

UOT 536.66:669.35

TİTANIN MİSLƏ MAYE ƏRİNTİLƏRİNİN ƏMƏLƏGƏLMƏ ENTALPIYASI

R.C.Hacıyev, İ.İ.Əliyev, *M.B.Babanlı, S.B.Əliyeva

AMEA-nın ak. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu

*Azərbaycan Texniki Universiteti

AZ 1073 Bakı, H.Cavid pr. 25: E-mail: babanli@aztu.edu.az

Geniş konsentrasiya intervalında titanın mislə qarışma entalpiyası yüksəktemperaturlu kalorimetriya metodunun köməyiylə 1823 K temperaturda tədqiq edilmişdir. Tədqiqat nəticəsində prosesin ekzotermik xarakterli olduğu müəyyən edilmişdir. Ərintidə müxtəlif növlü atomların qarşılıqlı əlaqəsi ideal assosiasiya olunmuş məhlul nəzəriyyəsi çərçivəsində öz təsdiqini tapmışdır.

Açar sözlər: maye ərinti, sistem, entalpiya, həllolma istiliyi, termodinamik xassələr, kalorimetrik tədqiqatlar, intermetallik birləşmələr.

Keçid metalların maye ərintilərinin termodinamikasına həsr olunmuş işlərin analizi göstərir ki, hər iki komponenti keçid metalı olan ikikomponentli sistemlər haqqında kifayət qədər termokimyəvi məlumatlar yoxdur. Beləki, hər iki komponent çətinəriyən və kimyəvi aktivdir. IVA qrup metalları ilə misin əmələ gətirdiyi ərintilər də bu mənada

istisna deyil, çünki nisbətən asan əriyən mis titan, sirkonium və hafniumun yüksək kimyəvi aktivliyini və çətin əriməsini kompensasiya edir. Eyni zamanda bu ərintilərin termokimyasının öyrənilməsi təkcə nəzəri məlumatın inkişafı üçün deyil, həm də çoxsaylı materialların, amorf ərintilərin alınması baxımından maraqlıdır [1].

TƏDQIQAT METODU

Tədqiqat obyektı maye mislə IVA qrup metallarının həllolma istiliyidir. İşdə izoperibolik kalorimetr istifadə olunmuş, təcrübənin metodikası haqqında ətraflı məlumat verilmişdir [2]. 1823 K temperaturda putada yerləşən misə titan (298 K) hissə-hissə əlavə olunur. Əlavənin həll olması zamanı putaların divarları və kalorimetrin izotermik örtüyü arasında yaranan temperatur fərqi BP-5 və BP-20 məftillərindən hazırlanmış diferensial termobatareya vasitəsilə ölçülmüşdür. İstilik mübadiləsi əyrisinin sahəsinə görə istilik effektinin qiyməti haqqında fikir söylənilmişdir. Hər bir nümunə üçün kalorimetrin dərəcələrinin ölçülməsi (kalibr-lənməsi) mis etalonlarının çıxarılması ilə həyata keçirilmişdir.

Putadakı ilkin misin kütləsi 4-5 q, mis etalonunun kütləsi isə 0.1-0.2q olmuşdur. Əlavə olunan titanın kütləsi (0.04-0.30q) elə

seçilmişdir ki, onun həll olması zamanı ərintinin tərkibi 1 at.%-dən çox dəyişməsin. Bununla bərabər əlavənin həll olmasının istilik effektlərinin müəyyən olunmuş qiy-mətinə əsasən metalların parsial həllolma entalpiyasını hesablamaq olar. Faza keçidlərinin entalpiyası və bərk və maye metalların istilik tutumlarının temperatur asılılıqları [3] müəlliflərə ərintilərin komponentlərinin parsial qarışma entalpiyasını hesablamağa imkan vermişdir. Bundan sonra qatılıq asılılığının tənziliy approssimasiya edilmiş [4], hansı ki, bu da misin inteqral və parsial qarışma entalpiyasını hesablanmasına imkan vermişdir.

Bütün təcrübələr arqon atmosferində yüksək təmizliklə aparılmışdır. İşdə elektrolitik mis (99.99%) və titan yodid (99.94%) istifadə edilmiş, Cu-Ti ərintiləri üçün putanın daxili divarları kalsium-oksidlə örtülmüşdür.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Misin titanla maye ərintisinin əmələgəlmə entalpiyası tərkibin $X_{Ti}=0-0.55$ qatılıq intervalında tədqiq edilmişdir. 4 təcrübə aparılmışdır. Titanın parsial qarışma entalpiyasının qatılıq asılılığının təcrübi qiymətləri

$\Delta \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2 (-29.78 + 4.86x_{Ti} - 142.99x_{Ti}^2)$ tənliklə ifadə edilir.

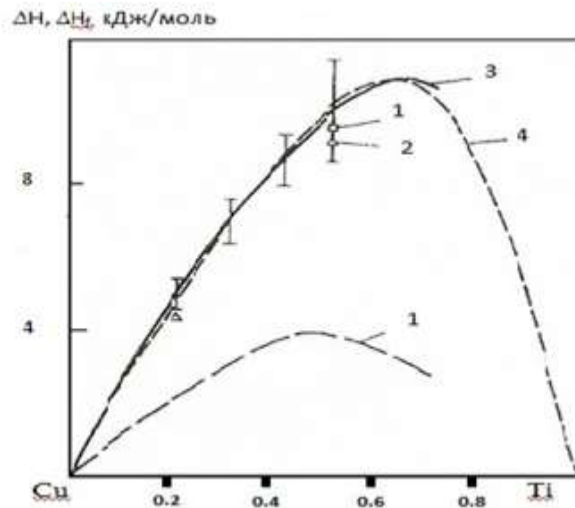
Titanın birinci həllolma entalpiyası $\Delta \bar{H}_{(Ti)}^\infty = -13.2 \pm 3.5 \text{ kC/mol}$, mayeyə qədər soyudulmuş titanın birinci qarışma

entalpiyası $\Delta \bar{H}_{Ti}^\infty = -29.8 \pm 4.6 \text{ kC/mol}$ olduğu hesablanmışdır. Tam tərkib üçün hesablanmış mis və titanın qarışma entalpiyası cədvəl 1-də verilmişdir. Tədqiq olunmayan qatılıq intervalında alınan asılılığın ekstrapolyasiyası minimum ineqtral qarışma entalpiyasının $-11 \pm 3 \text{ kC/mol}$ $x_{Ti}=0.65$ -də koordinatını müəyyən etmişdir. Maye mis və bərk titandan

ibarət sistemdən ərintinin əmələ gəlmə istiliyinin tədqiqinə həsr olunmuş işlərdə [5, 6] 1373 K-də kalorimetrik metodla titanın $x_{Ti}=0.5$ -də birinci qarışma entalpiyasının qiymətinin -7.65 və -9 kC/mol və həmçinin ineqtral qarışma entalpiyasının minimum qiymətinin uyğun olaraq -4 və 3.8 kC/mol olduğu göstərilir. Maye mis və bərk titandan ibarət ərintinin $x_{Ti}=0.30$ qiymətində ineqtral əmələ gəlmə entalpiyasının minimum qiyməti -1 kC/mol müəlliflər tərəfindən alınan [5, 6] nəticələrlə ($\Delta H = -1.8 \pm 0.5 \text{ kC/mol}$) daha çox uyğundur. Belə nəticələr [5, 6] işlərdə istifadə olunmuş titanın soyuma entalpiyasının qiymətinə tənqidi yanaşmağı vadar edir, hansı ki, onun ərimə entalpiyası (14.15 kC/mol) ilə müqayisədə azalması şübhəlidir. Çünki bu qarışma entalpiyasının mütləq qiymətinin azalmasına gətirib çıxarır. [5, 6] işlərdə (şəkl.1) CuTi və Cu₄Ti fazalarının əmələ gəlmə entalpiyası müəlliflərin aldığı nəticələrlə tam uyğundur.

Cədvəl 1. Cu-Ti sistemində 1873 K temperaturda metalların ineqtral və parsial qarışma entalpiyaları, kC/mol

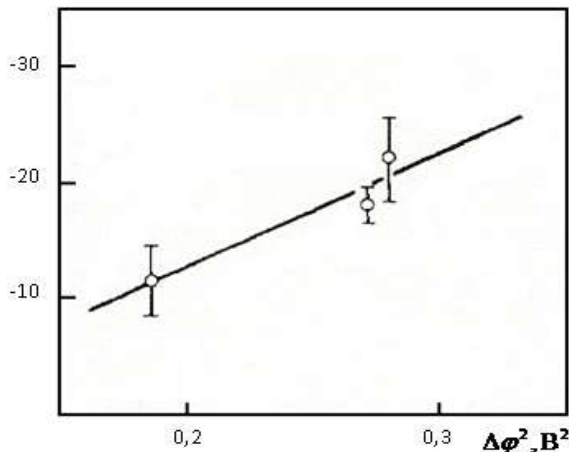
X_{Me}	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{Me} \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{Cu} \pm 2\sigma$
0	0	-28.8 ± 4.3	0
0.1	-2.6 ± 0.2	-23.8 ± 2.1	-0.2 ± 0.1
0.2	-4.8 ± 0.4	-22.3 ± 1.7	-0.6 ± 0.1
0.3	-0.8 ± 0.5	-19.9 ± 1.3	-1.3 ± 0.2
0.4	-8.4 ± 0.6	-17.6 ± 1.1	-2.2 ± 0.5
0.5	-10.5 ± 1.3	-15.3 ± 1.3	-4.4 ± 1.3
0.6	-11.2 ± 2.6	-11.8 ± 1.6	-8.2 ± 1.9
0.7	-11.1 ± 3.3	-8.5 ± 1.6	-14.9 ± 2.4



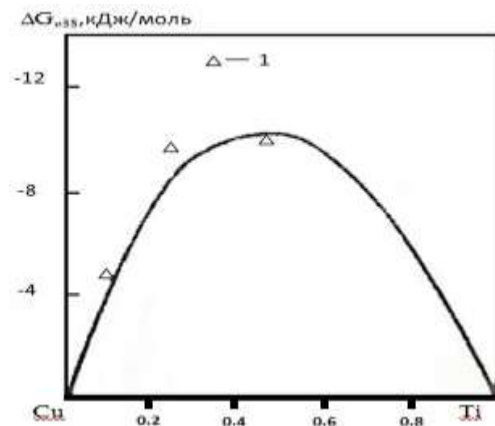
Şəkil 1. Mis və titanın integral qarışma entalpiyaları və bəzi intermetallik fazaların əmələgəlmə istiliyi: 1 – [6] məlumatları; 2 – [7]; 3 – cari işin təcrübi məlumatları; 4 – ideal assosiasiya olunmuş məhlullar nəzəriyyəsi (İAMN) daxilində hesabat nəticələri, kC/mol

Tədqiq olunan sistemdə termodinamik xassələrin ümumi əlaməti onların əmələ gəlmə istiliyinin mənfi qiymət almasıdır. Bu fakt intermetallidlərin çox saylı sistemlərinin hal diaqramları ilə uyğun gəlir [8, 11-15]. Hansı ki, bu tərkiblərin çoxu da konqruent əriməyə məruz qalır. Bununla yanaşı xassənin müxtəlifliyini də göstərmək olar. Belə ki, onların qatılıq asılılığının xarakterində fərq

müşahidə olunur. Cu-Ti sistemində qarışma entalpiyası $X_{Me}=0.66$ tərkibində özünün ən minimum qiymətinə malik olur. Cu-Ti sistemində integral qarışma entalpiyalarının minimum qiymətləri ilə ərinti komponentlərinin elektromənfiliklərinin kvadratından asılılığı şəkil 2-də göstərilmişdir. Bu hadisə hal diaqramının mənzərəsi ilə birbaşa əlaqədirdir və Cu-Ti sistemi üçün Me_2Cu daha çətin əriyən fazanın alınması xarakterikdir.



Şəkil 2. Cu-Ti sistemində integral qarışma entalpiyalarının minimum qiymətlərinin ərinti komponentlərinin elektromənfiliklərinin kvadratından asılılığı



Şəkil 3. Mis və titanın qarışmasının əlavə integral sərbəst Gibbs enerjisi: 1 – [16] məlumatları; 2 – İAMN daxilində hesabat nəticələri

Komponentlərin məlum ekzotermik qarışma entalpiyası və yuxarıda qeyd olunan dəyişmə xüsusiyyətləri tədqiq olunan sistemin ərintilərdə müxtəlifcinsli atomların qarşılıqlı təsirindən kimyəvi birləşmə tipində heterogen qruplaşmanın əmələ gəldiyini göstərir. Bu fərziyyənin doğruluğunu müəyyən bir model təsəvvürü daxilində məsələn, İAMN ilə yoxlamaq olar. Bu nəzəriyyə daxilində məhlulun xassələrinin ideallıqdan kənaraçıxması məhlulda əmələ gələn assosiatla ilkin komponentlər arasında

tarazlığın olması ilə əlaqədirdir [8, 11-14]. Metallik ərintilərdə Raul qanunundan mənfə kənaraçıxma halında müxtəlifcinsli atomların mikroqruplaşması ilə ərintilərin komponentlərinin monoatomları arasında yaranan tarazlıq haqqında danışmaq olar: $lA_1 + mB_1 \leftrightarrow A_1B_m$ (l, m – stexiometrik əmsallar). Əgər iki komponentli ərintidə i assosiat əmələ gələrsə onda onların mol payı və metalların monoatomlarının mol payı üçün $i+2$ tənlik yazmaq olar: $x_{asb} = K_b x_A^{li} x_B^{mi}$

$$x_{A_i} = x_A \left[1 + \sum_i (l_i + m_i - 1) x_{asi} \right] - \sum_i l_i x_{asi}$$

$$x_{B_i} = x_B \left[1 + \sum_i (l_i + m_i - 1) x_{asi} \right] - \sum_i l_i x_{asi}$$

(x_{asi} – i -ci assosiatın mol payı; x_A, x_B – A_1 və B_1 monomerlərinin mol payı; x_A, x_B – ilkin ərintidəki komponentlərinin mol payı; K_i – i -ci assosiatın əmələ gəlmə reaksiyasının tarazlıq sabiti). Nəzəriyyə daxilində integral qarışma entalpiyasını

$$\Delta H = \sum_i \Delta H_{asi} x_{asi} / \left[1 + \sum_i (l_i + m_i - 1) x_{asi} \right] \text{ kimi,}$$

integral əlavə Gibbs enerjisini isə aşağıdakı kimi hesablamaq olar:

$$\Delta G^{\text{əlavə}} = RT \left[x_A \ln \frac{x_{A_i}}{x_A} x_B \ln \frac{x_{B_i}}{x_B} \right]$$

ΔH_{asi} – i -ci assosiatın əmələ gəlmə entalpiyasıdır. Nümunənin parametrlərinə assosiatların sayı, onların tərkibi, əmələ gəlmə entalpiyası və əmələ gəlmə reaksiyalarının qatılıq sabitləri daxildir. Qeyd edək ki, yuxarıda göstərilən tənlik modelin qurulmasında dayaq funksiya kimi integral

qarışma entalpiyası istifadə edildiyi halda yazılır. Bu halda tənliklərin və məhsulların sayını göstərən dayaq nöqtələrinin sayı baxılan assosiatların sayına bərabər və ya onlardan çox olmalıdır. Əgər K_i və ΔH_{asi} parametrləri sistemin tənliyinin həll edici parametrlədirsə onda assosiasiya olunmuş məhlullar nəzəriyyəsinin tətbiq edilməsində assosiatların sayının və tərkibinin seçilməsi mürəkkəb məsələdir. Müəlliflər assosiatların müxtəlif say və halları üçün modelin parametrlərinin hesabətını aparmışlar. Bununla bərabər müəlliflər sonuncunun tərkibinin seçilməsində bərk ərinti sistemlərini xarakterizə edən birləşmələrin termodinamik xassələrinin və tərkibinin qatılıq asılılığının xarakterini əsas tutmuşlar. O parametrlərə üstünlük verilir ki, onlar arasında modelləşdirilmiş və eksperimental qarışma entalpiyaları arasında fərq minimum olsun. Əsas diqqət onlar arasında bütün qatılıq intervalllarında uyğunsuzluğun yox olduğu tarazlığa yönəlik.

Cədvəl 2. Tədqiq olunan Cu–Ti sistemində əlavə termodinamiki qarışma funksiyalarını göstərən ideal assosiasiya olunmuş məhlulların K_{ac} və ΔH_{ac} model parametrləri, kC/mol

Sistem	CuMe		Cu ₂ Me		CuMe ₂		δH , kC/mol
	K_{ac}	ΔH_{ac}	K_{ac}	ΔH_{ac}	K_{ac}	ΔH_{ac}	
Cu – Ti	3.63	-27.54	6.87	-26.85	6.86	-59.65	0.16

Hesabatın nəticələri şəkl. 1 və cədvəl 2-də verilmişdir. Tədqiq olunan sistemin qarışma entalpiyasının optimal təsvirinə 3 assosiatın – CuMe, Cu₂Me və CuMe₂ hesabında nail olunmuşdur. Bununla bərabər qarışma entalpiyasının mütləq qiyməti δH üçün orta xəta bir neçə dəfə azdır.

Deməli yuxarıda ərintidə müxtəlifcinsli atomların – misin IVA qrup metalları ilə qarşılıqlı təsiri və intermetallik birləşmə tipli müxtəlifcinsli atomlardan mikroqruplaşmanın əmələ gəlmə mümkünlüyü haqda verilən fərziyyə assosiasiya olunmuş ideal məhlul nəzəriyyəsi daxilində təsdiqini alır. Tətbiq edilmiş modelləşmə misin titanla qarışmasının

əlavə sərbəst Gibbs enerjisinin hesablanmış qiymətləri ilə ədəbiyyatdan məlum olan [17] 1423K-də qatılaşmış elementlərin duz elektrolitləri ilə EHQ metodundan alınan təcrübi məlumatlarla müqayisəsini göstərir (şəkl.3).

Sonda qeyd edək ki, təcrübi tədqiqatların və təqdim olunan modellərin ardıcıl surətdə tətbiq edilməsi hesabına sistemin qalıq termodinamiki funksiyalarının qatışmasını bütün konsentrasiya intervalında qiymətləndirmək mümkün olmuşdur. Baxmayaraq ki, hal hazırda bu metalların və ərintilərin yüksək kimyəvi aktivliyi və yüksək ərimə temperaturu termodinamiki xassələrinin təcrübi yolla öyrənilməsinə mümkünsüz edir.

Bu işdəki tədqiqatlar CNRS-ANAS layihəsinin dəstəyi ilə yerinə yetirilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Конверистый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука. 1983. 144 С.
2. Николаенко И.В., Турчанин М.А., Баталин Г.И. Высокотемпературный калориметр для исследования энтальпий образования металлических расплавов. // Укр. Хим. Журн. 1987. Т.53. №8. С.795.
3. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. 2-е изд. М.: Химия. 1975. 537 С.
4. Николаенко И.В., Баталин Г.И. О применении ортогональных функций для представления данных в термодинамике двойных сплавов. // Теоретическая и экспериментальная химия. 1987. Т.2. С.198.
5. Yokokawa H., Kleppa O.J. Thermochemistry of liquid alloys of transition metals II (copper+titanium) at 1372 K. // J.Chem. Thermodyn., 1981. v.13. №8. p.703.
6. Kleppa O.J., Watanabe S. Thermochemistry of alloys of transition metals. III Copper–silver, -titanium, -zirconium, and – hafnium at 1373 K. // Met.Trans., 1982. v.B13. p.391.
7. Arita M., Kinaka R., Someno M. Application of the metal-hydrogen equilibration for determining thermodynamic properties in Ti-Cu system. // Met.Trans., 1979. v. A10. №5. p.529.
8. Hacıyev R.C., Əliyev İ.İ., Əliyeva S.B., Babanlı M.B. Binar ərintilərin termodinamiki xassələrinin temperatur-qatılıq asılılığının təsviri üçün ideal assosiasiya

- olunmuş məhlul nəzəriyyəsi. // Kimya Problemləri. 2010. №4. S.716-720.
9. Судацова В.С., Баталин Г.И., Калмыков А.В. и др. Энтальпии смешения жидких двойных сплавов меди с иттрием и цирконием. // Изв. вузов. Цв. Metallurgia. 1983. №6. С.107.
 10. Бабанлы М.Б. Быстрозакаленные сплавы. Баку. Изд-во «ЭЛМ». 2004. 441с.
 11. Ansara I., Pasturel A., Bucshow K.H.J. Entalpy effects in amorphous alloys and intermetallic compounds in the system Zr-Cu. // Phys. Stat. Sol. 1982. v.69a. №2. p.447.
 12. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Кристаллическая структура металлов и сплавов. Киев: Наук. Думка. 1986. 598 С.
 13. Kolomytsev V., Babanly M., Musienko R. et al. // Phys J. IV France 11 2001. Pr8. p.457 – 462.
 14. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Metallurgia. 1987. 240 С.
 15. Sommer F. Association model for the description of the thermodynamic functions of liquid alloys. I. Basic. Concepts. // Z.Metallkunde. 1982. B.73. №2. p.72.
 16. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. 2-е изд. М.: Химия. 1971. Schmid R., Chang Y.A. A Thermodynamic study on an associate solution model for liquid alloys // CALPHAD. 1985. v.9. №4. p.363.
 17. Белоусов А.А., Нечепуренко А.С. Термодинамические свойства жидких бинарных систем Cu-Ti и Cu-Cr. // Кинетика обменных взаимодействий и термодинамические свойства металлургических расплавов. Свердловск. 1983. С.33.

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ МЕДИ С ТИТАНОМ

Р.Дж.Гаджиев, И.И.Алиев, М.Б.Бабанлы, С.Б.Алиева

Методом высокотемпературной калориметрии при 1823K в широком концентрационном интервале исследованы энтальпии смешения титана с медью. Установлен экзотермический характер процесса. Предположение о преимущественном взаимодействии разнотипных атомов в расплаве подтверждено в рамках теории идеального ассоциированного раствора.

Ключевые слова: жидкие сплавы, энтальпия, термодинамические свойства, интерметаллические соединения

ENTHALPY OF FORMATION OF LIQUID ALLOYS OF COPPER AND TITANIUM

R.C.Hajiyev, İ.İ.Aliyev, M.B.Babanlı, S.B.Aliyeva

Using the method of high-temperature calorimetric at 1823K in a wide concentration range, the enthalpy of mixing titanium with copper has been studied. Exothermic nature of the process has been established. The assumption of preferential interaction of different atoms in the melt has been confirmed within the framework of the theory of an ideal associated solution.

Keywords: liquid alloys, enthalpy, thermo-dynamic properties, inter-metallic compounds

Redaksiyaya daxil olub 21.11.2011