

розплавлених металічних і шлакових систем. Практично всі результати наших досліджень відображені в монографіях російських авторів [1;10]. Результати експериментальних досліджень структури металічних розплавів, що отримані в лабораторії рентгенографічного аналізу в багатьох випадках мають унікальний характер і використовуються багатьма дослідниками, наприклад, при моделюванні розплавів методом молекулярної динаміки.

1. Денисов В., Белоусова Н., Истомин С., Бахвалов С., Пастухов Э. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург, 1999.
2. Зубавичус Я., Словохотов Ю. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях // Успехи химии.-2001.- 70 (5) с.429-463.
3. Казимиров В. Строение расплавов 3-d переходных металлов с германием : Автореф. дис...д-ра хим.наук.-К.,1991.
4. Пасту-

хов Э.А., Ватопин Н.А., Лисин В.Л., Денисов В.М., Денисов В.М., Качин С.В. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов: Екатеринбург: УрО РАН, 2003.
5. Poik O. Экспериментальные исследования та анализ структуры металічних розплавів методом оберненого Монте-Карло та Вороного-Делоне: Автореф. дис...канд. хим.наук.-К.,2002.
6. Смик С. Рентгенографічне дослідження та аналіз локальної структури розплавів 3d-перехідних металів з оловом методом RMC : Автореф. дис...канд.-хим.наук.-К.,2002.
7. Шовский В. Рентгенографическое исследование структуры жидких сплавов Ge с 3d переходных металлов с германием : Автореф. дис...канд. хим.наук.-К.,1984.
8. Ansell S., Krishnan S. and Price D. 1999 Computer-Aided Design of High Temperature Materials ed.A Pechenik, A K Kalia and P Vashishta (New York: Oxford University Press) pp. 34-46.
9. Steeb S. Struktur metallischer Schmelzen // Z. Metallkde. – 1966.-Bd-57. – p.97-103.
10. Tamura K., Inui M. Structural changes and metal-non-metal transition in supercritical fluids // J.Phys.: Condens. Mater.-2001.-N13 p.337-368.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 541.11

В. Судацова, д-р хім. наук, О. Белобородова, д-р хім. наук,
Н. Котова, канд. хім. наук, Т. Зіневич, канд. хім. наук

РОЗВИТОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ МЕТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ НА КАФЕДРІ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

Описано основні результати по термодинамічним властивостям розплавів дво- та багатокомпонентних систем, одержаних учнями та послідовниками професора Г.І.Баталіна, починаючи з 60-х років минулого сторіччя по даний час. Показано, що проводилося постійне удосконалення експериментальних установок, що дозволило одержати достовірні термодинамічні властивості розплавів близько двохсот подвійних і багатокомпонентних систем.

There are described the basic results on thermodynamic properties of the liquid alloys binary and multicomponent systems of received by followers of professor G.I.Batalin, since 60th years of the last century on present time. It is shown, that constant improvement of experimental equipments has allowed to receive authentic thermodynamic properties of melts of about two hundred binary and multicomponent systems.

Систематичні дослідження термодинамічних властивостей металічних розплавів почали проводитися на кафедрі з 1965 р. під керівництвом професора Г.І. Баталіна. Для цього були розроблені й вдосконалені різні варіанти методів електрорушійних сил (ЕРС) і калориметрії; а також розрахункові методи, засновані на використанні даних фазових діаграм, величин стандартних термодинамічних функцій утворення сполук та різних модельних уявлень.

Методом ЕРС з розплавленими сольовими та оксидними електролітами вивчено більше 50 бінарних систем на основі алюмінію, силіцію, германію та феруму. Зокрема, до них відносяться сплави Al-Zn(Sn, Ge, Si, Fe, Mn, Cu) [5] та Ge-Cu(Ag, Zn, Cd, Ga, In, Sn, Pb, V, Cr, Mn) [12], які вивчались з використанням гальванічних елементів з розплавленим сольовим електролітом:

(-) Al_{рід.} | Al³⁺ в розплаві KCl-NaCl | (Al-Me)_{рід.} (+)
та (-) Me_{рід.} | Me^{z+} в розплаві KCl-NaCl | (Me-Ge)_{рід.} (+),
де Me – один з перелічених вище металів.

Для вивчення бінарних сплавів силіцію та феруму застосовувались елементи з розплавленим оксидним електролітом, наприклад:

(-) Si | SiO₂ – CaO – B₂O₃ | Si-Fe (+);
(-) Mn | MnO – CaO – SiO₂ | Mn-Fe (+).

У цих дослідженнях метод ЕРС був удосконалений, що дозволило значно підвищити верхню температурну межу вимірів [12]. Розширення температурного інтервалу вимірювань ЕРС досягнуто за рахунок підвищення стійкості струмовідводів в металічних розплавах шляхом нанесення на них захисних покриттів, котрі поряд з підвищеною стійкістю до розчинення мали б високу електропровідність. При використанні гальванічних елементів з оксидними розплавами контейнери гальванічних елементів виготовляли із алюмонітриду бору, а струмовідводи – з нітрідів алюмінію і титану (1:1) або із хроміту лантану.

Для більшості з зазначених вище подвійних систем така інформація була одержана вперше.

Іншим експериментальним методом, що знайшов широке застосування в проведених на кафедрі фізичної хімії КНУ дослідженнях з термодинаміки металічних розплавів, є метод високотемпературної калориметрії. Було сконструйовано кілька типів калориметрів. На даний час дослідження проводяться на калориметричних установках, конструкцію яких детально описано в роботах [12; 10]. Кожна із установок відрізняється зручністю в експлуатації й вимагає витрат значно меншої (у порівнянні з попередніми калориметрами) кількості матеріалів.

На цей час електрохімічним і калориметричним методами вивчені потрібні розплави систем Al-Ge-Sn(Cu) і Ge-Mn-Gd [8].

Сплави на нікелевій основі широко використовуються в техніці як жаро- і корозійностійкі матеріали, котрі часто армують тугоплавкими металами. Тому в останні роки на кафедрі фізичної хімії КНУ розпочато систематичне дослідження термодинамічних властивостей сплавів потрібних систем нікелю і алюмінію з р-, d- і f-металами Періодичної системи елементів. Дослідження розплавів таких систем являє значний практичний інтерес в зв'язку з їх широким застосуванням в різних галузях промисловості, можливістю одержання з них аморфних і квазікристалічних сплавів. Воно проводиться також з метою вивчення впливу подвійних граничних систем на термодинамічну поведінку потрібних сплавів.

Так, нами вперше виконано дослідження термодинамічних властивостей потрібних розплавів Ni-Al-Me (Me – елементи III – VI груп Періодичної системи). Встановлено, що утворення розплавів цих систем в дослідженій області концентрацій характеризується від'ємними величинами Δ_mH. Для прикладу на рис. 1 наведені термохімічні властивості розплавів потрібних систем Ni-Al-Si(Ge).

Видно, що максимальна взаємодія між компонентами в цих потрібних розплавах (мінімум Δ_mH) припадає на подвійні граничні системи Ni-Si і Ni-Al відповідно. В

[1] є відомості про існування в системах Si(Ge)-Ni-Al потрійних фаз: τ_1 на основі сполуки $Ni_{66}Al_{17}Si_{17}$; τ_2 на основі сполуки Ni_2AlSi ; τ_3 на основі сполуки $Ni_3(Al_{1-x}Si_x)_6$ і потрійних сполук Ni_4AlSi , Ni_4AlGe при температурі 873 К. Оскільки наш експеримент проведено при значно

вищій температурі (1770 К) і зазначені фази й сполуки не відбиваються на формі поверхні потрійної ентальпії змішування, є підстави для припущення, що вони розкладаються при невисоких температурах, тобто є такими, що плавляться інконгруентно.

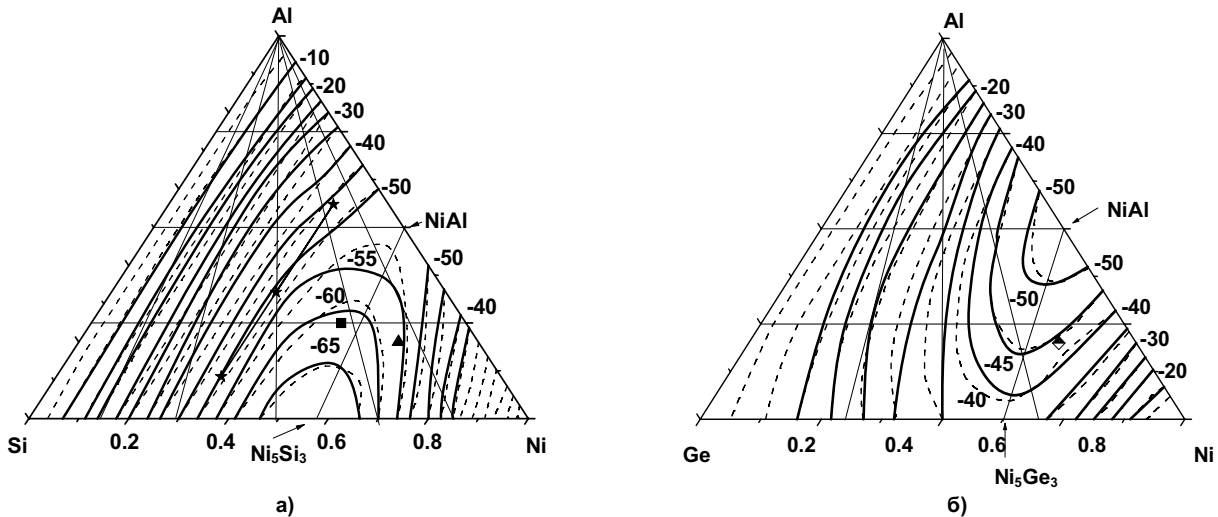


Рис. 1. Ізолінії інтегральних ентальпій змішування (кДж/моль) розплавів систем Ni-Al-Si(Ge), визначені методом калориметрії (суцільні лінії) при 1700 (1800) К і розраховані (пунктирні) за моделлю Боньє-Кабо, а також потрійні сполуки згідно з [1]: ● – Ni_2AlSi ; ▲ – Ni_4AlSi ; ★ – $Ni_3Al_3Si_3$, а також ◆ – Ni_4AlGe

Термодинамічні властивості сплавів тернарних систем, у яких потрійна взаємодія компонентів незначна, досить точно можна розрахувати, виходячи з аналогічних даних для граничних подвійних систем. Відомо, що модель Боньє-Кабо [2] забезпечує коректні результати при описі термодинамічних властивостей сплавів потрійних систем, якщо в двох граничних подвійних системах спостерігається сильна взаємодія між компонентами, а третя наближається за властивостями до ідеальної й може бути описана моделлю регулярного розчину. У нашому випадку взаємодія в системах Si(Ge)-Al значно менша від такої в системах Si(Ge)-Ni та Ni-Al. Ми розрахували значення $\Delta_m H$ в розплавах систем Si(Ge)-Ni-Al за моделлю Боньє-Кабо. На рис. 1 представлені експериментальні та розраховані ізолінії $\Delta_m H$ для розплавів систем Si(Ge)-Ni-Al. Як видно, результати розрахунку добре узгоджуються з даними експерименту. Це підтверджує вдалий вибір моделі й вказує на незначну потрійну взаємодію при високих температурах в цих системах.

Визначені нами термохімічні властивості розплавів потрійної системи Si-Ni-Al характеризуються меншими екзотермічними значеннями, ніж встановлено в [3]. Це може бути пояснено різними температурами досліджень (1575 К – [3] і 1770 К – нашого). Згідно з [3] на поверхні ентальпії змішування спостерігається мінімум –69 кДж/моль, що припадає на потрійні сплави в області концентрацій з $x_{Ni} = 0.52-0.6$ і $x_{Al} = 0.16-0.3$.

Так як Карбон і Станум знаходяться в одній підгрупі Періодичної системи елементів, а термохімічні властивості розплавів потрійних систем Sn(C)-Ni-Al до цього часу не вивчені, ми змоделювали $\Delta_m H$ останніх за рівнянням Боньє-Кабо. Для цього були використані достовірні термохімічні дані для розплавів подвійних систем Ni-C(Sn) та Al-Sn. Термодинамічні властивості розплавів системи Al-C на сьогодні ще не досліджені, тому ми оцінили їх з ентальпій утворення Al_4C_3 [9]. Вони наведені у наступній таблиці:

x_c	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$-\Delta_m H$, кДж/моль	10	20	26	30	31	28	25	19	11

Змоделювані інтегральні ентальпії змішування розплавів потрійних систем Sn(C)-Ni-Al наведені на рис. 2. Ясно, що мінімум на поверхні $\Delta_m H$ розглянутих систем припадає на розплави системи Ni-Al. Це свідчить про те, що вирішальний вплив на взаємодію в розплавах потрійних систем Sn(C)-Ni-Al спричиняє взаємодія в граничній системі Ni-Al.

Традиційно на кафедрі приділяється також велика увага дослідженню термодинамічних властивостей багатокомпонентних сплавів, які використовуються в металургії, зварюванні та інших галузях техніки. До таких досліджень відноситься визначення методами калориметрії й ЕРС парціальних мольних ентальпій та активностей силіцію, алюмінію, мангану, хрому, молібдену і інших в рідких багатокомпонентних сплавах на основі феруму. Для оцінки ступеню впливу різних елементів на активності вищеперелічених металів розраховували параметри взаємодії $\epsilon_i^M = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^M}{\partial [\%M]} \right)_{[\%M] \rightarrow 0}$. Встановлено, що введення невеликих кількостей Si, Ni, Ti, Al, Mo обумовлює зміну активностей компонентів. Тому легуванням сплавів можна змінювати активності компонентів у необхідному напрямку.

Активності кисню в рідких подвійних і потрійних сплавах на основі Ni, Cu визначали методом ЕРС за допомогою кисневого концентраційного елемента виду $Ni-NiO/ZrO_2-CaO/[O]Cu(Ni)-M /LaCrO_3$ [11]. Врахування термодинамічних властивостей рідких багатокомпонентних сплавів на основі заліза дозволило з наукових позицій удосконалити схеми легування зварювальних дротів типу СВ-08Г2С.

Було також досліджено термодинамічні характеристики процесів розкиснення багатокомпонентних роз-

плавів на основі заліза, що містять кисень [4; 6]. Інформацію про активність кисню a_O в розплавах на основі заліза було отримано експериментально безпосередньо в розплаві за допомогою "компенсаційного" способу методу електрорушійних сил з використанням твердого

оксидного електроліту. Для цієї мети був сконструйований та захищений авторськими свідоцтвами СРСР датчик окиснення розплавів на основі заліза (із 0,0001–0,1 % (мас.) кисню).

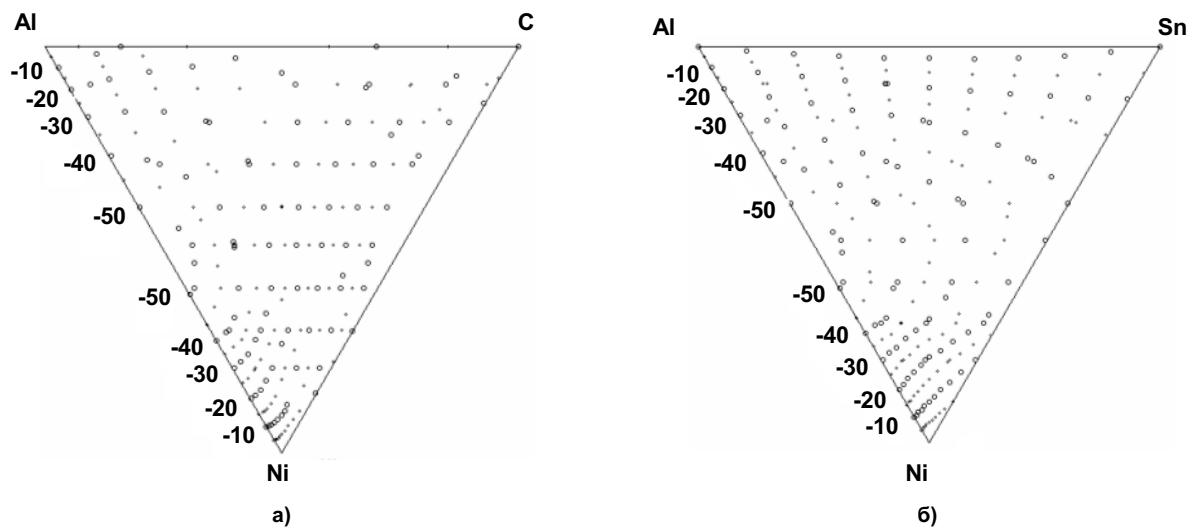


Рис. 2. Ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем Ni-Al-C (а) і Ni-Al-Sn (б), змодельовані за рівнянням Боньє-Кабо, кДж/моль

Велике значення має вивчення впливу металів на термодинамічні властивості фосфору, кисню і сірки в рідких сплавах на основі нікелю і феруму. Вивчення характеру взаємодії в цих системах представляє інтерес для аналізу і прогнозування дефосфоруючої, розкиснювальної і десульфуруючої здатності цих елементів.

Методами калориметрії та ЕРС вивчені термодинамічні властивості подвійних систем Ni-M, Ni-O(S) та багатокомпонентних сплавів систем Ni-O(S)-M, Fe-Ni-O(S)-M [13]. Із одержаної сукупності даних зроблені висновки про розкиснювальні та десульфуруючі властивості b-металів III-VI груп та деяких РЗМ для нікелевих сплавів та залізо-нікелевих інварів, які були порівняні з літературними даними та стандартними енергіями утворення оксидів та сульфідів. Порівняння показало, що між ними не має кореляції, оскільки на розкиснювальні та десульфуруючі властивості речовин дуже впливає взаємодія основних компонентів сплаву з розчиненим киснем або сіркою та введеними металами.

Для обробки експериментальних результатів, одержаних методом калориметрії та ЕРС розроблені чисельно-аналітичні методи. Це дозволило підвищити точність одержаних термодинамічних даних і зменшити похибки.

Наряду із експериментальними дослідженнями ми розробляли і удосконалювали методи моделювання термодинамічних властивостей рідких і твердих сплавів із діаграм стану, за моделлю ідеального асоційованого розчину. Також освоєна методика розрахунку здатності до легкої аморфізації розплавів потрійних систем при їх швидкому охолодженні.

Учнями професора Г.І.Баталіна та співробітниками кафедри, які займаються дослідженнями термодинамічних властивостей розплавів, захищено 3 докторські та 15 кандидатських дисертацій. За результатами термодинамічних досліджень опубліковано 6 монографій і близько 1000 статей. Термодинамічні властивості розплавів більшості вивчених систем були одержані вперше і знайшли широке застосування для пояснення і обґрунтування різних технологічних процесів, в яких

вони беруть участь. Так як останнім часом широко використовується термодинамічне моделювання, то дані, одержані учнями Г.І. Баталіна, поповнили базу даних по цим параметрам. Є також перспективи для впровадження розробленого на кафедрі датчика по визначенню кисню в металічних розплавах в металургійних та зварювальних виробництвах.

Таким чином, одержана сукупність термодинамічних даних різного типу металічних систем в рідкому стані поповнила довідники та бази даних, що застосовуються для моделювання діаграм стану, та є основою для створення нових матеріалів з заданими властивостями, а також дозволила удосконалити ряд технологічних процесів зварювання, легування, розкиснення, десульфурації.

1. Beuers G., Bätzner C., Lukas H.L. in: G. Petzow, G. Effenberg (Eds), Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, V. 7, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 1993.
2. Bonnier E., Caboz R. Sur l'estimation de l'enthalpie libre de mélange de certains alliages métalliques liquides ternaires // Compt. Rend. – 1960. – Vol. 250. – P. 527–529.
3. Witusiewicz V.T., Arpshofen I., Seifert H.-J. etc. Thermodynamics of liquid and undercooled liquid Al-Ni-Si alloys // J. All. Comp. – 2000. – Vol. 305. – P. 157–171.
4. Баталін Г.І. Термодинаміка жидких сплавів на основі заліза. – К., 1982.
5. Баталін Г.І., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинаміка і строєння жидких сплавів на основі алюмінію. – М., 1983.
6. Баталін Г.І., Зіневич Т.М. Термодинаміка розкиснення сплавів на основі заліза. – К., 1991.
7. Белобородова Е.А. Взаимодействие компонентов бинарных жидких сплавов германия с р-, d- и f-металлами периодической системы: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – К., 1987.
8. Котова Н.В. Термодинамічні властивості розплавів потрійних систем Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al та Ge-Mn-Gd: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – К., 1995.
9. Кубашевский О., Олжок О.Б. Металлургическая термодинаміка. – М., 1982.
10. Николаенко И.В., Турчанин М.А., Баталін Г.І. и др. Высокотемпературный калориметр для исследования энтальпий образования металлургических расплавов // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 8. – С. 795–799.
11. Судавцова В.С. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Частина 2 (сплави на основі силіцію та міді). – К., 2005.
12. Судавцова В.С., Макара В.А., Галинич В.І. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Частина 1 (сплави на основі заліза та алюмінію). – К., 2005.
13. Судавцова В.С., Макара В.А., Ющенко К.А. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Частина 3 (сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей). – К., 2005.

Надійшла до редколегії 12.02.08