

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Ni-Ti И Ni-Zr

Т.В. Куликова, Г.К. Моисеев, Н.И. Ильиных
e-mail: moiseev@imet.ertl.e-burg.su

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила 12 января 2001 г.

Введение

Интерметаллиды систем Ni-Ti и Ni-Zr обладают многими полезными технологическими свойствами: пластичностью, деформируемостью в широком интервале температур, высокой механической прочностью, жаростойкостью. Сплавы на основе Ni-Ti интересны проявлением в них эффекта памяти формы [1, 2]. В связи с этим интерметаллиды данных систем имеют важное практическое значение. Но использование фаз систем Ni-Ti и Ni-Zr, их получение и обработка невозможны без знания их свойств, в том числе термодинамических.

Анализ литературы показал, что сведения о термодинамических свойствах интерметаллидов системы Ni-Zr не являются достаточно полными. В то же время для системы Ni-Ti имеется большое количество экспериментальных и расчетных данных по термодинамическим свойствам, которые заметно отличаются друг от друга.

Согласно работам [1—4], в указанных системах существуют следующие интерметаллиды: Ni₅Zr, Ni₇Zr₂, Ni₃Zr, Ni₂₁Zr₈, Ni₁₀Zr₇, Ni₁₁Zr₉, NiZr₂, NiZr, Ni₃Ti, NiTi, NiTi₂.

Целью настоящей работы являлось проведение анализа известных и расчет неизвестных термодинамических свойств данных соединений

1. Расчет свойств

Для коррекции и анализа известных и расчета неизвестных значений **стандартных энтальпий образования** (ΔH_{298}°) использовали процедуру согласования (ПС), которая подробно описана в [5].

Для каждого интерметаллида A_xB_y систем Ni-Zr, Ni-Ti вводилась характеристика:

$$\varphi_j = (x/y)_j, \quad (1)$$

где φ_j — сортность j -го металлида, а x и y являются числами атомов простых веществ. Эту характеристику использовали для энергетического описания интерметаллидов данных систем в виде:

$$|\Psi|_j = \frac{|\Delta H_{298}^{\circ}|}{[(x+y) \cdot (x/y)]}, \text{ кДж/(г-атом} \cdot \text{ сортность)}, \quad (2)$$

где $|\Psi|_j$ — является сортной энтальпией образования j -го соединения.

В результате ПС строятся численные зависимости

$$\lg |\Psi|_j = P + Q \cdot \varphi_j, \quad (3)$$

где P и Q — численные коэффициенты для каждой системы. Затем по зависимости (3) и известным значениям сортности каждого соединения находят согласованные значения сортной энтальпии образования ($|\Psi|_j$), а затем и величину ΔH_{298}^0 (табл. 1).

Таблица 1

Результаты применения правила согласования для ΔH_{298}^0 родственных соединений в системах Ni–Zr и Ni–Ti

Соединение	$-\Delta H_{\text{ат}}^0$, кДж · г · атом ⁻¹ (литературное) [3]	$-\Delta H_{\text{ат}}^0$, кДж · (г·атом) ⁻¹ (расчетное)	δ , %	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹ (рекомендованное)
$\lg \psi = 1,93425 - 0,2485\varphi$				
NiZr	50,5±1,5	48,5	+4,0	97,0
NiZr ₂	31,2±0,9	32,3	-3,5	96,9
Ni ₇ Zr ₂	40,6±0,7	40,6	0	365,4
Ni ₅ Zr	—	24,6	—	147,6
Ni ₃ Zr	—	46,3	—	185,2
Ni ₂₁ Zr ₈	—	50,2	—	1455,8
Ni ₁₀ Zr ₇	—	54,2	—	921,0
Ni ₁₁ Zr ₉	—	52,2	+2,5	1044,0
$\lg \psi = 1,7057 - 0,1859\varphi$				
NiTi	33,1±1,1	33,1	0	66,2
Ni ₃ Ti	42,2±1,2	42,2	0	168,8
NiT ₂	—	20,5	—	61,5

Для оценки **стандартной энтропии** (S_{298}^0) был использован аддитивный метод, то есть, энтропию соединения представляли в виде суммы энтропий его составляющих [14]:

$$S_{298}^0(j) = \sum_i n_i S_{298}^0(i), \text{ кал/моль} \cdot \text{К}, \quad (4)$$

где n_i — число молей i -го простого вещества в сложном,

$S_{298}^0(i)$ — стандартная энтропия i -го простого вещества.

Для интерметаллидов систем Ni–Ti и Ni–Zr **температуры и типы фазовых превращений** известны, однако, данные различных авторов не всегда согласуются. В [6] показано, что температура фазового перехода ($T_{\text{ф.п}}$) сложного соединения равна:

$$T_{\text{ф.п}} = \bar{K} \sum_i x(i) \cdot T_{\text{пл}}(i), \text{ К}, \quad (5)$$

где $x(i)$ — мольная доля i -го простого вещества в сложном;

$T_{\text{пл}}(i)$ — температура его плавления (разложения);

\bar{K} — эмпирический корреляционный коэффициент для групп родственных веществ и одинаковых типов фазовых превращений.

Коэффициент \bar{K} определяли следующим образом. Сначала рассчитывали K_i для каждого соединения с известной температурой фазового превращения ($T_{ф.п.}$) по уравнению:

$$K_i = \frac{T_{пл}(i)}{\sum_j N_j \cdot T_{пл}(j)}, \quad (6)$$

где $T_{пл}$ — экспериментальная температура i -го соединения; $\sum_j N_j \cdot T_{пл}(j)$ — вычисляется. Для различных соединений одинакового варианта фазового превращения группировали значения K_i и находили среднеарифметическую величину, равную \bar{K} . Затем, с использованием \bar{K} по (5) рассчитывали температуру, сравнивали ее с экспериментально полученной для каждого соединения и находили расхождения.

Приращения энтальпии $H_{298}^0 - H_0^0$, температурные зависимости теплоемкостей $C_p(T)$, C_p при $T \geq T_{ф.п.}$, ΔH фазовых превращений металлидов откорректированы и рассчитаны по известным и апробированным методам, подробно описанным в монографиях [6, 7]. Принятые за достоверные термодинамические свойства 11-ти металлидов приведены в табл. 2.

С использованием подпрограммы ТЕРМОС по данным табл. 2 температурные зависимости приведенной энергии Гиббса для каждого интерметаллида были представлены в виде полинома [8]:

$$\Phi_i^* = \varphi_1 + \varphi_2 \ln x + \varphi_3 x^{-2} + \varphi_4 x^{-1} + \varphi_5 x + \varphi_6 x^2 + \varphi_7 x^3, \quad (7)$$

где $x = T \cdot 10^{-4}$, кал/(К · моль).

Рассчитанные коэффициенты полинома (табл. 3) введены в базу данных ASTRA.OWN и могут быть использованы при проведении термодинамического моделирования данных систем.

Заключение

1. С использованием различных методов проведен анализ, оценка и расчет термодинамических свойств для 11-ти бинарных интерметаллидов: Ni₅Zr, Ni₇Zr₂, Ni₃Zr, Ni₂₁Zr₈, Ni₁₀Zr₇, Ni₁₁Zr₉, NiZr₂, NiZr, Ni₃Ti, NiTi₂, NiTi.
2. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса в интервале 300—3000 К для 11-ти интерметаллидов представлены в виде полиномов, введены в БД ASTRA.OWN для последующего применения при термодинамическом моделировании.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 03–99–32707).

Таблица 2

Термохимические свойства 11 интерметаллидов бинарных систем Ni–Ti и Ni–Zr

Соединения	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , кДж/(моль·К)	$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$, Дж/(г-атом)	$T_{ф.п.}$, К	$\Delta H_{ф.п.}$, кДж/(моль·К)	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 T^{-2}$, Дж/(моль·К)			$C_p(T > T_{ф.п.})$ Дж/(моль·К)
						a	b	c	
Ni ₅ Zr	-147,6	188,1	4360,1	1573	94,44	160,97	32,92	-13,20	218,09
Ni ₇ Zr ₂	-365,4	280,8	4402,0	1705	152,91	241,23	49,28	-19,80	333,50
Ni ₃ Zr	-185,2	128,5	4419,6	1193	47,69	107,39	22,36	-8,80	136,97
Ni ₂₁ Zr ₈	-1455,8	938,2	4441,0	1453	420,97	775,86	161,22	-63,81	1039,16
Ni ₁₀ Zr ₇	-921,0	571,1	4527,3	1441	244,26	456,44	93,19	-37,41	605,13
Ni ₁₁ Zr ₉	-1044,0	678,9	4552,9	1443	287,61	536,78	109,79	-44,01	715,36
NiZr ₂	-96,9	107,8	4684,8	1393	41,56	80,34	16,51	-6,95	105,74
NiZr	-97,0	68,8	4596,8	1543	30,83	53,63	5,46	-4,63	65,26
Ni ₃ Ti	-168,8	120,2	4257,0	1652	64,85	112,10	22,72	-8,63	152,81
NiT _i	-66,2	60,5	4274,2	1526	28,97	53,19	11,84	-4,88	71,76
NiT _{i2}	-61,5	91,2	4287,6	1288	37,10	79,28	17,66	-7,32	103,46

Таблица 3

**Коэффициенты температурной зависимости приведенной энергии Гиббса в кал/(моль·К)
для интерметаллидов систем Ni–Ti и Ni–Zr**

Интерметаллиды	Температурный интервал, К	Коэффициенты в уравнении (7), ($\varphi_6 = \varphi_7 = 0$)				
		φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5
Ni ₅ Zr	298—1573	137,338	38,418	-0,001576	1,18143	39,295
	1573—3000	175,559	52,049	0	0,097267	0
Ni ₇ Zr ₂	298—1705	206,967	57,572	-0,002362	1,821370	58,810
	1705—3000	265,216	79,595	0	0,228255	0
Ni ₃ Zr	298—1193	92,302	25,63	-0,001050	0,752457	26,680
	1193—3000	116,168	32,69	0	0,066889	0
Ni ₂₁ Zr ₈	298—1453	669,256	185,17	-0,007615	6,094	192,390
	1453—3000	852,605	248,01	0	1,07578	0
Ni ₁₀ Zr ₇	298—1441	398,426	108,935	-0,004464	3,53656	111,2
	1441—3000	504,224	144,425	0	0,476366	0
Ni ₁₁ Zr ₉	298—1443	470,27	128,11	-0,005251	4,17781	131,015
	1443—3000	595,6	170,73	0	0,690035	0
NiZr ₂	298—1393	71,8039	19,175	-0,000829	0,532737	19,7
	1393—3000	90,2798	25,236	0	-0,000436	0
NiZr	298—1543	47,5791	12,8	-0,005530	0,314596	6,515
	1543—3000	56,7305	15,576	0	-0,145441	0
Ni ₃ Ti	298—1652	93,156	26,755	-0,001030	0,788906	27,115
	1652—3000	119,342	36,469	0	0,086193	0
NiTi	298—1526	44,8978	12,695	-0,000582	0,327318	13,4645
	1526—3000	57,6369	17,126	0	-0,035783	0
NiTi ₂	298—1288	67,0815	18,92	-0,000873	0,538792	21,075
	1288—3000	85,7268	24,691	0	0,003519	0

Список литературы

1. Корнилов И.И. Титан. — М.: Наука, 1975. — 134 с.
2. Корнилов И.И., Будберт П.В. Диаграммы состояния двойных и тройных систем Ti. — М.: Наука, 1961. — 61 с.
3. Qiti Guo, Kleppa O.I. Standard Enthalpies of Formation of Some Alloys Formed Between Group IV Elements and Group VIII Elements, Determined by High-Temperature Direct Synthesis Calorimetric. II. Alloys of (Ti, Zr, Hf) with (Co, Ni) // J. Alloys and Compounds. — 1998. — Vol. 269. — P. 91—186.
4. Kubashewski O. Atomic Energy Review Special Issue № 9. Titanium: Physical-Chemical Properties of its Compounds and Alloys // Vienna. — 1983. — P. 61.
5. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. О возможности согласования стандартных энтальпий образования (СЭО) родственных, бинарных и квазибинарных неорганических систем // Доклады РАН. — 1999. — Т. 367, № 2. — С. 208—214.
6. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса в некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). — Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. — 230 с.
7. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. — М.: Металлургия, 1993.
8. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. — М.: Металлургия, 1994. — 352 с.