

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

УДК 536.632:546.74'18

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ НИКЕЛЬ–ФОСФОР

© 2019 г. Л. В. Камаева¹, *, В. И. Ладьянов¹¹Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск, Россия

*E-mail: lara_kam@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2018 г.

После доработки 13.09.2018 г.

Принята к печати 10.10.2018 г.

Выполнена дифференциальная сканирующая калориметрия сплавов Ni–P с содержанием фосфора, близким к эвтектической концентрации (от 15 до 23 ат. %). По полученным данным рассчитана теплоемкость при постоянном давлении C_p расплавов. Значения C_p исследованных сплавов при температурах, выше их температур плавления на 50°C, находятся в интервале от 0.53 до 0.59 Дж/(г К) и хорошо согласуются с известными значениями теплоемкости для жидких никеля и Ni₃P. У всех исследованных расплавов C_p линейно увеличиваются от температуры ликвидуса T_L до 1400°C. На концентрационной зависимости теплоемкости наблюдается максимум при эвтектической концентрации.

DOI: 10.1134/S0040364419020066

ВВЕДЕНИЕ

Теплоемкость – важный параметр, от которого зависят теплофизические свойства материалов в твердом и жидком состояниях [1–3]. Существующие на сегодняшний день теоретические модели теплоемкости расплавов не являются универсальными и описывают особенности ее поведения только в частных случаях. Например, в [4] предложена модель, объясняющая уменьшение теплоемкости с ростом температуры, которое наблюдается у многих жидких металлов [3, 4]. Однако у некоторых расплавов теплоемкость увеличивается с ростом температуры [1, 5, 6]. В связи с этим экспериментальные исследования теплоемкости металлических расплавов являются основным источником данных о ее величине и характере температурного и концентрационного поведения. Локальное упорядочение атомов в бинарных и многокомпонентных металлических расплавах зависит от их состава. Теплоемкость – одно из структурно-чувствительных свойств, но ее величина при высоких температурах зависит от большого количества факторов, поэтому важно выявить, насколько структурные изменения в расплаве проявляются на концентрационной зависимости теплоемкости.

В данной работе исследована теплоемкость расплавов бинарной системы Ni–P. Сплавы Ni–P используются в качестве защитных покрытий, а также интенсивно исследуются в последнее время в связи с образованием фосфида Ni₃P и эвтектических структур на его основе при изготовлении микросхем по BGA (ball grid array) технологии [7–9]. Однако данные о теплофизических свойствах эвтектических расплавов Ni–P, в том

числе и теплоемкости, в литературе отсутствуют. Структура и свойства расплавов Ni–P в области эвтектики Ni + Ni₃P (19 ат. %) хорошо исследованы, так как эти сплавы легко аморфизуются и часто используются как модельные для изучения закономерностей влияния состояния жидкой фазы на процессы затвердевания с различной степенью отклонения от состояния равновесия. Согласно данным рентгеноструктурных исследований [10], а также анализа концентрационного поведения электросопротивления и магнитной восприимчивости [11, 12], локальное упорядочение атомов в расплавах Ni–P претерпевает изменения при увеличении содержания фосфора и в области концентраций от 19 до 25 ат. % P отличается от атомного ближнего порядка характерного для твердого состояния. Проведенные нами ранее исследования вязкости ν и процессов кристаллизации [13, 14] показали, что при эвтектической концентрации в расплавах реализуется квазиэвтектическая структура, а вблизи 20 ат. % P образуется локальное химическое упорядочение Ni₄P.

В связи с этим в данной работе проведены исследования теплоемкости при постоянном давлении расплавов Ni–P в области концентраций от 15 до 23 ат. % P.

МЕТОДИКА

Образцы для исследований составов Ni₈₅P₁₅, Ni₈₃P₁₇, Ni₈₁P₁₉, Ni₈₀P₂₀, Ni₇₉P₂₁, Ni₇₇P₂₃ получены сплавлением электролитического никеля марки Н-1 и лигатуры Ni–P (36.8 ат. % P) в вакуумной печи при 1600°C в течение 30 мин в атмосфере очищенного гелия после предварительного ваку-

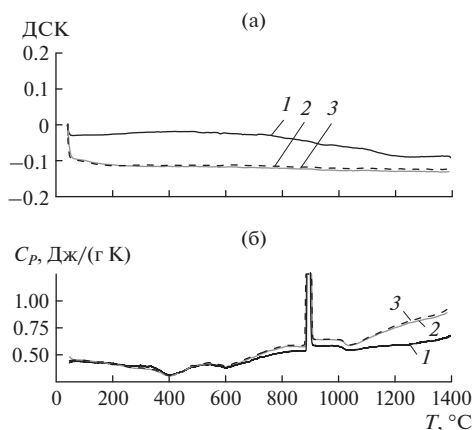


Рис. 1. ДСК-диаграммы стандартных образцов (а) и соответствующие температурные зависимости C_p сплава $Ni_{85}P_{15}$ (б), рассчитанные по (1) для стандартных образцов: 1 – Мо, 2 – Al_2O_3 , 3 – сапфир.

умирования до 10^{-2} Па. Лигатура синтезирована из порошков красного фосфора марки ОСЧ 9-5 и электролитического никеля в тигле из сиалона ($Si_3N_4 \cdot Al_2O_3$) в вакуумной печи при $1220^\circ C$ и давлении 10^{-3} Па в течение 15 мин.

Измерения теплоемкости при постоянном давлении проведены на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 C Pegasus фирмы Netzsch с рабочим диапазоном от 30 до $1500^\circ C$. Эксперименты выполнялись в диапазоне от 40 до $1350^\circ C$ в корундовых тиглях в защитной атмосфере аргона (после предварительной откачки рабочей камеры до 10^{-3} Па). Для определения C_p методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) необходимо выполнить три независимых измерения: базовой линии $DSC_{бл}(T)$, стандартного образца $DSC_{ст}(T)$ с известными значениями теплоемкости во всем исследованном интервале температур $C_p^{ст}(T)$ и исследуемого материала $DSC_{об}(T)$. Значения C_p для образца при различных температурах определяются по уравнению

$$C_p^{об}(T) = \frac{m_{ст} DSC_{об}(T) - DSC_{бл}(T)}{m_{об} DSC_{ст}(T) - DSC_{бл}(T)} C_p^{ст}(T), \quad (1)$$

где $m_{ст}$, $m_{об}$ – массы стандартного и исследуемого образцов.

Теплоемкость рассчитана с помощью программного обеспечения Netzsch. Согласно паспорту прибора относительные ошибки измерения в диапазоне от -120 до $+1650^\circ C$ составляют для теплоемкости $\pm 2.5\%$, для энтальпии $\pm 3\%$, абсолютная ошибка определения температуры не превышает $\pm 3^\circ C$. Однако следует отметить, что и при таком способе измерений абсолютные значения теплоемкости в жидком состоянии зависят от

условий эксперимента, массы образца, материала стандартного образца. Для измерения теплоемкости слитки исследуемых сплавов разбивались на кусочки, которые помещались в тигель так, чтобы образец полностью покрывал дно тигля, при этом масса навесок в образцах для каждого состава варьировалась от 40 до 100 мг. Для предотвращения влияния изменений условий смачивания между тиглем и образцом при плавлении эксперименты проводились с корундовыми вкладышами в виде дисков, которые помещались сверху исследуемого и стандартного образцов, а также в пустой тигель при измерении базовой линии. В качестве стандартного вещества производители калориметра предлагают использовать корундовые или сапфировые диски. Но при температурах выше $1000^\circ C$ ДСК-кривые для сапфира и корунда отличаются от ДСК-кривых исследуемых сплавов, что приводит к завышенным значениям теплоемкости (рис. 1). Поэтому в качестве эталона использовались диски из молибдена, ДСК-кривая которого близка к термограмме исследуемых образцов.

Для получения достоверной концентрационной зависимости C_p для каждого сплава проводились серии из 3–4 измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены исходные данные ДСК при нагреве исследуемых образцов со скоростью $10^\circ C/мин$ и определенные по ним температуры фазовых превращений на фоне равновесной диаграммы состояния. Экспериментально найденные температуры ликвидуса T_L совпадают с соответствующими линиями равновесной диаграммы

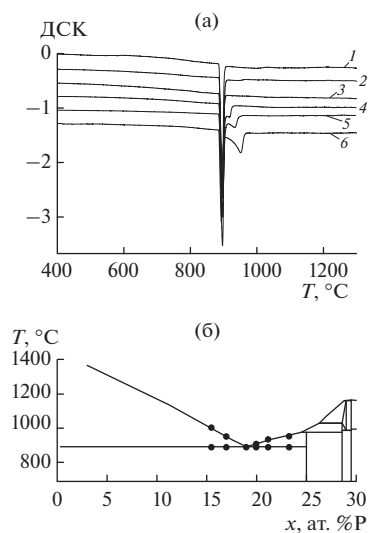


Рис. 2. ДСК-диаграммы (а) сплавов $Ni_{85}P_{15}$ (1), $Ni_{83}P_{17}$ (2), $Ni_{81}P_{19}$ (3), $Ni_{80}P_{20}$ (4), $Ni_{79}P_{21}$ (5), $Ni_{77}P_{23}$ (6) и полученные экспериментальные точки фазовых превращений (б) на фоне равновесной диаграммы состояния [7].

состояния системы Ni–P [7], что подтверждает точность выплавленных сплавов. Температура эвтектического превращения $L \rightarrow Ni + Ni_3P$, по данным авторов, составляет $886 \pm 3^\circ\text{C}$. Это значение находится между температурой, полученной в [7], и значениями, приведенными в более ранних исследованиях этой системы [15]. Величина тепловых эффектов зависит от состава сплава и пропорциональна долям первичных кристаллов в сплавах и эвтектической структуры. Для сплава $Ni_{81}P_{19}$, соответствующего эвтектической концентрации, теплота плавления составляет 151 ± 4 Дж/г.

Уравнение (1) справедливо в области температур, где не происходят фазовые превращения первого рода, поэтому температурные зависимости теплоемкости расплавов Ni–P были рассчитаны от температур на 50°C выше ликвидуса. На рис. 3 приведены полученные зависимости для эвтектического расплава. Теплоемкость при постоянном давлении расплавов $Ni_{81}P_{19}$ в исследованном интервале температур можно аппроксимировать линейной зависимостью

$$C_i = a + bT, \quad i = P, V. \quad (2)$$

Аналогичное поведение теплоемкости с ростом температуры наблюдается и для остальных исследованных расплавов. Величина теплоемкости всех исследованных сплавов после плавления несколько выше, чем до плавления, однако скачок теплоемкости после фазового перехода не превышает 4%. Так как для каждого сплава получено несколько температурных зависимостей C_p , то аппроксимация прямой проводилась по всему массиву данных (рис. 3). Соответствующие параметры линейных зависимостей приведены в табл. 1.

Теплоемкость реальных кристаллических тел при высоких температурах хоть и близка к значению $3Nk$ (где N – число Авогадро, k – постоянная Больцмана), соответствующему решеточной теплоемкости C_V при полном возбуждении всех гармонических колебаний, но в большинстве случаев оказывается несколько выше и увеличивается с ростом температуры. Возникновение избыточной по отношению к закону Дюлонга–Пти теплоемкости связано с ангармонизмом колебаний [16], наличием дефектов кристаллических структур [17], а также с увеличением вклада электронной подсистемы с ростом температуры [18]. После плавления теплоемкость металлов и сплавов может как увеличиваться, так и уменьшаться [5]. Современные теоретические модели теплоемкости расплавов опираются на теорию твердого тела и рассматривают расплав после плавления как систему, в которой существуют как продольные, так и поперечные гармонические моды коллективного колебательного движения атомов. Постепенное снижение теплоемкости, при увеличении температуры наблюдаемое у многих чистых

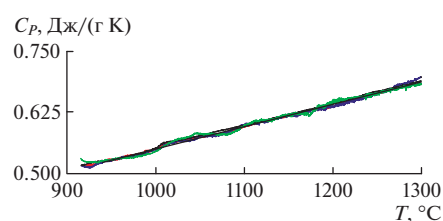


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости C_p эвтектического расплава $Ni_{81}P_{19}$.

металлов, объясняется разупорядочением расплава и исчезновением продольных колебательных мод с ростом температуры. Наблюдаемый здесь слабый рост теплоемкости, не может быть объяснен рассмотренными теоретическими представлениями и указывает на то, что в исследованном интервале температур ближний порядок, унаследованный от твердого состояния, не претерпевает существенных изменений. Линейный рост теплоемкости с температурой характерен для электронной подсистемы:

$$C_{эл} = \gamma T, \quad (3)$$

где γ – коэффициент электронной теплоемкости, для большинства металлов и сплавов γ имеющий порядок 10^{-4} Дж/(моль K^2), поэтому при 1000°C вклад электронной подсистемы в величину теплоемкости на два порядка меньше, чем решеточной. Для чистого никеля, согласно [19], $\gamma = 7 \times 10^{-3}$ Дж/(моль K^2) и при температурах выше T_L для сплавов Ni–P рост теплоемкости электронной подсистемы может привести к заметному увеличению C_V . Для проверки этого предположения по экспериментальной температурной зависимости C_p с помощью соотношения Грюнайзена [20] и имеющихся литературных данных по плотности расплавов $Ni_{81}P_{19}$ [21] была рассчитана температурная зависимость теплоемкости при постоянном объеме (рис. 4). Коэффициент b в линейной аппроксимации (2) температурной зависимости C_V близок по значению к коэффициенту γ в уравнении (3) для чистого никеля и состав-

Параметры уравнения (2) для экспериментальных температурных зависимостей C_p расплавов Ni–P в интервале от 1000 до 1350°C

Сплавы	Параметры	
	a	$b \times 10^4$
$Ni_{85}P_{15}$	0.318	2.6
$Ni_{83}P_{17}$	0.096	4.4
$Ni_{81}P_{19}$	0.109	4.6
$Ni_{80}P_{20}$	0.144	4.1
$Ni_{79}P_{21}$	0.177	3.7
$Ni_{77}P_{23}$	0.126	4.4

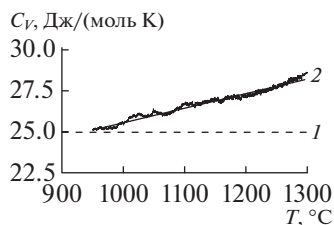


Рис. 4. Температурные зависимости C_V : 1 – закон Дюлонга–Пти, 2 – экспериментальные данные для расплава $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$.

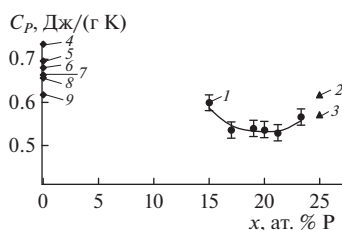


Рис. 5. Значения теплоемкости C_p вблизи температуры плавления для исследованных расплавов: 1 – Ni-P , 2 – Ni_3P [19], 3 – [20], 4–9 – Ni [21].

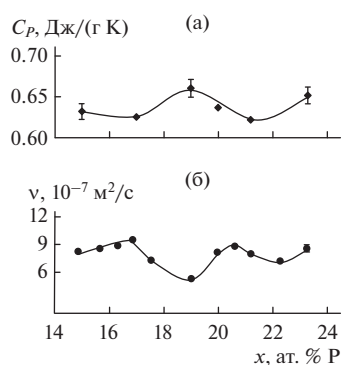


Рис. 6. Концентрационные зависимости теплоемкости (а) и вязкости (б) расплавов Ni-P .

ляет $10 \text{ мДж}/(\text{моль } \text{K}^2)$. Таким образом, наблюдаемое небольшое линейное увеличение теплоемкости с ростом температуры, вероятнее всего, связано с температурным поведением электронного вклада в теплоемкость, а концентрационные изменения b отражают изменение коэффициента γ электронной теплоемкости в сплавах Ni-P .

В литературе отсутствуют сведения о теплоемкости расплавов Ni-P из эвтектической области концентраций, но в [22, 23] рассчитана теплоемкость химического соединения Ni_3P в твердом и жидком состояниях. Также имеются многочисленные данные о теплоемкости жидкого никеля вблизи температуры плавления, обзор которых проведен в [24]. Поэтому для сравнения полученных значений C_p с имеющимися литературными данными построены концентрационные зависимости теплоемкости при равном нагреве над тем-

пературой ликвидуса ($T_L + 50^\circ\text{C}$), так называемые линии равного нагрева (рис. 5).

Настоящие значения теплоемкости неплохо согласуются с имеющимися литературными данными. На концентрационной зависимости теплоемкости при равном нагреве над температурой плавления наблюдается минимум вблизи 20 ат. % P. Такое поведение теплоемкости хорошо согласуется с характером линии ликвидус на диаграмме состояния системы Ni-P (см. рис. 26). Взаимосвязь величины теплоемкости и температуры Дебая с температурой плавления металлов и их сплавов отмечена в [25, 26]. По температурным зависимостям C_p рассчитана концентрационная зависимость теплоемкости (рис. 6). Увеличение содержания фосфора в расплаве приводит к росту теплоемкости, но в области концентраций от эвтектической до 22 ат. % при замене атомов никеля атомами фосфора C_p уменьшается, в результате при эвтектической концентрации на концентрационных зависимостях C_p образуется максимум.

Сопоставление изотерм теплоемкости с ранее полученными данными о вязкости расплавов Ni-P [13] (рис. 6) показывает, что концентрационное поведение вязкости и теплоемкости в области эвтектики противоположно. Минимум на концентрационной зависимости вязкости свидетельствует о квазиэвтектической локальной структуре в расплаве, при которой химическое взаимодействие между локальными группировками атомов, существующими в расплаве, намного меньше, чем внутри них. Такое строение расплавов характерно для многих эвтектических систем [27]. При физико-химическом анализе таких систем на концентрационных зависимостях структурно-чувствительных свойств наблюдается особенность в виде минимума вязкости. Максимум теплоемкости, наблюдаемый для эвтектической области концентраций (рис. 6), объясняется концентрационным поведением электронного вклада в теплоемкость. Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что при эвтектической концентрации (19 ат. % P) наклон линейной зависимости коэффициента b имеет максимальную величину (табл. 1), в соответствии с этим максимального значения достигает коэффициент γ . Исходя из простейших приближений [18] для температурной зависимости электронной теплоемкости, коэффициент γ пропорционален плотности электронов на уровне Ферми. В связи с этим можно предполагать, что плотность электронов на уровне Ферми в области эвтектического состава имеет максимум. К сожалению, в литературе отсутствуют данные о поведении плотности электронов для этих сплавов, однако известно, что в ряде сплавов в области эвтектического состава наблюдается максимум проводимости [28],

а это является прямым указанием на повышение плотности состояний электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы сплавы Ni–P в области концентраций от 15 до 23 ат. % P и определена их теплоемкость при постоянном давлении в жидком состоянии от температуры плавления до 1350°C. Показано, что:

– температура эвтектического превращения $L \rightarrow Ni + Ni_3P$ составляет $886 \pm 3^\circ C$, а теплота плавления эвтектики (сплава $Ni_{81}P_{19}$) – 151 ± 4 Дж/г;

– теплоемкость расплавов Ni–P линейно увеличивается в указанном температурном диапазоне, что может быть связано с большим вкладом их электронной подсистемы в величину теплоемкости;

– концентрационное поведение линий равного нагрева для теплоемкости согласуется с линией ликвидуса;

– при эвтектической концентрации на изотермах теплоемкости наблюдается максимум.

Работа выполнена по теме НИР (№ гос. регистрации АААА–А16–116021010084–2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Калорические свойства жидкого висмута // ТВТ. 2018. Т. 56. № 1. С. 30.
2. Бектурганова А.Ж., Касенова Ш.Б., Сагитбаева Ж.И., Касенов Б.К., Рустембеков К.Т., Стоев М.Д. Калориметрическое исследование теплоемкости никелито-манганитов LaM_2NiMnO_5 (M – Li, Na, K) в интервале температур 298.15–673 // ТВТ. 2017. Т. 55. № 3. С. 480.
3. Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Мубояджян С.А., Середкин Н.Н., Коныхов С.А. Теплофизические свойства многокомпонентного никель-хромового сплава ВСДП-3 при плавлении и в жидкой фазе // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 846.
4. Bolmatov D., Brazhkin V.V., Trachenko K. The Phonon Theory of Liquid Thermodynamics // Sci. Rep. 2012. V. 2. P. 421.
5. Wallace D.C. Liquid Dynamics Theory of High-temperature Specific Heat // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. № 2. P. 1716.
6. Коробенко В.Н., Полякова О.А., Савватимский А.И. Теплоемкость жидкого гафния от точки плавления до точки кипения при атмосферном давлении // ТВТ. 2005. Т. 43. № 1. С. 39.
7. Schmetterer Vizdal J., Ipser H. A New Investigation of the System Ni–P // Intermetallics. 2009. V. 17. P. 826.
8. Ganesan R., Dinsdale A.T., Ipser H. Thermochemistry of the Nickelphosphorus System // Intermetallics. 2011. V. 19. P. 927.
9. Dmitrienko V.E., Astaf'ev S.B., Kléman M. Growth, Melting, and Clustering of Icosahedral Quasicrystals: Monte Carlo Simulations // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 294–296. P. 413.
10. Немошкаленко В.В., Романова Л.В., Ильинский А.Г. и др. Аморфные металлические сплавы. Киев: Наукова думка, 1987. 248 с.
11. Набережных В.П., Мороз Т.Т., Белов Б.Ф. Электросопротивление жидких сплавов системы Ni–P // Металлофизика. 1984. Т. 6. № 5. С. 113.
12. Довгопол А.С. Магнитная восприимчивость сплавов системы Ni–P в твердом и жидком состояниях // Расплавы. 2001. № 5. С. 83.
13. Ладьянов В.И., Камаева Л.В., Бельтюков А.Л. Об аномальном поведении вязкости бинарных расплавов системы никель–фосфор // Расплавы. 2005. № 6. С. 16.
14. Ладьянов В.И., Волков В.А., Камаева Л.В. О неравновесной кристаллизации сплавов эвтектической системы никель–фосфор // Металлы. 2003. № 6. С. 38.
15. Okamoto H. Ni–P (Nickel–Phosphorus) // J. Phase Equilibria Diffusion. 2010. V. 31. № 2. P. 200.
16. Повзнер А.А., Филанович А.Н., Конева Е.С. Влияние фононного ангармонизма на теплофизические и упругие свойства палладия // ТВТ. 2010. Т. 48. № 3. С. 378.
17. Сафонова Е.В., Кончаков Р.А., Митрофанов Ю.П., Кобелев Н.П., Виноградов А.Ю., Хоник В.А. Вклад межузельных дефектов и ангармонизма в предплавильный рост теплоемкости монокристаллов алюминия // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. № 12. С. 861.
18. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 1. М.: Мир, 1979. 400 с.
19. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
20. Перкул А.Ф., Шеголихина Н.И., Гайдученко А.Б., Грушевский К.И. Сравнительное исследование теплоемкости икосаэдрических квазикристаллов в твердом и жидком состояниях // ФТТ. 2011. Т. 53. № 10. С. 1885.
21. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1988. 304 с.
22. Zhao D., Zhou L., Du Yo., Wang Ai., Peng Yi., Kong Yi., Sha Ch.Sh., Ouyang Yi., Zhang W. Structure, Elastic and Thermodynamic Properties of the Ni–P System from First-principles Calculations // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2011. V. 35. P. 284.
23. Моисеев Г.К., Куликова Т.В., Ильиных Н.И. Термодинамические свойства и термодинамические функции девяти фосфидов никеля в кристаллическом и жидком состояниях // Расплавы. 2002. № 1. С. 62.
24. Ishikawa T., Okada J.T., Paradis P.-F., Watanabe Yu. Spectral Emissivity and Constant Pressure Heat Capacity of Molten Nickel and Rhodium Measured by Spectrometers Combined with an Electrostatic Levitator // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 103. P. 107.
25. Lindemann F.A. The Calculation of Molecular Vibration Frequencies // Physik. Z. 1910. V. 11: P. 609.
26. Бодряков В.Ю., Замятин В.М. Анализ термодинамических функций кремния при высоких температурах // ТВТ. 2000. Т. 38. № 5. С. 724.
27. Assael M.J., Kalyva A.E., Antoniadis K.D., Banish R.M., Egly I., Wu J., Kaschnitz E., Wakeham W.A. Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2010. V. 39. № 3. P. 033105-1.
28. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. М.: Металлургия, 1977. 312 с.