

Теплота плавлення тугоплавких боридів, що утворюють квазібінарні системи з гексаборидом лантану

Г. П. Кисла, кандидат технічних наук

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Запропоновано метод визначення теплоти плавлення тугоплавких сполук одного типу хімічного зв'язку за координатами їх евтектик з іншою речовиною. Встановлено теплоти плавлення боридів перехідних металів за залежністю їх теплоти плавлення від температури плавлення евтектик систем борид – гексаборид лантану методом інтерполяції.

Теплота плавлення є основним екстенсивним параметром термодинамічних функцій процесу переходу твердого тіла у розплавлений стан. Вона характеризує енергію, необхідну для послаблення міжатомних зв'язків твердого тіла та його плавлення. Закономірно, що вона є більшою у речовин з більшою енергією зв'язку або більшою температурою плавлення. Так, температура плавлення калію є найнижчою серед металів – 336,6 К, а температура плавлення вольфраму – найвищою 3695 К. Відповідно і теплота плавлення у калію серед металів є найменшою – 2,38 кДж/моль, а у вольфраму найбільшою – 61,5 кДж/моль [1].

Відомо багато методів визначення теплоти плавлення:

1. Точна величина теплоти плавлення сполук визначається калориметричним методом [2].

2. Точна величина теплоти плавлення може бути визначена також із величин теплоти випаровування і сублімації за результатами вимірювання тиску насиченої пари [2].

3. Для твердих тіл, у яких плавлення (кристалізація) проходить в інтервалі температур, теплота плавлення достатньо точно визначається через пряме вимірюванням теплоємності [2].

4. Теплота плавлення визначається за допомогою зупинок на кривих охолодження речовини, що досліджується (А), і речовини з відомою теплою плавлення (В), температура плавлення якої і температура плавлення досліджуваної речовини є близькими [2]:

$$\Delta H_{\text{пл}}(A) = \Delta H_{\text{пл}}(B) \cdot \frac{\Delta t_A m_B}{\Delta t_B m_A} \cdot \left(\frac{v_A}{v_B} \right)^2, \quad (1)$$

де $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавлення, Δt – час затвердіння, m – маса речовин, що кристалізуються, v – швидкість тверднення.

5. Для твердих тіл, у яких плавлення відбувається без зміни складу молекул, можна використовувати для визначення теплоти плавлення залежність зміни температури плавлення речовини від високого тиску [2]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \frac{T \cdot (V_{\text{рід}} - V_{\text{тв}}) \cdot (P_1 - P_2)}{(T_1 - T_2)} \cdot 0,09802, \quad (2)$$

де T_1, T_2 – температура плавлення речовини відповідно при тисках P_1 і P_2 , $T = (T_1 + T_2)/2$, коефіцієнт 0,09802 пов'язує зміну об'єму у $\text{см}^3/\text{г}$ з теплою плавлення в $\text{Дж}/\text{г}$.

6. Теплоту плавлення з невеликою точністю можна визначати за даними зниження температури плавлення сплавів на діаграмі стану, що утворюють ідеальні розчини. При цьому залежність величин $\lg X_A$ від $1/T_L$ на графіку повинна бути прямою лінією (X_A – молярний вміст розчинника, T_L – температура ліквідусу) [3].

7. Відома також проста емпірична формула, за допомогою якої можна визначати теплоту плавлення ДН неорганічних сполук з точністю $\pm 10\%$ [4]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = 4,18 \cdot n \cdot T_{\text{пл}} \cdot \varphi(T_{\text{пл}}), \quad \text{Дж/моль}, \quad (3)$$

де n – число атомів у молекулі речовини, $\varphi(T_{\text{пл}})$ – емпірична функція, числові значення якої зростають з певною закономірністю з ростом температури.

Методи визначення теплоти плавлення за пунктами 1 – 3 є точними, але для тугоплавких сполук їх використати неможливо. Що стосується методів за пунктами 4 – 7, то їх не можна вважати точними і використовувати для визначення теплоти плавлення тугоплавких сполук, оскільки теплота плавлення залежить не тільки від температури плавлення, а і від типу хімічного зв'язку.

Метали з боридами перехідних металів утворюють більше двадцяти евтектичних систем. Як конструкційні матеріали вони використовуються, перш за все, в атомній енергетиці, оскільки їхні евтектичні сплави мають достатньо високі температури плавлення, а бор є ефективним поглиначем нейтронів. Вони використовуються також у машинобудуванні в якості антифрикційних матеріалів, матеріалів з високою зносостійкістю для виготовлення сопел, труб для перекачки і розпилення пульп.

Насьогодні теплоти плавлення всіх металів визначені, однак для більшості тугоплавких сполук теплоти плавлення залишаються невідомими.

В даній роботі запропоновано метод визначення теплоти плавлення тугоплавких боридів за допомогою експериментально отриманих координат евтектичних точок сполук, що утворюють квазібінарні евтектичні системи.

Відомо, що енергія зв'язку у сполуках залежить від їх типу. Саме вона визначає температуру та теплоту плавлення сполуки. При утворенні

сплаву з різних речовин енергія зв'язку кожної речовини зменшується, оскільки її частина забезпечує зв'язок між компонентами сплаву. Це приводить до зменшення температури і теплоти плавлення сплаву у порівнянні з чистими речовинами. Особливо чітко це видно у сплавах, які утворюють евтектики, де суміш двох компонентів розплавляється при температурі значно нижчій, ніж компоненти плавилися б окремо. Це явище досить точно описується другим законом Рауля, згідно якого зниження температури кристалізації прямо пропорційно молярній долі речовини X_A . Молярна доля компонента (А) у сплаві, його теплота плавлення ΔH_A і температура плавлення T_A пов'язані з температурою плавлення сплаву T_L рівнянням Клаузіуса – Клапейрона [3]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = RT^2 \cdot \frac{d \ln X_A}{dT} \quad (4)$$

або:

$$\ln X_A = \frac{\Delta H_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_L} \right). \quad (5)$$

Для другого компонента (В) відповідно:

$$\ln X_B = \frac{\Delta H_B}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_L} \right). \quad (6)$$

Тому для хімічного складу сплаву, що відповідає складу евтектики, коли $T_L = T_E$, можемо записати рівняння для розрахунку ΔH_B за експериментально визначеною точкою плавлення евтектики бінарного сплаву:

$$\Delta H_B = \frac{\ln X_B \cdot R \cdot T_B \cdot T_E}{T_E - T_B}. \quad (7)$$

За експериментальними значеннями координат евтектик досліджених квазібінарних систем $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ [5 – 8], які уточнені в роботі [9], нами за рівнянням (7) визначені теплоти плавлення боридів при температурі плавлення евтектик (табл. 1).

З табл. 1 слідує, що теплоти плавлення боридів при температурах плавлення їх евтектик закономірно зменшується зі зменшенням їх температури плавлення у вільному стані.

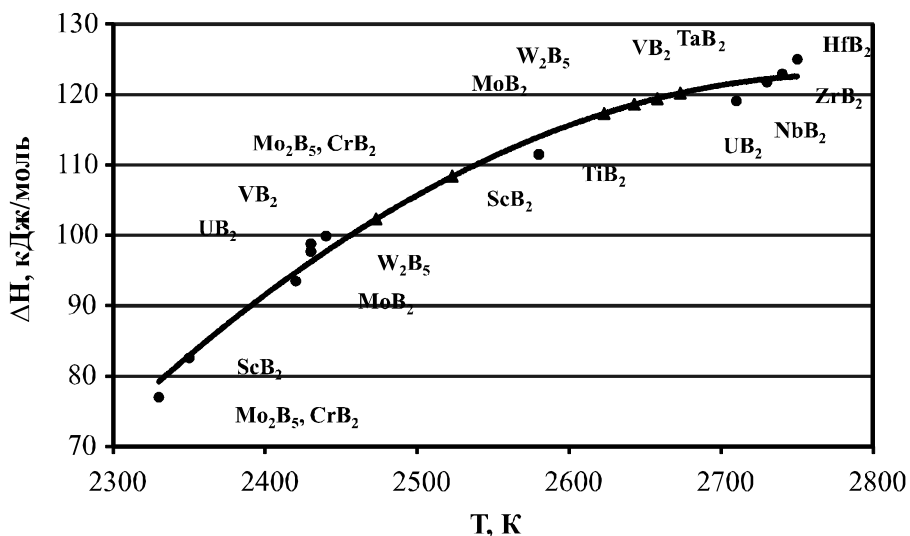
Після апроксимації за методом найменших квадратів отримали криву (рисунок), що описує залежність теплоти плавлення від температури плавлення для досліджених сплавів з точністю $\pm 3\%$.

Це дає можливість за отриманою залежністю теплоти плавлення боридів від температури плавлення їх евтектик визначити теплоти плавлення боридів у вільному стані шляхом інтерполяції (рисунок). Але, безумовно, ми отримуємо шляхом інтерполяції значення теплоти плавлення тільки тих боридів у вільному стані, температура плавлення яких менша максимальної температури плавлення евтектики досліджених сплавів $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$.

Таблиця 1

Теплота плавлення боридів при температурах плавлення евтектик сплавів системи гексаборид лантану – бориди

| Дибориди | X_B | T_B, K | T_E, K | $\Delta H_{пл}, \text{кДж/моль}$ |
|--------------------------------|-------|----------|----------|----------------------------------|
| HfB ₂ | 0,3 | 3523 | 2750 | 125 |
| ZrB ₂ | 0,32 | 3473 | 2740 | 122,9 |
| TaB ₂ | 0,37 | 3370 | 2730 | 118,3 |
| NbB ₂ | 0,41 | 3273 | 2710 | 116,5 |
| TiB ₂ | 0,44 | 3063 | 2580 | 111,5 |
| VB ₂ | 0,65 | 2673 | 2440 | 99,9 |
| UB ₂ | 0,66 | 2658 | 2430 | 98,8 |
| W ₂ B ₅ | 0,68 | 2643 | 2430 | 97,7 |
| MoB ₂ | 0,7 | 2623 | 2420 | 93,5 |
| ScB ₂ | 0,75 | 2523 | 2350 | 82,6 |
| CrB ₂ | 0,79 | 2473 | 2330 | 77 |
| Mo ₂ B ₅ | 0,79 | 2473 | 2330 | 77 |



Залежність теплоти плавлення боридів від температури плавлення їх евтектик у сплавах LaB₆ – MeB. ● – теплоти плавлення боридів при температурі евтектик, ▲ – теплоти плавлення боридів у вільному стані CrB₂, Mo₂B₅, ScB₂, MoB₂, W₂B₅, UB₂ і VB₂, що отримані методом інтерполяції.

На рисунку вказані точки теплот плавлення боридів при температурі евтектик та точки теплот плавлення боридів у вільному стані CrB₂, Mo₂B₅, ScB₂, MoB₂, W₂B₅, UB₂ і VB₂, що отримані методом інтерполяції (табл. 2).

Таблиця 2

Теплоти плавлення боридів (за даними рисунка)

| MeB | CrB ₂ | Mo ₂ B ₅ | ScB ₂ | MoB ₂ | W ₂ B ₅ | UB ₂ | VB ₂ |
|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|
| T _{пл.} , К | 2473 | 2473 | 2523 | 2623 | 2643 | 2658 | 2673 |
| ΔH _{Апл.} , кДж/моль | 102 | 102 | 108 | 117 | 118 | 119 | 120 |

Із дванадцяти боридів, які досліджували, теплоти плавлення у вільному стані отримані лише для семи боридів. П'ять боридів – TiB₂, NbB₂, TaB₂, ZrB₂, HfB₂ мають температури плавлення значно вищі максимальної температури плавлення евтектик і шляхом інтерполяції їх теплоти плавлення отримати неможливо.

Таким чином в роботі запропоновано метод визначення теплоти плавлення тугоплавких сполук одного типу хімічного зв'язку за координатами їх евтектик з іншою речовиною.

Вперше встановлено теплоти плавлення боридів перехідних металів за залежністю їх теплоти плавлення від температури плавлення евтектик систем борид – гексаборид лантану методом інтерполяції, але тільки тих сполук температури плавлення яких у вільному стані менші максимальної температури плавлення евтектик.

Література

1. Гурвич Я.А. Справочник молодого аппаратчика-химика. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
2. Кубашевский О., Еванс Э. Термохимия в металлургии. – М.: ИИЛ, 1954. – 422 с.
3. Верятин В.Д., Машурев В.П., Рябцев Н.Г. Термодинамические свойства элементов (справ.). – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
4. Таблицы физических величин (справ.) // Под ред. И.К.Кукоин. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
5. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах LaB₆ – M^{IV-VI}B₂ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – 24, № 2. – С. 235 – 238.
6. Kysla G., Loboda P. Ceramic materials of the quasibinary LaB₆ – MoB₂ system // Processing and Application of Ceramics. – 2007. – 1, Issues 1 – 2. – P. 21 – 25.
7. Лобода П.І., Кисла Г.П., Сисоєв М.О. Евтектичні сплави систем LaB₆ – Me₂B₃ // Металознавство та обробка металів. – 2010. – № 3. – С. 29 – 34.
8. G. P. Kysla, P. I. Loboda, L. Geshmati. Structure of the Eutectic in the LaB₆–ScB₂ System // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2014. – 53, № 7 – 8. – P. 479 – 484.
9. Кисла Г.П. Спрощений метод визначення координат евтектик квазібінарних сплавів потрійних систем // Металознавство та обробка металів. – 2014. – № 2. – С. 51 – 56.

Одержано 16.04.15

Г. П. Кислая

Теплота плавлення тугоплавких боридов, образующих квазибинарные системы с гексаборидом лантана

Резюме

Предложен метод определения теплоты плавления тугоплавких соединений одного типа химической связи по координатам их эвтектик с другим веществом. Установлено теплоты плавления боридов переходных металлов по зависимости их теплоты плавления от температуры плавления эвтектик систем бориды – гексаборид лантана методом интерполяции.

G. P. Kisla

The heat of fusion of refractory borides forming quasibinary systems with lanthanum hexaboride

Summary

The paper presents a method for determining the heat of fusion of refractory compounds of the same type of chemical bond in the coordinates of eutectic with another substance. Melting heat of transition metal borides were determined from the dependence of the heat of fusion on the melting point of eutectic systems borides – lanthanum hexaboride by interpolation method.

УДК 669.15-194.57:621.983

*Визначення коефіцієнта нормальної
анізотропії для прогнозування
штамповності листового металопрокату
феритних корозійностійких сталей*

Грешта В.Л., кандидат технічних наук

Запорізький національний технічний університет, Запоріжжя

Оцінено здатність до формозмінювання листових феритних корозійностійких сталей за результатами дослідження коефіцієнта нормальної анізотропії R холоднокатаних зразків із попередньо термообробленим гарячекатаним підкатом. Встановлено, що при виборі термодформаційних режимів обробки слід враховувати характер напружено-деформованого стану, який реалізується в заготовці при конкретних операціях штампування. Так, при виготовленні виробів методом ротаційного гнуття задовільна стійкість процесу пластичної деформації буде забезпечуватися при проведенні відпалювання підкату при 800 °С і витримці 4 години. Якщо при формозмінюванні виробів переважає глибока витяжка, то