

УДК 669.245

Определение объемов смешения трехкомпонентных сплавов на основе никеля через объемы смешения двухкомпонентных сплавов

А.Г. Никифоров, Л.Н. Комарова*

*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 3.12.2010, received in revised form 10.12.2010, accepted 17.12.2010

Исследована зависимость молярного объёма, а также объёмов смешения трехкомпонентных металлических сплавов Ni-Cr-Mo от состава сплава.

Доказана возможность определения этих величин через соответствующие молярные объёмы и объёмы смешения двухкомпонентных сплавов, входящих в данную систему.

Ключевые слова: молярный объём, металлические сплавы, никель.

Введение

Молярный объем сплава, а также объем смешения, являются одной из термодинамических характеристик раствора. Поэтому знание этих величин необходимо в ряде задач прикладного характера [1]. Целью данного исследования являлось нахождение зависимости молярных объемов и объемов смешения от состава сплавов. Определение этих величин для многокомпонентных металлических сплавов различного состава требует большого числа измерений, так как не существует теоретического метода расчета данных параметров. В данной работе показано, что можно определить молярный объем и объем смешения трехкомпонентного металлического сплава, зная состав сплава и соответствующие параметры образующих его двойных сплавов.

Методика эксперимента

Для исследований было приготовлено 77 трехкомпонентных металлических однофазных сплавов системы Ni – Cr – Mo. Концентрации компонентов были таковы, что все сплавы представляли собой твердые растворы на основе никеля. Плавка металлов производилась электрической дугой в медной водоохлаждаемой изложнице. Для определения периода кристаллической решетки были отобраны 38 сплавов так, чтобы они перекрывали всю область концентраций в шахматном порядке [2]. Период кристаллической решетки измерялся на приборе ДРОН – 3 по стандартной методике [3]. Как показали измерения, все образцы имели гранецентрированную

* Corresponding author E-mail address: komar-luda@yandex.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

кубическую кристаллическую решетку. Для решетки такого типа, молярный объем рассчитывается по формуле [4]

$$V_{123} = N_A * \alpha^3 / 4, \quad (1)$$

где V_{123} – объем моля трехкомпонентного сплава, N_A – число Авогадро; α – период кристаллической решетки.

Обработав данные зависимости периода кристаллической решетки от состава сплава по методу наименьших квадратов, выявили следующую линейную зависимость:

$$\alpha = (0,3524 + 0,0106X_{Cr} + 0,0406X_{Mo}) \text{ нм}, \quad (2)$$

где 0,3524 нм – период кристаллической решетки чистого никеля; X_{Cr} и X_{Mo} – мольные доли хрома и молибдена в сплаве. Абсолютная погрешность определения периода кристаллической решетки составила $1 \cdot 10^{-4}$ нм.

Для определения полного объема и объема смешения сплавов использовали формулы, полученные в результате следующих рассуждений.

Возьмем три компонента, обозначенные нижними индексами 1, 2 и 3 в количестве А, В и С молей соответственно. Объемы моля простых веществ $V_1 - V_3$. После сплавления объем одного моля стал равным V_{123} . При этом полученный объем для одного моля изменился на величину объема смешения ΔV_{123} по сравнению с аддитивным значением. Исходя из закона сохранения количества вещества, можно записать

$$(A + B + C)\Delta V_{123} = (A + B + C)V_{123} - (AV_1 + BV_2 + CV_3). \quad (3)$$

Для двойных сплавов можно записать аналогичные равенства:

$$(A + B)\Delta V_{12} = (A + B)V_{12} - (AV_1 + BV_2), \quad (4)$$

$$(A + C)\Delta V_{13} = (A + C)V_{13} - (AV_1 + CV_3), \quad (5)$$

$$(B + C)\Delta V_{23} = (B + C)V_{23} - (BV_2 + CV_3). \quad (6)$$

Сложив правые и левые части уравнений (4) – (6), получим:

$$(A + B)\Delta V_{12} + (A + C)\Delta V_{13} + (B + C)\Delta V_{23} = (A + B)V_{12} + (A + C)V_{13} + (B + C)V_{23} - 2(AV_1 + BV_2 + CV_3), \quad (7)$$

Путем несложных преобразований из соотношений (3) и (7) получаем для идеальных растворов:

$$\begin{aligned} 2(AV_1 + BV_2 + CV_3) &= 2(A + B + C)(V_{123} - \Delta V_{123}) = \\ &= (A + B)(V_{12} - \Delta V_{12}) + (A + C)(V_{13} - \Delta V_{13}) + (B + C)(V_{23} - \Delta V_{23}). \end{aligned} \quad (8)$$

Примем, что уравнение (8) можно разделить на две независимые части, одна из которых связывает между собой молярные объемы трех- и двухкомпонентных сплавов, другая – справедлива для объемов смешения этих сплавов, т. е. справедливы соотношения

$$V_{123} = 0,5 \frac{A + B}{A + B + C} V_{12} + 0,5 \frac{A + C}{A + B + C} V_{13} + 0,5 \frac{B + C}{A + B + C} V_{23}, \quad (9)$$

$$\Delta V_{123} = 0,5 \frac{A+B}{A+B+C} \Delta V_{12} + 0,5 \frac{A+C}{A+B+C} \Delta V_{13} + 0,5 \frac{B+C}{A+B+C} \Delta V_{23}. \quad (10)$$

Упростим запись уравнений (9) и (10), перейдя к мольным долям:

$$V_{123} = 0,5(X_1 + X_2)V_{12} + 0,5(X_1 + X_3)V_{13} + 0,5(X_2 + X_3)V_{23}, \quad (11)$$

$$\Delta V_{123} = 0,5(X_1 + X_2)\Delta V_{12} + 0,5(X_1 + X_3)\Delta V_{13} + 0,5(X_2 + X_3)\Delta V_{23}, \quad (12)$$

где X_1 , X_2 и X_3 – мольные доли первого, второго и третьего компонентов сплава.

Результаты исследований и их обсуждение

Используя данные зависимости периода кристаллической решетки от состава сплавов, по формуле (1) мы определили молярные объемы и объемы смешения для 77 сплавов системы Ni-Cr-Mo.

Затем были рассчитаны объемы моля двойных сплавов никель – хром и никель – молибден, а также их объемы смешения. Причем соответствующие величины для двойных сплавов определяли с учетом того, чтобы в тройных и двойных сплавах оставалось постоянным соотношение между X_{Ni} и суммой $X_{Cr} + X_{Mo}$. То есть для сплава никель – хром была постоянной величина $Y_{12} = X_2/(X_1 + X_2)$, а для сплава никель – молибден – величина $Y_{13} = X_3/(X_1 + X_3)$, где X_1 , X_2 и X_3 – мольные доли никеля, хрома и молибдена соответственно.

Для определения объема смешения ΔV_{23} сплава хром – молибден использовали парциальные объемы δV_{23} , которые определяли по формуле

$$\delta V_{23} = V_{123} - (1 - Y_3)V_{12} - Y_3V_{13},$$

где $Y_3 = X_3/(X_2 + X_3)$, V_{12} и V_{13} определены соответственно при $Y_3 = 0$ и $Y_3 = 1$.

Экстраполируя величину δV_{23} на случай $X_{Ni} = 0$ при различных Y_3 , мы получим гипотетическое изменение объема сплавов хром – молибден, если тип кристаллической решетки остался без изменений, как в тройных сплавах.

Обработка результатов эксперимента включала два этапа. Сначала производилась проверка соотношения (11). Результаты отображены на рис. 1-7. Полученные данные убедительно свидетельствуют о справедливости уравнения (11). Достаточно сказать, что расхождение между правой и левой частями уравнения лежало в пределах 0,6 – 0,8 %, т.е. ни для одного образца не превысило 1 %.

На втором этапе была произведена проверка соотношения (12). Было обнаружено, что уравнение (12) неприемлемо. Расхождение между правой и левой частями соотношения (12) составляло от 70 до 100 %. Более лучшее приближение дает уравнение (13), в котором отсутствует коэффициент 0,5. В этом случае расхождение между различными частями уравнения не превышало 20 %.

$$\Delta V_{123} = (X_1 + X_2)\Delta V_{12} + (X_1 + X_3)\Delta V_{13} + (X_2 + X_3)\Delta V_{23}. \quad (13)$$

Отсутствие коэффициента 0,5 в соотношении (12) можно объяснить следующим образом. Полный объем сплава мы определили, просто просуммировав объемы образующих его веществ. Такой же подход к определению объема смешения неприемлем, потому что изменение объема обусловлено взаимодействием между атомами различных компонентов.

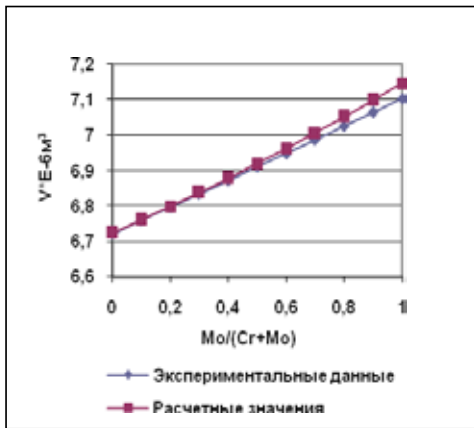


Рис. 1. Зависимость молярного объема сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения между хромом и молибденом при содержании никеля 78 ат. %

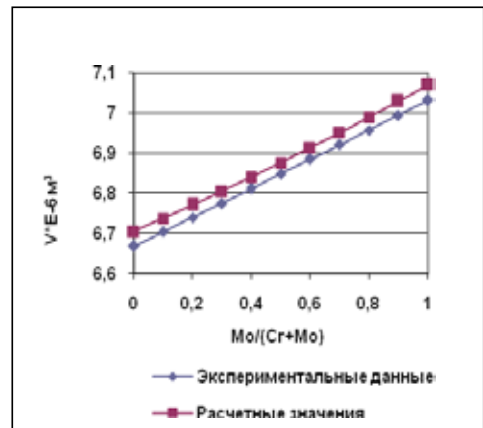


Рис. 2. Зависимость молярного объема сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения между хромом и молибденом при содержании никеля 81 ат. %

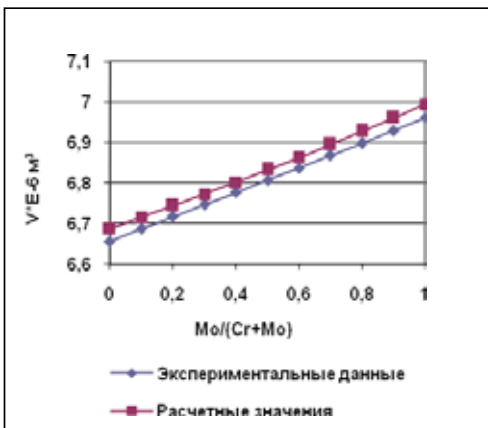


Рис. 3. Зависимость молярного объема сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения между хромом и молибденом при содержании никеля 84 ат. %

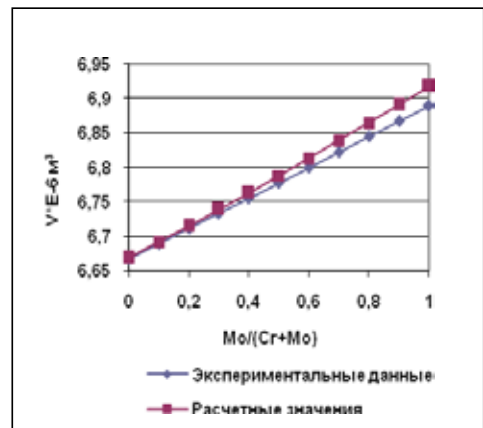


Рис. 4. Зависимость молярного объема сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения между хромом и молибденом при содержании никеля 87 ат. %

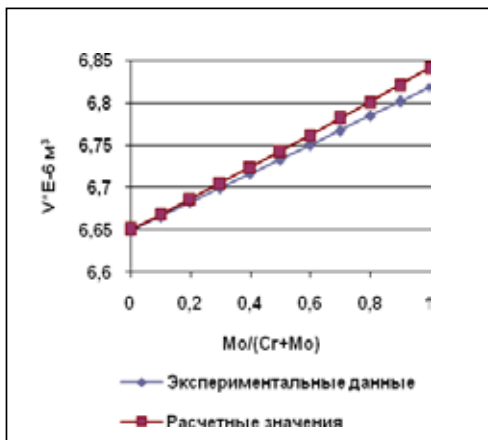


Рис. 5. Зависимость молярного объема сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения между хромом и молибденом при содержании никеля 90 ат. %

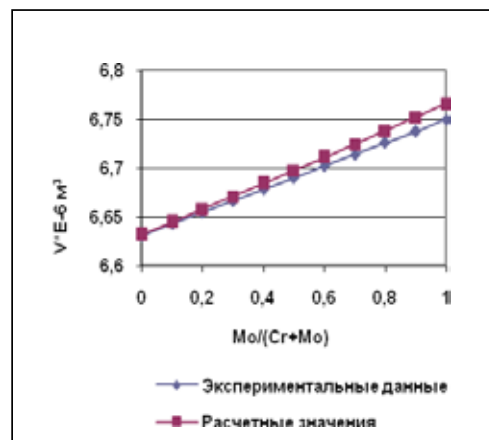


Рис. 6. Зависимость молярного объема сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения между хромом и молибденом при содержании никеля 93 ат. %

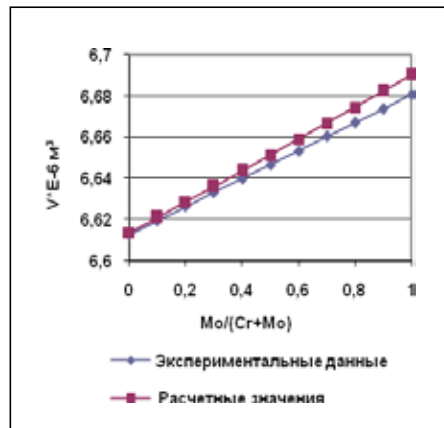
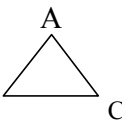


Рис. 7. Зависимость молярного объема сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения между хромом и молибденом при содержании никеля 96 ат. %

В сплаве все три компонента взаимодействуют одновременно, т. е. схематично реакцию можно представить не в виде



а следующим образом: $A + B + C =$ 

На рис. 8 – 14 приведены графики зависимости объемов смешения от соотношения между хромом и молибденом. Как видно из этих графиков, значения объемов смешения, рассчитанных по формуле (12), очень отличаются от экспериментальных результатов, в то же время расчет по формуле (13) дает более приемлемый результат.

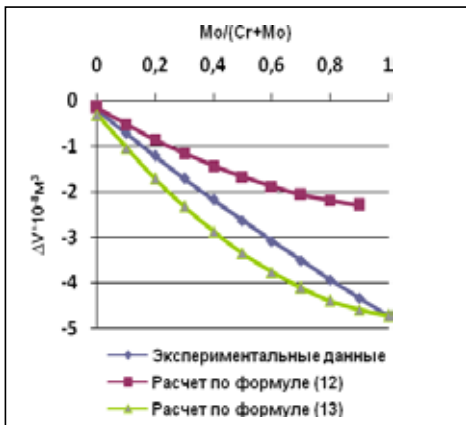


Рис. 8. Зависимость объема смешения сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения Mo/(Cr+Mo) при содержании никеля 78 ат. %

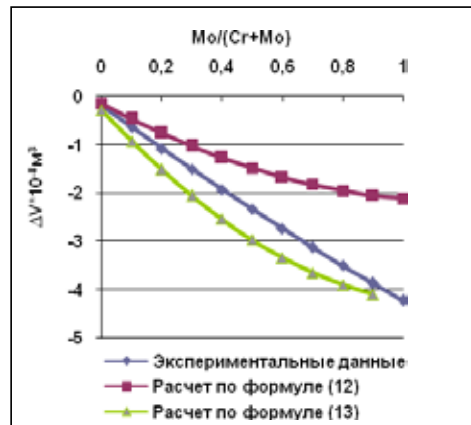


Рис. 9. Зависимость объема смешения сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения Mo/(Cr+Mo) при содержании никеля 81 ат. %

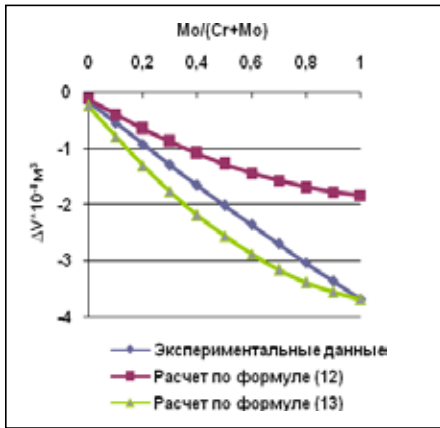


Рис. 10. Зависимость объема смешения сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения Mo/(Cr+Mo) при содержании никеля 84 ат. %

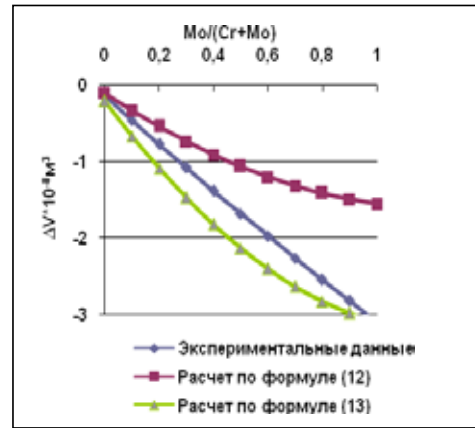


Рис. 11. Зависимость объема смешения сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения Mo/(Cr+Mo) при содержании никеля 87 ат. %

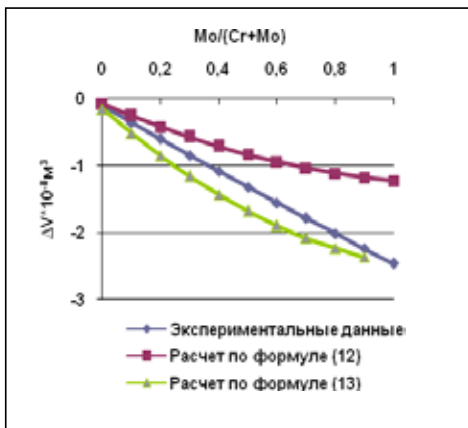


Рис. 12. Зависимость объема смешения сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения Mo/(Cr+Mo) при содержании никеля 90 ат. %

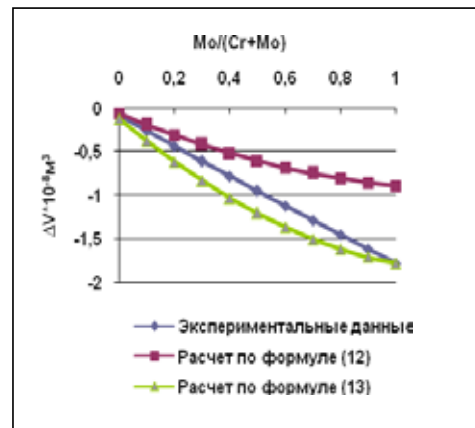


Рис. 13. Зависимость объема смешения сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения Mo/(Cr+Mo) при содержании никеля 93 ат. %

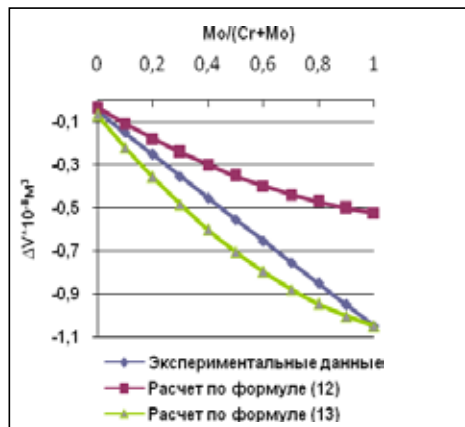


Рис. 14. Зависимость объема смешения сплавов Ni-Cr-Mo от соотношения Mo/(Cr+Mo) при содержании никеля 96 ат. %

Выводы

В результате проделанной работы нами были определены зависимости молярных объемов и объемов смешения от состава сплавов, а также установлено, что объем одного моля тройного сплава на основе никеля может быть рассчитан через величины объемов соответствующих двойных сплавов по формуле (11). В то же время объем смешения одного моля тройного сплава по подобной формуле не определяется. Для его определения необходимо использовать формулу (13). Аналогичный результат был получен для сплавов системы Ni-Fe-Mo [5].

Список литературы

1. Замаараев В.Н. Методы оценки некоторых физических характеристик расплавов с сильным взаимодействием компонентов // В.Н. Замаараев // <http://www.kampi.ru/scitech/base/nomer14/index.php?NAME=zamaraev/stat1.html>.
2. Хартман К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Хартман. – М.: Мир, 1977.
3. Вейнберг Ф. М. Приборы и методы физического металловедения. Вып. 1/Под ред. Ф. М. Вейнберга. – Мир, 1973.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1976.
5. Леонов В.В. Взаимосвязь объемов смешения двух и трехкомпонентных сплавов Ni-Fe-Mo / В.В. Леонов, А.Г. Никифоров, Е.Ю. Бельмач // *Металлы*. 1993. №1. С. 49-52.

Defining of Mixing Volume of Three-Component Metal Alloys on Nickel Basis in Accordance with Mixing Volume of Two-Component Metal Alloys

Alexandr G. Nikiforov and Lyudmila N. Komarova
Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Molecular volume and mixing volume of three-component metal alloys dependence from alloy composition has been examined.

The opportunity of defining these notions in accordance with molecular volumes and mixing volume of two-component metal alloys included in the system has been proved.

Keywords: molecular volume, metal alloy, nickel.
