

УДК 541.22

**ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СПЛАВОВ КРЕМНИЯ
СО СКАНДИЕМ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ**

В. С. Судацова, Г. И. Баталин, В. П. Курач

Физико-химические свойства сплавов системы Sc—Si еще не изучены. Только недавно появились некоторые сведения о диаграмме состояния системы [1, 2]. С целью изучения свойств жидких сплавов кремния со скандием мы исследовали энтальпии образования в изотермическом калориметре при 1820 К в интервале $0 < x_{Sc} < 0,1$. Исходными материалами служили кремний монокристаллический и скандий марки СкМ-2. Калориметрическая ячейка состояла из массивного молибденового блока и вставленного в него алундового тигля. Взаимодействия тигля из Al_2O_3 со скандием во время опыта не происходило. Это, вероятно, связано с тем, что мы исследовали разбавленные растворы Sc в кремнии. Теплоту растворения рассчитывали по уравнению

$$(\Delta H_{T_0})_i = -n_i \Delta H_{298}^{T_0} - k \int_0^t \Delta T dt, \tag{1}$$

где n_i — количество молей сбрасываемого i -компонента; ΔH_{298} — изменение энтальпии i -компонента от 298 до T_0 ; ΔT — изменение температуры калориметрической ванны; t — время растворения образца; k — постоянная калориметра. Значения $\Delta H_{298}^{T_0}$ взяты из справочника [3].

Значение k определяли вначале каждого опыта путем сбрасывания в ванну образцов, состоящих из металла-растворителя. Поскольку интеграл $\int_0^t \Delta T dt$ нельзя вычислить аналитически, мы переносили все полученные термографические кривые на кальку, вырезали и взвешивали. По тепловым эффектам растворения рассчитывали парциальные и интегральные энтальпии образования:

$$\Delta H = \frac{\sum_i (\Delta H_{T_0})_i + \sum_j (\Delta H_{T_0})_j}{\sum_i n_i + \sum_j n_j}; \tag{2}$$

$$\Delta H_i = \frac{(\Delta H_{T_0})_i}{n_i} = -\Delta H_{298}^{T_0} - \frac{k \int_0^t \Delta T dt}{n_i} = -(\Delta H_{T_0})_i - \frac{k S_i}{n_i}, \tag{3}$$

где n_i, n_j — количества молей i - и j -компонентов; S_i — вес кальки.

Точность в определении ΔH и $\Delta \bar{H}_i$ зависит от погрешностей, с которыми входят в уравнения (2), (3) $k, S_i, n_i, n_j, (\Delta H_{298}^{T_0})_{i,j}$. Так как $(\Delta H_{298}^{T_0})_{i,j}$ — это табличные величины, ошибки их можно считать систематическими. Поэтому основной вклад в случайную погрешность $\Delta \bar{H}_i$ вносит второй член уравнения (3). Учтявая это, получим выражение для расчета относительной погрешности δ :

$$\delta = \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta S_i}{S_i} + \frac{\Delta n_i}{n_i} = \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta S_i}{S_i} + \frac{\Delta m_i}{m_i}, \tag{4}$$

где m_i — масса образцов.

Точность в определении S и m равна 10^{-4} г, а ошибку k считали равной среднеквадратичной ошибке среднеарифметического \bar{k} :

$$\sigma_k = \Delta k = \sqrt{\frac{\sum_i (\bar{k} - k_i)^2}{(z-1)z}}, \quad (5)$$

где z — количество измерений k .

Величину k определяли как среднеарифметическое 4—5 измерений. Рассчитанные по уравнению (4) ошибки для парциальной энтальпии смешения не превышают $\pm 7\%$. Если еще учесть погрешность (ΔH_{T_0}) , то точность в определении $\Delta \bar{H}_i$ составит ± 9 — 10% .

Таблица 1

Парциальные и интегральные энтальпии смешения жидких сплавов системы Sc—Si при 1820 К (в кДж/моль)

x_{Sc}	$-\Delta \bar{H}_{Sc}$	$-\Delta \bar{H}_{Si}$	$-\Delta H$	x_{Sc}	$-\Delta \bar{H}_{Sc}$	$-\Delta \bar{H}_{Si}$	$-\Delta H$
0,004	100	0,2	0,6	0,057	144	4,0	12,0
0,016	102	0,9	2,6	0,061	121	4,3	11,5
0,022	109	1,2	3,5	0,066	151	4,9	14,6
0,032	121	2,1	6,0	0,072	137	5,3	14,8
0,039	120	2,5	7,1	0,078	150	6,1	17,4
0,044	132	2,9	8,6	0,088	147	6,8	19,2
0,048	114	3,2	8,6	0,092	140	7,2	19,4
0,054	119	3,8	10,1				

Таблица 2

Значения ΔH жидких сплавов систем Si—3d-металл при $x_{Si}=0,9$ и $\Delta \bar{H}_{3d-металл}^\infty$

3d-металл	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{Me}^\infty$	3d-металл	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{Me}^\infty$
	кДж/моль			кДж/моль	
Sc	20	100	Mn	8	85
Ti	15	147	Fe	12	100
V	10	96	Co	12	116
Cr	7,8	80	Ni	10	128
			Cu	1,2	68

Полученные значения $\Delta \bar{H}_i$, ΔH приведены в табл. 1. Очевидно, что сплавы Sc с Si образуются с выделением значительного количества теплоты. Это не является неожиданностью, так как изученные ранее термодинамические свойства всех жидких сплавов систем Si—3d-металл свидетельствуют о сильном межчастичном взаимодействии, которое носит, вероятнее всего, донорно-акцепторный характер.

В табл. 2 сопоставлены значения теплот смешения при $x_{Si} = 0,9$ и предельные величины $\Delta \bar{H}_{Me}^\infty$, полученные нами, а также другими авторами.

1. Шанк Ф. А. Структуры двойных сплавов. (Второе дополнение).— М.: Металлургия, 1965.— 714 с.
2. Власов В. И., Лозовский В. Н., Колесниченко А. И. Температурная зависимость коэффициента распределения скандия в кремнии.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1982, 18, № 3, с. 518.
3. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов.— М.: Металлургия, 1965.— 172 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 11.03.83