

УДК 541.122:536.7

В.С.Судацова, В.Г.Кудин, М.А.Шевченко, В.В.Березуцкий, М.И.Иванов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al—Ce

Энтальпии смешения жидких сплавов системы Al—Ce определены методом калориметрии при 1870 К в интервале концентраций $0 < x_{Al} < 0.3$. Термодинамические свойства жидких сплавов рассчитаны в полном концентрационном интервале с использованием модели идеального ассоциированного раствора. Термодинамические активности компонентов расплавов Al—Ce проявляют большие отрицательные отклонения от идеального поведения; энтальпии смешения указывают на значительные экзотермические эффекты. Минимум энтальпии смешения составляет -41.1 ± 2.2 кДж/моль при $x_{Ce} = 0.39$.

ВВЕДЕНИЕ. Редкоземельные элементы (Ln) представляют значительный интерес как модификаторы алюминиевых сплавов, улучшающие их механические свойства, а также термическую и коррозионную устойчивость. Такие сплавы, особенно с добавками других переходных металлов или кремния, имеют сильную склонность к аморфизации. Знание термодинамических свойств расплавов систем Al—Ln позволяет моделировать их диаграммы состояния, а также использовать их для определения направления технологических процессов, в которых они принимают участие. Благодаря доступности церия сплавы алюминия с ним используются особенно часто. Однако их термодинамические свойства изучены в узком концентрационном интервале, причем литературные данные в области высоких концентраций церия совершенно не коррелируют со свойствами других систем Al—Ln(Y), в связи с чем они требуют проверки. Относительно диаграммы состояния этой системы также имеются некоторые спорные моменты. Поэтому цель данной работы — определение термодинамических свойств расплавов системы Al—Ce методом калориметрии, а на основании установленных нами экспериментально энтальпий смешения — также других термодинамических свойств этих расплавов, при помощи модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследование термодинамических свойств жидких сплавов системы Al—Ce выполняли методом калориметрии по методике, описанной нами ранее [1]. Сплавы с преобладанием Ce изучали в молибденовых тиглях при 1870 К в интервале кон-

центраций $0 < x_{Al} < 0.3$. Калориметр калибровали в начале опыта тем же металлом, который находился в тигле (Ce). Для обработки результатов использовали энтальпии нагревания и плавления Al и Ce от 298 К до температуры опыта согласно [2]. Металл в тигле (Ce) имел массу 3 г, а массы образцов, вводимых в тигель, варьировали в пределах 0.02—0.1 г. Начальная температура образцов была равна 298 К. Тепловой эффект, записанный в виде изменения температуры во времени, возникает за счет того, что вводимый образец нагревается от 298 К до температуры опыта T и растворяется в расплаве. Он описывается уравнением теплового баланса Тиана:

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

где ΔH_{298}^T — энтальпия нагревания 1 моль добавки от 298 К до температуры опыта; K — константа калориметра; n_i — количество добавки, моль; τ_{∞} — время релаксации температуры при записи фигуры теплообмена; $T - T_0 = \Delta T$ — разность температур тигля с расплавом и изотермической оболочки калориметра; t — время.

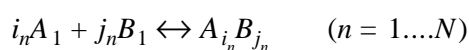
Парциальные энтальпии смешения введенного в расплав твердого компонента рассчитывали по формуле:

$$\Delta \bar{H}_i = -\Delta H_{298}^T + \frac{K}{n_i} \int_0^{\tau_{\infty}} \Delta T dt.$$

Таким образом определены парциальные энтальпии смешения Al в ограниченном интервале концентраций. Интегрирование уравнения Гиббса–Дюгема позволяет получить парциальные энтальпии второго компонента, а также ин-

тегральные энтальпии в ограниченном интервале концентраций. Далее путем экстраполяции на неисследованную область при помощи ИАР (теории идеальных ассоциированных растворов) найдены интегральные и парциальные энтальпии смешения во всем интервале концентраций. Экстраполяцию проводили с учетом данных [3] в области $0 < x_{\text{Ce}} < 0.3$, которые можно считать более достоверными в связи с близостью порядка величин к аналогичным системам Al—Ln(Y).

Поскольку активности компонентов расплавов Al—Ce не изучены, а знание их существенно увеличивает информацию о типе взаимодействия между компонентами, мы рассчитали их по теории идеальных ассоциированных растворов (ИАР). При этом была использована диаграмма состояния [4] и найденные нами термодинамические свойства. Для расчета были выбраны 6 ассоциатов — Al₄Ce, Al₃Ce, Al₂Ce, AlCe, AlCe₂, AlCe₃, соответствующие составу наиболее устойчивых интерметаллидов в этой системе. Попытки обойтись меньшим количеством ассоциатов ухудшают согласование с экспериментальными данными, тогда как добавление каких-либо других не дает существенного улучшения, при этом скорость расчета сильно падает. Модель ИАР базируется на выражении отрицательных отклонений термодинамических свойств расплавов от идеальных через образование некоторого числа ассоциатов $A_{i_n}B_{j_n}$ с параметрами ΔS_n и ΔH_n . Равновесный состав такого раствора характеризуется протеканием N реакций:



и может быть найден решением системы из N уравнений, составленных по закону действующих масс:

$$K_n = \frac{x_n}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}},$$

где K_n — константа равновесия реакции образования n -го ассоциата; x_n — мольная доля (активность) n -го ассоциата; x_{A_1}, x_{B_1} — мольные доли (активности) мономеров в расплаве.

Температурная зависимость константы равновесия соответствующей реакции ассоциации связана с термоди-

намическими характеристиками ассоциатов:

$$K_n = e^{\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}},$$

где ΔS_n и ΔH_n — соответственно энтропия и энтальпия образования n -го ассоциата; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

При этом должны выполняться следующие соотношения:

$$x_n = \exp\left(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}\right) a_A^{i_n} a_B^{j_n},$$

$$a_A + a_B + \sum_{n=1}^N x_n = 1,$$

$$\Delta H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta H_n x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1) x_n},$$

$$\Delta G = RT \frac{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \sum_{n=1}^N x_n \left(\frac{\Delta G_n}{RT} + \ln x_n\right)}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1) x_n}.$$

Физическая картина взаимодействия в расплавах дополняет систему уравнений метода ИАР рядом граничных условий:

$$0 < a_B < 1, \quad 0 < a_A < 1, \quad 0 < x_n < 1, \quad \Delta H_n < 0, \quad \Delta S_n < 0.$$

Энтальпии $D_f H$ (кДж/моль) и энтропии $D_f S$ (Дж/моль/К) образования ассоциатов и интерметаллидов в системе Al—Ce согласно оптимизированной модели ИАР

Состав	Ассоциат		Интерметаллид (наши данные)		Интерметаллид (данные [5])	
	$-\Delta_f H^{\text{liq}}$	$-\Delta_f S^{\text{liq}}$	$-\Delta_f H^{\text{sol}}$	$-\Delta_f S^{\text{sol}}$	$-\Delta_f H^{\text{sol}}$	$-\Delta_f S^{\text{sol}}$
Al ₄ Ce	41.5	12.8	37.7	3.3	29.6	2.0
Al ₁₁ Ce ₃			42.1	5.4	42.7	11.2
Al ₃ Ce	49.9	15.0			45.4	10.7
Al ₂ Ce	48.4	17.6	52.3	7.9	50.1	9.9
AlCe	46.3	13.1	46.0	5.8	48.0	14.5
AlCe ₂	42.9	8.7	33.9	1.3	24.8	0.7
AlCe ₃	30.8	8.8	26.0	2.8	28.2	10.4

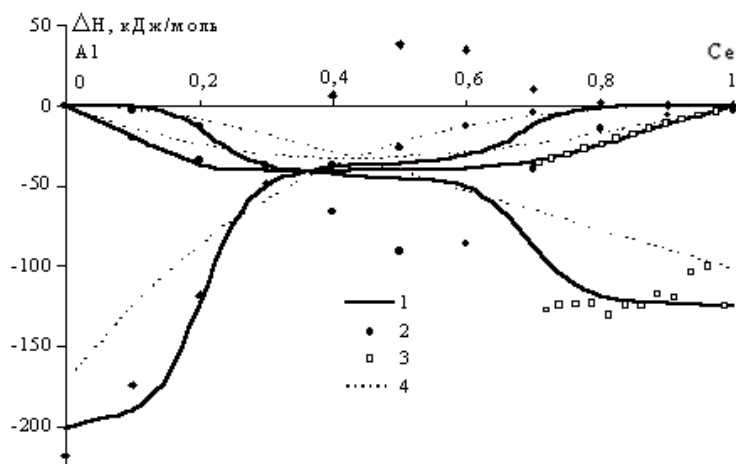


Рис. 1. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Al—Ce: 1 — модель ИАР; 2 — данные [3], 1870 К; 3 — наш эксперимент, 1870 К; 4 — данные [5], расчет.

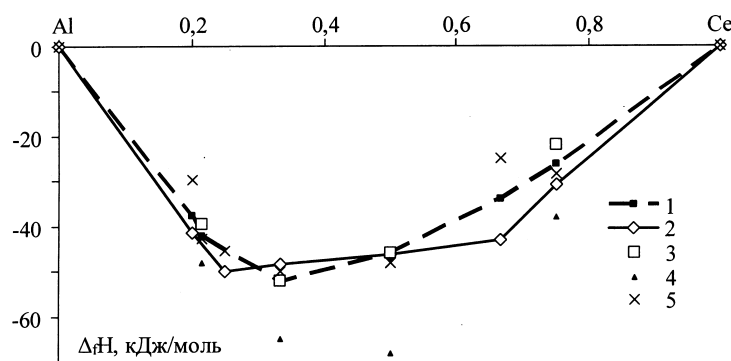


Рис. 2. Энтальпии образования ассоциатов в расплаве (1 — $\Delta_f H^{\text{liq}}$) и интерметаллидов (2 — $\Delta_f H^{\text{sol}}$) для системы Al—Ce, оптимизированные нами по модели ИАР, и литературные $\Delta_f H^{\text{sol}}$: 3 — [6]; 4 — [6], модель Миедемы; 5 — [5].

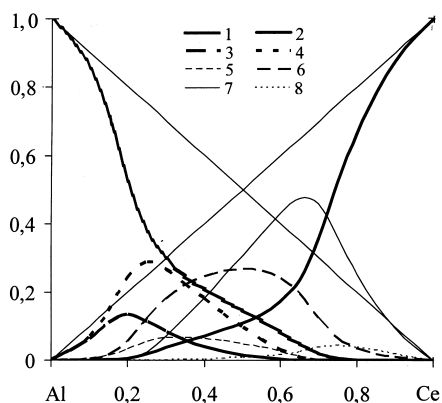


Рис. 3. Активности чистых компонентов и ассоциатов в расплавах Al—Ce при 1870 К, рассчитанные по модели ИАР: 1 — Al; 2 — Ce; 3 — Al_4Ce ; 4 — Al_3Ce ; 5 — Al_2Ce ; 6 — AlCe ; 7 — AlCe_2 ; 8 — AlCe_3 .

Методами численного поиска минимума энергии Гиббса можно получить значения a_A , a_B , x_n при данном наборе значений параметров ΔS_n и ΔH_n . Наконец, изменяя эти параметры, а также состав и количество выбираемых ассоциатов, в большинстве случаев удается достичь хорошего согласия со всеми экспериментальными данными (калориметрическими, диаграммой состояния и др.) одновременно. Параметры ΔS_n и ΔH_n не являются полностью свободными: в используемой нами модели для трех ассоциатов с последовательно увеличивающейся мольной долей компонента B должны выполняться соотношения:

$$\Delta H_n <$$

$$< \frac{\Delta H_{n-1}(c_{n+1} - c_n) + \Delta H_{n+1}(c_n - c_{n-1})}{c_{n+1} - c_{n-1}};$$

$$\Delta S_n <$$

$$< \frac{\Delta S_{n-1}(c_{n+1} - c_n) + \Delta S_{n+1}(c_n - c_{n-1})}{c_{n+1} - c_{n-1}},$$

где

$$c_n = \frac{j_n}{i_n + j_n}, \quad c_{n-1} < c_n < c_{n+1}.$$

Термодинамические параметры этих ассоциатов, а также интерметаллидов, соответствующие оптимизированной модели, приведены в таблице.

Соединение Al_3Ce не имеет областей равновесия с расплавом, поэтому его термодинамические свойства нами не определялись.

Термохимические свойства расплавов системы Al—Ce, полученные нами и другими авторами, приведены на рис. 1, из которого видно, что данные работы [3] в области $x_{\text{Ce}} > 0.9$ не согласуются с полученными нами. Модель, рассчитанная в работе [5], удовлетворительно согласуется с наиболее достоверными экспериментальными данными во всем интервале концентраций, однако для нее в целом характерны менее экзотермичные эффекты смешения расплавов.

Найденные нами термодинамические параметры ассоциатов и интерметаллидов приводятся в сравнении с литературными данными [5, 6] на рис. 2, а активности чистых компонентов и

асоціатив в расплавах Al—Ce при 1870 К — на рис. 3. Как видно из рисунка, энтальпии образования интерметаллидов согласуются с литературными, а активности компонентов расплавов имеют значительные отрицательные отклонения от закона Рауля.

РЕЗЮМЕ. Ентальпії змішування рідких сплавів системи Al—Ce визначено методом калориметрії при 1870 К в інтервалі концентрацій $0 < x_{Al} < 0.3$. Термодинамічні властивості рідких сплавів розраховано у повному концентраційному інтервалі з використанням моделі ідеального асоційованого розчину. Термодинамічні активності компонентів розплавів Al—Ce проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальної поведінки; ентальпії змішування вказують на значні екзотермічні ефекти. Мінімум ентальпії змішування складає -41.1 ± 2.2 кДж/моль при $x_{Ce}=0.39$.

SUMMARY. Enthalpies of mixing of the liquid alloys of the Al—Ce system were determined by the calorimetry method at 1870 K over the concentration range

$0 < x_{Al} < 0.3$. Thermodynamic properties of liquid alloys were calculated in the whole concentration range using the model of ideal associated solution. Thermodynamic activities of components of the Al—Ce melts show large negative deviations from the ideal behaviour, and the enthalpies of mixing indicate significant exothermic effects. Minimum value of the mixing enthalpy equals to -41.1 ± 2.2 kJ/mole at $x_{Ce}=0.39$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Березуцкий В.В., Иванов М.И.* // Порошк. металлургия. -2009. -№ 7/8. -С. 111—119.
2. *Dinsdale A.T.* // Calphad. -1991. -**15**(4). -P. 319—427.
3. *Есин Ю.О., Рысс Г.М., Гельд П.В.* // Журн. физ. химии. -1979. -**53**, № 9. -С. 2380—2381.
4. *1990 Binary Alloy Phase Diagrams 2nd edn.* (Ed. by T.B.Masalsky). -Metals Park, OH: ASM International.
5. *Gao M.C., Unlu N., Shiflet G.J. et al.* // Metallurgical and materials transactions A. -Dec. 2005. -**36A**. -P. 3269—3279.
6. *Colinet C.* // J. Alloys Comp. -1995. -**225**. -P. 409—422.
7. *Kang Y.-B., Pelton A.D., Chartrand P., Fuerst C.D.* // Calphad. -2008. -**32**, № 2. -P. 413—422.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 21.07.2011