

В конденсатах оксиду ітрію фаза високого тиску — моноклінна модифікація $\text{V-Y}_2\text{O}_3$ утворюється сумісно з кубічною С-формою при температурах осадження нижчих за 500°C .

Оксиди лантанодів тербієвої підгрупи при високих температурах осадження (1500°C для Tb_2O_3 і 900°C для Yb_2O_3) кристалізуються в конденсатах виключно в кубічній С-формі. При більш низьких температурах осадження вона співіснує з фазою високого тиску — моноклінною В-формою. Причому, як і у випадку конденсатів оксиду ітрію, інтенсивність дифракційних відбивань В-форми зростає зі зменшенням температури осадження.

При температурах осадження вищих за 1300°C титанат самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ утворюється в конденсатах в двох поліморфних модифікаціях — зі структурою пірохлору та шаруватого перовскіту, остання з яких є фазою високого тиску.

В конденсатах, одержаних методом лазерного випаровування, суттєво (у порівнянні з літературними даними) зменшується (до 7% мол) кількість оксиду M_2O_3 , необхідна для стабілізації кубічних модифікацій оксидів цирконію та гафнію за рахунок утворення флюоритоподібних твердих розчинів в усьому інтервалі температур осадження. Причому, починаючи з ітрію, величина катіонного радіусу практично не впливає на стабілізуючу здатність оксиду M_2O_3 .

В лазерних конденсатах збільшується гранична взаємна розчинність компонентів у твердій фазі. Внаслідок цього, області гомогенності кубічних твердих розчинів типу флюориту і С-типу розширюються, а гетерогенна область їх співіснування зникає. Тобто, перехід між зазначеними твердими розчинами двох типів з подібними структурами відбувається неперервно.

В оксидах церію, празеодиму та тербію метали можуть перебувати в двох ступенях окислення $4+$ і $3+$. В оксидах празеодиму та тербію метали існують в обох

ступенях окислення і утворюють фази гомологічного ряду $\text{M}^{2n}\text{O}_{n-1}$. При температурах осадження, вищих за 700°C , празеодим і тербію повністю переходять в стан окислення $3+$, утворюючи модифікації $\text{A-Pr}_2\text{O}_3$ і $\text{C-Tb}_2\text{O}_3$, або тверді розчини на їх основі. На відміну від них, церій при всіх температурах осадження залишається у стані окислення $4+$, утворюючи флюоритоподібні фази.

Але при температурах підкладки вищих за 1000°C і оксиди празеодиму та тербію і оксид церію при їх мольному співвідношенні до M^1O_2 1:1 або 1:2 утворюють сполуки M_2^2TiO_5 і $\text{M}_2^2\text{M}_2^1\text{O}_7$, що є непрямим доказом знаходження цих металів у стані окислення $3+$.

Цікаво, що перехід $\text{M}^{4+} \rightarrow \text{M}^{3+}$ може спричинити не лише підвищення температури підкладки, а і збільшення вмісту в конденсатах, отриманих при одній і тій же самій температурі осадження, оксидів титану, цирконію і гафнію. Вочевидь, ще пов'язано з зануренням катіонів змінної зарядності в оксигенове координаційне оточення елемента, "хазяїна" ізоморфної кристалічної ґратки.

Іноді в концентраційних областях, де очікувалася кристалізація двох неспоріднених фаз (а у випадку трьох фаз-практично завжди), зародки кристалітів кожної з фаз починають заважати росту один одного, наслідком чого є формування аморфних конденсатів навіть при високих температурах підкладки.

Отже, сучасний розгляд і застосування речовини на нанорівні суттєво змінює традиційні умови описання термодинамічної рівноваги фаз і потребує створення зовсім іншого матеріалознавства. Можна сподіватися, що термодинаміка високодисперсних систем, розвинута у роботах школи Г.І. Баталіна, стане теоретичним підґрунтям для створення нового матеріалознавства наностанів речовини.

1. Гиббс Д.В. Термодинамика. Статистическая механика. — М., 1982.
Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 536.7

Н. Вовкотруб, інж., В. Судавцова, д-р хім. наук,
Н. Подопрігора, канд. хім. наук,
Н. Котова, канд. хім. наук, Ю. Лагодюк, студ.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ Ni-Al-M

Проаналізовано встановлені методом калориметрії термодинамічні властивості рідких сплавів трикомпонентних Ni-Al-M і граничних подвійних систем. Із застосуванням цих даних змодельовані області легкої аморфізації для зазначених сплавів потрійних систем. Показано, що всі досліджені нікелеві суперсплави характеризуються сильною взаємодією між різноіменними атомами.

There has been lead the analysis of thermodynamic properties of liquid ternary Ni-Al-M alloys and the boundary systems, established by the method of calorimetry. The areas of easy amorphization for the specified ternary alloys were simulated with application of these data. It is shown, that all the investigated nickel superalloys are characterized by strong interaction between dissimilar atoms.

Суперсплави на основі нікелю, які є основою більшості жароміцних та конструкційних матеріалів, знайшли широке застосування в авіаційній промисловості, турбінобудуванні та інших важливих галузях народного господарства. Відповідальне призначення виробів, що виготовляються з них, диктує високі вимоги до якості самих сплавів. Оскільки якість твердих сплавів формується здебільшого на стадії їх плавлення, тому при виробництві та зварюванні нікелевих сплавів важливо застосовувати оптимальні, науково обґрунтовані технології, які базуються на фізико-хімічних властивостях сплавів. Сплави систем Ni-Al-M (де М — перехідний метал) характеризуються високою схильністю до аморфізації при гартуванні з рідкого стану. Аморфні сплави, одержані при витримці поблизу температури кристалі-

зації, здатні утворювати матеріали, з особливими властивостями. В зв'язку з цим доцільно було дослідити термодинамічні властивості трикомпонентних сплавів систем Ni-Al-M, які поки що не вивчені.

Методом високотемпературної калориметрії в ізоперіболічному режимі при $1773\text{-}1940\text{ K}$ нами вивчені термохімічні властивості подвійних граничних систем, а також п'ятнадцяти перерізів потрійних систем Ni-Al-IIIb (IVb, Vb, VIb)-підгруп в широкому інтервалі концентрацій. Власні й літературні дані з ентальпій змішування розплавів подвійних систем Ni(Al)-M були критично проаналізовані та виведені найбільш достовірні. При розрахунках з експериментальних даних використані ентальпії плавлення тугоплавких металів для оцінки

сплавування із рідких нікелю, алюмінію та переохолоджених рідких металів М.

Розплави кожної потрійної системи Ni-Al-M вивчали по трьом-п'яти променевим перерізам. Дослідження починали як з чистих металів, так і з подвійних сплавів. Концентраційні залежності парціальних та інтегральних ентальпій змішування у дослідженому інтервалі складу були апроксимовані поліномами. Інтегра-

льні ентальпії змішування розраховували з парціальних за методом Даркена.

За отриманими значеннями ентальпій змішування вивчених перерізів розплавів потрійних систем Ni-Al-M і подвійних граничних систем було побудовано проекції поверхонь $\Delta_m H$ на концентраційний трикутник.

Для прикладу на рис. 1 наведені ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем Ni-Al-Ti (Zr, Hf).

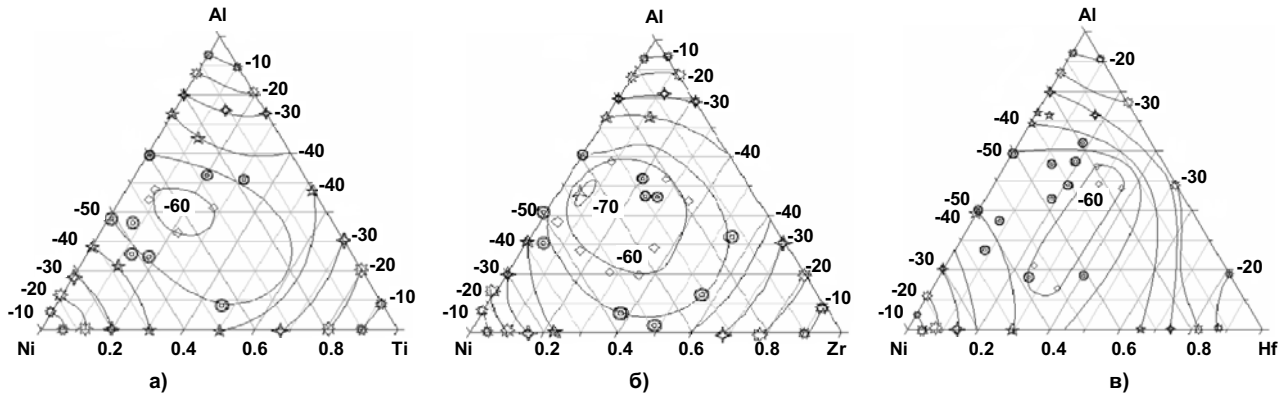


Рис. 1. Ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем Ni-Al-Ti (а), Ni-Al-Zr (б) та Ni-Al-Hf (в) при 1770 ± 5 К

Із літературних джерел відомо, що в потрійних сплавах систем Ni-Al-IVb-метал утворюється велика кількість сполук. Для системи Ni-Al-Ti вдалося встановити, що в області мінімуму поверхні ентальпії змішування (-60 кДж/моль) існує τ_4 – $TiNi_2Al$ фаза. Це може свідчити про те, що дана фаза плавиться конгруентно. Що стосується інших алюмонікелідів титану, то, ймовірно, що вони при високих температурах нестабільні. В даній роботі проведено також рентгенографічне дослідження на дифрактометрі Дрон-3 порошків сплавів $Ni_{0,26}Hf_{0,11}Al_{0,63}$, $Ni_{0,18}Hf_{0,12}Al_{0,7}$ та $Ni_{0,37}Al_{0,16}Hf_{0,47}$, котрі були загартовані після проведення калориметричних дослідів, тобто в литому стані. Вони повинні мати структуру, дуже близьку до розплаву. При рентгенографічному дослідженні сплаву $Ni_{0,26}Hf_{0,11}Al_{0,63}$ підтверджено існування сполуки $HfNi_2Al$. При дослідженні литих сплавів $Ni_{0,37}Al_{0,16}Hf_{0,47}$ та $Ni_{0,18}Hf_{0,12}Al_{0,7}$ підтверджено, що в них існує сполука $HfNiAl$. На існування даних сполук є посилання в літературних джерелах. В системі Ni-Al-Hf в області мінімуму поверхні ентальпії змішування утворюються сполуки: Hf_2NiAl , $Hf_2Ni_5Al_3$, ентальпії утворення яких практично співпадають з ентальпіями змішування. Подібну картину можна очікувати для сплавів інших вивчених систем Ni-Al-M.

Термодинамічні властивості розплавів потрійних систем Ni-Al-IIIb (Vb)-метал мало вивчені в широкому інтервалі концентрацій. Ці системи мають велике практичне значення для створення нових матеріалів та покриттів, вирішення проблем металургії і хімічного машинобудування. Оскільки дослідження термодинамічних властивостей потрійних розплавів при $T > 1500$ К потребує великих матеріальних та трудових затрат, ми змодельювали їх ентальпії змішування з достовірних даних для подвійних граничних систем за "геометричними" моделями Тула та Бонье-Кабо. Нами показано, що задовільне узгодження експериментальних значень ентальпій змішування вивчених розплавів спостерігається з $\Delta_m H$, оціненими саме за рівнянням Бонье-Кабо. На рис. 2 представлено ізоентальпії змішування розплавів систем Ni-Al-Ti (Zr, Hf), і Ni-Al-IIIb (Vb)-метал, розраховані за цим рівнянням.

Видно, що розплави цих потрійних систем утворюються з меншими екзотермічними ефектами, ніж до-

сліджені нами. В потрійних розплавах Ni-Al-IIIb-метал мінімум ентальпії змішування становить -60 та -65 кДж/моль і знаходиться в середині концентраційного трикутника поблизу моноалюмініду нікелю. Можна прогнозувати, що в області мінімуму даних систем існують тернарні тугоплавкі сполуки, що плавляться конгруентно. Для розплавів систем Ni-Al-Vb-метал мінімум на поверхні ентальпії змішування дорівнює -50 кДж/моль і знаходиться поблизу складу подвійної сполуки NiAl. Значення $\Delta_m H$ розплавів Ni-Al-Ta більш екзотермічні, а мінімум (-55 кДж/моль) зміщений в середину концентраційного трикутника. Це обумовлено більш сильною взаємодією компонентів в розплавах Ni-Ta у порівнянні з Ni-V (Nb).

Енергії утворення Гіббса розплавів потрійних систем Ni-Al-IVb-метал до цього часу не визначені. Тому доцільно їх також змодельювати. Так як активності компонентів розплавів Ni-M визначені в одиничних роботах методом ефузії, ми розраховували їх із координат ліквідусу діаграм стану за рівнянням Шредера:

$$A_i = \exp(-\Delta S_{пл.} \cdot \Delta T / RT_{ликв.} + \ln x_i),$$

де $\Delta S_{пл.}$, $T_{ликв.}$ – ентропія та температура плавлення компонента, ΔT – різниця між температурами плавлення чистого компонента та сплаву, x_i – мольна частка компонента і в твердому сплаві, який знаходиться в рівновазі з рідким (для систем, в яких існують первинні тверді розчини). Перерахунок a_i в системах Ni-IVb-метал на 1770 К здійснено з використанням достовірних парціальних ентальпій змішування, визначених нами або відомих з літератури.

Енергії утворення Гіббса розплавів подвійних систем Al-M при 1770 К також не досліджені. Тому ми спробували встановити їх із кореляції між екстремальними значеннями ентропій та ентальпій змішування подвійних алюмінієвих розплавів. Для цього використані найбільш достовірні дані по термодинамічним властивостям розплавів Al-M, відомі з літератури і визначені нами. Встановлено, що залежність

$$\Delta_m S^{екстр.} = f(\Delta_m H^{екстр.})$$

в межах експериментальних похибок є лінійною. За допомогою цієї залежності оцінили ентропії і енергії утворення Гіббса розплавів подвійних систем Al-M.

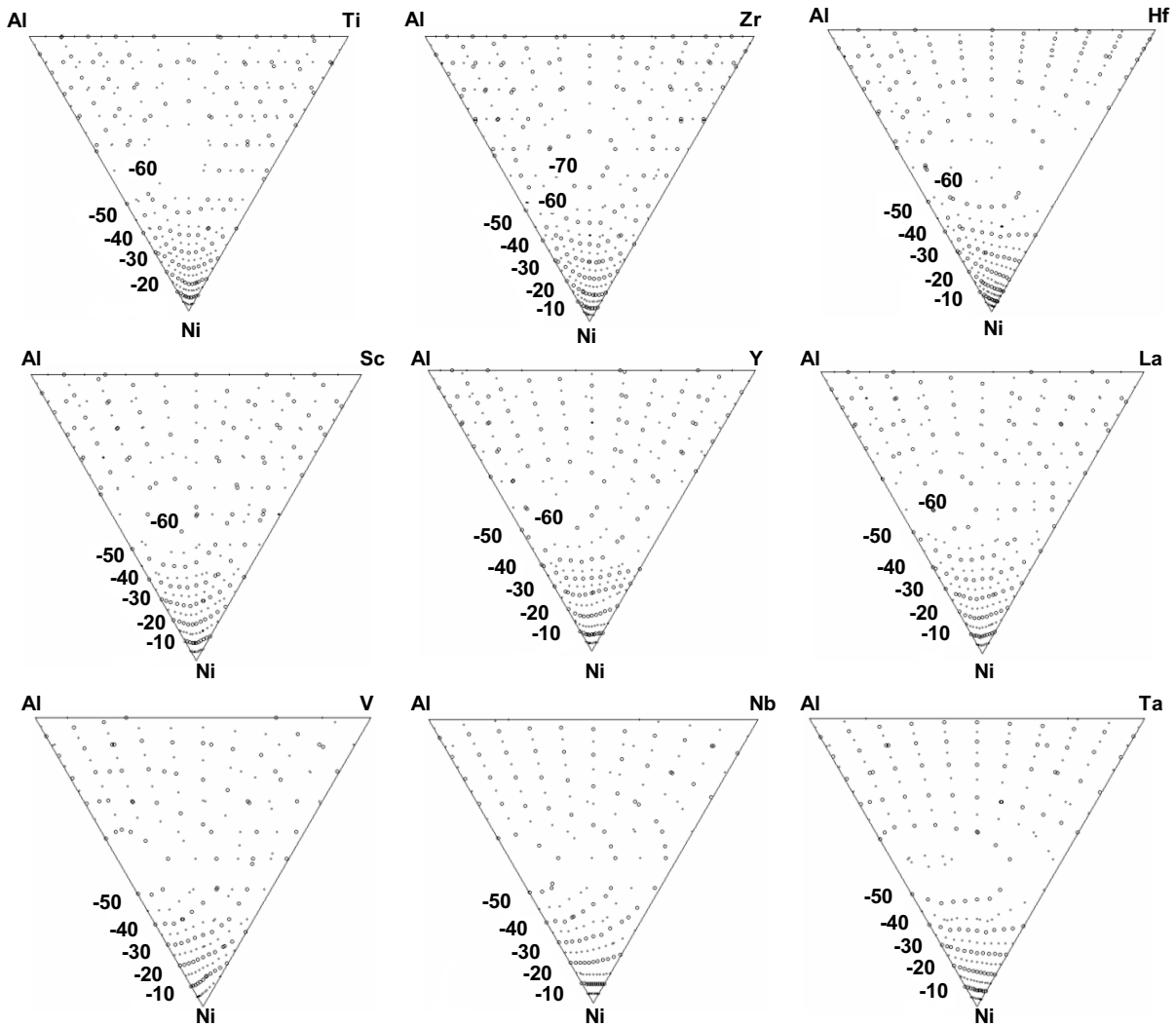


Рис. 2. Ізоентальпії змішування розплавів систем Ni-Al-Ti (Zr, Hf), і Ni-Al-IIIb (Vb)-метал, розраховані за рівнянням Боньє-Кабо

Враховуючи все вищевикладене, ми змоделювали ентропії і енергії утворення Гіббса потрійних розплавів Ni-Al-M за рівнянням Бон'є-Кабо. Показано, що для енергій утворення Гіббса характерні великі від'ємні значення, а мінімуми припадають на середину концентраційного трикутника. Ентропії змішування потрійних розплавів Ni-Al-M є також від'ємними. Як і слід було очікувати, ентропії і енергії утворення Гіббса корелюють з термохімічними властивостями. Таким чином, вся сукупність термодинамічних даних для розплавів Ni-Al-M корелює з їх поведінкою в твердому стані.

Відомо, що нікелеві та алюмінієві сплави можуть легко аморфізуватися. Зараз є методики, які дозволяють прогнозувати склади сплавів, які легко аморфізуються. Тому, використовуючи встановлені в даній роботі термодинамічні властивості розплавів Ni-Al-IVb-метал, ми оцінили їх здатність до аморфізації при гартуванні з рідкого стану. Для цього використали модель Зелінського-Матія для потрійних систем [4]. У випадку, коли в потрійній системі існують стійкі подвійні асоціати AmBn рівняння Зелінського-Матія має вигляд:

$$GFT = -0,434 \left[\ln \left(1 - 2 \frac{\Delta H(z)}{RT} \right) \right] + \frac{\Delta H(z)}{RT} + \frac{1}{3} (1-z)^{m+n} \cdot \ln \left(\frac{N}{m+n} \right)$$

де *GFT* (glass forming tendency) – це функція, яка показує тенденцію до склоутворення (коли сплави проявляють підвищену відносно чистих компонентів здатність до склоутворення, *GFT* приймає додатні значення), *z* – мольна частка компоненту *C*, *T* – температура переохолодження, *N* – число Авогадро. Із енталпій змішування вивчених потрійних розплавів та при умові, що в них існують подвійні асоціати TiNi₃, Zr₂Ni₇ та HfNi₁ які є найбільш тугоплавкими, було оцінено значення *GFT*

Встановлено, що розглянуті потрійні сплави Ni-Al-M проявляють підвищену схильність до аморфізації в середній концентраційній області. Це узгоджується з літературними даними про області аморфізації сплавів потрійних систем Ni-Al-M і можливість отримувати з них масивні металічні стекла.

1. Судавцова В.С., Вовкотруб Н.Э., Остапчук Е.Н., Котова Н.В. Термодинамика металлургических расплавов // Металлы. – 2004. – №5. – С. 24-32.
2. Судавцова В.С., Ткаченко Н.В. Термодинамические свойства расплавов системы Ni-Al-Ti // Металлы. – 2004. – №6. – С.68-70.
3. Судавцова В.С., Вовкотруб Н.Э. Термодинамические свойства расплавов системы Ni-Al-Cr // Металлы. – 2005. – № 4. – С. 9-12.
4. Zielinski P. G., Matyja H. // Rapidly Quenched Metals Sec. Int. Conf. – Cambridge, MIT Press, 1975. – P. 237 – 248.

Надійшла до редколегії 12.02.08