Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Температури фазових перетворень і властивості сплавів системи Al-Nd-Ni

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студентки четвертого року навчання
Шамровської Поліни Михайлівни

Науковий керівник
канд. фіз.-мат. наук, доцент,
доцент кафедри фізики металів
Кудін Володимир Григорович

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №9 від «17» червня 2022 р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ — 2022

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студентка Шамровська Поліна Михайлівна виконала та захистила кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою_____.

Голова ЕК _____

«____»_____2022 р.

АНОТАЦІЯ

Поліна Шамровська. Температури фазових перетворень і властивості сплавів системи Al-Nd-Ni.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ –2022.

Науковий керівник: канд. фіз.-мат. наук, доц. Кудін Володимир Григорович.

Методом ВДТА визначені температури фазових переходів ряду сплавів системи Al-Nd-Ni.. Визначено, що вивчені сплави мають по 2-4 фазових перетворень. Методом калориметрії при 1500-1740 K визначено ентальпії змішування рідких сплавів даної системи. Розраховано параметри потрійних систем з даних для граничних подвійних за моделями Колера, Редліха-Кістера-Муджіану

Ключові слова : система Al-Nd-Ni, метод ДТА, фазові перетворення, високотемпературна калориметрія, рідкі сплави

SUMMARY

Polina SHAMROVSKA. Temperatures of Phase Transformations and Properties of Alloys of The Al-Nd-Ni System.

Bachelor qualification work on the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2022.

Research supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor Volodymyr KUDIN.

The HDTA method was used to determine the phase transition temperatures of a number of Al-Nd-Ni system alloys. It was determined that the studied alloys have 2-4 phase transformations. Calculated triple data systems for boundary doubles according to the models of Kohler, Redlich-Kister-Mujian

Keywords: Al-Nd-Ni system, DTA method, phase transformations, high-temperature calorimetry, liquid alloys

ЗМІСТ

Вступ 6

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ і ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ СИСТЕМ Al-Ni-Nd ТА ГРАНИЧНИХ ПОДВІЙНИХ 8

РОЗДІЛ 1.2. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Nd–Ni 11

РОЗДІЛ 1.3. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Al–Ni 15

РОЗДІЛ 1.4. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ AL -ND–NI 16

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ 19

2.1. Виготовлення зразків 19

2.2. Метод ДТА дослідження температур фазових перетворень зразків 19

Р.2.2.. Методика експериментів на ізопериболічному калориметрі 22

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Nd-Ni НА ВДТА 23

РОЗДІЛ 4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Nd-Ni 27

РОЗДІЛ 4.1 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ 27

РОЗДІЛ.4.2 МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Nd-Ni 29

РОЗДІЛ 4.2.1 МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОТРІЙНИХ РОЗПЛАВІВ ЗА ДАНИМИ ГРАНИЧНИХ ПОДВІЙНИХ СИСТЕМ 29

РОЗДІЛ 5. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ 34

Висновки 38

Список використаної літератури 38

ВСТУП

А к т у а л ь н і с т ь п р о б л е м и В останні десятиріччя збільшився інтерес різних наукових груп до сплавів, що містять алюміній, перехідні та рідкісноземельні метали (Ln) – основи для матеріалів з особливими фізико-хімічними властивостями (аморфних, нанокристалічних). Багато властивостей цих систем, особливо термодинамічних, для їх розплавів у широкому температурному інтервалі дотепер не вивчено. При високих температурах дослідження таких сплавів ускладнене їх високою хімічною активністю. Це пояснює переважну кількість розрахункових робіт у цій галузі, одна з найбільш сучасних серед яких [1] містить огляд літератури й оцінку термодинамічних властивостей сплавів та діаграм стану систем Al-La(Ce, Pr, Nd, Sm). Однак деякі з даних [1] відрізняються від установлених раніше, при цьому їх виведення базувалося на дуже обмеженій експериментальній інформації. Це зробило актуальним подальше дослідження даних об’єктів, у тому числі з метою встановлення фізично обґрунтованих залежностей термодинамічних властивостей сплавів Al-Ln від атомного номера лантаноїду. Після La і Ce, такі лантаноїди як Pr і Nd характеризуються найбільшою поширеністю в земній корі, тому дослідження їхніх сплавів є пріоритетним.

Плівки, виготовлені зі сплаву Al-Nd, знайшли застосування в якості струмопровідних матеріалів для рідкокристалічних дисплеїв (LCD), оскільки їх висока теплостійкість значно перевершує чистий алюміній, тоді як зниженням електропровідності можна знехтувати. Нажаль, природні поклади неодиму розподілені дуже нерівномірно (значна частка їх знаходиться на території Китаю), тому цінові коливання цього досить дефіцитного компоненту викликають інтерес до пошуку замінників. Такий пошук неможливий без глибинного вивчення механізмів взаємодії компонентів системи Al-Nd, в якій жорстко локалізовані та поляризовані за спіном 4f-електрони неодиму співіснують з майже вільними електронами алюмінію, делокалізованими в об'ємі кристалу.

Багато сплавів, що використовують на практиці, є тугоплавкими і характеризуються сильними міжчастинковими взаємодіями, тому обчислення основних фі-

зико-хімічних властивостей такого типу систем є важливим завданням. Розробка методів моделювання і прогнозування фізико-хімічних властивостей різних об’єктів суттєво зменшить витрати для встановлення цієї важливої інформації.

Мета даної роботи –ознайомитись із визначенням: 1.температур фазових перетворень сплавів системи Al-Nd-Ni методом ДТА; 2. ентальпії змішування розплавів системи Al-Nd-Ni методом калориметрії в широкому концентраційному інтервалі; 3. оцінити ентальпії змішування розплавів системи Al-Nd-Ni за різними моделями із аналогічних даних для обмежуючих подвійних підсистем.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ І ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ СИСТЕМИ AL-NI- ND ТА ГРАНИЧНИХ ПОДВІЙНИХ

Ентальпії змішування розплавів системи Al-Nd вивчалися методом калориметрії в інтервалах концентрацій $0<x_{Nd}<0,25$ при 1500-1740 K, $0,4<x_{Nd}<0,64$ при 1670-1740 K і $0,64<x_{Nd}<1$ при 1460-1500 K (рис. 1.1, 1.2,), а термодинамічні властивості всіх фаз розраховані за моделлю IAP в роботі [2].

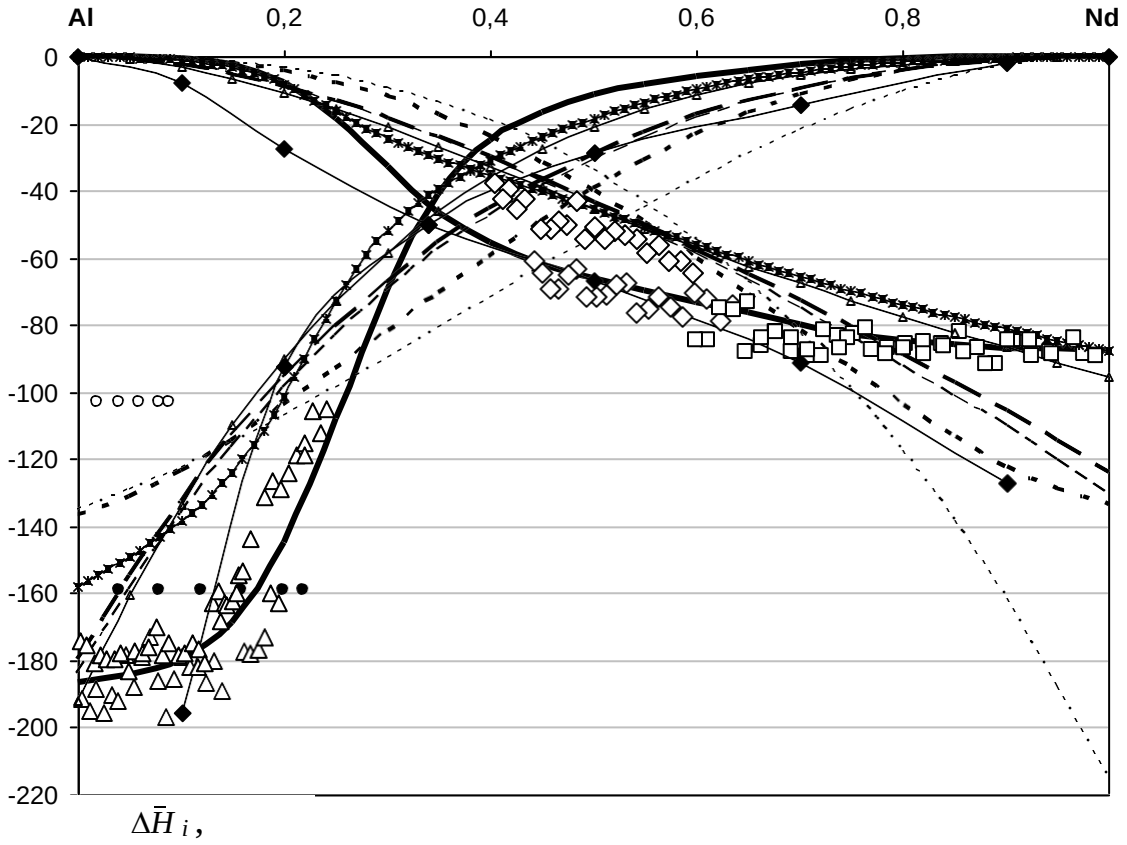


Рис. 1.1. Парціальні ентальпії змішування компонентів розплавів системи Al-Nd: експериментальні дані [2]– $\Delta\overline{H}_{Al}$ при 1460-1500 K (□), 1670-1740 K (◇) і $\Delta\overline{H}_{Nd}$ при 1500-1740 K (△); апроксимовані за моделлю IAP при 1500 K (——); символи - літературні дані

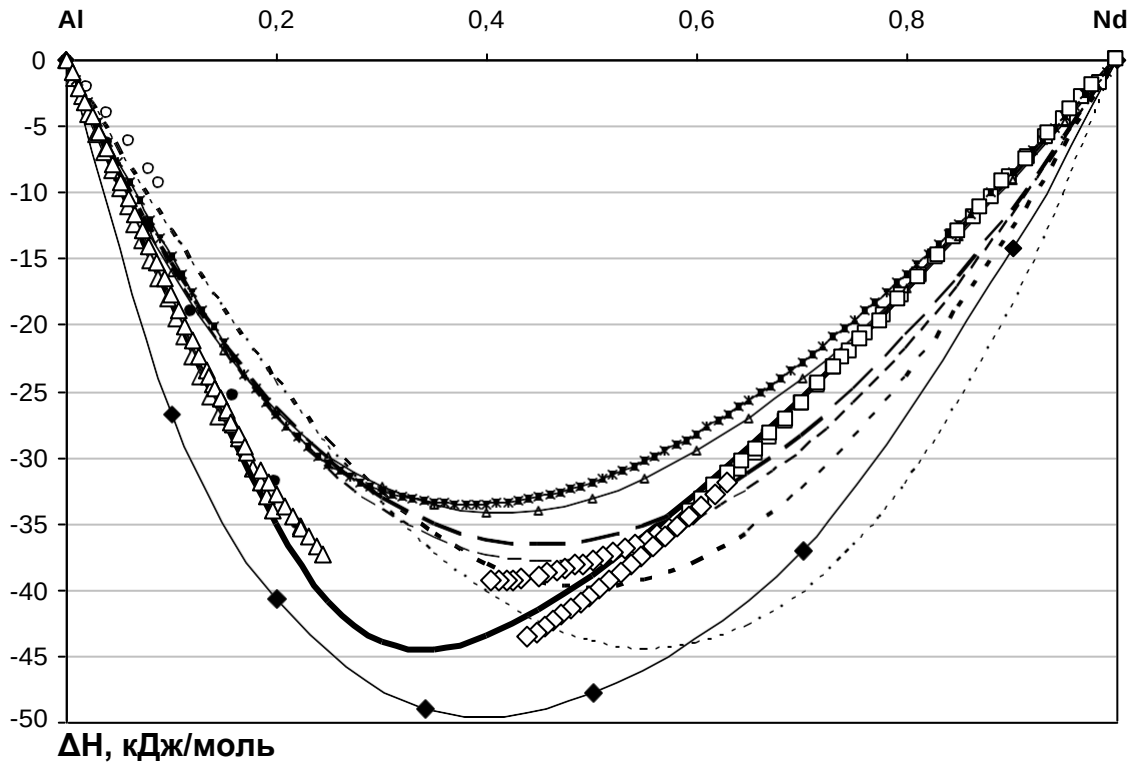


Рис.1.2. Інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al-Nd: експериментальні дані[2]: з боку Nd – при 1460-1500 K (□), продовжені при 1670-1740 K (◇); з боку Al – при 1500-1740 K (△); апроксимовані за моделлю IAP при 1500 K (——); інші символи - літературні дані.

Активності компонентів, мольні частки асоціатів, ентальпії, ентропії утворення асоціатів у розплавах та сполук у твердих сплавах системи Al-Nd при 298 K наведено на рис. 1.3, 1.4.

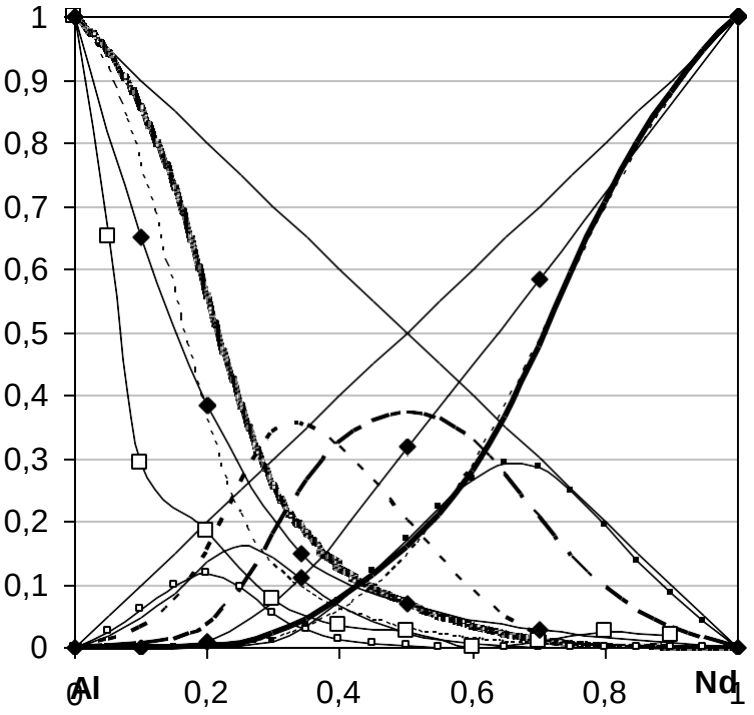
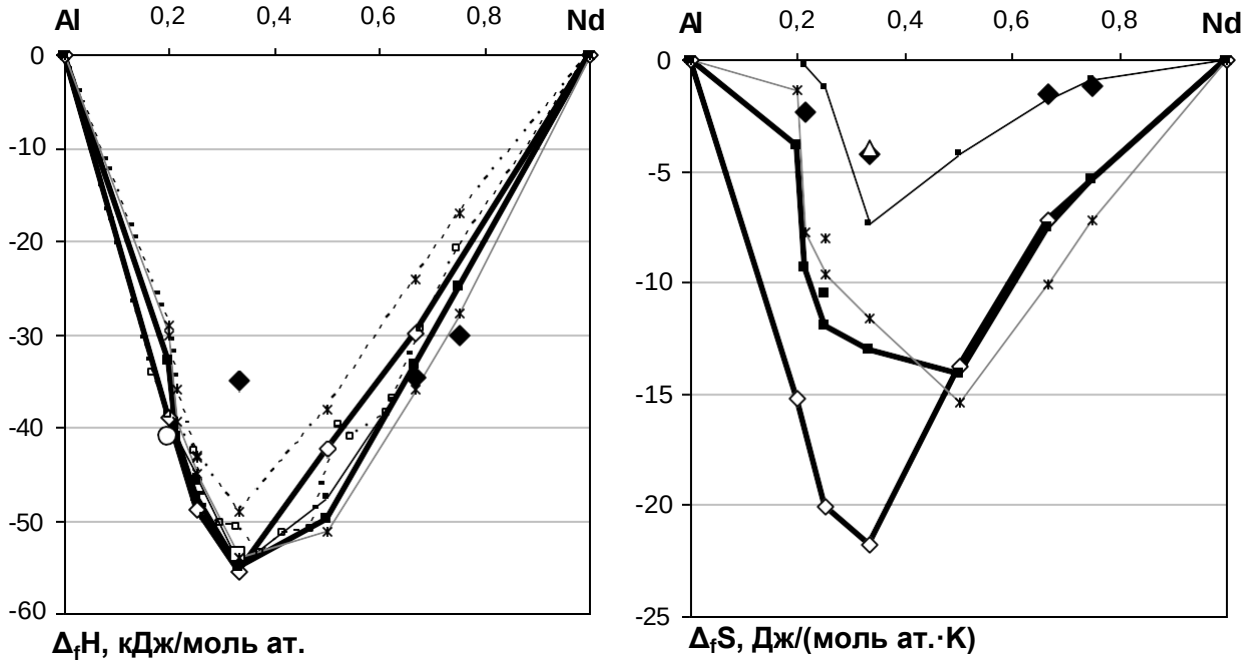


Рис. 1.3. Активності чистих компонентів (▫▫▫▫▫▫▫ Al, ▬▬ Nd) та мольні частки асоціатів (▬▫▬ $NdAl_4$, ▬▬ $NdAl_3$, ▬ ▬ ▬ $NdAl_2$, ▬ ▬ NdAl, ▬▪▬ Nd_2Al) у розплавах системи Al-Nd при 1500 K за моделлю IAP; літературні дані .



а б

Рис. 1.4. Ентальпії та ентропії утворення асоціатів у розплавах (▬◇▬) та сполук у твердих сплавах системи Al-Nd при 298 K, розраховані (▬■▬) та літературні дані.

Діаграма стану системи Al-Nd з експериментальними точками ◘ [], ◈ [], △ [], ▽, ⏲ []. представлено на рис. 1.5.

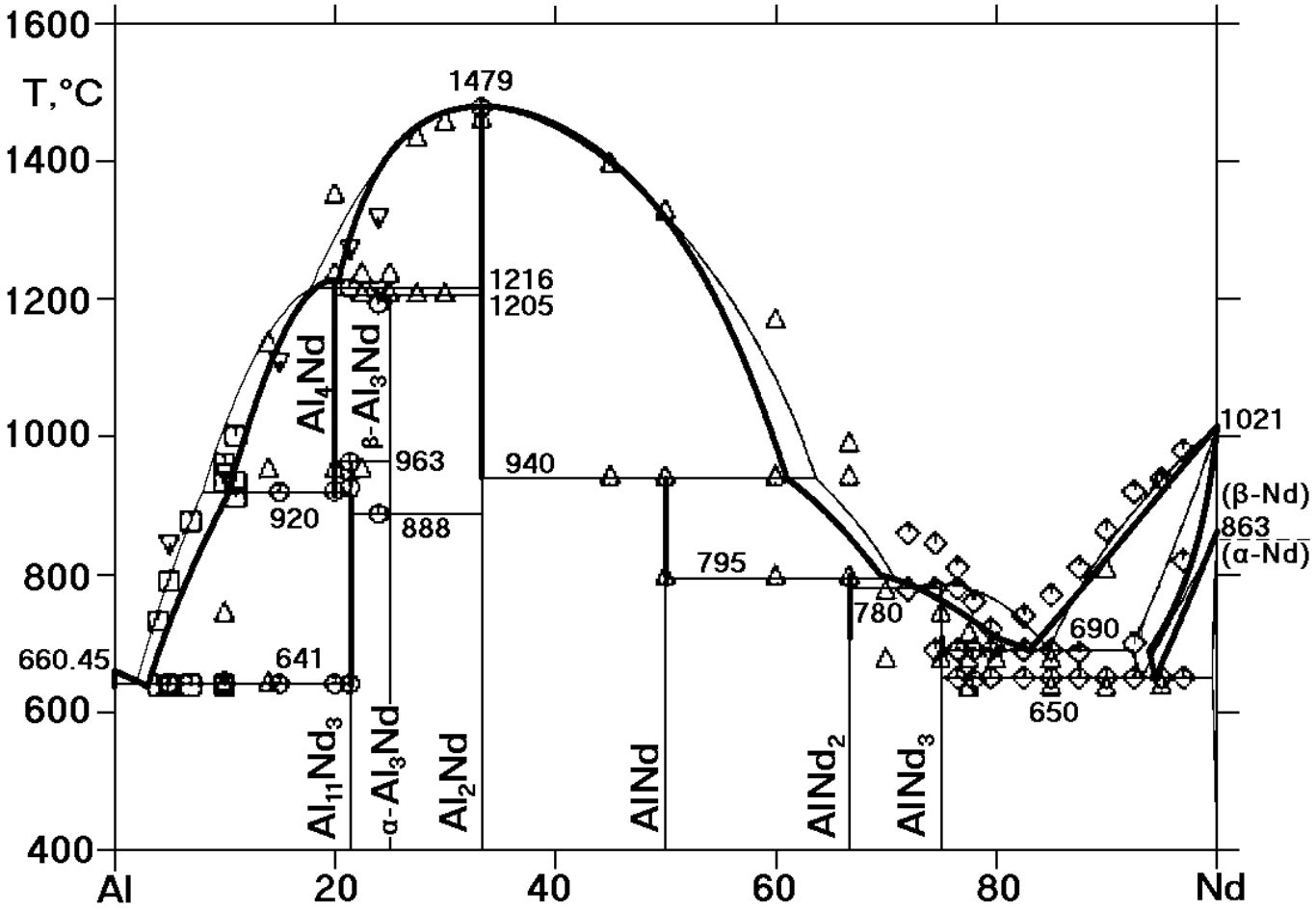


Рис. 1.5. Діаграма стану системи Al-Nd з експериментальними точками . [Лінії ліквідус і солідус (жирні) – змодельовані].

Видно, що експериментальні і змодельовані дані корелюють між собою.

РОЗДІЛ 1.2. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Nd–Ni

Одержані в [3] і відомі з літератури парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Nd-Ni наведено на рис. 1.6. Видно, що досліджені рідкі сплави системи Nd–Ni утворюються з виділенням значної кількості теплоти (ΔH_{min} = –33.9±0.8 кДж/моль при x_{Ni} = 0.63 і 1750 K). У дослідженому температурному інтервалі (1733–1773 K) інтегральні ентальпії змішування розплавів описано поліномом

$$\Delta H = x_{Ni}(1-x_{Ni})\left(-75.32-103.41x_{Ni}+273.45x_{Ni}^2-817.02x_{Ni}^3+548.58x_{Ni}^4\right).$$

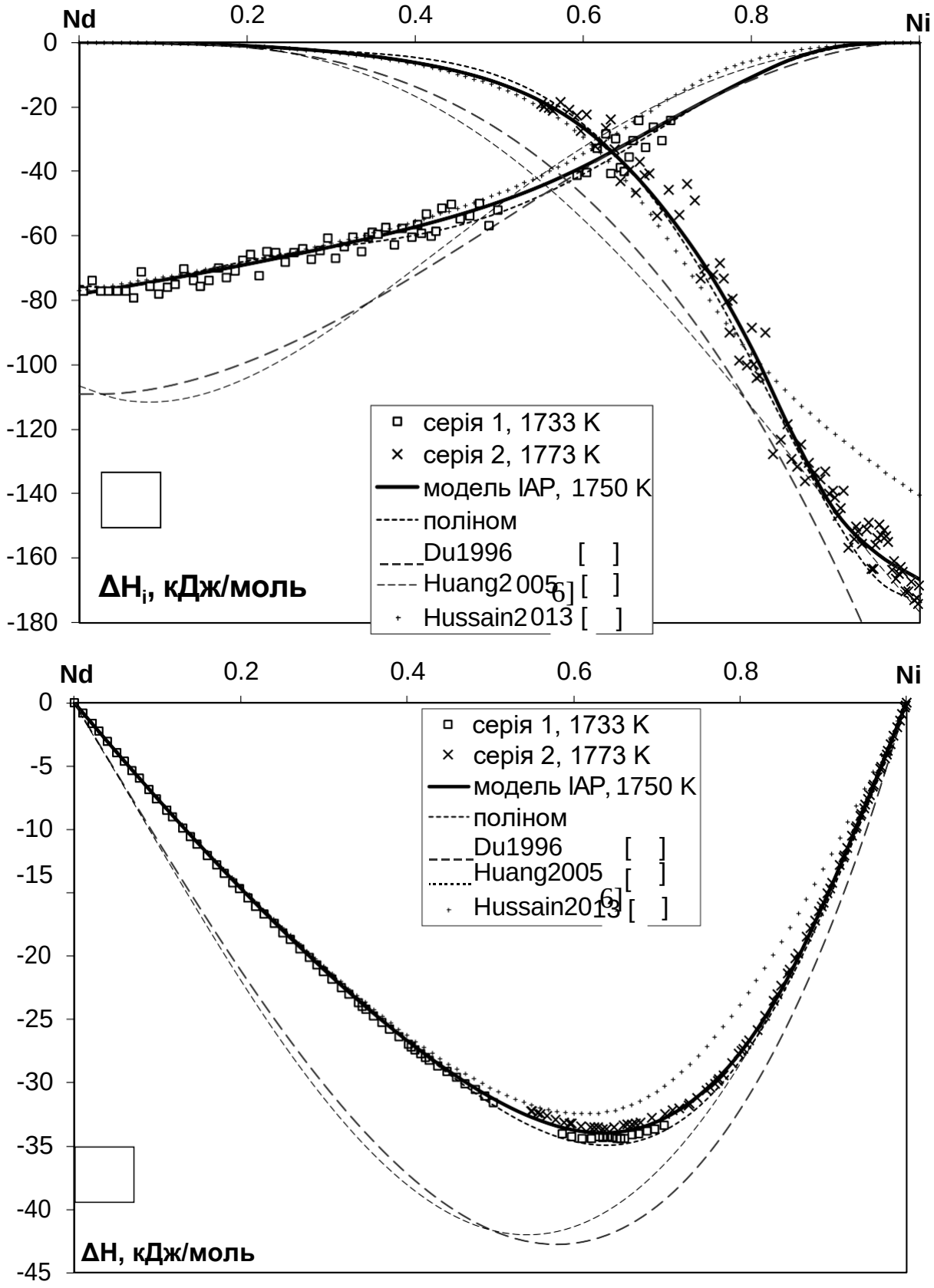


Рис. 1.6 Парціальні (а) та інтегральні (б) ентальпії змішування рідких сплавів системи Nd–Ni при 1733–1773 К.

На рис. 1.7 і 1.8 наведено активності компонентів та мольні частки асоціатів у розплавах, ентальпії ($\Delta_f H$), та ентропії ($\Delta_f S$) утворення асоціатів та інтерметалідів в розплавах системи Nd–Ni.

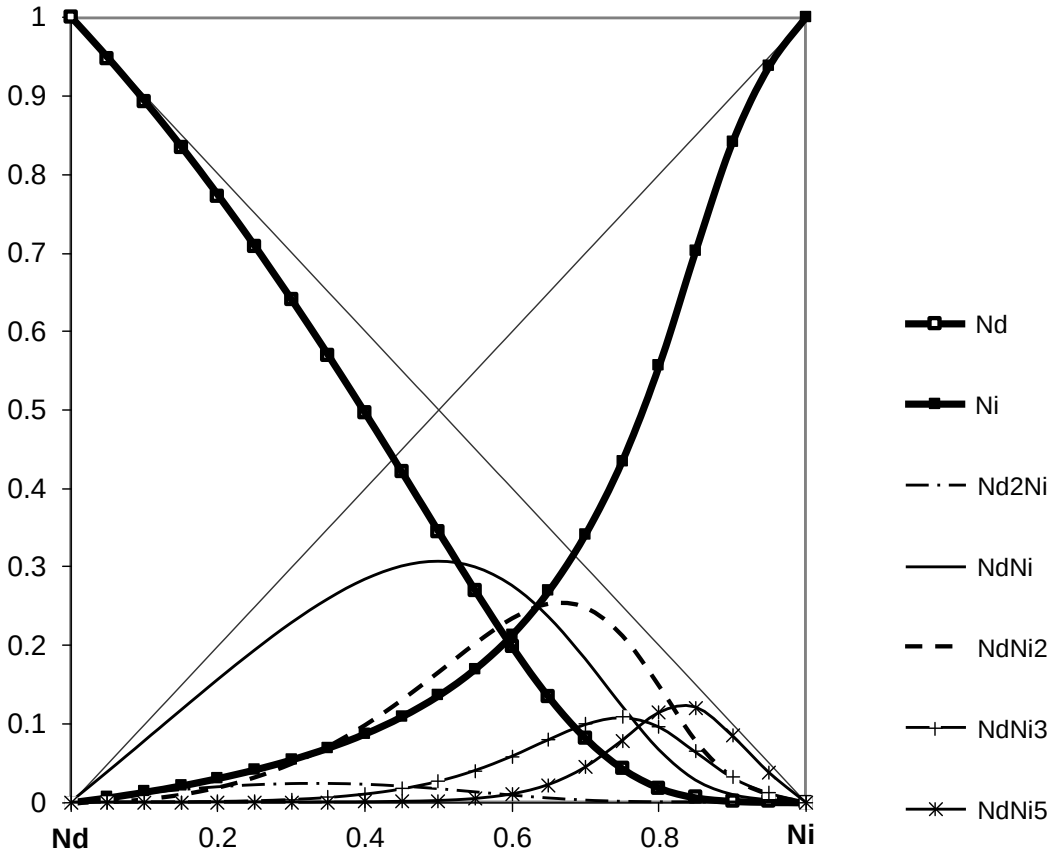
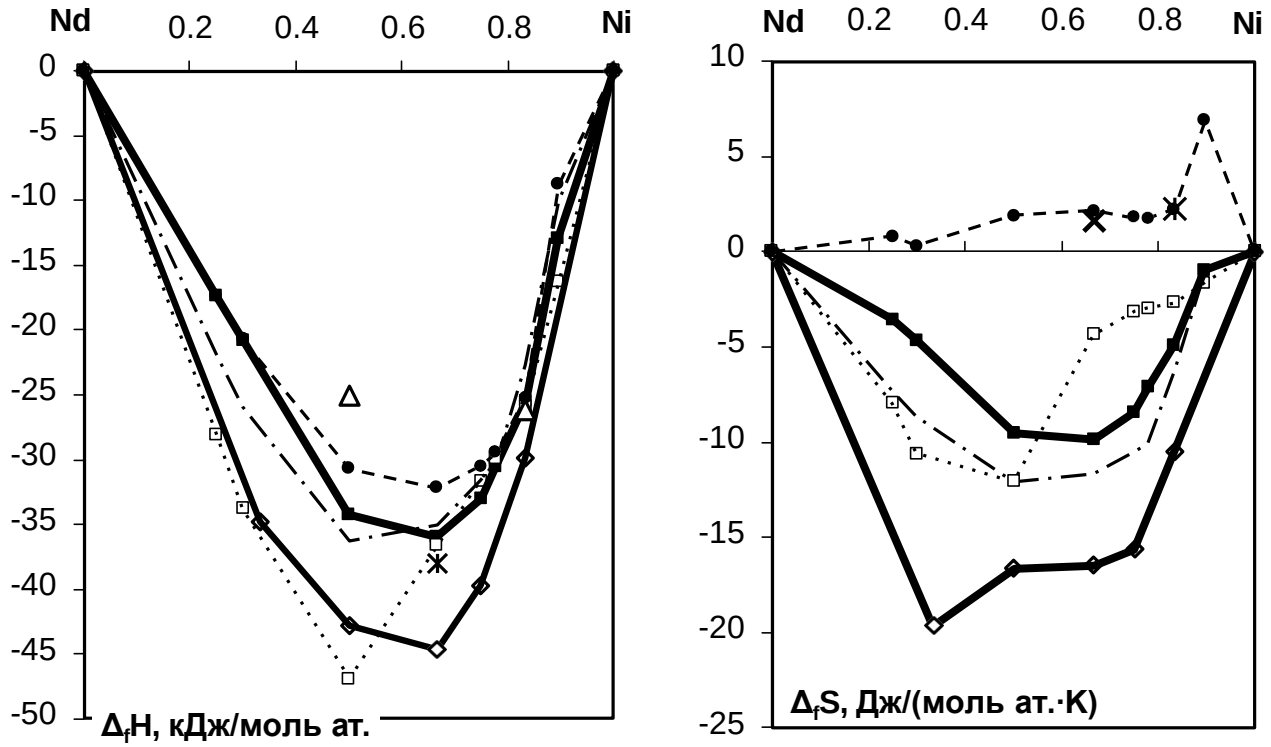


Рис. 1.7. Активності компонентів та мольні частки асоціатів у розплавах системи Nd–Ni при 1750 К.



а б

Рис. 1.8. Ентальпії ($\Delta_f H$, а) та ентропії ($\Delta_f S$, б) утворення асоціатів у розплавах та інтерметалідів системи Nd–Ni, змодельовані і експериментальні дані.

Крива ліквідусу системи Nd–Ni, розрахована [3] в результаті оптимізації з використанням термодинамічної моделі, приведена на рис. 1.9.

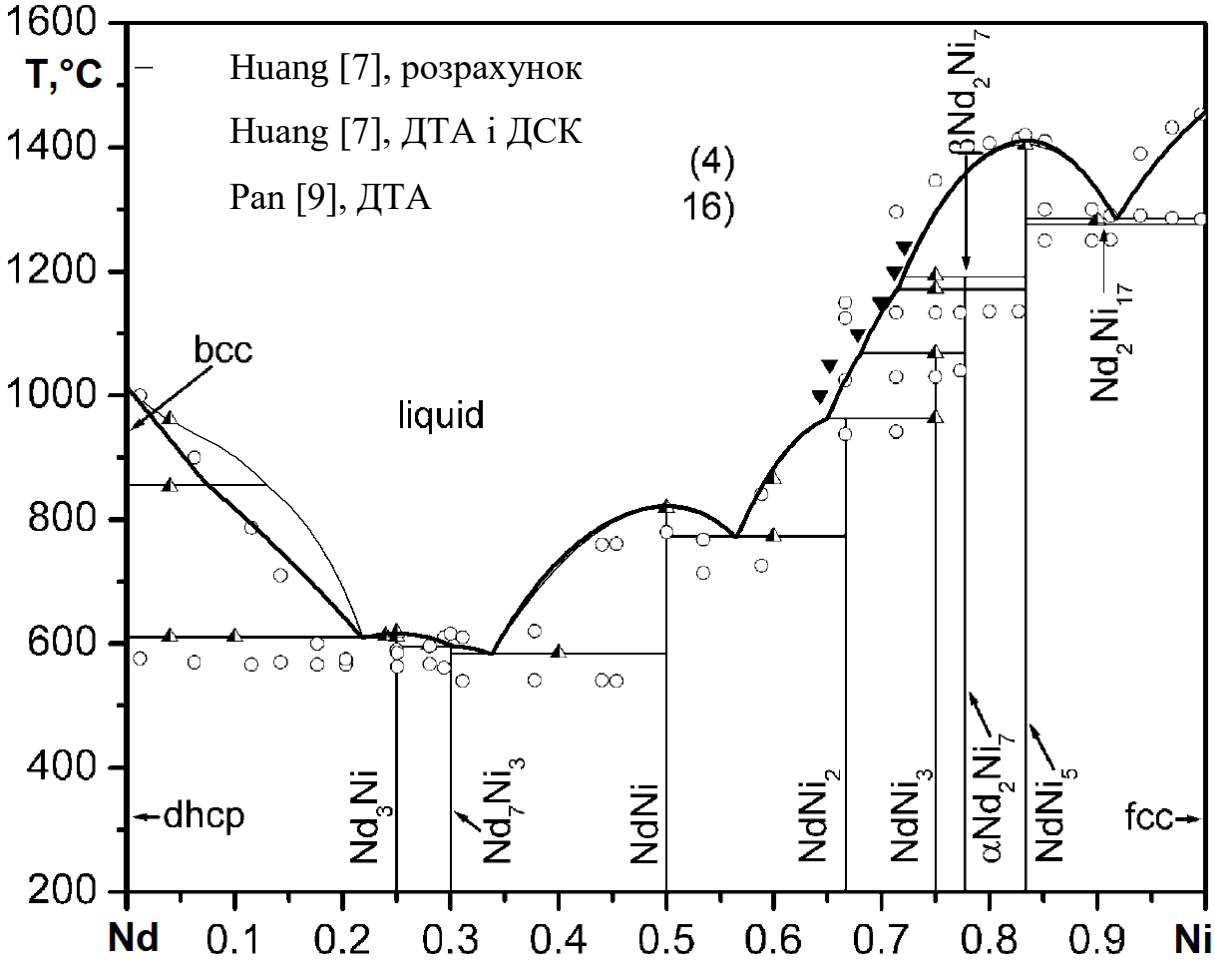


Рис. 1.9. Крива ліквідусу (жирна лінія), розрахована [3] з використанням отриманих параметрів моделі системи Nd–Ni, нанесена поверх літературної діаграми стану .

Ясно, що розрахована [3] крива ліквідусу, з використанням отриманих параметрів моделі системи Nd–Ni добре узгоджується з експериментальними даними .

РОЗДІЛ 1.3. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ AL–NI

Термодинамічні властивості розплавів системи Ni-Al при 1700-1923К наведено в табл.. 1.1

Таблиця 1.1. Термодинамічні властивості розплавів системи Ni-Al при 1700-1923К

x_{Al}	$-\Delta_m H$	$-\Delta G$	$-\Delta S$,
	кДж/моль		Дж/моль К
0,1	15,1	12,5	1,5
0,2	30,8	23,0	4,4
0,3	41,9	29,6	6,9
0,4	50,3	35,4	9,5
0,5	52,9	36,5	9,1
0,6	50,9	36,0	8,7
0,7	42,1	32,0	5,4
0,8	29,2	24,0	3,2
0,9	13,9	13,2	0,5

Це свідчить про збереження у розплавах Al-Ni сильної взаємодії між різнойменними атомами, характерної для твердих сплавів.Згідно з діаграмою стану, в цій системі утворюється декілька алюмінідів, з яких найбільш тугоплавким і такими, що плавляться конгруентно є NiAl.

РОЗДІЛ 1.4. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ AL -ND–NI

В [4, 5] повідомлено про 8 потрійних сполук у цій системі і наведено ізотермічний переріз діаграми стану(рис. 1.10)..

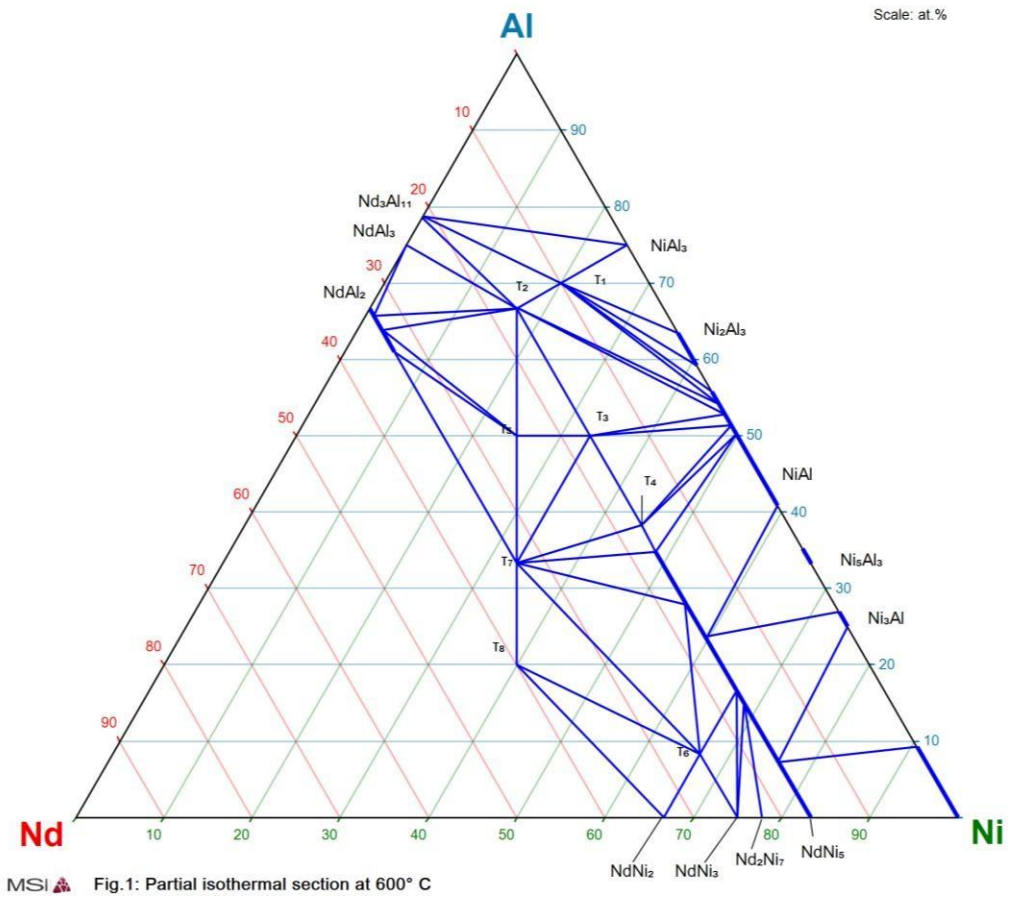


Рис. 1.10. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al -Nd–Ni при 873 К за [4].

Проекція поверхні ліквідус системи Al -Nd–Ni побудована в [5] і наведена на рис. 1.11 в куті Al.

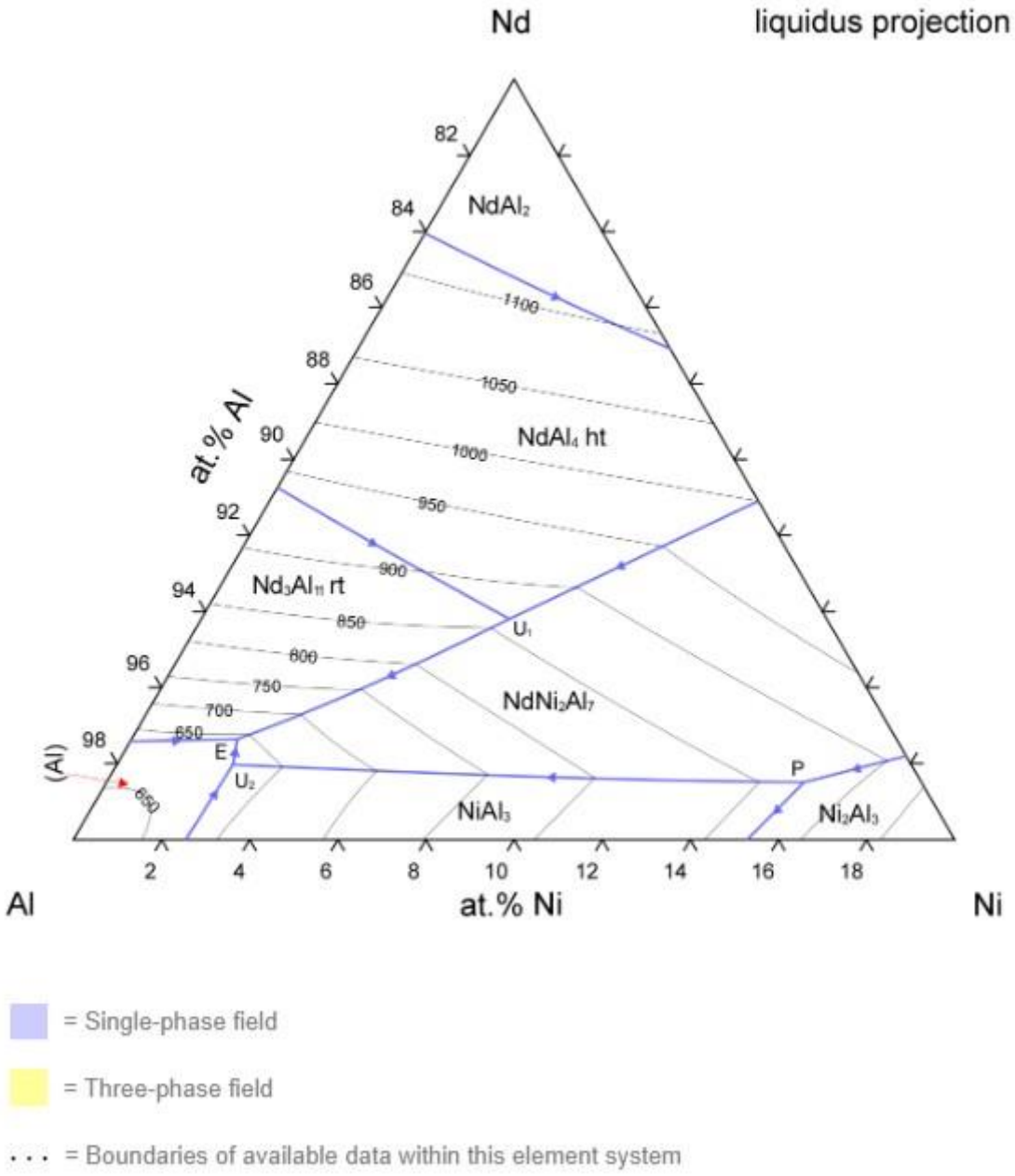


Рис. 1.11. Проекція поверхні ліквідус системи Al -Nd–Ni за [5].

Відомі дані свідчать про великі екзотермічні ефекти утворення розплавів подвійних граничних систем , що корелює з їх діаграмами стану. Згідно ізотермічного перерізу діаграми стану системи Al -Nd–Ni при 873 К, її компоненти утворюють 7 сполук. Це свідчить про велику енергію взаємодії між різнойменними атомами іяк в подвійних, так і в потрійній системі.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Виготовлення зразків

2.1.1. Ш и х т у в а н н я с п л а в і в . Шихту (маса 3 г) потрібного складу готували із зважених на аналітичних вагах ВА-200Г (точність 5 мг) електролітичного нікелю (99,8 %), алюмінію марки АВ00(99,99 %), і Nd-–(99,9%) в компактному вигляді. З них виготовляли зразки методом дугової плавки.

2.2. Метод ДТА для дослідження температур фазових перетворень зразків

На першому етапі досліджень були вибрані склади наважок (рис. 2.1.) і підготовлені сплави масою 3 г в дуговій печі в атмосфері очищеного Ar в присутності цирконієвого геттера .

Д и ф е р е н ц і й н и й т е р м і ч н и й а н а л і з (ДТА) проведено на установці ВДТА-1. Криві нагрівання та охолодження записували для сплавів, які розміщували в тиглі з оксиду цирконію або гафнію. Нагрівання та охолодження сплавів проводили в середовищі очищеного гелію. Одночасно з температурною кривою записували диференційно - термічну криву нагрівання-охолодження досліджуваного сплаву відносно температури еталонної речовини (вольфраму), яка в досліджуваному інтервалі температур не зазнає фазових перетворень. ДТА – це найбільш точний метод визначення температур фазових перетворень у сплавах Приклад термічної кривої, одержаної методом ДТА, наведено на рис. 2.1.

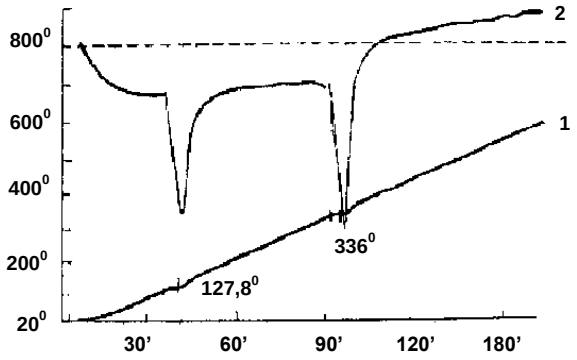


Рис. 2.1. Приклад термічних кривих, одержаних методом ДТА

Щоб визначити температуру дослідження і відпалювання сплавів, ми дослідили їх на ВДТА при нагріванні з швидкістю 20К/хв. в атмосфері Не. Схема центральної частини ВДТА (блок виготовлений із Мо, а диференційну термопару

– із W і сплаву W-20% Re дротів) приведено на рис.2.2.Центральна частина ВДТА-приладу - це молібденовий блок. В ньому зроблено 2 заглибини, в які поміщали корундові тиглі із досліджуваним сплавом і еталоном (W).

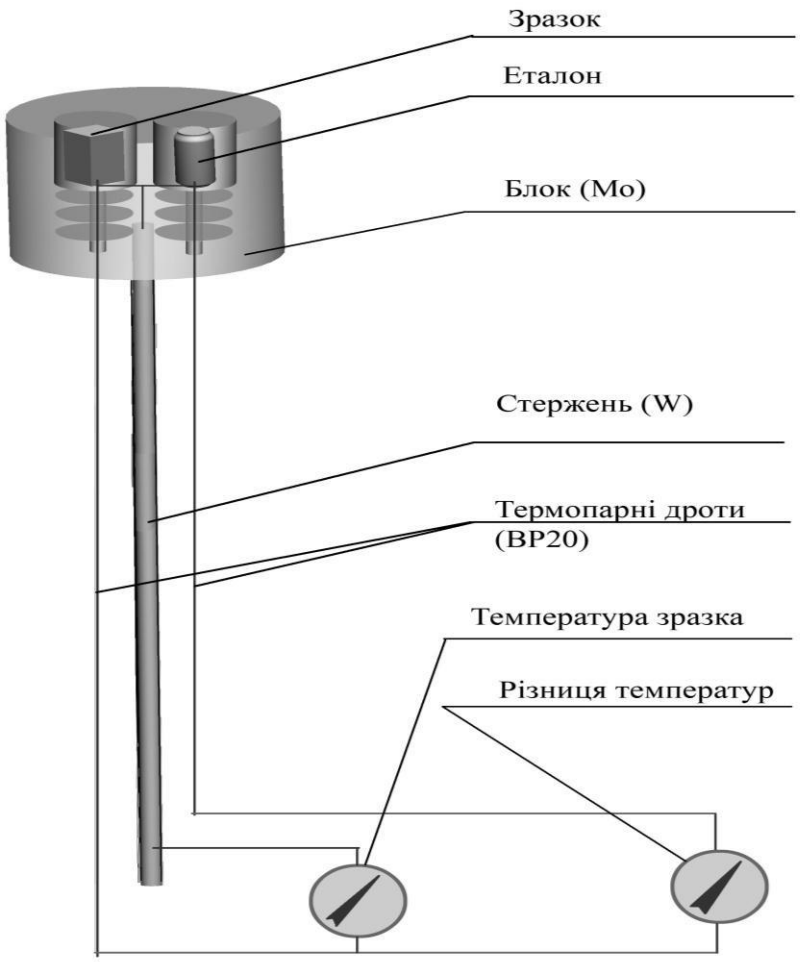


Рис.2.2. Схема центральної частини ВДТА

Центральна частина калориметра має таккий же вигляд як на рис. 2.3

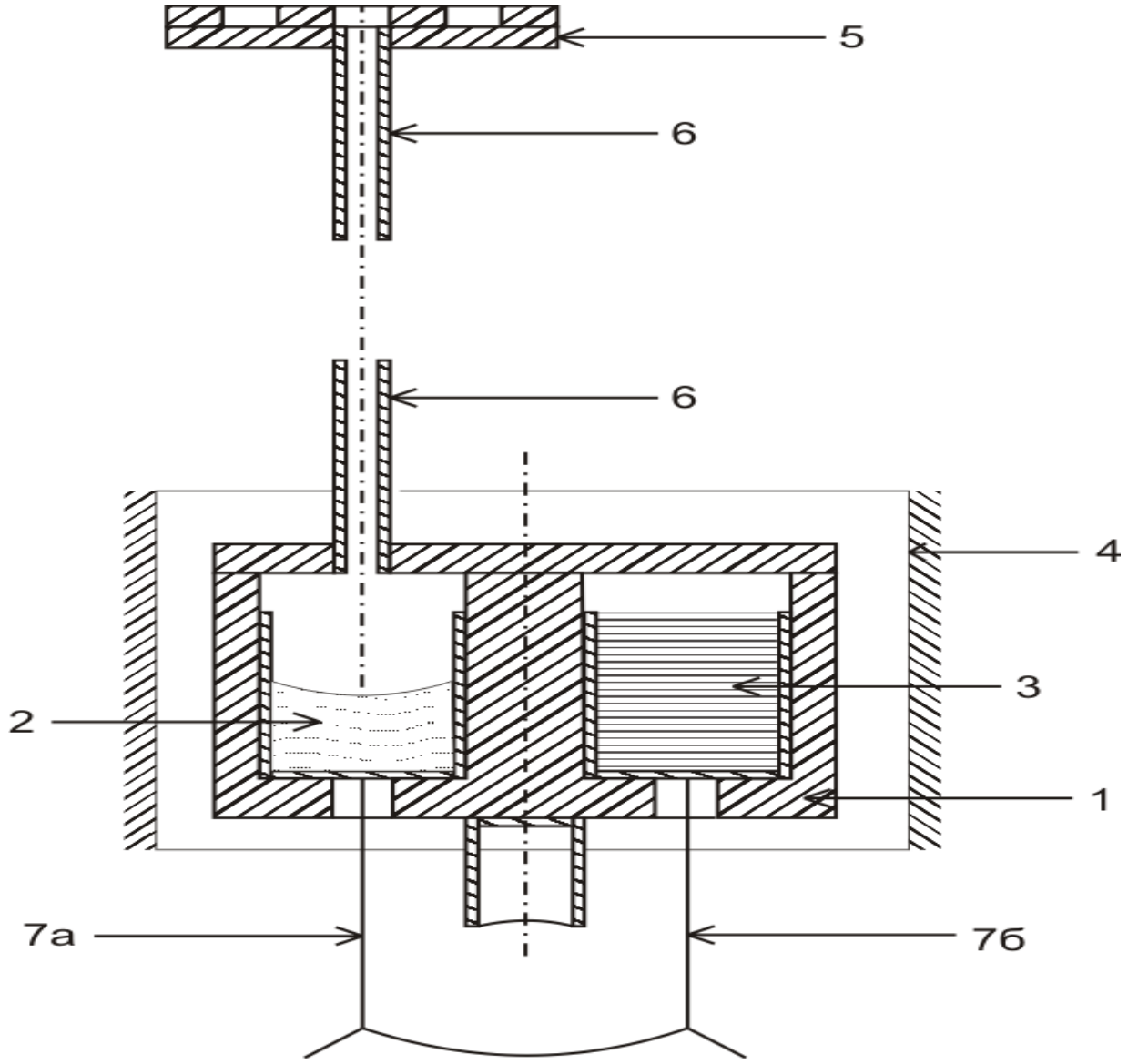


Рис. 2.3. Схема ядра калориметричної установки.

.

Склади досліджених сплавів і наведені на рис. 2.4.

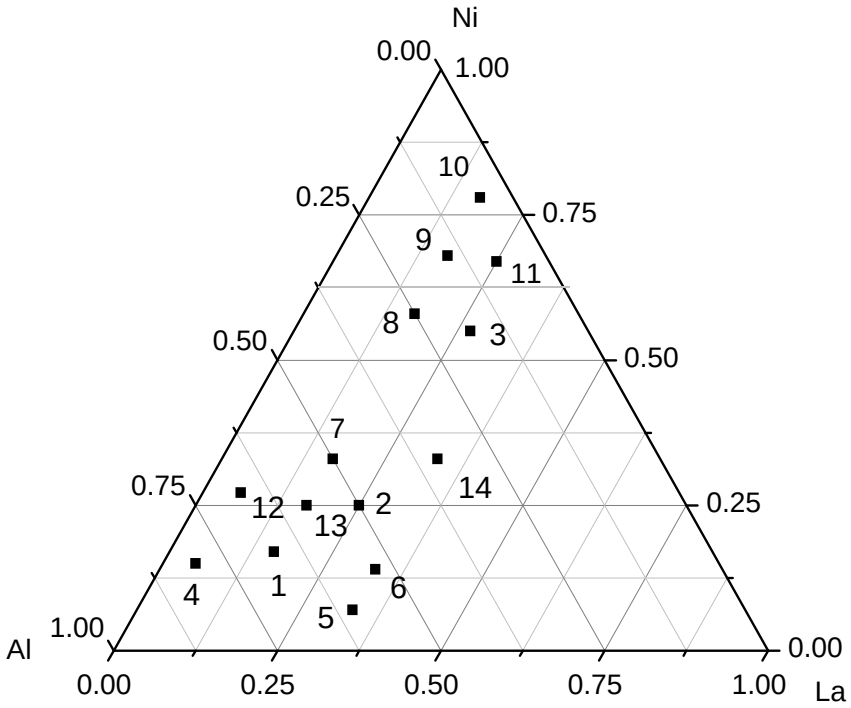


Рис. 2..4 Концетраційний трикутник із фігуративними точками досліджених методом ДТА сплавів.

Р.2.2.. Методика експериментів на ізопериболічному калориметрі

Досліди з розплавами, багатими на алюміній, проводили в тиглях з оксиду алюмінію; з розплавами, багатими на неодим – у молібденових тиглях.

Калібрували калориметр зразками того металу, що на початку дослідів містився у тиглі в надлишку та завдяки цьому мав близьку до нуля парціальну ентальпію змішування в розплаві. Для розрахунку теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків, використовували рівняння теплового балансу:

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

де ΔH_{298}^{T} – ентальпія нагріву 1 моль добавки від 298 К до температури досліду, розрахована за рівняннями з []; К – коефіцієнт теплообміну калориметра, що визначається за калібрувальним компонентом A як $k = \Delta H^{T_0}_{298}(A) n_A \Big/ \int_0^{\tau_\infty} (T - T_0) dt$;

n_i – кількість молів металу в зразку; τ_∞ – час повернення температури до базової лінії при запису фігури теплообміну; $T - T_0 = \Delta T$ – різниця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра; t – час.

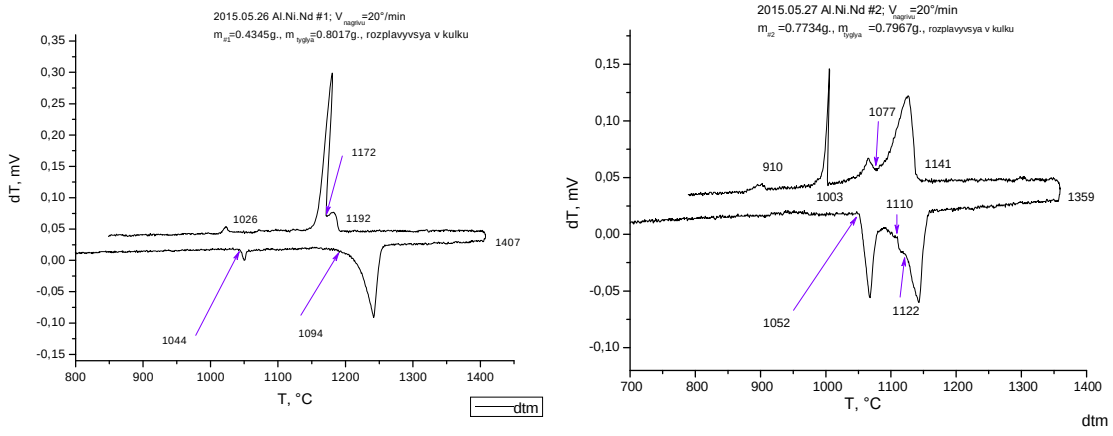
З парціальних ентальпій змішування одного компонента обчислювали аналогічні параметри для другого шляхом інтегрування рівняння Гіббса-Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховані за рівнянням

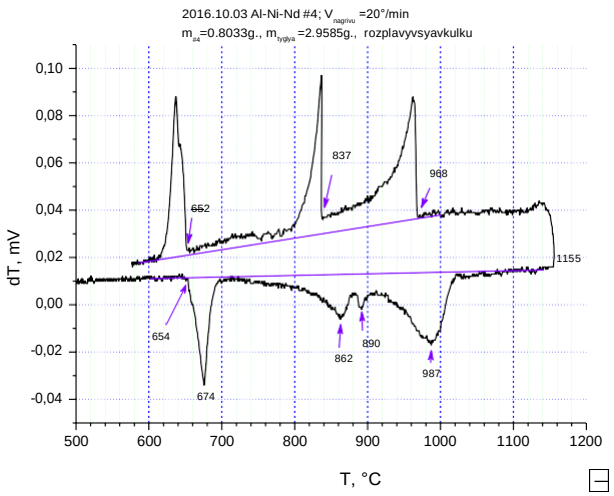
$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^{n} + \left(\Delta \underline{H}_i^{n+1} - \Delta H^{n} \right) \left(x_i^{n+1} - x_i^{n} \right) \Big/ \left(1 - x_i^{n} \right),$$

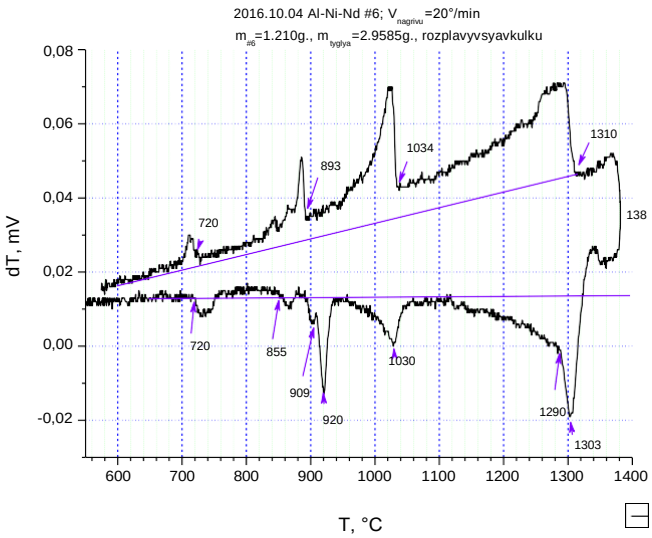
яке виконується у випадку малості зміни концентрації компоненту i від x_i^n до x_i^{n+1} при додаванні $(n+1)$-го зразка.

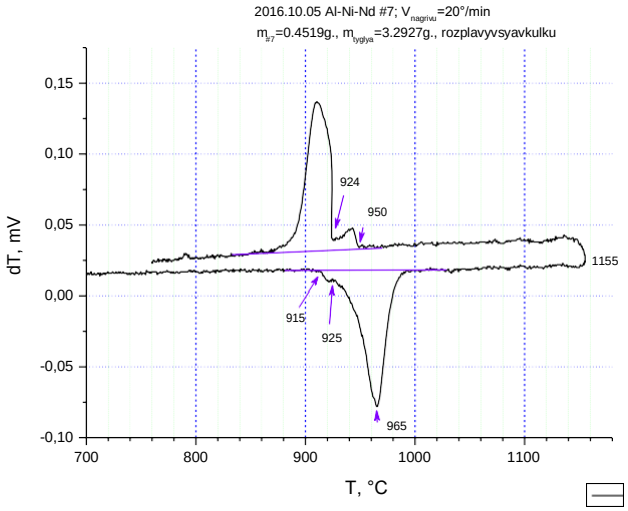
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Nd-Ni НА ВДТА

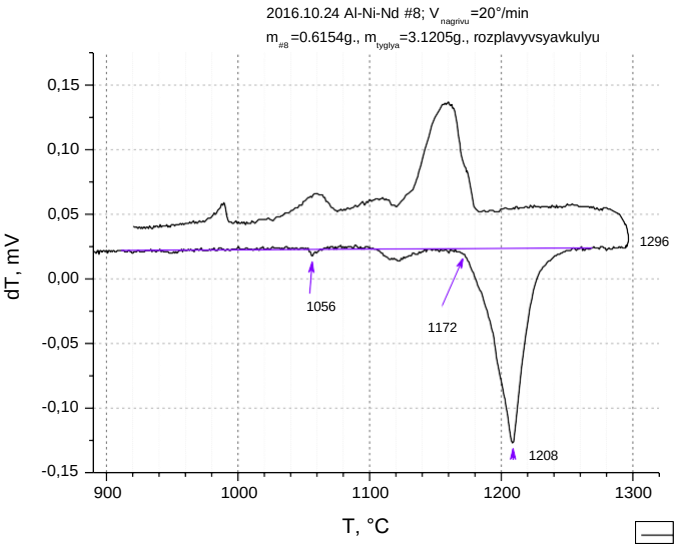
Одержані диференційні термічні криві для вивчених зразків наведені на рис. 3.1.

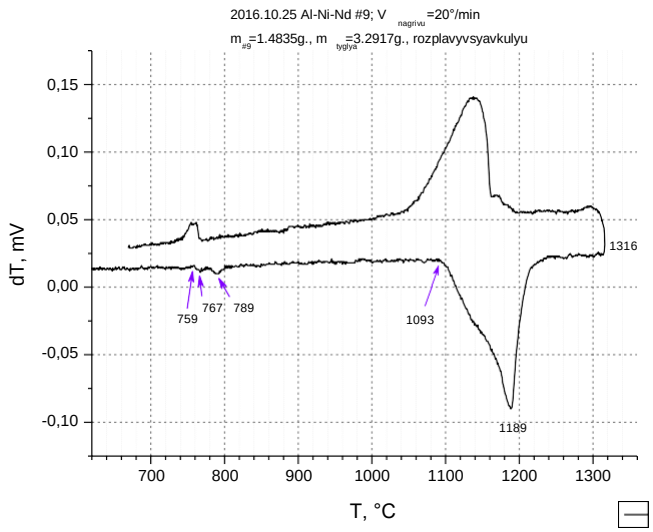


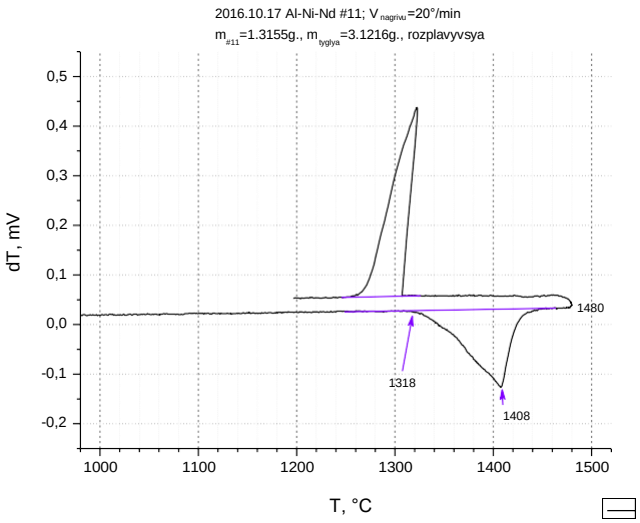

2016.10.03 Al-Ni-Nd #4; V nagrivu =20°/min
m #4 =0.8033g., m tyglya =2.9585g., rozplavyvsyavkulku
dT, mV
T, °C
652
837
968
1155
654
674
862
890
987


2016.10.04 Al-Ni-Nd #6; V nagrivu =20°/min
m #6 =1.210g., m tyglya =2.9585g., rozplavyvsyavkulku
dT, mV
T, °C
720
893
1034
1310
138
720
855
909
920
1030
1290
1303


2016.10.05 Al-Ni-Nd #7; V nagrivu =20°/min
m #7 =0.4519g., m tyglya =3.2927g., rozplavyvsyavkulku
dT, mV
T, °C
924
950
1155
915
925
965


2016.10.24 Al-Ni-Nd #8; V nagrivu =20°/min
m #8 =0.6154g., m tyglya =3.1205g., rozplavyvsyavkulyu
dT, mV
T, °C
1296
1056
1172
1208


2016.10.25 Al-Ni-Nd #9; V nagrivu =20°/min
m #9 =1.4835g., m tyglya =3.2917g., rozplavyvsyavkulyu
dT, mV
T, °C
1316
759
767
789
1093
1189


2016.10.17 Al-Ni-Nd #11; V nagrivu =20°/min
m #11 =1.3155g., m tyglya =3.1216g., rozplavyvsya
dT, mV
T, °C
1480
1318
1408

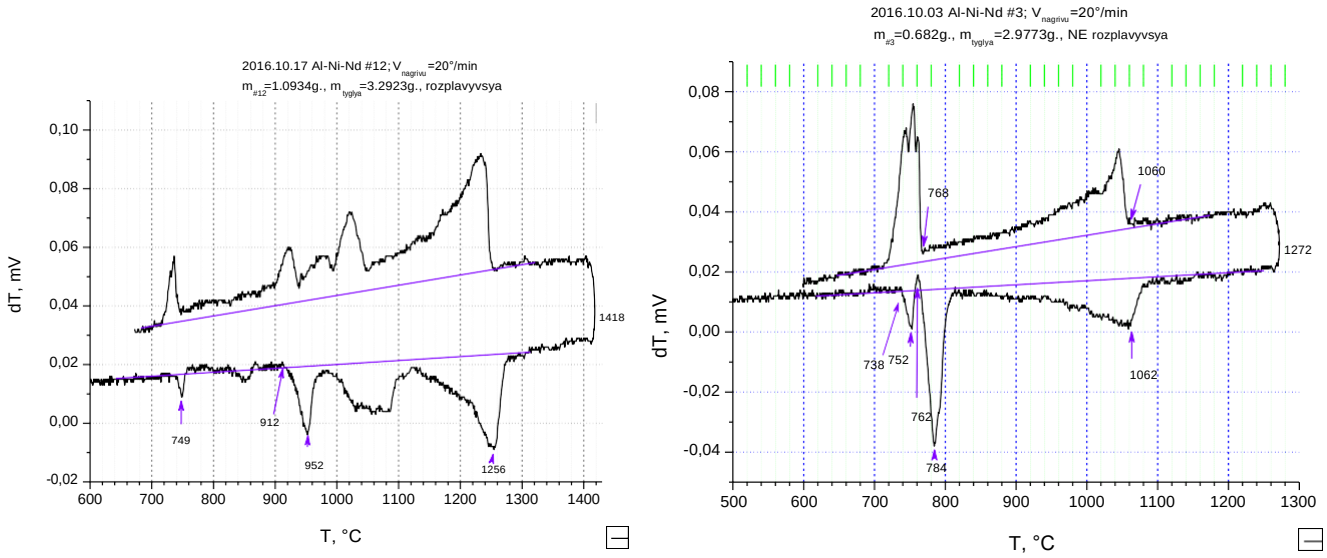


Рис.3.1. Криві диференціального термічного аналізу вивчених зразків

Проаналізуємо термічні криві для сплавів N1 – N12 одержані при нагріванні і охолодженні сплавів. На ДТА кривих сплаву №1 при нагріванні спостерігається малий пік при 1044 °С і великий пік, обумовлений плавленням фази при 1245 °С. Нагрівання даного сплаву до 1407 °С не супроводжується фазовими переходами, а при охолодженні фіксується великий екзотермічний пік почав записуватись при температурі 1192 °С. Це означає є невелике переохолодження для даного розплаву. При 1026 °С записався дуже малий пік, що відповідає початку фазового перетворення при нагріванні даного зразка.

На термічній кривій сплаву №2 перший фазовий перехід почався при 1052 С, який супроводжується досить великим поглинанням теплоти. Але ще невстиг закінчитися це фазовий перехід, як почалося плавлення зразка. $T_{плавл}$ визначали по мінімуму піку і вона складає 1140 °С. Нагрівання зразка до 1359 °С не супроводжується фазовим переходом . При охолодженні зразка кристалізація починається при 1141 С, тобто фактично без переохолодженні розплаву. При 1177 °С на піку, що обумовлений плавленням зразка помітний ще додатковий малий пік. Зразу після цих двох фазових переходів, почався третій при 1003 °С, форма піку якого була «осболиво гострою», що обумовлено великою швидкістю процесу переходу. Коли цей ФП завершився, при 910 °С записався дуже малий пік, який не проявив-

ся раніше при нагріванні зразка. Таким чином, в зразку №2 при охолодженні відбулося два нових фазових переходи.

Важливо відмітити, що для зразків № 3, 4, 6 криві нагрівання і охолодження виявилися фактично симетричними. Це вказує на те, що виплавлені в дуговій печі сплави є близькі до рівноважного стану.

Зразки № 7, 9, 11 мали по одному великому піку при нагріванні і охолодженні, що свідчить про їх однофазність. Тобто в цих сплавах утворилися інтерметаліди вже на стадії виплавки.

Таким чином, досліджені сплави можна розділити на дві групи по їх перших фазових переходах.

Зразки №3, №4, 6, 9. 12 мають перший фазовий перехід в інтервалі температур 650–750 °С, тобто відбуваються при досить низькій температурі.

Інші зразки № 1, 2, 7, 8, 11 починають змінювати свою структуру при Т в межах 1000 °С

Важливим є те, що температури плавлення всіх досліджених сплавів змінюється в межах від 1000 до 1400 °С. Це означає що вони є не дуже тугоплавкими. Порівняння їх з відповідними $T_{пл}$. проміжних фаз системи Al-Ni-Y показує що вони непогано узгоджуються між собою (табл.5.1). Це є підтвердженням достовірності одержаних нами даних на ВДТА.

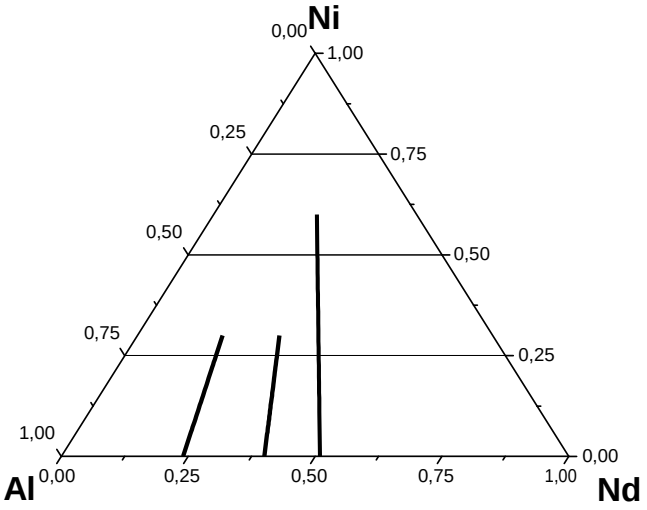
Видно, що на кривих нагрівання-охолодження спостерігаємо по два - чотири піки, це означає, що відбуваються два - чотири фазових перетворення в сплавах. Крім того, видно, що при кристалізації сплавів піки є гострими (вузькими і високими). Сплави, що збагачені алюмінієм і нікелем починають плавитися при досить високій температурі, тобто температура солідусу є високою (800-1200 °С). Всі інші сплави мають невисокі температури солідусу і ліквідусу.

Тому відпалювання сплавів (3,4,8-10) треба проводити при 500 °С, а всіх інших при 900 °С, впродовж 100 і більше годин.

РОЗДІЛ 4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІОЗПЛАВІВ СИС- ТЕМИ Al-Nd-Ni

РОЗДІЛ 4.1 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Розплави системи Al-Nd-Ni досліджували по трьом променевим перерізам, які наведено нижче:

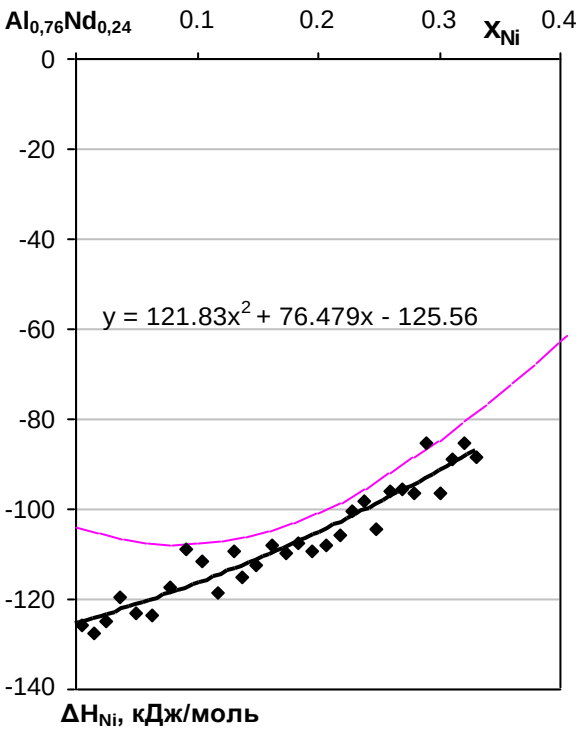


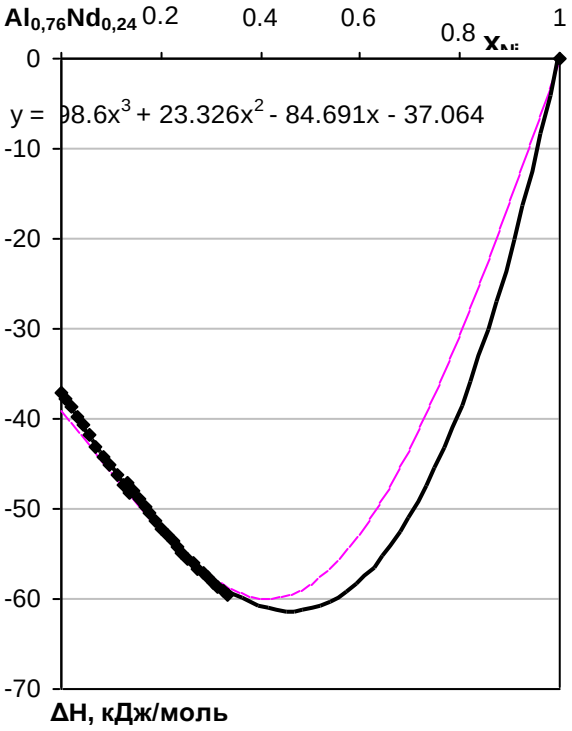
Термодинамічні властивості розплавів потрійної системи Al-Nd-Ni вивчені вздовж трьох перерізів: $(Al_{0,6}Nd_{0,4})_{1-x}Ni_x$ ($0<x<0,3$, 1500 K);

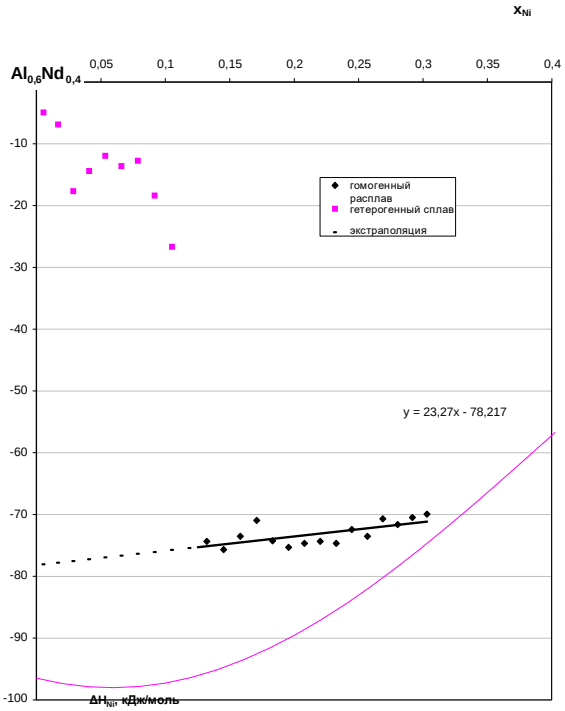
$(Al_{0,76}Nd_{0,24})_{1-x}Ni_x$ ($0<x<0,33$, 1620-1740 K);

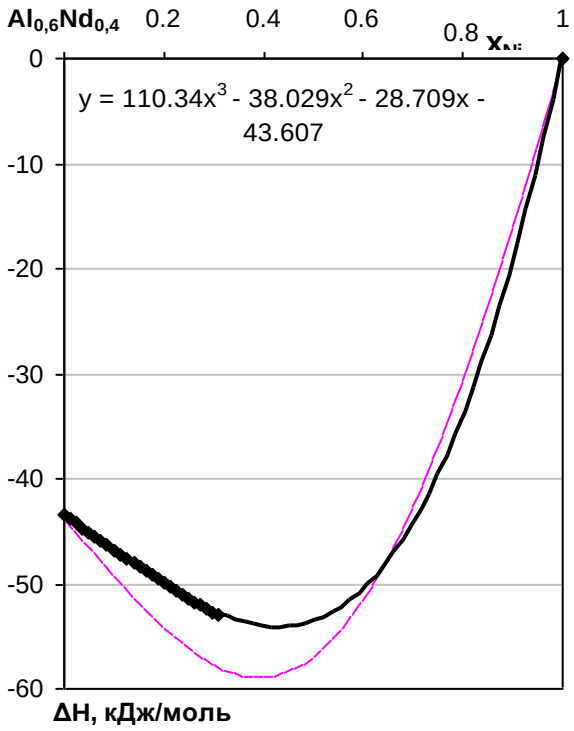
$(Al_{0,49}Nd_{0,51})_{1-x}Ni_x$ ($0<x<0,62$, 1520-1570 K).

Для першого перерізу сплав через низьку температуру досліду був гетерогенним до тих пір, поки молярна частка нікелю не досягла 0,12. Підвищення температури, на жаль, було неможливо через виникнення перешкод у системі реєстрації температури в калориметрі. Тому точки при $0<x_{Ni}<0,12$ не відображають парціальних ентальпій змішування нікелю, а відповідають складному процесу, який включає перехід твердої фази $NdAl_2$ в розплав, що супроводжується ендотермічними ефектами. При $0,12 <x_{Ni} <0,3$ точки добре описуються плавною залежністю, що свідчить про гомогенність розплавів $(Al_{0,6}Nd_{0,4})_{1-x}Ni_x$ в даному інтервалі концентрації при 1500 K.


Al0,76Nd0,24
0.1
0.2
0.3
xNi
0.4
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
-140
y = 121.83x2 + 76.479x - 125.56
ΔHNi, кДж/моль


Al0,76Nd0,24
0.2
0.4
0.6
0.8
1
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
y = 98.6x3 + 23.326x2 - 84.691x - 37.064
ΔH, кДж/моль


xNi
Al0,6Nd0,4
0,05
0,1
0,15
0,2
0,25
0,3
0,35
0,4
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
гомогенный расплав
гетерогенный сплав
экстраполяция
y = 23,27x - 78,217
ΔHNi, кДж/моль


Al0,6Nd0,4
0.2
0.4
0.6
0.8
1
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
y = 110.34x3 - 38.029x2 - 28.709x - 43.607
ΔH, кДж/моль

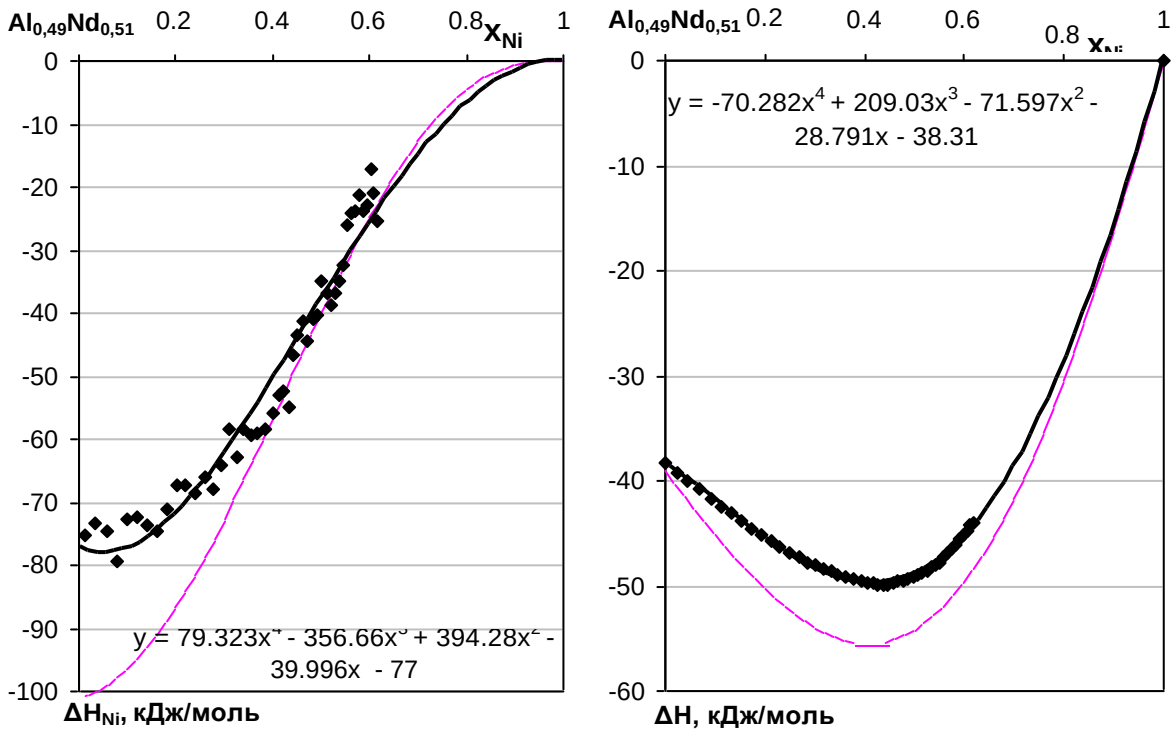


Рис. 4.1. Парціальні для Ni та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al-Nd-Ni вздовж перерізів $(Al_{0,76}Nd_{0,24})_{1-x}Nd_x$ (0<x<0,33, 1620-1740 K); $(Al_{0,6}Nd_{0,4})_{1-x}Nd_x$ (0<x<0,3, 1500 K); $(Al_{0,49}Nd_{0,51})_{1-x}Ni_x$ (0<x<0,62, 1520-1570 K). Тонкі лінії – розрахунок за моделлю Редліха-Кістера-Муджиану з нульовим потрійним членом.

РОЗДІЛ.4.2 МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Nd-Ni

РОЗДІЛ 4.2.1 МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОТРІЙНИХ РОЗПЛАВІВ ЗА ДАНИМИ ГРАНИЧНИХ ПОДВІЙНИХ СИСТЕМ

Останнім часом приділяється велика увага з'ясуванню можливостей розрахунку термодинамічних властивостей потрійних систем на основі даних про граничні подвійні системи. Це пов'язано з тим, що експериментальне дослідження термодинамічних властивостей розплавів потрійних металічних систем зазвичай потребує значних витрат праці та часу. Кількість можливих багатокомпонентних систем на порядки більша за кількість подвійних. Останні на теперішній час переважно досліджені, принаймні частково. Крім того, не для всіх потрійних систем можна підібрати достатньо надійний метод дослідження, особливо в широких ін-

тервалах концентрацій та у випадку металів зі значною різницею температур плавлення.

Тому значний практичний інтерес представляє можливість оцінки термодинамічних властивостей розплавів потрійної системи на основі даних про граничні подвійні системи. На сьогодні розроблено ряд методів, які дозволяють певною мірою розв'язувати це завдання.

–Геометричні‖ моделі дозволяють обчислити певну надлишкову термодинамічну властивість потрійного розплаву (ентальпію, ентропію, енергію Гіббса змішування) як комбінацію аналогічних властивостей подвійних граничних систем із вмістом компонентів, що знаходиться проведенням певних ліній на концентраційному трикутнику (які, зазвичай, паралельні його сторонам або проходять через вершину, рис. 4.2, 4.3).

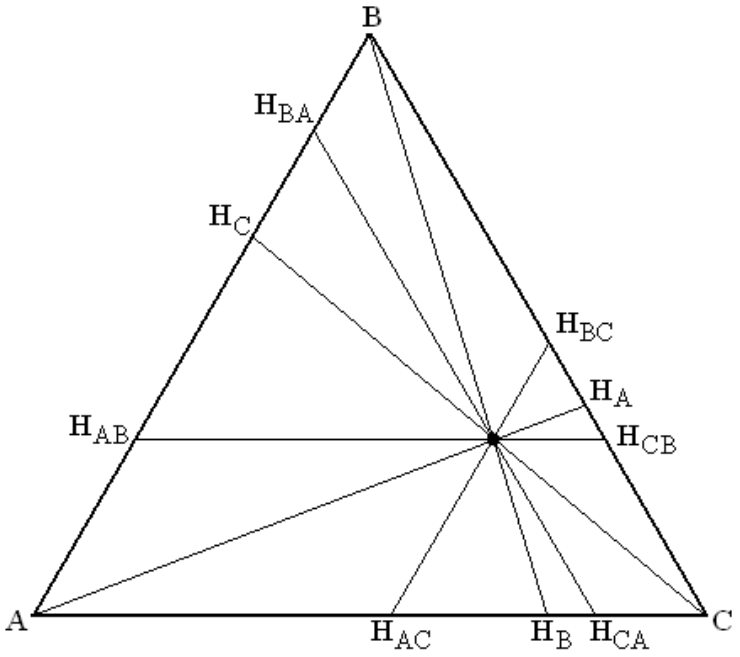


Рис. 4.2. Позначення, що використані при описі «геометричних» моделей.

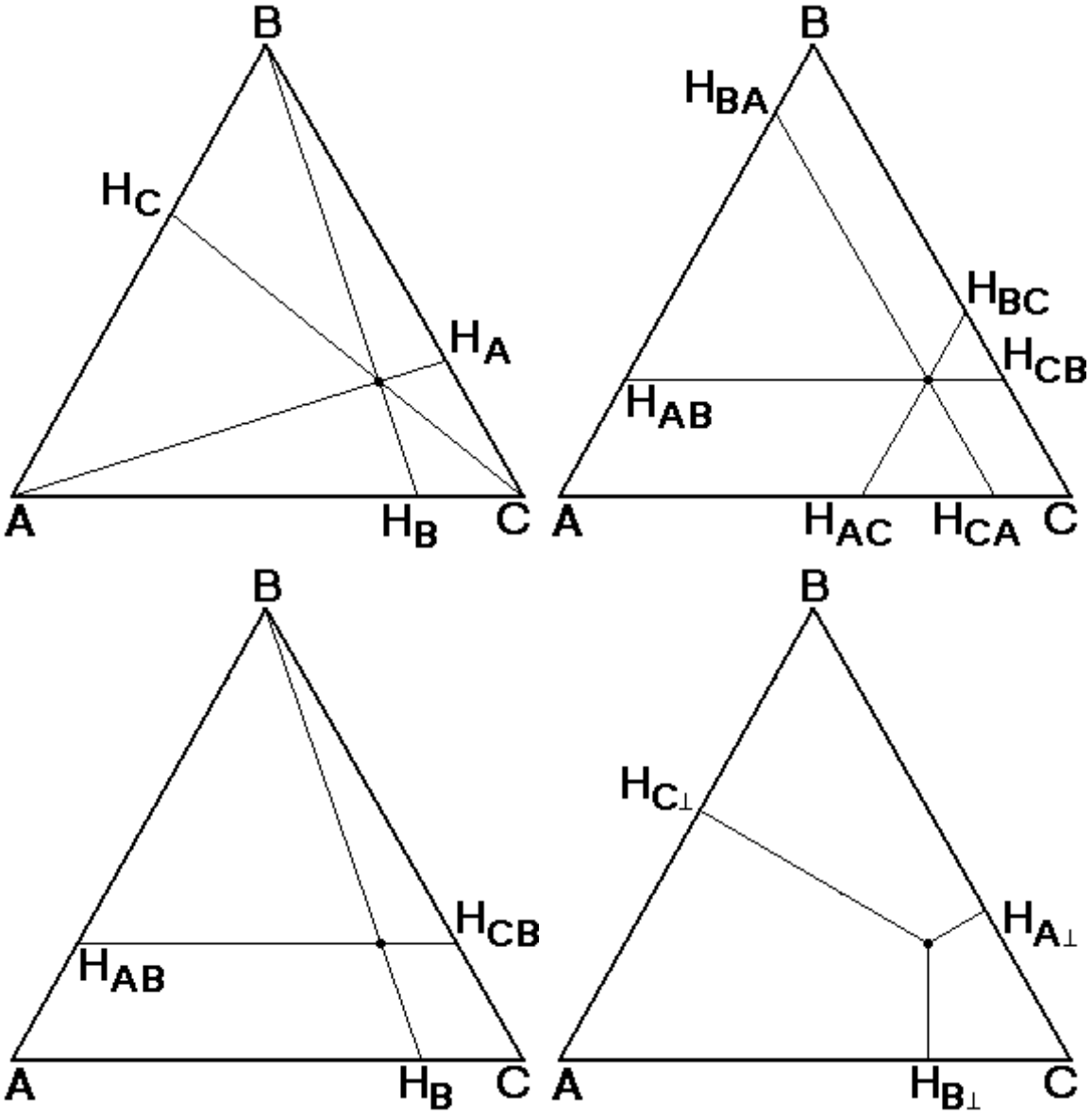


Рис. 4.3. Позначення, що використовуються у моделях Колера (а), Коліне (б), Боньє-Кабо і Тупа (в), Муджіану (г).

Моделі Боньє-Кабо (Bonnier-Caboz [6]) відносяться до класу несиметричних. Обидві моделі розглядають міжкомпонентну взаємодію в розплавах подвійних систем A-B і B-C як визначальну для оцінки термодинамічних властивостей потрійного розплаву. Моделі використовують значення ентальпій змішування подвійних розплавів A-B і B-C, що знаходяться вздовж ізоконцентрати компонента B – H_{AB} і H_{CB}. Для успішного використання двох даних моделей необхідно, щоб взаємодія у третій системі (A-C), що розташована в основі трикутника, була слабкою (близькою до ідеального розчину). Але оскільки систем, що утворюють абсо-

лютно ідеальні розчини, дуже мало, необхідно мати метод розповсюджувати даний метод на будь-які системи. Для цього моделі Боньє-Кабо (4.1) і Тупа (4.2) використовують значення H_B ентальпії змішування подвійного розплаву A-C, що знаходиться на продовженні променя, проведеного з точки B через потрійний сплав (що зберігає стале відношення мольних часток компонентів A і C). Різниця між моделями полягає в коефіцієнті, що стоїть перед H_B:

$$H = \frac{H_{AB}x_A + H_{CB}x_C}{1 - x_B} + H_B x_B \qquad (4.1)$$

$$H = \frac{H_{AB}x_A + H_{CB}x_C}{1 - x_B} + H_B x_B^2 \qquad (4.2)$$

Вони відрізняються лише множником x_B. Для систем з екзотермічними ефектами змішування рівняння Боньє-Кабо завжди дає більш від'ємні значення, однак для сплавів, що містять багато компоненту B, результати, отримані за ним, є не зовсім коректними, особливо парціальні ентальпії змішування компонентів A і C. У крайньому випадку, коли гранична подвійна система AC утворює ідеальний розчин (H_B=0), рівняння Боньє-Кабо (4.1) і Тупа (4.2) дають однакові значення.

Модель Муджіану [9] визначає ентальпію змішування потрійного розплаву як комбінацію ентальпій змішування трьох розплавів подвійних підсистем, склади яких визначаються перпендикулярами, проведеними з даної точки на три сторони рівнобічного трикутника. При цьому зберігаються різниці $x_C - x_B$, $x_C - x_A$ та $x_B - x_A$ для перпендикулярів, проведених на сторони BC, AC, AB у точки $H_{A\perp}$, $H_{B\perp}$, $H_{C\perp}$ відповідно. Модель Муджіану – симетрична. Ентальпії змішування у цих точках на трьох сторонах трикутника комбінуються наступним чином:

$$H = \left(\frac{4x_B x_C H_{A\perp}}{1 + x_B - x_C)(1 + x_C - x_B}\right) + \left(\frac{4x_A x_C H_{B\perp}}{1 + x_A - x_C)(1 + x_C - x_A}\right) + \left(\frac{4x_A x_B H_{C\perp}}{1 + x_A - x_B)(1 + x_B - x_A}\right) \qquad (4.3).$$

Існують також геометричні моделі Хіллерта [7] та ін., а Wang показав можливість кількох десятків подібних моделей, симетричних та несиметричних, для потрійних [8] та багатокомпонентних [10] розчинів.

Нажаль, жодна з розглянутих моделей не дає точного опису термодинамічних властивостей, наприклад, у такому випадку, коли два компоненти є хімічно

тотожними (як ізотопи одного металу). Лише рівняння Боньє-Кабо і Тупа в цій ситуації здатні правильно описати властивості системи, однак необхідно задати в якості цих компонентів саме A і C, що робить розрахунок неавтоматичним, а отже, лише частковим випадком точного обчислення.

Крім ‒геометричних‖ моделей, у даний час широко застосовуються поліноміальні вирази для термодинамічних функцій (метод Редліха-Кістера [12]). Якщо для подвійних граничних систем знайдено поліноміальні вирази ентальпії змішування у вигляді

$$H(\text{A-B})=x_A x_B(P_1+P_2(x_B-x_A)+P_3(x_B-x_A)^2+P_4(x_B-x_A)^3\ldots),$$
$$H(\text{A-C})=x_A x_C(Q_1+Q_2(x_C-x_A)+Q_3(x_C-x_A)^2+Q_4(x_C-x_A)^3\ldots),$$
$$H(\text{B-C})=x_B x_C(R_1+R_2(x_C-x_B)+R_3(x_C-x_B)^2+R_4(x_C-x_B)^3\ldots),$$

де P_i, Q_i, R_i – коефіцієнти, то для потрійної системи

$$H=H(\text{A-B})+H(\text{A-C})+H(\text{B-C})+x_A x_B x_C(L_1+L_2 x_A+L_3 x_B\ldots).$$

Зазвичай обмежуються лише одним параметром потрійного внеску L_1, який знаходиться з експериментальної інформації для потрійної системи, а при її відсутності може вважатися нульовим.

У промисловості найчастіше використовуються багатокомпонентні сплави. Тому доцільно було визначити термохімічні властивості розплавів системи Al-Nd-Ni, повна діаграма стану і термохімічні властивості фаз якої, в тому числі і рідкої, не досліджені. Але дослідження їх є складним експериментальним завданням, тому ще з кінця 50-х рр. минулого століття почали розроблятися методики їх розрахунку з аналогічних даних для подвійних граничних підсистем. У зв'язку з цим ми використовували відомі "геометричні" Бонье-Кабо, Тупа, Колера [6=8] і "аналітичну модель" Редліха-Кістера-Муджіану [10], щоб прогнозувати термодинамічні властивості розплавів системи Al-Nd-Ni. Отримані результати за цими моделями відрізняються, але згідно всіх моделей мінімальні ентальпії змішування зазначених потрійних розплавів припадають на сплави поблизу складу $Al_{0.5}Nd_{0.1}Ni_{0.4}$. Це не дивно, тому що він може бути близьким до самої тугоплавкої тернарно фази з усіх трьох обмежують підсистем. Для прикладу, на рис. 4.3 наведені інтегральні ізоентальпіі змішування розплавів системи Al-Nd-Ni при 1873 K, розраховані за моделлю Колера [6]

Слід зазначити, що досліджені нами експериментально і розраховати по моделі Редліха-Кістера-Муджіану [10] з потрійним внеском L = 0 кДж / моль задовільно узгоджуються між собою (рис.4.4), тому в подальшому ми можемо останню модель використовувати для розрахунків ентальпій змішування розплавів подібних систем.

Модель Редліха-Кістера-Муджиану з нульовим потрійним членом.

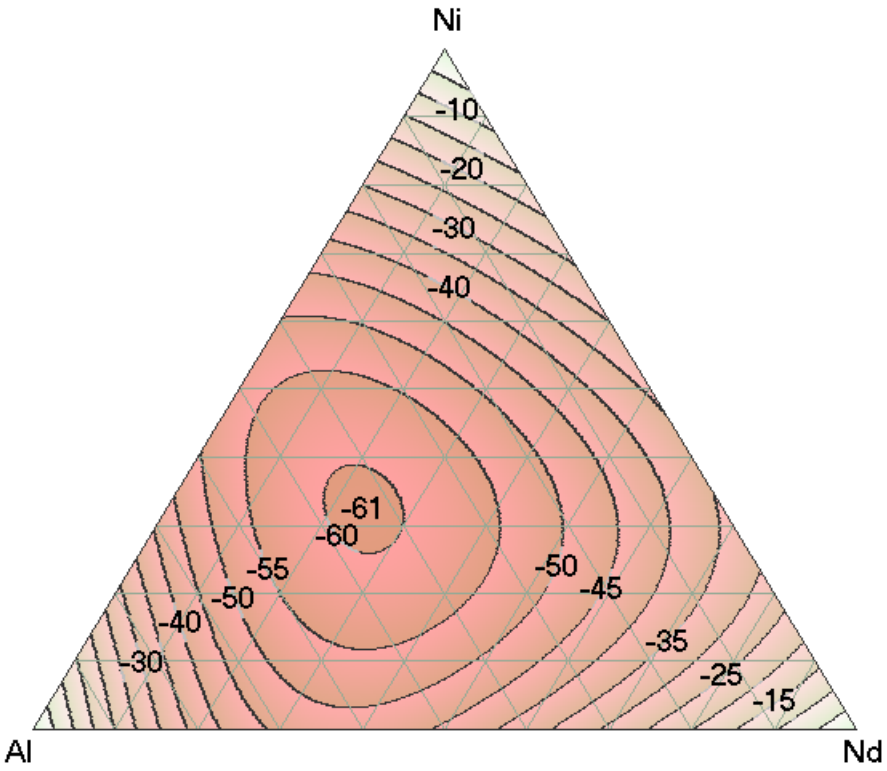


Рис. 4.4. Ізоентальпії змішування розплавів системи Al-Nd-Ni при 1873 K при 1773 K, розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з нульовим потрійним членом.

Видно, що між розрахованими і експериментальними даними є непогане узгодження.

РОЗДІЛ 5. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Фазові рівноваги в сплавах потрійних систем Al-Ni-Sc (Y, La, Ce, Pr, Nd, Er) (рис.5.1) визначено в роботах в основному в областях, прилеглих до системи Al-Ni до РЗМ = 0,3. Для фазових рівноваг у сплавах системи Al-Ni-La (Nd, Gd) дослідження виконані в куті алюмінію в області ліквідуса. За цими даними побудовані

поверхні ліквідусу і солідусу цих систем (рис.5,3), які мають багато спільного. У цих частинах діаграм стану систем Al-Ni-La (Nd) евтектики мають близький склад. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ni-Al-Y досліджено [11] при 1073 К (рис.5.1). Видно, що в твердому стані утворюється багато алюмонікелідів ітрію, що свідчить про сильну взаємодію між компонентами в твердому стані, яка, судячи із ΔH, зберігається і в розплавах.:

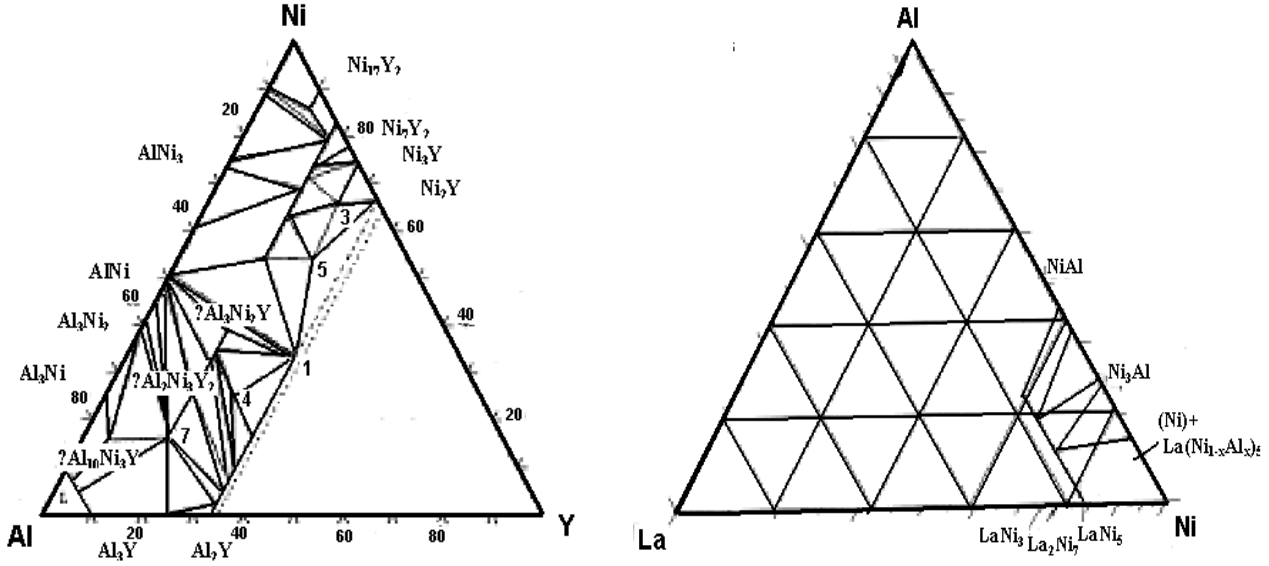
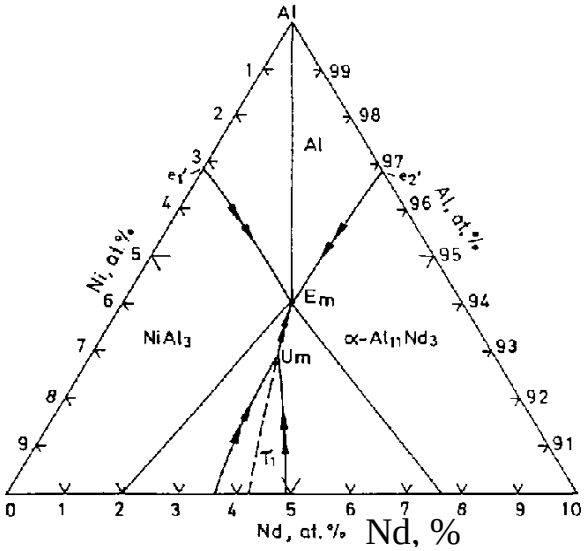
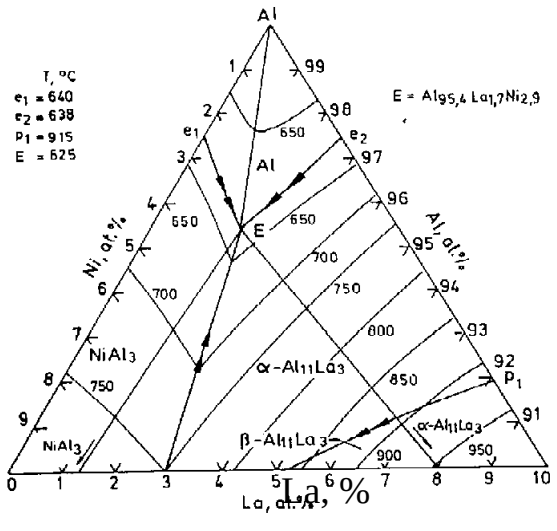


Рис 5.1 Ізотермічні перерізи систем Al—Ni—Y при 1073 К (а) [8] та Al—Ni—La при 1273 К (б) [9]: 1 — YNiAl; 2 — YNiAl; 3 — $Y3Ni_8Al$; 4 — $YNiAl_2$; 5 — $Y_3Ni_6Al_2$; 6 — YNi_2Al_3; 7 — $YNiAl_4$.



Nd, %

Рис. 5.2а. Проекція поверхні ліквідус системи Al—Ni—Nd



La, %

Рис. 5.2б. Проекція поверхні ліквідус системи Al—Ni—La/

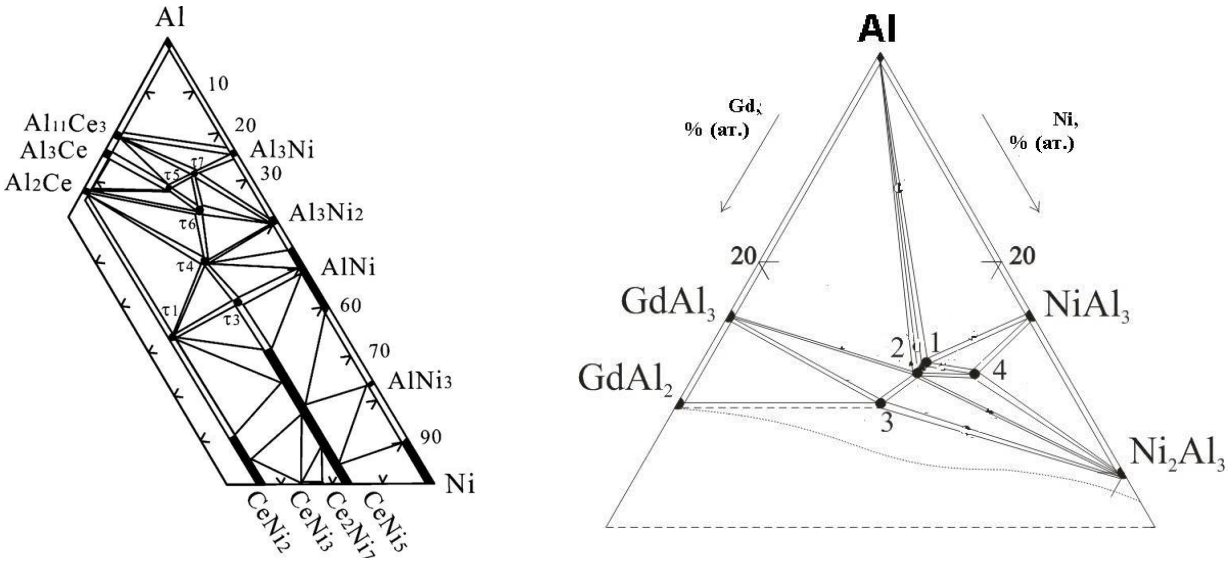


Рис 5.3 Ізотермічні перерізи систем Al—Ni—Ce при 1073 К (а) [14] та Al—Ni—Gd при 1000 К.

Всі потрійні сполуки є точковими фазами В роботі [16] побудовано часткову проекцію поверхні ліквідус системи Al-Ce-Ni в алюмінієвому куті. Встановлено наявність інваріантної чотирифазної рівноваги евтектичного типу L ↔ Al + Al_3Ni + $Al_{11}Ce_3$ при 625 °С. Координати рідини в евтектичній точці 49Ce-51Ni (ат. %).

Таблиця 5.1. $\Delta_f H$ сполук системи Al-Ni-Y, визначені методом прямої реакційної калориметрії при 1373, 1473 К [11], при 298К [12] та розрахонані за моделлю Мієдеми (кДж/моль)

Сполука	- $\Delta_f H$ [11]	- $\Delta_f H$ за моделлю Мієдеми	Температура плавлення, К	- $\Delta_f H_{298}$, [12]
$Al_{0,67}Ni_{0,17}Y_{0,16}$	54.0 ± 0.8	44.8	1241	53,14±2,74
$Al_{0,50}Ni_{0,25}Y_{0,25}$	62.8 ± 1.5	54.6	1418	63,09±4,85
$Al_{0,18}Ni_{0,55}Y_{0,27}$	48.5 ± 1.5	45.3	1250	
$Al_{0,80}Ni_{0,15}Y_{0,05}$*	35.7 ± 1.4	25.4	1407	
$Al_{0,60}Ni_{0,07}Y_{0,33}$	56.7 ± 1.5	59.8	-	

$Al_{0,53}Ni_{0,14}Y_{0,33}$†	-	58.6	1421	
$Al_{0,33}Ni_{0,33}Y_{0,33}$	54.1 ± 0.9	54.5	1413	48,72±3,51
$Al_{0,50}Ni_{0,33}Y_{0,17}$	62.8 ± 2.3	49.2	1423	
$Al_{0,25}Ni_{0,58}Y_{0,17}$	48.3 ± 2.5	42.3	1426	63,93±4,54
$Al_{0,15}Ni_{0,68}Y_{0,17}$	47.33 ± 1.1	37.6	1479	
$Al_{0,05}Ni_{0,78}Y_{0,17}$	36.14 ± 1.8	30.1	1569	
$Al_{0,08}Ni_{0,67}Y_{0,25}$	37.9 ± 2.5	39.2	-	
$Al_{0,58}Ni_{0,25}Y_{0,17}$		49.2	1408	
$Al_{0,69}Ni_{0,28}Y_{0,06}$				52,41±3,91

* Калориметрія при 1373K

† Зразок, що досліджували, не був однофазним.

Ентальпії утворення алюмонікелідів ітрію, визначені методом прямої реакційної калориметрії при 1473 К [14] наведені у табл. 5.1 і на рис.5.4. Недавно визначено $\Delta_f H$ декількох алюмонікелідів ітрію методом ізоперибoлічної калориметрії при 750°С, із використанням розплаву алюмінію як розчинника (табл.5.1).

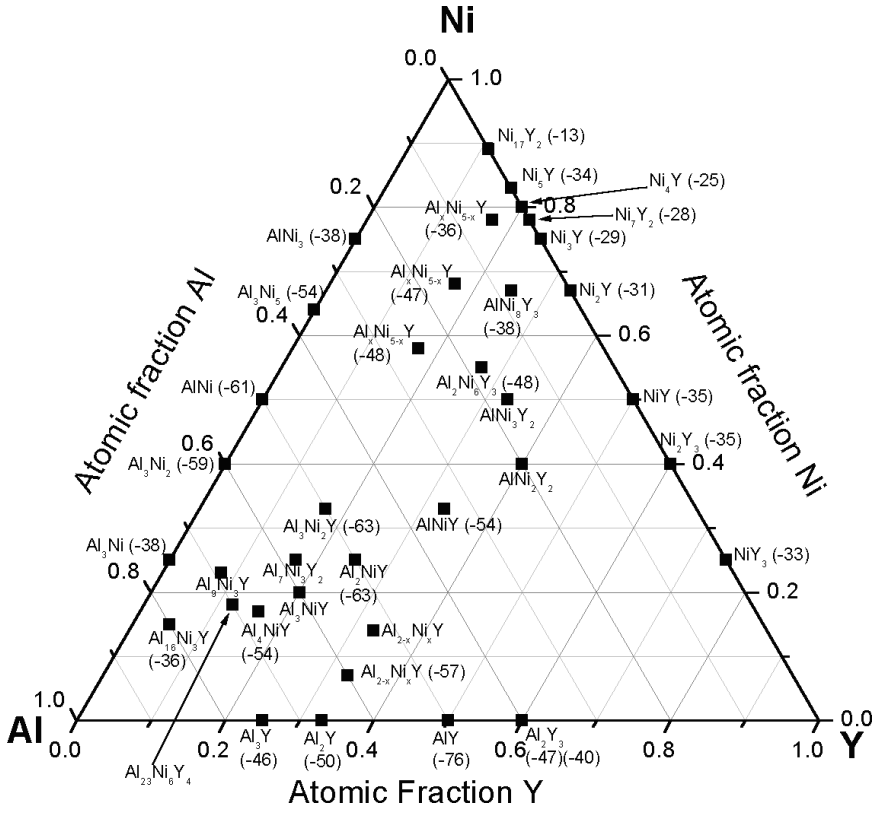


Рис. 5.4. Діаграма ентальпій утворення інтерметалідів системи Al-Ni-Y [11].

Ясно, що результати [14, 15] добре узгоджуються між собою і корелюють із визначеними в даній роботі.

ВИСНОВКИ

1. На основі ДТА-досліджень встановлено, що температури фазових переходів литих сплавів системи Al- Nd -Ni змінюються в межах від 650 до 1400 °С. Цей діапазон температур корелює з температурами початку і кінця плавлення подвійних граничних підсистем.

2. Методом калориметрії одержано термохімічні властивості розплавів потрійної системи Al-Nd-Ni при 1500-1740 K. Встановлено, що ці розплави утворюються з великими екзотермічними ефектами. Мінімальна ентальпія змішування вивчених розплавів становить -60 кДж/моль, яка припадає на сплави поблизу $Al_{0.5}Nd_{0.1}Ni_{0.4}$..

3. Встановлені експериментальні дані корелюють з розрахованими за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Jin L. Thermodynamic evaluation and optimization of Al–La, Al–Ce, Al–Pr, Al–Nd and Al–Sm systems using the Modified Quasichemical Model for liquids / Jin L., Kang Y.-B., Chartrand P., Fuerst C. D. // CALPHAD. – 2011. – Vol. 35, Iss. 1. – P. 30-41.

2. Шевченко М.О., Судавцова В.С., Кудін В.Г., Романова Л.О., Іванов М.І., Термодинамічні властивості сплавів подвійної системи Al-Nd // Порошковая металлургия, 2017.- № 5-6.- С.123-129.

3. Судавцова В.С., Шевченко М.О., М.І. Іванов, В.Г. Кудін, Н.В. Подопригора Термодинамічні властивості та фазові рівноваги в сплавах системи Nd–Ni// Порошкова металургія, 2019. - № 9/10 – С. 107-118.

4. Godecke T., W. Sun, R. Luck, and K. Lu, Metastable Al-Nd-Ni and Stable Al-La-Ni Phase Equilibria, Z. Metallkd., 2001, **92**(7), p 717-722
5. Рихаль Р.М., О.С. Заречнюк, Т.І. Янсон, Ізотермічний розріз при 600 °С потрійної системи неодим-нікель-алюміній в діапазоні 0-33,3 ат.% неодиму, Допов. Акад. наук укр. РСР, сер. А, Фіз. Математ.. техн. науки, 1979, 41(12), с 1057-1059
6. Bonnier E., Caboz R. Sur l'estimation de l'enthalpie libre de mélange de certains alliages métalliques liquides ternaires. *Comptes rendus Académie Sciences.* Paris, 1960. Vol. 250, № 3. P. 527–529.
7. Toop G. W. Predicting ternary activities using binary data. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1965. Vol. 233. P. 850.
8. Kohler F., Findenegg G.H. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen. *Monatshefte für Chemie.* 1965. Vol. 96, Iss. 4. P. 1228–1251. Doi: 10.1007/BF00904272.
9. Muggianu Y. M., Gambino M., Bros J.P. Enthalpies of formation of liquid bismuth–gallium–tin alloys at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing. *J. de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique.* 1975. Vol. 72. P. 83–88.
10. Redlich O, Kister A. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. Ind Eng Chem. 1948;40:345–8
11. Nash Ph., Hsin-Ning Su and Kleppa O. Enthalpies of Formation of Compounds in the Al-Ni-Y System // Transactions of Non-ferrous Metals Soc. China. – 2002. – Vol. 12, No. 2. – Pp. 754-758.
12. Томилин И.А. Энтальпии образования интерметаллидов на основе алюминия // Металлы. – 2004. –№ 5. – С. 19-23.
13. Sommer F., Schmid J., Schuller F. Temperature and concentration dependence of the enthalpy of formation of liquid Al-La-Ni alloys // J. of Non-Crystalline Solids – 1996. – Vol. 205-207. – P 352-356.
14. Рыхаль Р. М., Заречнюк О. С, Ярмолюк Я- П. Кристаллические структури соединений YNiAb и $YNiAl_2$ — Кристаллография. 1972, 17, № 3, с. 521—523

15. Rosen S., Goebel J. A. Phase eguilibria in the nickel — aluminium — yttrium system at 1000° C—J. of the Less Common Metals. 1968, 16, p. 285—287.
16. Заречнюк А.С.,. Янсон Т.И., Рыхаль Р. М., Система Ce-Ni-Al в интервале 0-0,333 атомных долей церия/ Изв.АН СССР. Металлы. -1983. № 4. С. 192–193.