

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

КИЕВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Т.Г.ШЕВЧЕНКО

На правах рукописи

ТУРЧАНИН МИХАИЛ АНАТОЛЬЕВИЧ

УДК: 536.653:546.121/655

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭНТАЛПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ МЕДИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Киев - 1988

Работа выполнена на кафедре физической химии Киевского
государственного университета им. Т.Г.Шевченко

Научные руководители - доктор химических наук, профессор
БАТАЛИН Г.И.

кандидат химических наук, доцент
НИКОЛАЕНКО И.В.

Официальные оппоненты - доктор химических наук, профессор
БЕСЕНКО В.В.

доктор химических наук, профессор
ЛУКАШЕНКО Г.М.

Ведущая организация - Московский институт стали и сплавов

Защита состоится " _____ " _____ 1988 г. в _____ час.
на заседании специализированного Совета К 068.18.12 при Киевском
государственном университете им. Т.Г.Шевченко, 252017, г. Киев,
ул. Владимирская, 60, химический факультет, Большая химическая
аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Киевского
государственного университета им. Т.Г.Шевченко.

Автор реферат разослан " _____ " _____ 1988 г.

Ученый секретарь специализированного
Совета, кандидат химических наук


В.Ф.ГОРЛАЧ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В "Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986-1990 годы и на период до 2000 года" особое внимание обращено на то, что существенное снижение материалоемкости производства намечено обеспечивать за счет массового производства эффективных видов металлопродукции. Стремительный ход развития науки и техники требует непрерывного пополнения арсенала научных идей и разработок в этой области, научных основ создания новых конструкционных и функциональных материалов. Решающая роль принадлежит здесь фундаментальным исследованиям.

Большинство используемых в современной технике металлических материалов проходят стадию передела через жидкую фазу. Поэтому особый интерес вызывает изучение взаимодействия металлов в жидком состоянии, которое проявляется в термодинамических характеристиках сплавообразования.

В последние годы резко возрос интерес к сплавам редкоземельных металлов. Не составляют исключения в этом плане и сплавы РЗМ с таким широко распространенным в промышленности металлом как медь.

Металлы первой подгруппы, используемые для раскисления меди, являются одновременно модифицирующими добавками, уменьшающими размеры зерен и улучшающими структуру неметаллических включений. Известно, что РЗМ повышают пластичность некоторых латуней при высоких температурах, устраняют вредное влияние примесей в меди при ее горячей обработке давлением. На основе сплавов тройной системы $Co - Cu - Sm$ создаются новые высокоэффективные магнито-жесткие материалы. Медно-лантаноидные сплавы являются перспективными в плане создания материалов для аккумуляции водорода. Аморфизированные закалкой из жидкого состояния сплавы меди с лантаном находят применение в импульсной осветительной технике.

Помимо своего практического значения, сплавы редкоземельных металлов представляют интерес с теоретической точки зрения. Никакие другие элементы периодической системы не разнятся по своим свойствам столь незначительно. Изучение влияния этой разницы на физико-химические характеристики их сплавов с одним металлом позволяет проверить существующие теории или заложить основы для новых теоретических представлений. Изложенные выше факты свидетельствуют об актуальности работы.

Диссертационная работа является частью исследований, проводимых на кафедре физической химии Киевского госуниверситета по теме

"Исследовать структуру и физико-химические свойства композиционных материалов, применяемых в качестве теплозащитных и конструкционных покрытий и многокомпонентных катализаторов на основе переходных металлов", регистрационный номер OIB60089773.

Целью работы являлось:

- создание высокоэффективной калориметрической установки, позволяющей определять энтальпии образования жидких металлических сплавов в широком интервале температур;
- изучение энтальпий смешения компонентов в системах Cu-Me (Me = Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tm, Lu, Hf), Co-Cu, Co-Nd, Co-Gd;
- моделирование энтальпий смешения в тройной системе Co-Cu-Sm
- установление основных закономерностей термохимии сплавообразования меди с металлами пятого периода и выделение вкладов в энергетику этих процессов с учетом особенностей электронного строения компонентов расплавов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые создана высокотемпературная калориметрическая ячейка, характеризующаяся отсутствием геометрического подобия эталонной и рабочей камер.
2. Впервые выполнено калориметрическое исследование энтальпий смешения в системах Cu-Ce, Cu-Pr, Cu-Nd, Cu-Sm, Cu-Ba, Co-Cu, Co-Nd, Co-Gd во всем интервале составов и в системах Cu-Ho, Cu-Er, Cu-Tm, Cu-Lu, Cu-Hf в широком интервале составов.
3. Установлен закономерный ход изменения энтальпий смешения в системах медь-РЗМ и его соответствие закономерностям, прослеживаемым для диаграмм состояния этих систем.
4. Разработана структурно-логическая схема описания концентрационных зависимостей термодинамических свойств смешения в бинарных системах, основанная на применении ортогональных полиномов и позволяющая прогнозировать результаты для неизученных систем одного ряда, а также представлять информацию в компактном виде, удобном для использования в ЭВМ и хранения в банках данных.
5. Впервые проведен модельный расчет энтальпий смешения в тройной системе Co-Cu-Sm.
6. На основании полученного экспериментального материала и моделирования электронного строения компонентов исследованных расплавов установлены и объяснены основные закономерности энергетики сплавообразования меди с металлами пятого периода.

Практическая значимость работы. Разработка конструкции и изготовление дифференциальной калориметрической ячейки, основной особенностью которой является отсутствие геометрического подобия рабочей и эталонной камер, могут явиться основой для создания нового семейства высокотемпературных калориметров, отличающихся при прочих равных условиях высокой производительностью, простотой и технологичностью изготовления, хорошей воспроизводимостью результатов.

Значительный экспериментальный материал о термохимии образования жидких сплавов, полученный прямым калориметрическим методом, может быть включен в справочные издания и использован в банке термодинамических данных.

Особенно важна в этом смысле разработанная структурно-логическая схема описания концентрационных зависимостей термодинамических свойств, основанная на использовании ортогональных функций. Она позволяет на основании экспериментальных данных о нескольких ключевых системах прогнозировать с погрешностью, близкой к экспериментальной, свойства неизученных систем ряда (в том числе и не поддающиеся прямому изучению), что существенно сокращает количество трудоемких и дорогостоящих экспериментов.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на XI Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термодинамике (г.Новосибирск, 1986 г.); на УП, УШ и IX конференциях молодых ученых ИГУ (г.Киев, 1986, 1987, 1988 гг.).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 6 статей.

Автором выносятся на защиту следующие положения:

1. Конструкция дифференциальной измерительной ячейки и созданной на ее основе высокотемпературной калориметрической установки.

2. Результаты исследования энтальпии образования жидких сплавов систем Cu-Me (Me = Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tm, Lu, Hf), Co-Cu, Co-Nd и Co-Gd.

3. Предложенная структурно-логическая схема описания, свертки и прогнозирования термодинамической информации.

4. Результаты прогнозирования энтальпий смешения компонентов в системе Co-Sm и модельный расчет этой величины для системы Co-Cu-Sm.

5. Установленные закономерности изменения энтальпий образования жидких сплавов меди с металлами пятого периода.

6. Результаты модельного расчета плотности состояний в энер-

гетических зонах валентных электронов меди, бария, РЗМ и гафния и выделение на основании этой информации вкладов в энергетику сплавообразования в изученных системах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы (87 наименований), приложения. Работа изложена на 201 странице машинописного текста и содержит рисунок и таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы, научная новизна, практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту, приведено краткое описание структуры диссертации.

Первая глава носит обзорный характер. В ней представлен литературный обзор по диаграммам состояния систем медь-РЗМ. Наличие на диаграммах состояния большого числа интерметаллических соединений, свидетельствующее о сильном межчастичном взаимодействии разнородных атомов, позволило предположить, что энтальпии образования твердых и жидких сплавов меди с редкоземельными металлами могут быть значительно экзотермическими величинами. Ожидалось, что рост термической стабильности и числа образующихся в системе Cu-РЗМ фаз при переходе вдоль лантаноидной серии может найти отражение в термохимии образования жидких сплавов, вызывая увеличение экзотермических энтальпий смешения.

Во второй главе изложены теоретические основы изопериметрической калориметрии. Показано, что на основании уравнения теплового баланса Тиана тепловой эффект протекающего в калориметре процесса может быть оценен по площади фигуры теплообмена. С использованием допущения, что тепловой эффект растворения компонента можно представить в виде произведения числа молей его добавки n_i на парциальную мольную энтальпию смешения данного компонента $\Delta \bar{H}_i$, последняя (относимая при этом к середине интервала изменения состава раствора за счет растворения добавки) может быть определена как:

$$\Delta \bar{H}_i = -\Delta H_{238}^T - \frac{K}{n_i} \int_{T_0}^{T_{\infty}} \Delta T dt, \quad (I)$$

где ΔH_{238}^T - энтальпия нагревания одного моля добавки от стандартной температуры до температуры опыта T ; K - коэффициент теплооб-

мена калориметра; τ_0 и τ_∞ - время начала растворения добавки и время возвращения температуры расплава к равновесной.

В третьей главе описаны конструкция и принцип работы высокотемпературного калориметра и его измерительной ячейки, методики проведения и обработки эксперимента, а также структурно-логическая схема представления концентрационных зависимостей термодинамических свойств смешения в бинарных системах, основанная на использовании ортогональных полиномов.

Сконструированный высокотемпературный изопериполический калориметр выполнен на основе вакуумной электропечи сопротивления СШВЛ-0,6x2/16-И2. Установка состоит из четырех основных частей: системы вакуумирования и напуска инертного газа, собственно калориметра, системы регулирования и автоматического поддержания температуры, измерительной системы, рис.1.

Ядро высокотемпературного изопериполического калориметра изображено на рис.2. Высокая температура в калориметрической камере создается рассеиванием большой мощности на вольфрамовом нагревателе (1), окруженном для уменьшения теплотерь блоком отражающих экранов (2). В изотермической зоне нагревателя находится массивный блок (3), выполненный из молибден-ниобиевого сплава, состоящий из двух разъемных частей. В нижней части блока (3) смонтирована батарея термпар (4), содержащая три последовательно включенных спая вольфрам-рениевой термпары, позволяющая определять температуру блока (3), который выполняет функции изотермической оболочки. Большая теплоемкость блока (3), наряду с его высокой теплопроводностью, приводит к образованию в его полой части безградиентного температурного поля. В это пространство помещается внутренний молибденовый блок (5), содержащий смонтированную в нем измерительную дифференциальную батарею термпар (6) и тигель с исследуемым веществом (7).

Верхняя часть блока (5) выполнена в виде магазина пазов под рабочие части термобатареи (6). Монтаж термпар осуществляется таким образом, что "верхние" спай термобатареи (8) равномерно окружают тигель (7), образуя вокруг него верхнюю "корону". Спай нижней "короны" (9) расположен в полости нижней части блока (5). Здесь же выполнен узел (10) для вывода электродов (11) термобатареи вниз.

Верхняя часть блока (5), содержащая тигель (7) и верхние спай (8) термобатареи, выполняет функции рабочей измерительной камеры. Нижняя часть, содержащая спай нижней "короны" (9), играет роль эталонной камеры сравнения.

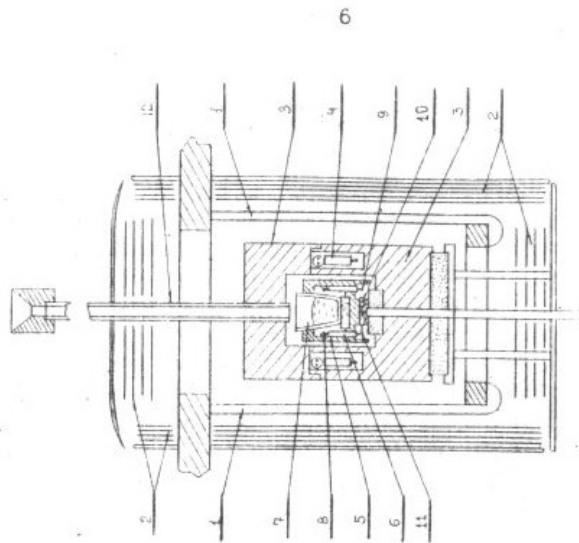


Рис. 2. Ядро калориметра

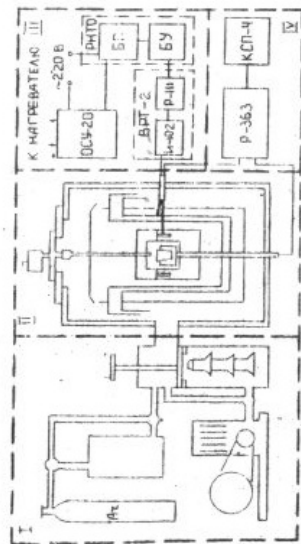


Рис. 1. Блок-схема высокотемпературной калориметрической установки

Отличительной особенностью созданной высокотемпературной дифференциальной калориметрической ячейки является отсутствие геометрического подобия между рабочей и эталонной камерами. При этом идентичность условий термостатирования верхних и нижних спаев достигается не за счет воспроизведения геометрических форм рабочей и эталонной камер, а путем помещения термобатареи в область пространства, характеризующуюся высокой однородностью температурного поля. Этому способствует сокращение расстояния между верхними и нижними спаями за счет уменьшения размеров эталонной камеры. Выравнивание остаточной нестабильности температурного поля способствует наличие молибденового блока (3), обладающего высокой теплопроводностью, что одновременно приводит к росту осциллографичности прибора - полное время записи характерного пика составляет 2-4 минуты. Это повышает не только производительность, но и точность измерений, так как при неизбежной остаточной нестабильности базовой линии прибора погрешность интегрирования пропорциональна его длительности.

Содержащая большое число спаев регистрирующая термобатарея позволяет одинаково полно интегрировать проходящий через стенки тигля тепловой поток независимо от геометрического места падения образца в расплав, что способствует уменьшению разброса получаемых в ходе одного опыта значений.

Наличие высокочувствительной регистрирующей термобатареи, способной фиксировать малые тепловые потоки, сделало возможным проведение экспериментов с малыми количествами веществ, что позволяет рассчитывать на незначительность концентрационных флуктуаций в мелом расплаве и отказаться от введения в расплав механической мешалки. Таким образом, отсутствие соприкасающихся с расплавом теплопроводящих частей (мешалки, термодары и пр.) позволило стандартизировать условия теплообмена в ячейке для различных опытов и добиться высокой воспроизводимости результатов.

В ходе измерений температуру нагревателя поддерживали постоянной с точностью $\pm 0,6$ К. Рабочий объем тигля составлял 6 см^3 , массы добавляемых образцов - от 0,05 до 0,2 г. Эксперимент состоял в последовательном введении в расплав через трубку (12) добавок веществ и регистрации соответствующих кривых теплообмена. В начале и по ходу каждого опыта, с целью определения коэффициента K , проводилась калибровка калориметра путем сбрасывания в тигель образцов металла-растворителя или эталонных веществ. Зависимость коэффициента теплообмена калориметра от массы вещества в тигле представляли линейным уравнением, в котором свободный член примерно на

два порядка превышал угловой коэффициент.

Структурно-логическая схема описания концентрационных зависимостей термодинамических свойств смешения в бинарных системах заключалась в следующем.

На первом этапе совокупность полученных экспериментально значений парциальных энтальпий смешения металла в виде α_{Me} -функции ($\alpha_{Me} = \Delta \bar{H}(Me) / (1 - x_{Me})^2$) описывали ортонормированными полиномами по методу наименьших квадратов. Процедура приближения основана на построении линейной относительно параметров модели. Использование ортонормированных полиномов позволило провести корректный и ясный статистический анализ результатов. При этом, с целью определения характеристик рассеяния, все полученные значения считали независимыми и равноточными. Степень полинома, адекватно описывающего данные, определяли с помощью статистического критерия Фишера. В результате для каждой α_{Me} -функции получали аналитическое выражение. Погрешность сглаживающей кривой представляли в виде доверительного интервала шириной ± 2 среднеквадратичных отклонений аппроксимирующей функции. Помимо этого производился расчет двух других термодинамических свойств и соответствующих им доверительных интервалов.

На следующем этапе для систем, изученных во всем интервале составов, производилось построение линейной модели, описывающей термодинамические функции смешения во всем концентрационном интервале. В качестве описываемого свойства выбирали интегральную энтальпию. Две ее ветви, определенные исходя из чистых компонентов, аппроксимировались совместно в виде α -функции ($\alpha = \Delta H / (x_{Me}(1 - x_{Me}))$) по методике, описанной выше. С целью дальнейшей свертки информации предварительно сглаженные значения α -функции описывались модифицированными полиномами Лежандра. Ортогональность базисных функций делает коэффициенты получаемых линейных моделей независимыми. Это позволяет приписать им определенный физический смысл и использовать их для целей классификации термодинамических свойств в бинарных системах.

На третьем, заключительном, этапе производился анализ характера изменения однотипных коэффициентов в рядах подобных систем. При этом вычислялись коэффициенты соответствующих линейных зависимостей и коэффициенты корреляции. В случае наличия коррелятивной связи рассчитывали коэффициенты линейных моделей, описывающих α -функцию неисследованных систем этого ряда, на основании чего производилось прогнозирование их термодинамических свойств. Все расчеты были проведены с помощью пакета специальных программ на ЭВМ И-6000.

В четвертой главе описано тестирование калориметрической установки и приведены результаты исследований энтальпий образования жидких сплавов Cu-Me (Me = Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tm, Lu, Hf), Co-Cu, Co-Nd, Co-Gd.

Для оценки достоверности получаемых на высокотемпературном калориметре результатов была проведена его апробация на изученной ранее системе. В качестве таковой выбрали систему медь-германий, изучавшуюся различными авторами (Е.А. Белобородова, В. Предель, Г. Содек) и характеризующуюся сложной концентрационной зависимостью термодинамических функций смешения. Именно наличие независимых литературных данных, полученных различными экспериментальными методами и удовлетворительно согласующихся между собой, послужило причиной выбора данной системы в качестве модельной. Исследование энтальпии смешения сплавов Cu-Ge было проведено при температуре 1460 К в шести опытах. Отсутствие систематической погрешности при измерении энтальпии смешения на новом калориметре демонстрирует рис. 3, где сопоставлены наши результаты по энтальпиям смешения в системе Cu-Ge с данными других авторов.

Термодинамические свойства систем Cu-РЗМ и Cu-Hf были определены при температуре 1523 К. Исключение составляет система Cu-Sm, исследованная из-за высокой упругости паров самария при температуре 1390 К. Энтальпии образования жидких сплавов кобальта с медью, неодимом и гадолинием были изучены при температуре 1823 К. Энтальпии смешения компонентов системы медь-барий были определены при 1400 и 1150 К для бария и меди соответственно. В случае, если температура плавления добавляемого металла превосходила температуру опыта, парциальные энтальпии смешения вычислялись в расчете на жидкий переохлажденный до температуры опыта металл.

Опыты, начинавшиеся со стороны переходных металлов, проводились в алундовых тиглях. Опыты, стартовавшие со стороны редкоземельного металла и бария, проводились в молибденовых тиглях в случае сплавов меди и в алундовых тиглях, футерованных оксидом иттрия, в случае кобальта (\varnothing тиглей 20 мм). Все измерения проводили в атмосфере аргона высокой чистоты (99,997 %) под небольшим избыточным давлением.

В работе использовали медь марки ОСЧ-4-II, редкоземельные металлы и кобальт марок М-1 (за исключением празеодима - ПрМ-3), барий и гафний марок М-2, а также вольфрам класса А-2 в качестве инертного калибровочного материала. Согласно литературным данным, вольфрам и молибден с медью и РЗМ при температурах экспериментов не взаимодействуют.

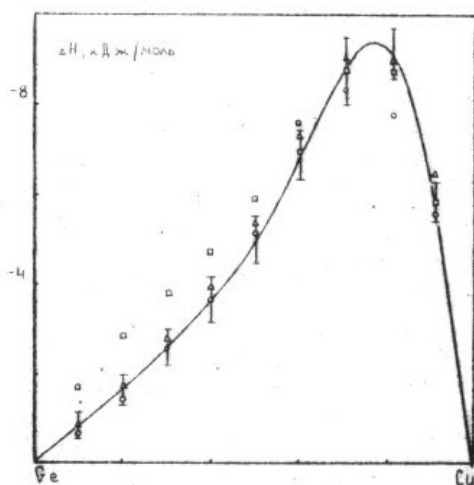


Рис. 3. Энтальпии смешения системы Cu-Ge:

▲ - Е.А.Белобородова, ○ - В.Предель, □ - Г.Содек,
— настоящая работа

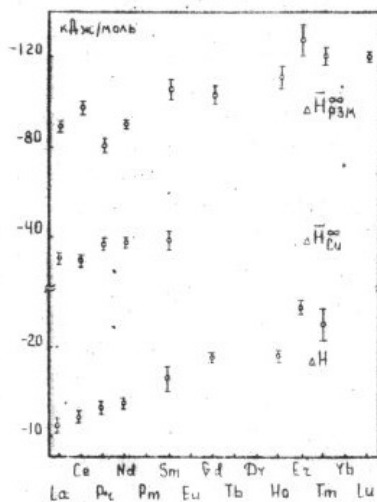


Рис. 4. Значения первых энтальпий смешения и минимумов интегральных энтальпий в системах Cu-PM

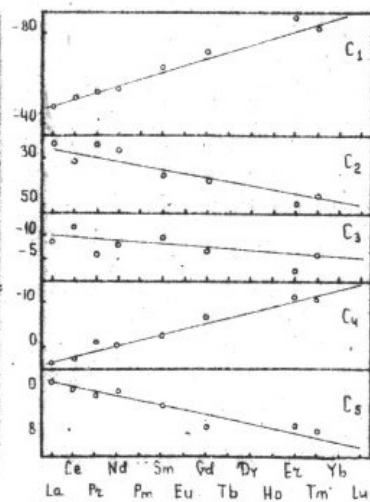


Рис. 5. Однотипные коэффициенты линейных моделей с полиномами Лежандра

Таблица I

Интегральные и парциальные энтальпии смещения в системах Cu-Me (Me = Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tm, Lu, Hf, Co) и Co-Me (Me = Nd, Gd), кДж/моль

Система Cu-La, T = 1523 К				Система Cu-Ce, T = 1523 К			
x_{Me}	$-\Delta H \pm 2\Delta$	$-\Delta H_{Me} \pm 2\Delta$	$-\Delta H_{Cu} \pm 2\Delta$	x_{Me}	$-\Delta H \pm 2\Delta$	$-\Delta H_{Me} \pm 2\Delta$	$-\Delta H_{Cu} \pm 2\Delta$
	2	3	4	5	6	7	8
0,00	0	2,5	0	0,00	0	0,3	0
0,020	6,9	45,9	1,9	0,10	7,4	34,9	1,7
0,040	11,2	27,1	4,4	0,20	11,2	23,3	3,9
0,060	11,5	10,6	9,2	0,30	12,2	15,9	10,2
0,080	10,9	1,6	15,7	0,40	12,2	3,0	17,3
0,100	7,9	1,5	19,9	0,50	11,2	2,0	20,2
0,200	2,9	1,6	22,7	0,70	9,6	0,4	24,5
0,300	2,9	0,1	23,1	0,80	5,3	0,1	26,1
0,400	0	0	20,4	1,00	0	0	22,9
0,500	0	0	12,2		0		15,0

Система Cu-Pr, T = 1523 К				Система Cu-Nd, T = 1523 К			
x_{Me}	$-\Delta H \pm 2\Delta$	$-\Delta H_{Me} \pm 2\Delta$	$-\Delta H_{Cu} \pm 2\Delta$	x_{Me}	$-\Delta H \pm 2\Delta$	$-\Delta H_{Me} \pm 2\Delta$	$-\Delta H_{Cu} \pm 2\Delta$
	2	3	4	5	6	7	8
0,00	0	5,0	0	0,00	0	0,0	0
0,020	6,80	35,9	1,40	0,10	7,2	35,8	1,6
0,040	10,9	22,1	3,4	0,20	11,2	23,3	3,9
0,060	13,2	11,3	5,1	0,30	12,4	15,9	10,2
0,080	11,4	2,7	9,0	0,40	12,2	3,0	17,3
0,100	8,4	1,0	11,6	0,50	11,5	2,0	20,2
0,200	3,4	0,2	14,5	0,70	6,3	0,0	25,0
0,300	0	0	16,0	1,00	0	0	22,2
0,400	0	0	9,4		0		15,0

Продолжение табл. I

Система су-Эм, T = 1390 K				Система су-Гд, T = 1523 K			
1	2	3	4	5	6	7	8
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,10	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05
0,20	0,12	0,12	0,12	0,10	0,10	0,10	0,10
0,30	0,18	0,18	0,18	0,15	0,15	0,15	0,15
0,40	0,24	0,24	0,24	0,20	0,20	0,20	0,20
0,50	0,30	0,30	0,30	0,25	0,25	0,25	0,25
0,60	0,36	0,36	0,36	0,30	0,30	0,30	0,30
0,70	0,42	0,42	0,42	0,35	0,35	0,35	0,35
0,80	0,48	0,48	0,48	0,40	0,40	0,40	0,40
0,90	0,54	0,54	0,54	0,45	0,45	0,45	0,45
1,00	0,60	0,60	0,60	0,50	0,50	0,50	0,50
Система су-Но, T = 1523 K				Система су-Бр, T = 1523 K			
1	2	3	4	5	6	7	8
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
0,10	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05
0,15	0,09	0,09	0,09	0,07	0,07	0,07	0,07
0,20	0,12	0,12	0,12	0,10	0,10	0,10	0,10
0,25	0,15	0,15	0,15	0,12	0,12	0,12	0,12
0,30	0,18	0,18	0,18	0,15	0,15	0,15	0,15
0,35	0,21	0,21	0,21	0,17	0,17	0,17	0,17
0,40	0,24	0,24	0,24	0,20	0,20	0,20	0,20
0,45	0,27	0,27	0,27	0,22	0,22	0,22	0,22
0,50	0,30	0,30	0,30	0,25	0,25	0,25	0,25
0,55	0,33	0,33	0,33	0,27	0,27	0,27	0,27
0,60	0,36	0,36	0,36	0,30	0,30	0,30	0,30
0,65	0,39	0,39	0,39	0,32	0,32	0,32	0,32
0,70	0,42	0,42	0,42	0,35	0,35	0,35	0,35
0,75	0,45	0,45	0,45	0,37	0,37	0,37	0,37
0,80	0,48	0,48	0,48	0,40	0,40	0,40	0,40
0,85	0,51	0,51	0,51	0,42	0,42	0,42	0,42
0,90	0,54	0,54	0,54	0,45	0,45	0,45	0,45
0,95	0,57	0,57	0,57	0,47	0,47	0,47	0,47
1,00	0,60	0,60	0,60	0,50	0,50	0,50	0,50
Система су-Лм, T = 1523 K				Система су-Лд, T = 1523 K			
1	2	3	4	5	6	7	8
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
0,10	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05
0,15	0,09	0,09	0,09	0,07	0,07	0,07	0,07
0,20	0,12	0,12	0,12	0,10	0,10	0,10	0,10
0,25	0,15	0,15	0,15	0,12	0,12	0,12	0,12
0,30	0,18	0,18	0,18	0,15	0,15	0,15	0,15
0,35	0,21	0,21	0,21	0,17	0,17	0,17	0,17
0,40	0,24	0,24	0,24	0,20	0,20	0,20	0,20
0,45	0,27	0,27	0,27	0,22	0,22	0,22	0,22
0,50	0,30	0,30	0,30	0,25	0,25	0,25	0,25
0,55	0,33	0,33	0,33	0,27	0,27	0,27	0,27
0,60	0,36	0,36	0,36	0,30	0,30	0,30	0,30
0,65	0,39	0,39	0,39	0,32	0,32	0,32	0,32
0,70	0,42	0,42	0,42	0,35	0,35	0,35	0,35
0,75	0,45	0,45	0,45	0,37	0,37	0,37	0,37
0,80	0,48	0,48	0,48	0,40	0,40	0,40	0,40
0,85	0,51	0,51	0,51	0,42	0,42	0,42	0,42
0,90	0,54	0,54	0,54	0,45	0,45	0,45	0,45
0,95	0,57	0,57	0,57	0,47	0,47	0,47	0,47
1,00	0,60	0,60	0,60	0,50	0,50	0,50	0,50

Подготовительные работы с образцами и начальными навесками бария и легких РЗМ, ввиду их высокой химической активности, велись под защитным слоем силиконового масла.

Необходимые для расчетов данные о тепловых свойствах чистых компонентов взяты из справочника (Hultgreen R. Selected values of the thermodynamic properties of elements. - Ohio: ASM, Metals Park, 1973. - 636 p.) Результаты проведенных исследований представлены в табл. I.

В пятой главе на основании полученного экспериментального материала и моделирования электронного строения исследованных металлов установлены и интерпретированы основные закономерности энергетики сплавообразования меди с металлами шестого периода, приведены результаты расчета энтальпий смешения компонентов в системах Co-Sm и Co-Cu-Sm.

В результате проведенного исследования установлено, что жидкие сплавы Cu-РЗМ образуются со значительными экзотермическими эффектами, закономерно усиливающимися при переходе от лантана к лютецию. Некоторые из экспериментальных результатов представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, наиболее ярко эта тенденция выражена в изменении минимумом интегральных энтальпий смешения, в то время как на зависимости первых энтальпий накладываются более существенные погрешности их определения. Кривые интегральных энтальпий имеют отчетливо выраженный асимметричный характер с экстремумом, смещенным в сторону меди и приходящимся на область составов с $X_{\text{РЗМ}} = 0,3-0,4$, которой на диаграммах состояния соответствует конгруэнтно плавящийся интерметаллид $\text{Cu}_2\text{РЗМ}$. Значительные отрицательные величины энтальпий смешения и сопоставление изотерм ΔH с фазовыми диаграммами позволяют предположить сохранение в расплаве преимущественного взаимодействия разноразных атомов и наличие химического ближнего порядка, подобного фазе $\text{Cu}_2\text{РЗМ}$. Полученная экспериментальная картина подтверждает предположения, сделанные в первой главе.

Монотонное изменение термодинамических свойств в изученных системах позволило нам рассчитывать на аналогичные закономерности в изменении соответствующих коэффициентов линейных моделей с полиномами Лежандра, описывающих концентрационные зависимости α -функций интегральных энтальпий смешения.

На рис. 5 представлены зависимости первых пяти коэффициентов модели от номера металла в ряду РЗМ, аппроксимирующие их прямые, полученные по методу наименьших квадратов, и соответствующие коэффициенты корреляции. Коэффициенты моделей более высоких порядков

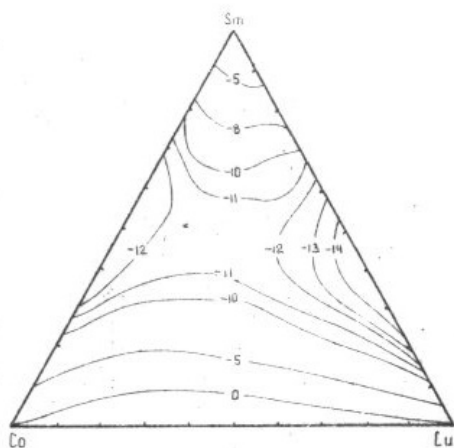


Рис. 6. Изотермальные смешения в системе Co-Cu-Sm, кДж/моль

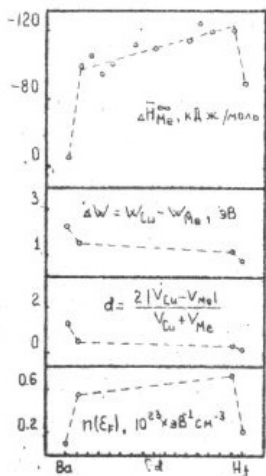


Рис. 7. Энергетические и металлохимические характеристики сплавов Cu - Me (Me = Ba, РЗМ, Hf)

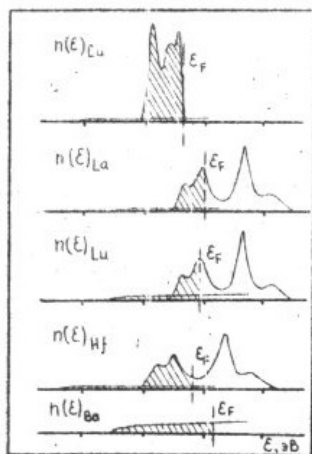


Рис. 8. Плотность электронных состояний $n(E)_{Me}$ (отн. ед.) в энергетических зонах валентных электронов металлов

не коррелируют. Можно отметить, что закономерности, обсуждавшиеся для энтальпий смешения, наблюдаются также и для наборов однотипных коэффициентов. Расчеты, проведенные с учетом и без учета систем Cu-Pt и Cu-Er, показали, что при сохранении основных черт описания, исключение этих систем позволяет добиться, в целом, лучшего согласия экспериментальных и моделируемых кривых.

Достаточно высокие коэффициенты корреляции позволили нам провести сверхглубокую свертку термодинамической информации и представить полные сведения об энтальпиях смешения в тринадцати бинарных системах трехвалентных РЗМ с медью с погрешностью, близкой к экспериментальной, посредством десяти чисел - пяти пар коэффициентов соответствующих прямых.

Наряду с глубокой сверткой информации, предложенный подход позволил прогнозировать термодинамические свойства сплавов, которые не были исследованы, или исследование которых представляет значительные трудности (например, система Cu-Pm).

Применение развитого подхода к сплавам ряда Co-РЗМ позволило нам по данным об энтальпиях смешения в системах Co-Nd и Co-Gd прогнозировать теплоты образования жидких сплавов системы Co-Sm, экспериментальное исследование которой невозможно из-за высокой упругости паров самария в области существования жидких сплавов. Наличие подобной информации, наряду с данными об энтальпиях смешения в системах Cu-Sm и Co-Cu, позволило нам с использованием метода изопотенциала провести расчет энтальпии смешения компонентов в практически важной тройной системе Co-Cu-Sm, рис.6.

Результаты, полученные для сплавов медь-РЗМ, и данные об энтальпиях смешения в системах Cu-Ba и Cu-Nf свидетельствуют о том, что при переходе от бария к лантану и от лютеция к гафнию наблюдается резкое увеличение и соответственно резкое уменьшение экзотермических величин энтальпий смешения, рис.7.

Сопоставление таких особенностей взаимодействия в ряду систем медь с Ba, РЗМ и Nf с их металлохимическими характеристиками, такими как размерный фактор, дающий положительный вклад в энергетику сплавообразования, и электрохимический фактор, в качестве которого использовали разности работ выхода электронов ΔW , характеризующие относительное положение энергий Ферми компонентов расплава, показывает невозможность однозначной интерпретации на их основе экспериментально наблюдаемой картины. Вместе с тем характер зависимости в данном ряду такой величины, как плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми для рассматриваемых нами металлов,

полностью подобен наблюдаемому изменению энтальпий смешения, что позволяет связать последнее с особенностями электронного строения компонентов. Из рассматриваемых нами элементов медь является 3d-переходным металлом, барий - простым 6s-металлом, гафний - 5d-переходным металлом. Согласно современным представлениям об электронном строении редкоземельных металлов, их 4f-электроны считаются глубоко локализованными и не принимающими участия в образовании связи в металлических расплавах. В сплавах с медью не составляет исключения и 4f-электрон церия, о чем свидетельствует сохранение монотонности в изменении термодинамических свойств в ряду Cu-РЗМ. Таким образом, лантаноиды в данном случае могут рассматриваться как 5d-переходные металлы.

Для более детального рассмотрения вопроса о влиянии особенностей электронного строения компонентов на энергетику сплавообразования необходимо знать вид плотности электронных состояний в чистых металлах и образуемых ими сплавах.

Одним из лучших методов вычисления локальной плотности электронных состояний в настоящее время является основанный на приближении "сильной связи" рекуррентный метод (Haydock R., Heine V., Kelly M.J. // J.Phys. C: Solid State Phys. - 1972. - 5, N 20. - P.2845-2858; Haydock R., Heine V., Kelly M.J. // J.Phys.C: Solid State Phys. - 1975. - 8, N 19. - P.2591-2605). В качестве исходной информации рекуррентный метод требует карту двухцентровых интегралов перекрывания электронных орбиталей ближайших и последующих соседей. В рамках этого метода был проведен расчет общего вида плотности электронных состояний в d-зоне для различных кристаллических структур (Haydock R., Kelly M.J. // Surface Science. - 1973. - 38, # 1. - P.139-148). Результаты этой работы были использованы нами для моделирования общего вида плотности электронных состояний в энергетических зонах валентных электронов интересующих нас металлов, рис.8. При этом принимался вид плотности электронных состояний, характерный для структуры предплавления соответствующего металла: ГЦК для меди, ОЦК и РЗМ и гафния. Параметры d-зон конкретных металлов и информацию об их заселенности заимствовали из (Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Т.2. - М.: Мир, 1983. - 5 с.; Duthie J.C., Pettifor D.G. // Phys. Rev. Lett. - 1977. - 38, N 10. - P. 564-567).

Как видно из рис.8, энергия Ферми меди практически совпадает с краем d-зоны, и незанятыми остаются только энергетические состояния в зоне проводимости. Поэтому при образовании сплава более

высоколежащие 6s- и 5d-электроны РЗМ будут занимать энергетически выгодные состояния вблизи энергии Ферми меди, заполняя уровни, внесенные ее зоной проводимости. Таким образом, в расплаве, по сравнению с исходными металлами, происходит увеличение количества электронов проводимости. Это явление должно наблюдаться в большей степени для лантана, чем для лутеция, как результат того, что число d-электронов лантана $n_d(\text{La}) = 2,5$ больше, чем у лутеция $n_d(\text{Lu}) = 1,9$.

Сказанное справедливо и для сплавов меди с гафнием. При смешении бария с медью его электроны проводимости заполняют зону проводимости сплава, занимая свободные "нижние" энергетические уровни.

Известно, что энергия связи в переходных металлах существенно, в степени γ^{-5} , зависит от межатомного расстояния. Вследствие этого, равновесный объем d-металла оказывается много меньше того, который получился бы при учете только электронов проводимости. В результате последние, находясь в сильно сжатом состоянии, создают отталкивание, противодействующее притяжению за счет d-электронов.

Согласно этому предположению, при увеличении в ходе сплавообразования заселенности зоны проводимости происходит ослабление связи и нарастание положительного вклада в энергетiku сплавообразования. Причем, в случае РЗМ такой вклад должен быть больше для лантана, чем для лутеция. Именно этим обстоятельством и может быть объяснен факт большей экзотермичности энтальпии смешения лутеция по сравнению с лантаном, несмотря на то, что разница между ϵ_F последнего и меди больше таковой для меди и лутеция.

В случае гафния наблюдающееся увеличение энтальпии смешения вызвано сравнительной близостью энергии Ферми компонентов расплава. Небольшие экзотермические энтальпии смешения меди с барием, кроме вышеизложенных причин, обусловлены большим размерным несоответствием атомов взаимодействующих металлов, что дает значительный положительный вклад в энергетiku сплавообразования.

Таким образом, характерные черты взаимодействия и закономерности энергетики сплавообразования металлов, стоящих в периодической системе элементов от бария до гафния включительно, с медью могут быть объяснены с позиций особенностей электронного строения компонентов расплава. Это, в первую очередь, относительное положение энергий Ферми компонентов и вид плотности состояний в энергетических зонах валентных электронов. При образовании расплава важную роль играет характер заполнения его энергетических зон. В частности, преимущественное заполнение зон проводимости в присут-

ствии d -зоны может привести к ослаблению связи, что находит свое отражение во всех изученных системах с медью.

ВЫВОДЫ

1. На основе дифференциальной термопарной измерительной ячейки, отличающейся отсутствием геометрического подобия рабочей и эталонной камер, создан высокотемпературный калориметр, характеризующийся повышенной воспроизводимостью результатов, высокой производительностью, малым расходом материалов и удобством в эксплуатации.
2. Впервые проведено систематическое исследование энтальпий образования жидких сплавов меди с металлами шестого периода - Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tm, Lu, Hf. Установлено, что энтальпии смешения меди с РЗМ, являющиеся значительными экзотермическими величинами, закономерно нарастают в ряду от лантана до лутеция. Показано, что минимумы интегральных энтальпий смещены в область составов с $X_{\text{РЗМ}} = 0,3-0,4$.
3. Разработана структурно-логическая схема описания концентрационных зависимостей термодинамических свойств смешения в бинарных системах, основанная на применении ортогональных полиномов и позволяющая прогнозировать результаты для неизученных систем одного ряда, а также представлять информацию в компактном виде, удобном для использования в ЭВМ и хранения в банках данных.
4. Установлено закономерное изменение однотипных коэффициентов линейных моделей с ортогональными полиномами, описывающих энтальпии смешения в системах Cu-РЗМ, на основании чего проведена сверхглубокая свертка информации и прогнозирование свойств неизученных систем этого ряда.
5. Впервые калориметрическим методом во всем интервале составов изучены энтальпии смешения в системах Cu-Co, Co-Nd и Co-Gd. С использованием структурно-логической схемы проведено прогнозирование концентрационной зависимости энтальпий смешения в системе Co-Sm.
6. По данным об энтальпиях образования жидких сплавов в граничных бинарных системах с использованием метода изопотенциала рассчитаны энтальпии смешения в практически важной системе Co-Cu-Sm.

7. Установленные закономерности изменения термодинамических свойств в ряду систем $\text{Cu-Me}(\text{Ba, PZM, Hf})$ сопоставлены с металлохимическими характеристиками компонентов. Показана невозможность однозначной интерпретации последними наблюдающихся тенденций.

8. Проведен модельный расчет плотности состояний в энергетических зонах валентных электронов меди, бария, PZM и гафния, выделены основные вклады в энергетiku сплавообразования. Показано, что в случае бария и гафния определяющими являются относительные положения энергии Ферми компонентов и размерный фактор. В случае сплавов меди с редкоземельными металлами помимо электрохимического фактора решающая роль принадлежит степени заполнения зоны проводимости сплава, которая убывает при переходе от лантана к лютецию, что приводит к росту их стабильности и наблюдающемуся закономерному нарастанию экзотермических энтальпий смешения.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Высокотемпературный калориметр для исследования энтальпии образования металлических расплавов / И.В. Николаенко, М.А. Турчанин, Г.И. Баталин, Е.А. Белобородова // Укр. хим. журнал. - 1987. - 53, № 8. - С. 795-799.
2. Турчанин М.А., Николаенко И.В., Баталин Г.И. Энтальпии растворения эрбия в жидкой меди // Расплавы. - 1987. - I, № 5. - С. 124-126.
3. Турчанин М.А., Николаенко И.В., Баталин Г.И. Исследование термодинамических свойств жидких сплавов меди с лантаном и церием // Расплавы. - 1988. - 2, № 1. - С. 25-28.
4. Турчанин М.А., Николаенко И.В., Баталин Г.И. Калориметрическое исследование термодинамических свойств жидких сплавов меди с празеодимом и неодимом // Расплавы. - 1988. - 2, № 2. - С. 118-119.
5. Турчанин М.А., Николаенко И.В., Баталин Г.И. Энтальпии растворения Gd, Ho, Tm и Lu в жидкой меди // Расплавы. - 1988. - 2, № 2. - С. 127-128.
6. Турчанин М.А., Николаенко И.В., Баталин Г.И. Калориметрическое исследование термодинамических свойств жидких сплавов медь-самарий // Укр. хим. журнал. - 1988. - 54, № 7. - С. 784-785.

БФ 15040, подписано к печати и в свет 6.09.1988 г.,
объем 1п.л., зак3554, тир.100.

Возмужено в ОСП ГВЦ ГКС УССР,
Киев, Кудьшела, 4.