

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕОРИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

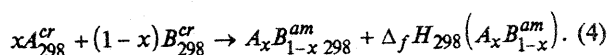
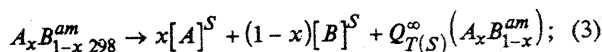
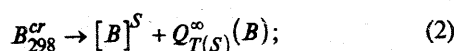
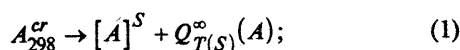
УДК 669.017.3:536.722

© 1997 г. А.А. Турчанин, А.А. Зубков, И.А. Томили

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АМОРФНЫХ ФАЗ МЕТОДОМ КАЛОРИМЕТРИИ РАСТВОРЕНИЯ

Термодинамические свойства аморфных сплавов представляют несомненный интерес как для теории физики твердого тела, так и с точки зрения практического применения этих материалов. Для многих аморфных сплавов можно считать удовлетворительно изученными такие свойства, как температура и энтальпия кристаллизации, температура стеклования. Однако данные по таким фундаментальным свойствам, как стандартные термодинамические функции образования, практически полностью отсутствуют. Можно назвать лишь две работы [1, 2], целью которых было экспериментальное определение энтальпий образования аморфных сплавов из элементов в кристаллическом состоянии. В то же время вопрос, является ли аморфная фаза индивидуальным состоянием вещества, таким как кристаллическая фаза или жидкость, с индивидуальным набором термодинамических свойств, не может быть рассмотрен без данных о термодинамических функциях их образования. Эти данные являются также основой для разработки модельных представлений и развития методов описания свойств аморфных сплавов с использованием статистической теории растворов.

Ведущее место среди методов определения энтальпий образования металлических сплавов и интерметаллических фаз занимает метод калориметрии растворения в жидких металлах. По-видимому, этот метод является единственным возможным методом для определения энтальпии образования метастабильных фаз (аморфные сплавы, фазы, получаемые при механохимической обработке и т.д.). Суть метода заключается в нахождении энтальпии образования $\Delta_f H_{298}$ соединения на основании результатов измерений теплоты растворения соединения и измерений теплот растворения чистых металлов в одном и том же растворителе при одинаковых условиях растворения. Это следует из рассмотрения следующих реакций:



Сопоставляя реакции (1)–(4), можно записать для реакции образования $A_x B_{1-x}^{am}$:

$$\Delta_f H_{298}(A_x B_{1-x}^{am}) = x Q_{T(S)}^\infty(A) + (1-x) Q_{T(S)}^\infty(B) - Q_{T(S)}^\infty(A_x B_{1-x}^{am}), \quad (5)$$

где $T(S)$ – температура растворителя; A_{298}^{cr} , B_{298}^{cr} – кристаллические элементы A и B при 298 К; $A_x B_{1-x}^{am}_{298}$ – аморфный сплав при 298 К; $[A]^S$, $[B]^S$ – элементы A и B в растворе при $T(S)$; $Q_{T(S)}^\infty$ – теплота растворения в Al .

Как правило, калориметры растворения в каждом конкретном случае проектируются и изготавливаются индивидуально в зависимости от предполагаемых задач и класса исследуемых материалов. В настоящей работе описана конструкция изопериболического калориметра растворения типа Кальве для определения энтальпий образования интерметаллических фаз и аморфных металлических сплавов, изменений энтальпий фаз в результате их нагрева в интервале температур от 298 до 1300 К. Представлены методика прямого экспериментального определения энтальпий образования аморфных сплавов и результаты определения энтальпий образования некоторых аморфных сплавов систем никель – цирконий и никель – цирконий – титан. Кроме того, в работе были также определены теплоты растворения в жидком алюминии никеля, циркония и титана, для которых имеются надежные литературные данные [1, 3–12], сопоставление с которыми может свидетельствовать о надежности работы калориметра.

При конструировании прибора в основу был положен метод определения величин тепловых потоков, предложенный в [13]. Были также учтены особенности

более поздних конструкций калориметров [13 – 15]. Основная часть прибора – калориметрический блок (рис. 1), состоящий из массивного основания 7, с которым происходит теплообмен калориметрических

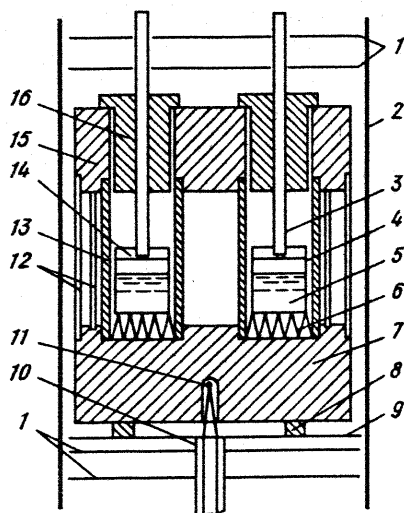


Рис. 1. Калориметрический блок

ячеек, верхней крышки 15 и зажатых между ними двух тонкостенных металлических экранов 12. Каждая из двух калориметрических ячеек, в которых происходят исследуемые тепловые процессы, состоит из алундового тигля 4 с металлом-растворителем 5 и 120 хромель-алюмелиевых термопар 6, вертикально расположенных таким образом, что половина спаев термопар равномерно покрывает дно тигля, а другая – располагается на массивном основании калориметрического блока 7 и имеет в ходе опыта температуру, равную рабочей температуре блока.

Тепловой поток, возникающий в результате выделения или поглощения тепла в тигле, проходит, в основном, через дно тигля по проволокам термопар и рассеивается в основании блока. При малых изменениях температуры тигля вследствие выделения или поглощения в нем тепла, как показано в [13], ЭДС термопары в стационарном режиме пропорциональна общему тепловому потоку и практически не зависит от распределения температуры внутри тигля. Проведенные расчеты показали, что при разности температур тигля и блока до 5 К за счет теплопроводности по термопарам отводится строго постоянная доля от общего теплового потока. В наших опытах эта разность не превышала 2 К.

Для уменьшения нежелательных тепловых потоков через боковые поверхности и верх тигля каждый тигель теплоизолирован толстостенной керамической трубкой 13, а сверху – толстой пиропиллитовой крыш-

кой 14. В крышках имеются отверстия для ввода образцов. Внутри основания блока на уровне нижних спаев термопар размещен горячий спай измерительной термопары 11. Сверху блок закрыт массивными заглушками 16 из жаропрочного сплава. Калориметрический блок стоит на четырех пиропиллитовых теплоизоляторах 8, размещенных на подставке 9, смонтированной на тонкостенной трубе 10 из нержавеющей стали. Сверху и снизу блок окружен тридцатью торцевыми экранами 1 и размещен строго по центру герметичной трубы 2 из жаростойкой стали.

Система термостатирования состоит из мощной печи сопротивления, температура нагревателя которой поддерживается постоянной. В конструкцию калориметра входят также система вакуумирования и напуска инертного газа. Измерительная схема состоит из двух двухпозиционных переключателей, фотоэлектрического усилителя Ф116/1 и записывающего прибора КСП-4. В качестве металла растворителя был выбран алюминий. Основные теплофизические константы калориметра, относящиеся к температуре 1023 К и количеству алюминия в ячейке 30 г составили следующие значения: чувствительность $13,7 \pm 0,4$ мВ/Вт, постоянная времени 375 ± 34 с.

Для определения величин тепловых эффектов реакций растворения в каждую ячейку калориметра загружали 30–40 г алюминия марки А995 [99,995 % (по массе) алюминия], вакуумное устройство сброса заряжали образцами исследуемых металлов и алюминия. Калориметр нагревали до температуры ~ 750 К, вакуумировали до остаточного давления не более 10^{-1} Па с последующей трехкратной промывкой чистым аргоном, заполняли аргоном до давления, немного превышающего атмосферное, и нагревали до рабочей температуры 1023 К. Аргон внутри прибора дополнительно очищали стружкой циркония, насыпанной на торцевые экраны. Перед проведением измерений калориметр выдерживали в изотермических условиях не менее четырех часов.

В каждую ячейку последовательно сбрасывали 7–12 образцов массой 45–70 мг каждый, термостатированных при температуре, близкой к комнатной. Перед и после каждой серии измерений проводили калибровку, сбрасывая в ячейку по 8–10 образцов проволоки из алюминия марки А995, диам. 2,2 мм и массой от 80 до 110 мг. На рис. 2, поз. а представлена характерная калориметрическая кривая, полученная для образца чистого алюминия. В этом случае наблюдается только эндотермический эффект, связанный с нагреванием образца от температуры термостатирования до температуры блока и его плавлением. Постоянную калибровки калориметрической ячейки k рассчитывали по формуле

$$k = \Delta_{T_2}^{T_1} H_m(\text{Al}) m(\text{Al}) / (SM(\text{Al})), \quad (6)$$

где $\Delta_{T_2}^{T_1} H_m(\text{Al})$ – изменение энтальпии алюминия при нагреве от температуры термостатирования T_1 до тем-

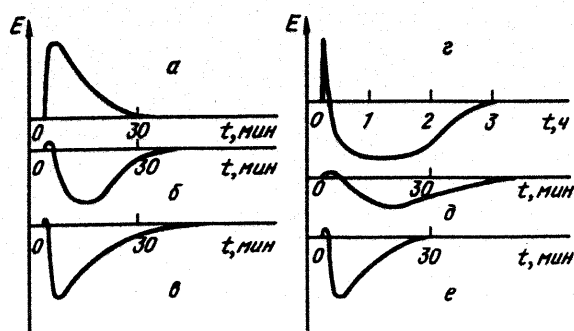


Рис. 2. Характерные калориметрические кривые растворения; E – уровень относительного сигнала батареи термопар во время растворения

пературы ванны T_2 , величину которого находили с использованием банка термодинамических данных IVTANTERMO [17]; $m(\text{Al})$ – масса образца, г; S – площадь под калориметрической кривой; $M(\text{Al})$ – молекулярная масса алюминия, г/моль.

На рис. 2 представлены также характерные калориметрические кривые, соответствующие растворению чистых никеля (поз. б), циркония (поз. в) и титана (поз. г). Положительные значения выходного сигнала термобатареи соответствуют нагреву образца от комнатной температуры до температуры ванны, отрицательные – выделению тепла вследствие образования раствора металла в жидком алюминии.

Площадь под кривой определяли как алгебраическую сумму "положительной" и "отрицательной" площадей. Из рис. 2 видно, что процесс растворения чистых никеля и циркония идет достаточно быстро и изменение энтальпии при нагреве образца составляет незначительную часть от энтальпии его растворения. Растворение чистого титана идет значительно медленнее, по-видимому, это связано с образованием на поверхности образцов тугоплавких интерметаллидов титана и последующим их растворением. Выход калориметрической кривой на базовую линию после окончания процесса растворения свидетельствует о правильной работе калориметра. Общее количество тепла, поглотившееся при нагреве образца никеля, циркония или титана от комнатной температуры до температуры ячейки и выделившееся в результате реакции его растворения, $\Delta Q_m(\text{Me})$ рассчитывали по следующей формуле:

$$\Delta Q_m(\text{Me}) = kSM(\text{Me})/m(\text{Me}), \quad (7)$$

где $M(\text{Me})$ – молекулярная масса металла, г/моль; S – общая площадь под калориметрической кривой; $m(\text{Me})$ – масса образца, г.

Парциальную мольную энтальпию растворения чистых металлов $\Delta H_m^\infty(\text{Me})$ определяли по формуле

$$\Delta H_m(\text{Me}) = \Delta Q_m(\text{Me}) + \Delta T_2 H_m(\text{Me}), \quad (8)$$

где $\Delta T_2 H_m(\text{Me})$ – изменение энтальпии металла при нагреве от температуры термостатирования до температуры ванны, которое находили с использованием банка термодинамических данных IVTANTERMO [17]. Для никеля, циркония и титана они составляют 22,617 кДж/моль, 21,750 и 20,992 кДж/моль соответственно.

Получаемые значения $\Delta H_m(\text{Me})$ относятся к некоторым концентрациям растворенного металла, изменяющимся в процессе растворения образца. В качестве этих концентраций были приняты средние между началом и концом растворения каждого образца. По полученным данным была проведена оценка статистической зависимости возможной зависимости энтальпии растворения от концентрации. Расчеты, выполненные методом наименьших квадратов, показали, что для никеля, циркония и титана с доверительной вероятностью 0,95 такая зависимость не наблюдается. Поэтому величины $\Delta H_m^\infty(\text{Me})$ рассчитывали как среднеарифметическое; полученные результаты, а также значения $\Delta H_m^\infty(\text{Me})$ по литературным данным представлены в табл. 1.

Таблица 1

Парциальные энтальпии растворения при бесконечном разбавлении $\Delta H_m^\infty(\text{Me})$ чистых никеля, циркония и титана в жидком алюминии (по данным разных авторов)

T_2, K	$-\Delta H_m^\infty(\text{Ni}),$ кДж/моль	T_2, K	$-\Delta H_m^\infty(\text{Zr}),$ кДж/моль	T_2, K	$-\Delta H_m^\infty(\text{Ti}),$ кДж/моль
1023	131,8 ± 4,1*	1026	239,2 ± 8,5*	1018	151,9 ± 2,2*
1071	130,45 ± 1,59 [3]	1030	224,6 ± 4,9 [8]	1067	162,3 ± 0,6 [17]
1158	135,4 ± 1,3 [4]	984	233,8 ± 1,1 [1]		
1000	137,3 ± 0,85 [5]				
1023	139,20 [6]				
1936	136 [7]				
1030	142,7 ± 4,5 [8]				
948	139,89 ± 2 [9]				
1173	128,85 [10]				
1100	136,5 ± 1,5 [11]				

* Данные настоящей работы.

Из приведенных данных видно (несмотря на различие в температурах проведения опытов) хорошее согласие результатов настоящей работы с результатами других авторов. Это свидетельствует о надежности работы калориметра, корректности выбранной методики и отсутствии систематических ошибок измерений. Таким образом, сконструированный и изготовленный калориметр может быть использован для определения

энтальпий образования сложных металлических соединений, в том числе интерметаллических фаз и аморфных металлических сплавов.

При определении энтальпий образования аморфных сплавов для проведения калориметрических измерений были использованы сплавы систем никель – цирконий $Ni_{0,67}Zr_{0,33}$ и $Ni_{0,33}Zr_{0,67}$ и никель – цирконий – титан $Ni_{0,67}Zr_{0,28}Ti_{0,05}$, полученные методом спиннингования в виде ленты толщиной ~ 40 мкм и шириной 1,5–1,7 мм. Фазовый состав исходных сплавов проверяли рентгенографически: все сплавы оказались рентгеноаморфными. Определение энтальпий образования аморфных сплавов методом калориметрии растворения в жидком алюминии при температуре 1023 К, которая много выше температуры кристаллизации исследуемых аморфных сплавов, имеет принципиальную трудность. Существенно, чтобы кристаллизация образца происходила не при его падении в ванну с расплавом или на ее поверхности, а только после его погружения в ванну. В противном случае (при полной или частичной кристаллизации образца вне ванны) неконтролируемая часть общего теплового эффекта реакции растворения аморфной фазы в жидком алюминии будет потеряна и получаемые результаты окажутся недостоверными. Кристаллизация образца в алюминиевой ванне, предшествующая его растворению или протекающая одновременно с его растворением, не сказывается на величине общего теплового эффекта реакции растворения, так как он не зависит от числа, последовательности и характера промежуточных стадий, а зависит только от начального и конечного состояния, которые в данном случае представляют собой аморфную фазу и бесконечно разбавленный раствор никеля и циркония в жидком алюминии, в случае двойных сплавов, или никеля, циркония и титана, в случае тройных сплавов, соответственно. Поэтому особое внимание было уделено подготовке образцов из аморфной ленты, достаточно компактных для быстрого погружения в ванну с жидким алюминием. Образцы представляли собой куски аморфной ленты длиной ~ 200 мм, плотно скрученные в рулон diam. 3–4 мм, скрепленные нихромовой проволокой diam. 0,15 мм и длиной ~ 5 мм. Изготовленные таким образом образцы аморфных сплавов термостатировали при температуре ~ 298 К и сбрасывали в калориметрическую ячейку. Характерные калориметрические кривые, полученные при растворении аморфных сплавов $Ni_{0,67}Zr_{0,33}$ и $Ni_{0,67}Zr_{0,28}Ti_{0,05}$, представлены на рис. 2, поз. д, е.

Поправку, связанную с растворением нихромовой проволоки, которой скрепляли аморфную ленту, определяли, растворяя нихромовую проволоку массой 50–70 мг, плотно намотанную на алюминиевую проволоку примерно той же массы. Тепловой эффект растворения нихромовой проволоки составил $-1,809 \pm 0,154$ кДж/г. В соответствии с этой величиной вносили поправки в значения тепловых эффектов растворения образцов аморфных сплавов. Расчеты, выполненные методом наименьших квадратов с доверительной вероятностью 0,95, показали, что величины теп-

ловых эффектов растворения сплавов также не зависят от концентрации растворения компонентов в жидком алюминии, и поэтому тепловые эффекты растворения аморфных фаз при бесконечном разведении $\Delta Q_{(Ni-Zr)}^{\infty}$ рассчитывали также как среднеарифметическое измеренных величин.

Величины тепловых эффектов растворения аморфных образцов, рассчитанные на моль сплава, вместе с вычисленными на их основе по уравнению (5) значениями энтальпии образования аморфных сплавов представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Мольные теплоты растворения в жидком алюминии при бесконечном разбавлении Q_{298}^{∞} и стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^{\infty}$ аморфных сплавов в системе никель – цирконий и никель – цирконий – титан

Состав	T_2, K	Максимальная концентрация, % (ат.)	Число растворов	$-Q_{298}^{\infty},$ кДж/моль	$-\Delta_f H_{298}^{\infty},$ кДж/моль
$Ni_{0,67}Zr_{0,33}$	1023	$x_{Ni} < 0,32$	7	$100,3 \pm 7,4$	$45,0 \pm 9,4$
$Ni_{0,65}Zr_{0,35}$ [2]	984	$x_{Zr} < 0,21$	5	$105,4 \pm 2,02$	$45,90 \pm 3,18$
$Ni_{0,40}Zr_{0,60}$	1039	$x_{Zr} < 0,17$	5	$131,8 \pm 6,3$	$42,1 \pm 9,4$
$Ni_{0,35}Zr_{0,65}$ [2]	984	$x_{Zr} < 0,57$	5	$149,62 \pm 3,36$	$29,71 \pm 3,36$
$Ni_{0,33}Zr_{0,67}$	1026	$x_{Zr} < 0,13$	5	$149,7 \pm 3,9$	$31,7 \pm 8,3$
$Ni_{0,67}Zr_{0,28}Ti_{0,05}$	1024	$x_{Ni} < 0,36$	7	$89,9 \pm 4,5$	$51,5 \pm 7,1$

Там же приведены данные [2], полученные методом калориметрии растворения в жидком алюминии аморфных сплавов системы Ni–Zr, близких по составу к исследованным в настоящей работе. Из табл. 2 видно хорошее соответствие данных работы [2] с результатами настоящего исследования.

В работе [18] методом калориметрии спекания была определена стандартная энтальпия образования интерметаллического соединения $NiZr_2$ $\Delta_f H_m(NiZr_2)_{cr}$, которая составила $(-36,800 \pm 1000)$ кДж/моль. Энтальпия кристаллизации аморфного сплава $\Delta_{cr} H(Ni_{0,33}Zr_{0,67})_{am}$, определенная в [2] методом ДСК, составляет $(-7,04 \pm 0,21)$ кДж/моль. В [19] было показано, что

$$\Delta_f H_m(A_x B_{1-x})_{am} = \Delta_f H_m(A_x B_{1-x})_{cr} - \Delta_{cr} H(A_x B_{1-x})_{am} \quad (9)$$

Рассчитанное по уравнению (9) значение для энтальпии образования аморфного сплава $Ni_{0,33}Zr_{0,67}$ составило $-29,8$ кДж/моль, что в пределах погрешности измерений совпадает с полученной в настоящем исследовании величиной.

В табл. 2 также представлена величина энтальпии образования трехкомпонентного аморфного сплава системы Ni–Zr–Ti. Для расчета этой величины была

использована величина теплового эффекта растворения чистого титана в жидком алюминии. Видно, что частичное замещение циркония титаном приводит к некоторому уменьшению энтальпии образования аморфного сплава.

Выводы. В настоящей работе представлена конструкция высокотемпературного калориметра для определения теплот растворения в жидком алюминии с рабочей температурой до 1300 К. Разработана оригинальная методика определения энтальпий образования аморфных металлических сплавов. Определены энтальпии образования некоторых аморфных сплавов систем Ni-Zr, Ni-Zr-Ti. Полученные данные хорошо согласуются с данными работы [2] и произведенным расчетом по данным независимого эксперимента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ansara I, Pasturel A, Buschow K.H.J. // Phys. Status Solidi. 1982. V. A69. P. 447 - 453. 2. Henaff M.P., Colinet C., Pasturel A, Buschow K.H.J. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. № 20. p. 307 - 310. 3. Zubkov A.A. // J. Chem. Thermodynamics. 1994. V. 26. P. 1267 - 1270. 4. Lee J. - J., Sommer F. // Z. Metallkunde. 1985. V. 76. P. 750 - 755. 5. Jeymound M., Landaud D., Legardeur M., Pasturel A. // Thermochimica Acta. 1982. V. 55. P. 301 - 303. 6. Dannohl H. - D., Lukas H.L. // Z. Metallkunde.

1974. V. 65. P. 642 - 648. 7. Гельд П.В., Есин Ю.О., Петрушевский М.С. - В кн.: Пятая Всесоюзная конференция по калориметрии. 1971. - М.: Наука, 1971. - С. 42 - 47. 8. Гомозов П.А., Засыпалов Ю.В., Могутов Б.М. // ЖФХ. 1986. Т. 60. С. 1865 - 1866. 9. Diaz H., Percheron - Guegan A., Archard J.C., Chatillon - Colinet C., Mathieu J.C. // 2-nd World Hydrogen Energy Conference. Zurich 1978. 10. Pool H.L., Starr J., Griffith W.W. // Symposium Thermodynamik der Legierungen. Munster. 1972. 11. Henig E.Th., Lukas H.L. // Z. Metallkunde. 1975. V. 66. P. 98 - 102. 12. Засыпалов Ю.В., Киселев О.А., Могутов Б.М. // ДАН. 1986. Т. 287. С. 158 - 161. 13. Кальве Э., Пратт А. Микрокалориметрия. - М.: ИЛ, 1963. С. 45. 14. Гомозов П.А., Засыпалов Ю.В., Могутов Б.М. - В кн.: Материалы X-й Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термодинамике. - М.: Изд. МГУ, 1984. С. 170 - 175. 15. Morris A.W., Pratt J.N. // Brit. J. Appl. Phys. 1965. V. 16. № 4. P. 517 - 525. 16. Orr R.I., Goldberg A., Hultgren R. // Rev. Sci. Instrum. 1957. V. 28. P. 767 - 769. 17. Gurvich L.V., Iorish V.S., Chehovskoi D.V., Yungman V.S. IVTAN-TERMO - A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide. 1993 - Boca Ration, CRC Press, Inc. 18. Gachon J.C., Hertz J. // CALPHAD. 1983. V. 7. P. 1. 19. Preedel B. // Key Engineering Materials. 1990. V. 40 & 41. P. 17 - 38.

Московский государственный институт стали и сплавов. Поступила 17 сентября 1996 г.

УДК 539.219.3

© 1997 г. Н.Е. Русина, К.Б. Калмыков, С.Ф. Дунаев

О ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ СО СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА

В настоящее время большое внимание уделяется разработке композиционных материалов на основе нитрида алюминия с никелевыми сплавами, что связано с их уникальными свойствами, главным из которых является высокая теплопроводность в сочетании с хорошими диэлектрическими характеристиками, а также устойчивость к тепловому удару и высокотемпературной газовой коррозии. Широкому внедрению таких материалов препятствует отсутствие надежного способа твердофазного соединения AlN с металлами и сплавами, поскольку при повышенных температурах на поверхности раздела происходит физико-химическое взаимодействие элементов, приводящее к ухудшению эксплуатационных характеристик композиции.

Характер подобного взаимодействия определяется термодинамическими и кинетическими параметрами твердофазных процессов, протекающих на межфазных границах. Термодинамические факторы обобщены в диаграммах состояния соответствующих систем, причем строение систем с участием азота во многом зависит от его парциального давления или для случая твердофазного взаимодействия - от активности азота.

Большинство диаграмм состояния с участием AlN и переходных металлов исследовано в работах Шустера и сотрудников [1-3]. Во всех работах авторы применяли метод отжига порошкообразных прессовок в динамическом вакууме порядка $2 \cdot 10^{-4}$ Па с последующим рентгено-фазовым анализом. В этом случае большинство продуктов реакций можно предсказать, опираясь на термодинамические расчеты. Так, в работе [1] Шустером изучено взаимодействие AlN с элементами VIII группы и проведен термодинамический расчет зависимости парциального давления азота от температуры для следующих реакций (рис. 1, а):

