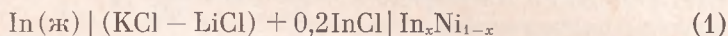


Г. А. ВИНОКУРОВА, В. А. ГЕЙДЕРИХ,  
член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ $\text{In} - \text{Ni}$

Диаграмма состояния системы  $\text{In} - \text{Ni}$ , приведенная на рис. 1, взята из справочника <sup>(1)</sup>, но в области  $x_{\text{In}} = 0,25 - 0,40$  исправлена на основании наших данных. Сведения о типе и параметрах кристаллической решетки промежуточных фаз имеются в <sup>(2-10)</sup>. В работе <sup>(4)</sup> соединение  $\text{InNi}_2$  не обнаружено.

Нами изучена температурная зависимость электродвижущих сил (э.д.с.) электрохимических цепей, концентрационных относительно электродов, типа:



в интервале  $360 - 670^\circ \text{C}$ .

Заряд иона индия в электролите принят равным 1, согласно <sup>(11)</sup>. Методика эксперимента и способ расчета термодинамических величин описаны в <sup>(12, 13)</sup>.

Сплавы с содержанием индия от 30 до 40 ат. % легко закаляются, поэтому образцы готовили растворением навесок  $\text{Ni}$  в жидком  $\text{In}$  в вакуированных кварцевых ампулах при температурах не выше  $600^\circ \text{C}$ . Приготовленные сплавы отжигали при  $550 - 600^\circ$  в течение 2 месяцев. Электроды-сплавы анализировали после опыта. Определение  $\text{In}$  проводили комплексонометрическим методом <sup>(14)</sup>; определение  $\text{Ni}$  — весовым методом с диметилглиоксимом. Составы сплавов после опыта не отличались от исходных составов в пределах  $0,3 - 0,4$  ат. %  $\text{In}$ .

В табл. 1 представлены полученные уравнения  $E = f(T)$  и парциальные термодинамические функции  $\text{In}$  для сплавов различной концентрации. Полученная нами зависимость э.д.с. от температуры при  $x_{\text{In}} = 0,25 - 0,40$  не согласуется с диаграммой состояния, приведенной в <sup>(1)</sup>.

На рис. 2 графически представлены результаты измерений э.д.с. элементов (1) в зависимости от температуры для сплавов состава  $26,6 - 48,0$  ат. %  $\text{In}$ . Значения э.д.с. при  $x_{\text{In}} = 0,274 - 0,383$  и  $425 - 540^\circ \text{C}$  совпадают (прямая  $AO$ ), следовательно, эти сплавы имеют одинаковый фазовый состав  $\text{InNi}_3 + \epsilon'$ , что подтверждено рентгенографически. Выше  $\sim 540^\circ$  значения э.д.с. для составов  $26,6 - 36,2$  ат. %  $\text{In}$  ложатся на прямую  $OB$ , а значения э.д.с. для составов  $37,3 - 38,0$  ат. % ложатся на прямую  $OC$ . Вероятно,  $\epsilon$ -фаза эвтектично распадается на  $\text{InNi}_3$  и  $\epsilon'$ -фазу при  $\sim 540^\circ$ . Фаза  $\text{InNi}_2$  стехиометрического состава при  $425 - 610^\circ$  не существует.

Прямая  $AD$  соответствует значениям э.д.с. элемента (1) с электродами-сплавами составов  $41,1 - 48,0$  ат. %  $\text{In}$  (двухфазная область  $\epsilon' + \text{InNi}$ ).

Прямые  $AO$  и  $AD$  пересекаются в точке  $A$ , а ниже  $\sim 425^\circ$  значения э.д.с. элемента (1) с электродами-сплавами составов  $29,9; 35,0; 41,1; 42,1$  и  $48,0$  ат. %  $\text{In}$  ложатся на прямую  $FA$ , следовательно,  $\epsilon'$ -фаза, равновесная выше  $\sim 425^\circ$ , при  $t < 425^\circ$  эвтектично распадается на смесь фаз  $\text{InNi}_3$  и  $\text{InNi}$ . Приблизительно при этой же температуре Брандом <sup>(15)</sup> найдена особенность на зависимости электросопротивления фазы  $\epsilon'$  от температуры, интерпретированная им как упорядочение.

С целью уточнения фазового состава сплавов  $\text{In} - \text{Ni}$  при  $0,25 < x_{\text{In}} < 0,60$  после опытов сняты рентгенограммы двухфазных образцов, содер-

Таблица 1

Зависимость э.д.с. от температуры и парциальные величины для In

| $x_{\text{In}}$                                                | Температурный интервал, °C | $E = f(T)$ , мВ                                                                    | $-\Delta\bar{H}$<br>ккал/г-ат. In | $-\Delta\bar{S}$<br>кал/град·г-ат. In | $-\Delta\mu$ (673)<br>ккал/г-ат. In | $-\Delta\mu$ (850)<br>ккал/г-ат. In |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 0,151; 0,200<br>( $\alpha + \text{InNi}_3$ )                   | 384—602                    | $E = 598,3 - 0,250 \cdot T \pm 2 (0,97 + 2,67 \cdot 10^{-4} (T - 766,9)^2)^{1/2}$  | $13,80 \pm 0,58$                  | $5,76 \pm 0,75$                       | $9,917 \pm 0,084$                   | $8,897 \pm 0,077$                   |
| 0,299—0,480<br>( $\text{InNi}_3 + \text{InNi}$ )               | 360—424                    | $E = 532,9 - 0,318 \cdot T \pm 2 (0,18 + 4,61 \cdot 10^{-4} (T - 670,9)^2)^{1/2}$  | $12,29 \pm 0,66$                  | $7,33 \pm 0,99$                       | $7,354 \pm 0,020$                   | —                                   |
| 0,274—0,383<br>( $\text{InNi}_3 + \varepsilon'$ )              | 424—536                    | $E = 449,9 - 0,199 \cdot T \pm 2 (0,20 + 1,86 \cdot 10^{-4} (T - 755,4)^2)^{1/2}$  | $10,38 \pm 0,48$                  | $4,59 \pm 0,63$                       | —                                   | —                                   |
| 0,266—0,362<br>( $\text{InNi}_3 + \varepsilon$ )               | 531—610                    | $E = 265,2 + 0,029 \cdot T \pm 2 (0,40 + 10,21 \cdot 10^{-4} (T - 841,0)^2)^{1/2}$ | $6,12 \pm 1,17$                   | $-0,67 \pm 1,47$                      | —                                   | $6,685 \pm 0,032$                   |
| 0,373—0,380<br>( $\varepsilon + \varepsilon'$ )                | 534—610                    | $E = 540,9 - 0,306 \cdot T \pm 2 (0,41 + 7,20 \cdot 10^{-4} (T - 847,6)^2)^{1/2}$  | $12,47 \pm 1,11$                  | $7,06 \pm 1,30$                       | —                                   | $6,476 \pm 0,031$                   |
| 0,411—0,480<br>( $\varepsilon' + \text{InNi}$ )                | 426—620                    | $E = 563,7 - 0,361 \cdot T \pm 2 (0,13 + 0,41 \cdot 10^{-4} (T - 787,0)^2)^{1/2}$  | $13,00 \pm 0,23$                  | $8,33 \pm 0,30$                       | —                                   | $5,923 \pm 0,023$                   |
| 0,502—0,560<br>( $\text{InNi} + \text{In}_3\text{Ni}_2$ )      | 402—666                    | $E = 303,0 - 0,192 \cdot T \pm 2 (0,55 + 1,34 \cdot 10^{-4} (T - 806,3)^2)^{1/2}$  | $6,99 \pm 0,43$                   | $4,43 \pm 0,53$                       | $4,007 \pm 0,079$                   | $3,223 \pm 0,041$                   |
| 0,650<br>( $\text{In}_3\text{Ni}_2 + \text{In}_7\text{Ni}_3$ ) | 362—398                    | $E = 133,0 - 0,188 \cdot T \pm 2 (0,01 + 1,59 \cdot 10^{-4} (T - 654,6)^2)^{1/2}$  | $3,07 \pm 0,38$                   | $4,34 \pm 0,58$                       | $0,150 \pm 0,012$                   | —                                   |

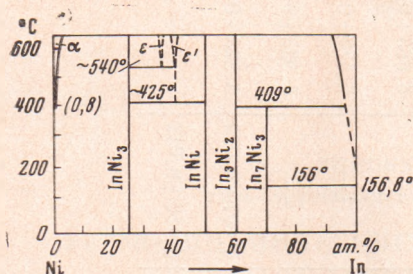


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма состояния системы In—Ni с учетом результатов настоящей работы

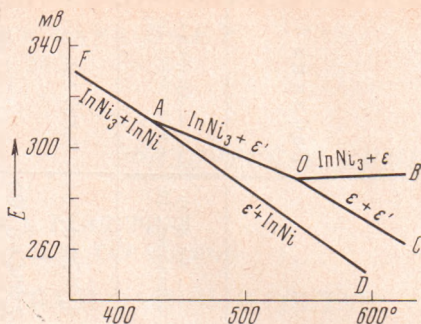


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость э.д.с. от температуры в интервале составов 26,6—48,0 ат.% In

жащих 26,6; 36,2; 41,1 и 54,2 ат.% In. Съемку проводили в монохроматической камере Гинье с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением с Ni-фильтром. Рентгенограмму сплавов с 54,2% In снимали в камере РКД-57.

На рентгенограмме сплава состава 26,6 ат.% In имеются структурные линии  $\text{InNi}_3$  и  $\epsilon$ -фазы. Очевидно, образец претерпел закалку от температуры выше  $\sim 540^\circ$ . Кристаллическая решетка  $\epsilon$ -фазы определена нами как гексагональная с параметрами  $a = 4,20$  и  $c = 5,08$  Å.

В (7) приведены значения параметров  $a = 4,18$  и  $c = 5,15$  Å, которые получены из рентгенограммы образца состава  $\text{In}_{0,356}\text{Ni}_{0,644}$  и, по-видимому, относятся к  $\epsilon$ -фазе. Рентгенограмма образца состава 36,2 ат.% In содержит структурные линии  $\text{InNi}_3$  и  $\epsilon'$ -фазы. Таким образом, рентгенографические данные о фазовом составе сплавов In—Ni хорошо согласуются с результатами измерений э.д.с.

Фаза  $\epsilon'$  на богатой Ni границе области ее существования является моноклинной, параметры решетки  $a = 7,32$ ,  $b = 4,17$ ,  $c = 5,27$  Å  $\beta = 90,8^\circ$  получены из рентгенограммы образца 36,2 ат.% In.

Параметры решетки  $\epsilon'$ -фазы на границе области, богатой In, полученные из рентгенограммы сплава 41,1 ат.% In, таковы:  $a = 7,37$ ,  $b = 4,20$ ,  $c = 5,22$  Å,  $\beta = 90^\circ$ .

Наши данные для  $\epsilon'$ -фазы близки к данным (8), полученным для образца  $\text{In}_{0,40}\text{Ni}_{0,60}$ , отожженного при  $390^\circ$ . Согласно (8), кристаллическая решетка  $\epsilon'$ -фазы моноклинна с параметрами:  $a = 7,40$ ,  $b = 4,26$ ,  $c = 10,46$  Å,  $\beta = 90,1 \pm 0,1^\circ$ .

В (9)  $\epsilon'$ -фазе приписывается структура, родственная  $\text{Ga}_9\text{Ni}_{13}$ . Параметры кристаллической решетки для сплава  $\text{In}_{0,42}\text{Ni}_{0,58}$ , закаленного от  $850^\circ$ , таковы:  $a = 14,646$ ,  $b = 8,329$ ,  $c = 8,977$  Å,  $\beta = 35,35^\circ$  (9).

Набор межплоскостных расстояний для  $\text{InNi}$  получен из рентгенограммы сплава состава 41,1 ат.% In, для  $\text{In}_3\text{Ni}_2$  — из рентгенограммы сплава с 54,2 ат.% In. Данные для  $\text{InNi}_3$ ,  $\text{InNi}$  и  $\text{In}_3\text{Ni}_2$  совпали с данными (3).

Таким образом, из данных по э.д.с. и рентгенографическим данным следует, что в исследованном интервале температур в условиях термодинамического равновесия фаза стехиометрического состава  $\text{InNi}_2$  не существует,  $\epsilon$ -фаза при  $\sim 540^\circ$  эвтектично распадается на  $\text{InNi}_3$  и  $\epsilon'$ -фазу, которая в свою очередь эвтектично распадается на фазы  $\text{InNi}_3$  и  $\text{InNi}$  при  $\sim 425^\circ$  C.

Интегральные термодинамические функции образования сплавов In с Ni при 673 и  $850^\circ$  K рассчитаны численным интегрированием по уравнению Гиббса — Дюгема и приведены в табл. 2.

Значения  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  образования сплавов, составы которых соответствуют границе  $\alpha$ -области, рассчитаны в приближении предельно разбавленных растворов. При расчете интегральных свойств мы пренебрегли су-

Таблица 2

Энергия Гиббса, энтальпия и энтропия образования сплавов In с Ni из компонентов в стандартном состоянии при 673° и 850° K

| $x_{\text{In}}$ | Фаза                                                      | $\Delta G$ , ккал/г-ат | $\Delta H$ , ккал/г-ат | $\Delta S$ , кал/град·г-ат |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|
| При 673° K      |                                                           |                        |                        |                            |
| 0,008           | $\alpha$ (граница)                                        | $-0,091 \pm 0,012$     | $-0,06 \pm 0,05$       | $0,04 \pm 0,09$            |
| 0,250           | InNi <sub>3</sub>                                         | $-2,486 \pm 0,022$     | $-3,41 \pm 0,15$       | $-1,37 \pm 0,20$           |
| 0,500           | InNi                                                      | $-4,109 \pm 0,016$     | $-6,37 \pm 0,24$       | $-3,36 \pm 0,36$           |
| 0,600           | In <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>                           | $-4,089 \pm 0,021$     | $-6,49 \pm 0,11$       | $-3,57 \pm 0,31$           |
| 0,700           | In <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>                           | $-3,104 \pm 0,017$     | $-5,64 \pm 0,13$       | $-3,76 \pm 0,22$           |
| При 850° K      |                                                           |                        |                        |                            |
| 0,019           | $\alpha$ (граница)                                        | $-0,200 \pm 0,034$     | $-0,15 \pm 0,11$       | $0,06 \pm 0,17$            |
| 0,250           | InNi <sub>3</sub>                                         | $-2,248 \pm 0,031$     | $-3,36 \pm 0,16$       | $-1,31 \pm 0,22$           |
| 0,364           | $\varepsilon$                                             | $-2,922 \pm 0,027$     | $-3,78 \pm 0,23$       | $-1,01 \pm 0,29$           |
| 0,390           | $\varepsilon'$ ( $\sim$ In <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> ) | $-3,068 \pm 0,026$     | $-4,14 \pm 0,22$       | $-1,29 \pm 0,30$           |
| 0,400           |                                                           | $-3,123 \pm 0,026$     | $-4,28 \pm 0,22$       | $-1,36 \pm 0,30$           |
| 0,405           |                                                           | $-3,147 \pm 0,026$     | $-4,35 \pm 0,22$       | $-1,42 \pm 0,30$           |
| 0,500           | InNi                                                      | $-3,589 \pm 0,022$     | $-5,73 \pm 0,20$       | $-2,52 \pm 0,26$           |
| 0,600           | In <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>                           | $-3,516 \pm 0,020$     | $-5,98 \pm 0,18$       | $-2,90 \pm 0,23$           |

ществованием области гомогенности  $\varepsilon$ -фазы, а внутри  $\varepsilon'$ -фазы произвели линейную интерполяцию между значениями парциальных свойств на границах ( $x_{\text{In}} = 0,390$  и  $x_{\text{In}} = 0,405$ ).

Вывод об отсутствии InNi<sub>2</sub>, как равновесной фазы, заставляет считать значения интегральных функций для InNi<sub>2</sub>, приведенные в (<sup>12</sup>), не имеющими смысла.

Авторы благодарны Л. М. Ковбе за помощь в рентгенографическом исследовании.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
2 III 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Supplement of Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, Ed. R. Hultgren, N. Y.—London. <sup>2</sup> K. J. Best, T. Gödecke, Zs. Metallkunde, 60, № 8, 659 (1969). <sup>3</sup> E. Hellner, Zs. Metallkunde, 41, 401 (1950). <sup>4</sup> Р. В. Баранова, Кристаллография, 10, в. 1, 32 (1965). <sup>5</sup> Е. С. Макаров, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 29 (1944). <sup>6</sup> Е. С. Макаров, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 264 (1943). <sup>7</sup> F. Laves, H. J. Wallbaum. Zs. angew. Min., 4, 17 (1941—1942). <sup>8</sup> P. Brand, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 353, № 5—6, 270 (1967). <sup>9</sup> M. Ellner, S. Bhan, K. Schubert, J. Less—Common Metals, 19, № 3, 245 (1969). <sup>10</sup> Р. В. Баранова, З. Г. Пинскер, Кристаллография, 10, в. 5, 614 (1965). <sup>11</sup> П. М. Усов, Л. А. Осадчук, Е. И. Зворыгина, в сборн. Тр. IV Всесоюз. совещ. по физической химии и электрохимии расплавленных солей и шлаков, ч. 1, Киев, 1969, стр. 125. <sup>12</sup> Г. А. Винокурова, В. А. Гейдериш, ЖФХ, 44, № 8, 2094 (1970). <sup>13</sup> В. А. Гейдериш, А. В. Никольская, И. А. Васильева, в кн. Соединения переменного состава, Л., 1969. <sup>14</sup> А. Г. Петренко, Л. А. Кузнецова, в кн. Химический анализ цветных и редких металлов, Новосибирск, 1964. <sup>15</sup> P. Brand, Wiss. Z. Martin—Luter—Univ. Halle—Wittenberg Math.-naturwiss. Reihe, 16, № 4, 551 (1967).