

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

В.Г. Кудин, В.А. Макара, Судацова В.С.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская 60, Киев, 01033 Украина

Введение

Термодинамические свойства сплавов двойных и тройных систем имеют важное значение для определения оптимальных условий проведения ряда технологических процессов: легирования, раскисления, десульфурации, пайки, лужения изделий. Для получения материалов с уникальными свойствами необходимо знать термодинамические свойства расплавов двойных и трехкомпонентных углеродсодержащих систем.

Результаты и обсуждение

В изопериболическом калориметре определены парциальные и интегральные энтальпии смешения жидких сплавов двойных систем кремний(никель)-углерод при 2000 К в интервале составов $0 < x_c < 0,1$. Полученные данные приведены в табл.1.

Табл.1.

Энтальпии смешения расплавов двойных систем Si(Ni)-C при 2000 К (в кДж/моль)

Система Si-C					
x_c	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
$-\Delta_s H$	1,0	1,8	2,4	3,1	4,0
$-\Delta H$	2,8	5,6	7,9	10,5	13,2

Система Ni-C						
x_c	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
$\Delta_s H$	0	0,9	1,9	3,1	4,5	6,5
$-\Delta H$	0	0,9	1,8	2,5	2,9	2,5
$\overline{\Delta H}_C$	-48	-45	-41	-31	-11,4	13,6

Энтальпии смешения изученных систем являются небольшими экзотермическими величинами, которые согласуются с литературными данными. Впервые исследованы термодинамические свойства разбавленных растворов системы Al-C при 1773 К. Установлено, что $\overline{\Delta H}_C^\infty = -55 \pm 3$ кДж/моль.

Для систем с сильным межчастичным взаимодействием в твердом состоянии (кремний-, серо-, боросодержащих), в которых образуются тугоплавкие конгруэнтноплавящиеся соединения. Установлено, что из их стандартных энтальпий образования довольно точно можно предсказать термодинамические свойства жидких сплавов. В этой работе мы пытаемся расширить эту методику для прогнозирования

энтальпий смешения углеродсодержащих сплавов тройных систем (табл.2).

Из табл.2 видно, что энтальпии смешения расплавов двойных систем щелочноземельный металл (Si) - C имеют близкие отрицательные значения, за исключением Be - C. Расплавы двойных систем углерода с IIIb - металлами характеризуются приблизительно такими же энергиями межчастичного взаимодействия между разнородными атомами, что и щелочноземельные металлы.

Что же касается двойных углеродсодержащих расплавов с хромом и марганцем, то экспериментально установленные величины энтальпий смешения более отрицательны, чем рассчитанные. Для карбидов металлов триады железа стандартные энтальпии образования, положительны, что не согласуется с экспериментально установленными энтальпиями смешения расплавов двойных систем Fe(Co,Ni)-C. Это обусловлено тем, что карбиды металлов триады железа при атмосферном давлении или метастабильны, или существуют до невысоких температур.

Энтальпии смешения расплавов двойных систем лантаноид (актиноид) - углерод экспериментально не определены. Поэтому из энтальпий образования карбидов лантаноидов (актиноидов) было целесообразно вычислить энтальпии смешения расплавов, которые приведены в табл.3, 4.

Из-за агрессивности, тугоплавкости или летучести компонентов не всегда удастся исследовать термодинамические свойства сплавов. Термодинамические свойства сплавов и их диаграммы состояния тесно связаны. Диаграммы состояния многих двойных и некоторых тройных систем хорошо известны. Поэтому, их целесообразно использовать для предсказания термодинамических свойств жидких сплавов, которые являются агрессивными и содержат тугоплавкие компоненты. Для области диаграммы состояния, которые характеризуются равновесием жидкий раствор- твердый металл, можно описать так:

$$\mu_1^l = \mu_1^{S_0}; \mu_1^l + RT_p \ln a_1 = \mu_1^{S_0};$$

$$RT_p \ln a_1 = \mu_1^{S_0} - \mu_1^l;$$

$\Delta \overline{G}_1^{нал.} = -\Delta \overline{G}_n - RT \ln x_1$ Рассчитанные из этих соотношений активности компонентов

хорошо согласуются из установленными экспериментально.

Из диаграмм состояния, имеющих равновесие жидкий раствор - твердый компонент (твердый раствор), разработаны методики позволяющие рассчитать с удовлетворительной точностью термодинамические свойства жидких сплавов, используя координаты ликвидус соответствующей диаграммы состояния, теплоты плавления компонентов, а в некоторых случаях- термохимические свойства твердых или жидких фаз. Для систем, характеризующихся равновесием конгруэнтно плавящегося соединения - жидкий раствор, очень перспективен усовершенствованный метод Хауффе-Вагнера, с помощью которого можно рассчитать активности компонентов в жидких сплавах.

Впервые выполнены расчеты активностей компонентов двойных сплавов систем С-металл и С-В-металл в широком интервале

составов. Для этого были использованы по одному или два фрагмента диаграмм состояния. Смоделированные энтальпии смешения расплавов тройных систем из аналогичных данных для двойных граничных систем по уравнению Бонье-Кабо оказались близкими к экспериментальным

Выводы

1. Определены парциальные и интегральные энтальпии смешения жидких сплавов двойных систем кремний(никель) - углерод при 2000 К в интервале составов $0 < x_c < 0,1$

2. Смоделированы энтальпии смешения двойных расплавов металл- углерод из стандартных энтальпий образования карбидов металлов и тройных систем, по уравнению Бонье -Кабо используя собственные и литературные данные для граничных двойных систем

Табл. 2

Энтальпии смешения расплавов двойных систем лантаноид - углерод кДж/моль

Система	Be-C	B-C					
-ΔН	57.4 (0.66)	14.3 (0.2)					
Система	Mg-C	Al-C	Si-C				
-ΔН	29.3 (0.66)	18.0 (0.42)	36.0 (0.5) 20.2 (0.2)*				
Система	Ca-C	Sc-C	Ti-C	V-C	Cr-C	Mn-C	Fe-C
-ΔН	19.8 (0,66)	45.5 (0,33)	115.8 (0.5)	59.2 (0.5)	19.6 (0.4) 47.0 (0.35)*	4.1 (0.15) 23.5 (0.3)*	-7.0 (0.33) 10.0 (0.2)*
Система	Sr-C	Y-C	Zr-C	Nb-C	Mo-C		
-ΔН	28.2 (0,66)	37.7 (0.66)	100.0 (0.5)	70.0 (0.5)	15.0 (0.33)		
Система	Ba-C	La-C	Hf-C	Ta-C	W-C		
-ΔН	25.1 (0.66)	23.7 (0.66)	113.0 (0.5)	72.4 (0.5)	17.6 (0.5)		

Табл.3

Энтальпии смешения расплавов двойных систем лантаноид - углерод кДж/моль)

Me	Ce	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho
x_c	0,6	0,66	0,66	0,66	0,6	0,66	0,66	0,66	0,6
Δ Н	19,4	20,9	20,3	17,4	23,7	20,9	41,8	16,4	46,9
Me	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
x_c	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66				
-Δ Н	36,3	25,8	27,9	25,1	25,1				

Табл.4

Энтальпии смешения расплавов двойных систем актиноид-углерод (кДж/моль)

Me	Th	U	U	U	Pu	Pu	Pu
x_c	0,5	0,5	0,6	0,66	0,5	0,6	0,66
-Δ Н	61,9	48,5	41,0	30,5	25,1	40,8	11,2