNi_5 , которое конгруэнтно плавится при температуре, близкой к температуре проведения опыта. Это привело к переходу сплава в гетерогенную область.

Энтальпии смешения расплавов четырех сечений системы Ni—Al—La при 1073 К определены методом калориметрии [8, 9] (рис. 3). С использованием этих энтальпий смешения расплавов и рассчитанных по теории ассоциированных растворов построены изоэнтальпии расплавов Ni—Al—La (рис. 4). Видно, что минимум -60 кДж/моль находится вблизи моноалюминида никеля. Такие большие экзотермические эффекты образования расплавов Ni—Al—La при 1073 К коррелируют с данными для жидких тройных систем Ni—Al—IVb (Y), исследованных при 1770—1835 К. Таким образом, можно сделать вывод, что энтальпии смешения расплавов Ni—Al—La не зависят от температуры, аналогично жидким растворам системы Al—La.

Исследование термодинамических свойств расплавов тройных систем является сложным экспериментальным заданием, поэтому применены модели, по которым можно их оценить. Для расчетов энтальпий смешения расплавов тройных систем, состоящих из двух двойных с сильным взаимодействием между компонентами и третьей, близкой по свойствам к идеальной или описываемой моделью регулярного раствора, лучшее согласование с экспериментально полученными термодинамическими величинами нередко обеспечивает уравнение Редлиха—Кистера.

Для расплавов тройных систем Al—Ni—Sc (La) прогнозируемые поверхности энтальпий смешения характеризуются минимумами, которые приходятся на середину треугольника Гиббса—Розебома (рис. 4). Это свидетельствует о возможности образования в этой области составов тройных соединений, плавящихся при достаточно высокой температуре, что коррелирует с энтальпией образования некоторых алюмоникелидов иттрия, для которых в этой области составов минимальные значения близки к -65 кДж/моль. Энтальпии образования LaNi_4Al и LaNiAl равны $-40,9$ и $-49,0$ кДж/моль. Поэтому энтальпии плавления этих соединений $\Delta H = 17$ и 15 кДж/моль, что неплохо согласуется с данными калориметрии.



Рис. 4. Изознтальпии смешения (кДж/моль) расплавов систем Al—Ni—Y (Sc, La), определенные методом калориметрии (—) и рассчитанные по модели Редлиха—Кистера (---).

В связи с тем, что в системах Al—Ni—Y (La, Sc) все три двойные граничные подсистемы характеризуются сильным взаимодействием между разноимёнными компонентами, для прогнозирования термодинамических свойств расплавов этой системы целесообразно было применить модель Колера или Редлиха—Кистера. Это обусловлено тем, что в этих моделях все граничные подсистемы используются с одинаковым вкладом. Кроме того, в модели были использованы наши новые данные по энтальпиям смешения расплавов системы Ni—Y, которые являются более экзотермичными (в области сплавов, богатых иттрием). Кроме того, впервые нам удалось рассчитать энтропии и энергии Гиббса смешения этих расплавов, исходя из имеющихся экспериментальных и расчётных данных по активностям компонентов расплавов двойных граничных подсистем.

1. Рихаль Р. М. Изотермічний переріз при 800 °С потрійної системи ітрій—нікель—алюміній в області 0—33,3% (ат.) ітрію / Р. М. Рихаль, О. С. Заречнюк // Доп. АН УРСР. Сер. А. — 1977. — № 4. — С. 375—377.
2. Абрамян А. К. Изучение взаимодействия в системе алюминий—лантан—никель в фазах, богатых никелем. — М. : ВИНТИ. — 1979. — 3782. — С. 212—214.
3. Рихаль Р. М. Изотермічний переріз потрійної системи празеодим—нікель—алюміній при 800 °С в області 0—33,3% (ат.) празеодиму / Р. М. Рихаль, О. С. Заречнюк, Я. Й. Кутень // Доп. АН УРСР. Сер. А. — 1978. — № 12. — С. 1136—1138.
4. Рихаль Р. М. Изотермічний переріз потрійної системи Gd—Ni—Al при 800 °С в області 0—33,3% (ат.) гадолінію / Р. М. Рихаль, О. С. Заречнюк, О. М. Марич // Там же. — 1978. — № 9. — С. 853—855.
5. Simona Delsante. Constitutional properties of selected ternary R—Ni—Al alloys (R = Ce, Sm) / Simona Delsante, Gabriella Borzone // TOFA 2010 — Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 12—16 September 2010.

6. Gödecke T. Metastable Al—Nd—Ni and stable Al—La—Ni phase equilibria / [T. Gödecke, W. S. Sun, R. Lück, K. Lu] // Zeitschrift für Metallkunde. — 2001. — **92** (7). — P. 717—722.
7. Mika Taras. Phase equilibria in the {Y, Gd}—Ni—Al ternary systems in the 65—100% (at.) Al range at 773 K: a reinvestigation / Taras Mika, Bogdan Kotur // Chem. Met. Alloys. — 2010. — **3**. — P. 208—219.
8. Feufel H. Calorimetric study of ternary liquid Al—La—Ni alloys / [H. Feufel, F. Schuller, J. Schmid, F. Sommer] // J. All. Comp. — 1997. — **257**. — P. 234—244.
9. Sommer F. Temperature and concentration dependence of the enthalpy of formation of liquid Al—La—Ni alloys / F. Sommer, J. Schmid, F. Schuller // J. of Non-Crystalline Solids. — 1996. — **205—207**. — P. 352—356.

Термодинамічні властивості розплавів потрійних систем Al—Ni—РЗМ

Л. О. Романова, М. О. Шевченко, В. Г. Кудин,
П. М. Суботенко, В. С. Судавацова

Виконано аналіз фазових рівноваг і термодинамічних властивостей сплавів потрійних систем Al—Ni—РЗМ. Досліджено термохімічні властивості потрійних систем Al—Ni—Y (La) методом ізопериболічної калориметрії. Ці властивості розраховано так само з аналогічних даних для подвійних граничних підсистем. Показано, що розраховані і експериментальні дані узгоджуються між собою.

Ключові слова: термодинамічні властивості, калориметрія, аморфізація, рідкі сплави, Al, Ni, РЗМ.

Thermodynamic properties of melts of the ternary Al—Ni—REM

L. O. Romanova, M. O. Shevchenko, V. G. Kudin,
P. M. Subotenko, V. S. Sudavtsova

The analysis of phase equilibria and thermodynamic properties of the alloys of ternary systems Al—Ni—REM. Found that they have been insufficiently studied. Investigated thermochemical properties of ternary systems Al—Ni—Y (La) by izoperebolicheskoy calorimetry. Just calculated these properties of similar data for the double boundary subsystems. It is shown that the calculated and experimental data agree with each other.

Keywords: thermodynamic properties, calorimetry, liquid metals, amorphization, Al, Ni, REM.