На правах рукописи

004605459

Муминов Усмонджон Абдунабиевич

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ БАРИЯ

02.00.04 – **физическая химия**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

1 0 ИЮН 2010

Душанбе – 2010

Работа выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» Таджикского технического университета им.акад. М.С.Осими.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор **Джураев Тухтасун Джураевич**

кандидат химических наук, доцент **Худойбердиев Валиджон Ганиевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, академик АН Республики Таджикистан **Ганиев Изатулло Наврузович**

кандидат технических наук, доцент **Сафаров Ахрор Мирзоевич**

Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический университет, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится «26» мая 2010 года в 12^{00} часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан «23» апреля 2010 года.

Учёный секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук **Касымова Г.Ф.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. За последние десятилетия расширилось применение композиций и сплавов бария, особенно в таких областях как радиоэлектроника, атомная энергетика, химическая технология и металлургия. Высокая реакционная способность бария дала возможность использования его в качестве газопоглотителя (геттера) в электровакуумной технике, а также - восстановителя радиоактивных и редкоземельных металлов из их оксидов для атомной энергетики и химической технологии. Другие свойства бария обеспечивают ему применение в качестве модифицирующих и легирующих добавок в металлургии. Кроме того, в Таджикистане имеются месторождения минералов, содержащих барий, и налажено производство этого металла, что представляется важным для развития экономики и промышленности республики.

При разработке материалов широко применяются эмпирические приемы, что требует длительных и трудоемких экспериментов. Однако теоретические приемы изучения качественных и количественных связей между составом, структурой и свойствами материалов становятся основными. Для оценки характера взаимодействия компонентов необходимо иметь сведения о диаграммах состояния. Именно они составляют современную теоретическую основу разработки материалов.

К настоящему времени имеются немногочисленные данные о взаимодействии бария с другими элементами. Следует отметить, что ранее изученные диаграммы состояния были построены с применением относительно нечистых металлов, результаты которых вызывают сомнения и подталкивают на необходимость их повторного исследования с применением особо чистых металлов.

Учитывая вышеизложенное, актуальным становится вопрос о возможности разработки программ для расчётов и применения вычислительной техники для построения диаграмм состояния и определения термодинамических свойств сплавов на основе бария.

Цель работы состоит в анализе и систематизации типов взаимодействия, расчёте и построении диаграмм состояния бария с элементами периодической системы, а также в оценке термодинамических свойств двойных и тройных сплавов на основе бария.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие основные задачи:

- систематизированы виды взаимодействия бария с элементами периодической системы с целью выявления общих закономерностей фазовых равновесий в двойных системах;
- оценены типы взаимодействия компонентов в расслаивающихся системах на основе бария с применением статистических и термодинамических критериев;
- построены методом расчёта диаграммы состояния двойных систем на основе бария;
- определены термодинамические свойства сплавов в двойных и тройных системах на основе бария.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- впервые рассчитаны параметры взаимодействия (энергия взаимообмена, энергия связи одноимённых и разноимённых частиц, степень ближнего порядка и энтальпия смешения) бария с элементами периодической системы;
- методами прогноза и расчёта построено и дополнено 35 диаграмм состояния систем на основе бария;
- оценены корреляционными методами теплоемкость, энтропия и энтальпия плавления, а также энтальпии образования 70 двухкомпонентных химических соединений бария;
- получено в приближении теории регулярных растворов 150 уравнений и рассчитаны коэффициент активности и растворимость бария в сплавах с алюминием при легировании s-, p-, d- и f-элементами периодической системы;
- на основании экспериментально построенных диаграмм состояния несмешивающихся систем Ba-La, Ba-Sm и Ba-Sc рассчитаны константы межчастичного взаимодействия, активности и свободная энергия Гиббса компонентов в зависимости от концентрации.

Практическая значимость. Полученные сведения по построенным диаграммам состояния и термодинамическим свойствам сплавов бария способствуют более широкой научно-обоснованной разработке технологии по получению и применению этих сплавов в современных областях науки и техники. Определение термодинамических характеристик соединений бария пополнит банк термодинамических величин новыми данными. Результаты данной работы используются и могут быть применены в научных исследованиях и в учебном процессе в Таджикском национальном университете, Таджикском техническом университете, Институте химии АН и других вузах Республики Таджикистан. Результаты диссертации внедрены в учебный процесс курса «Физическое металловедение», «Основы металлографии» и «Моделирование процессов и объектов в металлургии» на кафедре «Металлургия цветных металлов» Таджикского технического университета им.акад.М.С.Осими.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на Межвузовской научно-практической конференции, посвящённой 80-летиям г.Душанбе и Министерству образования РТ «Достижения в области металлургии и машиностроения РТ» (Душанбе, 2004 г.), Республиканской конференции «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработки полезных ископаемых, экологические аспекты развития горнорудной промышленности», проводимой Министерством промышленности Республики Таджикистан (Душанбе, 2005 г.), II-ой и III-ей Международных научно-практических конференциях, проводимых ТТУ им.акад.М.С.Осими «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2006, 2008 гг).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 3 статьи и 7 тезисов доклада.

Вклад автора в работу, выполненную в соавторстве, состоял в систематизации литературных данных по проблеме тематики с целью выявления закономерностей, проведении расчётов на ЭВМ, получении данных, анализе и обобщении результатов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы из 105 наименований библиографических ссылок. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, включая 64 таблицы и 28 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная и практическая значимость работы.

В первой главе представлены сведения о степени изученности двойных диаграмм состояния систем барий-элементы периодической системы, критериях для прогноза взаимодействия компонентов в бинарных системах, анализе образования интерметаллидных фаз и взаимной растворимости компонентов в бинарных системах на основе бария.

Во второй главе приведены результаты оценки видов взаимодействия в двойных системах бария с элементами периодической системы, расчёт границ растворимости и построение диаграмм состояния монотектического типа бинарных систем барий-редкоземельные металлы.

Третья глава посвящена расчётам параметров взаимодействия (энергии взаимообмена, энергии связи одноимённых и разноимённых частиц, степени ближнего порядка и энтальпии смешения) бария с элементами периодической системы и построению диаграмм фазового равновесия систем на основе бария с щелочными и переходными металлами периодической системы.

В четвёртой главе приводятся результаты по определению термодинамических свойств (теплоёмкости, энтропии и энтальпии плавления, а также энтальпии образования) интерметаллических соединений двойных и тройных систем на основе бария.

Диссертационная работа завершается общими выводами и списком цитированной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1.2. Оценка степени изученности двойных диаграмм состояния систем барий-элементы периодической системы

Обобщение диаграмм состояния на основе бария показывает, что исследования двойных диаграмм состояния с элементами находятся в зачаточном состоянии, не говоря о многокомпонентных системах. Достоверные данные имеются только для немногочисленных систем, но и эти системы нуждаются в различного рода доработках (уточнение границ фазовых областей, установление полных диаграмм плавкости, построение диаграмм состав-свойство и т.д.). Отдельную и особую группу в изучении этих систем представляют промежуточные фазы на основе бария.

Сплавы этой группы практически не исследованы, причем, среди них немало имеется соединений с полупроводниковыми и другими свойствами.

Представляет большой практический интерес изучение поведения примесей с точки зрения взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях, так как этим определяется применение наиболее эффективных методов очистки (кристаллизационные методы) с целью удаления примесей и повышения чистоты бария.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что все системы на основе бария изучены недостаточно полно, поэтому целью данной работы явилось изучение характера физико-химического взаимодействия бария в указанных системах с помощью существующих критериев и формул для расчета диаграмм состояния и сравнение полученных результатов с существующими в литературе экспериментальными данными, а также изучение термодинамических свойств сплавов этих систем, определяющих их применение в электровакуумной технике и в производстве прецизионных сплавов на основе чёрных и цветных металлов.

1.3. Критерии для прогноза взаимодействия компонентов в бинарных системах

Как известно, характер физико-химического взаимодействия элементов определяется строением электронных оболочек их атомов и, следовательно, зависит от положения компонентов в периодической системе Д.И.Менделеева.

Согласно теории металлических сплавов, на тип диаграмм состояния, образованных взаимодействующими элементами, оказывает влияние целый ряд физико-химических факторов, которые, в свою очередь, зависят от положения элементов в периодической системе: особенности строения их электронных оболочек, валентность, межатомный радиус, тип кристаллической структуры, электроотрицательность, ионизационный потенциал, энтропия плавления, теплота сублимации, поверхностное натяжение, коэффициент всестороннего сжатия, внутреннее давление, температуры плавления и кипения, энергия смешения, величина и направленность сил межатомной связи.

Предвидение типа диаграммы состояния затрудняется из-за отсутствия полных данных о влиянии различных физико-химических и термодинамических свойств элементов на их склонность к образованию химических соединений и сплавов, на условия образования различных моделей твердых растворов и на условия фазового равновесия в различных системах.

В настоящее время существует ряд теоретических критериев, установленных Н.С.Курнаковым, Н.В.Агеевым, С.Т.Конобеевским, И.И.Корниловым, В.Юм-Розери, В.М.Воздвиженским и другими исследователями, применение которых позволяет предугадывать с некоторым приближением характер взаимодействия элементов в двойных системах. В работе рассматриваются критерии, определяющие характер физико-химического взаимодействия в каждом конкретном случае: 1) смешиваемости или расслаивания в жидком состоянии; 2) взаимной растворимости металлов в твердом состоянии; 3) образования металлических соединений; 4) образования нонвариантных превращений и нонвариантных точек и возможности предсказания их.

2.1. Прогноз растворимости элементов периодической системы в барии в твёрдом и жидком состояниях

Анализ взаимодействия в твердом состоянии в двойных системах бария с элементами показывает, что в благоприятной зоне образования неограниченных твердых растворов (по Юм-Розери и И.И. Корнилову) с ним находятся K, Ca, Sr, Ra, Eu и Yb. Оставшиеся элементы должны образовывать ограниченные твердые растворы и химические соединения.

Полученные результаты из анализа по размерному фактору подтверждаются также построением статистических графиков по Даркену-Гурри («эллипсы растворимости»), учитывающих влияние различия электроотрицательностей взаимодействующих компонентов. Учет влияния электроотрицательностей элементов показал, что с увеличением разности электроотрицательностей наблюдается уменьшение области твердых растворов и увеличение возможности образования химических соединений в системах на основе бария.

Исходя из анализа взаимодействия элементов с барием по известным диаграммам состояния и из общих закономерностей образования металлических растворов, можно сделать заключение, что элементы по растворимости в твердом и жидком состояниях в

барии делятся на следующие семейства.

К первому семейству относятся элементы, образующие с барием неограниченные растворы как в жидком, так и в твердом состоянии. Ко второму – элементы, которые с барием образуют весьма ограниченные твердые растворы и химические соединения. К третьему – элементы, образующие ограниченную область твердых растворов и расслаивания в жидком состоянии: к ним относятся редкоземельные элементы. К четвертому семейству можно отнести элементы, которые с барием не взаимодействуют в обычных условиях и которые практически не растворяются в них ни в жидком, ни в твердом состояниях.

2.2. Расчёт границ растворимости и построение диаграмм состояния монотектического типа в бинарных системах барий-редкоземельные металлы

Расчёты теоретических значений предельных растворимостей элементов периодической системы в барии выполнены на ЭВМ по заранее составленной программе, а вычисленные величины представлены на рис.1 в зависимости от порядкового номера в периодической системе. Можно видеть (рис. 1), что предельная растворимость элементов в барии является периодической функцией, и характер её изменения соответствует составленной классификации. Для величин предельной растворимости элементов в барии наблюдаются максимумы во втором периоде у бериллия; третьем – у натрия, калия, алюминия; в четвёртом – у скандия и цинка; в пятом – у галлия, рубидия, селена и кадмия; в шестом – у цезия, золота, таллия и висмута.

Отдельного внимания заслуживает характер изменения растворимости редкоземельных элементов в барии (рис.2). Из приведённых данных следует, что максимальную растворимость имеют европий и иттербий, имеющие большие, чем другие редкоземельные элементы, значения атомных радиусов и малый удельный вес. Полученные теоретические величины растворимостей соответствуют явлению лантаноидного сжатия.

Таким образом, вычисленные значения растворимостей элементов в барии позволяют объяснить характер их физико-химического взаимодействия в твёрдом и жидком состояниях, служат основой прогнозирования диаграмм состояния и могут также предопределить ход и условия очистки этих металлов.

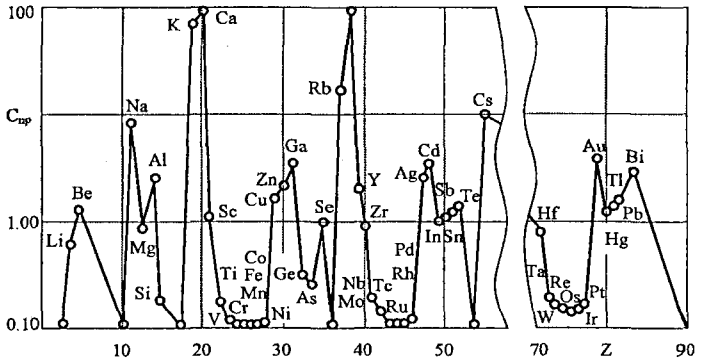

Рис. 1. Зависимость предельных растворимостей элементов в барии от их порядкового номера в периодической системе. Концентрация выражена в % ат.

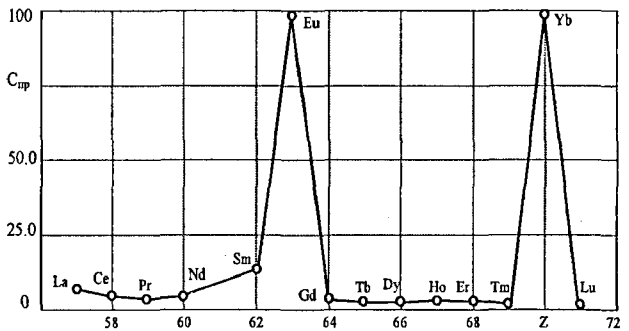

Рис. 2. Зависимость предельных растворимостей редкоземельных элементов в барии от их порядкового номера в периодической системе. Концентрация выражена в % ат.

На основании выполненных нами расчётов (табл. 1) по определению координат предельной растворимости, эвтектических и монотектических концентраций РЗМ в барии и бария в РЗМ, температур монотектического и эвтектического равновесий, а также координат критического распада растворов систем Ba-РЗМ были построены полные диаграммы состояния бария с редкоземельными металлами, которые представляют собой системы монотектического типа с наличием областей гомогенности.

Во всех системах бария с РЗМ со стороны ординаты легкоплавкого компонента наблюдаются эвтектические превращения.

Таблица 1

Координаты узловых точек диаграмм состояния двухкомпонентных систем барий-редкоземельные металлы

Система	Концентрация РЗМ и бария, % ат.						Температура, °С		Координаты критического распада	
	C_1	$x_Э$	x_1	x_2	C_2	C_3	$t_М$	$t_Э$	$x_2^{кр}$	$t_{кр}$
Ba-La	0.20	0.42	0.55	76.2	88.1	91.5	669	644	61.0	1416
Ba-Ce	0.19	0.36	0.20	91.2	86.3	95.6	684	661	62.0	1647
Ba-Pr	0.18	0.34	0.45	89.2	96.0	96.5	786	692	57.0	1594
Ba-Nd	0.18	0.33	0.44	87.8	94.6	96.2	893	690	58.0	1769
Ba-Sm	0.12	0.33	0.43	91.8	96.4	97.5	992	703	56.0	1825
Ba-Gd	0.18	0.29	0.38	90.5	95.9	97.0	1238	698	57.0	2590
Ba-Tb	0.18	0.28	0.37	92.5	96.8	97.6	1294	703	56.0	2517
Ba-Dy	0.15	0.31	0.40	94.5	97.7	98.4	1365	712	53.0	2418
Ba-Ho	0.16	0.30	0.40	93.2	97.0	98.0	1405	608	55.0	2591
Ba-Er	0.15	0.28	0.37	94.0	97.4	98.2	1446	710	54.0	2700
Ba-Tm	0.15	0.25	0.35	94.9	97.8	98.5	1505	713	53.0	2799
Ba-Lu	0.14	0.25	0.33	95.5	98.0	98.7	1613	716	53.0	3015
Ba-Sc	0.02	0.04	1.20	96.8	96.3	98.8	1490	728	52.0	2869
Ba-Y	0.24	0.94	16.6	82.5	97.1	98.5	1140	709	52.0	2924

Примечание: C_1 и C_2 – предельная растворимость РЗМ в барии и бария в РЗМ; $x_Э$ – содержание РЗМ в эвтектике; x_1 и x_2 – содержание РЗМ в области расслаивания; C_3 – растворимость бария в РЗМ при температуре эвтектики; $t_М$ и $t_Э$ – температуры монотектического и эвтектического равновесий.

Температуры нонвариантных равновесий определялись по известному уравнению Шредера-Вант-Гоффа с учётом образования твёрдых и жидких растворов, а также по рекомендации Воздвиженского, используя корреляцию их с относительными ионизационными потенциалами.

3.3. Оценка энергии взаимообмена и степени ближнего порядка бария с элементами периодической системы и расчёт диаграмм состояния бария с щелочными и переходными металлами

Для оценки параметров взаимодействия использовали термодинамическое выражение в приближении Гильдебранда-Мотта:

$$Q_{12} = V(\delta_1 + \delta_2)^2 - 23{,}06\, Z/2\, (E_1 - E_2)^2, \text{ ккал/г-ат.,} \quad (1)$$

где E_i – электроотрицательности, V_i – мольные объемы и δ_i – параметры растворимости компонентов.

Значения энтальпии атомизации ($\Delta H^{ат}$) и мольного объёма (V) позволяют вычислить основной параметр (δ) уравнения (1):

$$\delta = [(\Delta H^{ат} - RT) / V]^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная и T – абсолютная температура.

Для расчета Q и δ использовались справочные данные.

Энтальпию образования связей (H_{12}) можно получить для элементов в чистом твердом состоянии, принимая в расчет энтальпии атомизации металла. Если предположить, что имеется 1 моль атомов 1-1 или 2-2, то

$$-\Delta H_1^{at} = 0{,}5\, Z\, N_0\, H_{11} \text{ и } -\Delta H_2^{at} = 0{,}5\, Z\, N_0\, H_{22}. \quad (3)$$

На основании полученных результатов нами построен график зависимости энергии взаимообмена бария с элементами периодической системы от их порядкового номера. При этом установлено, что энергия взаимообмена (Q_{12}) характеризуется закономерной периодичностью. Анализ значений Q_{12} показывает, что все системы бария с другими элементами делятся на два различных класса:

1) с энергией взаимообмена $Q_{12} < 0$ и 2) с энергией взаимообмена $Q_{12} > 0$.

В соответствии с теорией, при $Q_{12} < 0$ сплав между компонентами 1-2 (барий-элемент) может существовать, и диаграммы состояния таких систем характеризуются образованием жидких и твердых растворов, а также нонвариантных (эвтектических, перитектических) превращений и промежуточных фаз. Согласно нашим расчётам, к ним относятся системы бария с элементами: Mg, Si, P, S, Ga, Ge, As, Se, Sr, In, Sn, Sb, Te, I, Tl, Pb, Bi, Ra, Zn, Tc, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Ac, Sm, Eu, Gd, Yb.

При $Q_{12} > 0$ компоненты в системе не смешиваются в жидком состоянии и сплавообразование между ними не происходит. Таковыми являются системы бария с элементами: Li, Be, B, C, Na, K, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Th, Pa, U, Np, Pu, Am.

Между тем, эти системы могут характеризоваться различной растворимостью компонентов в жидком и твёрдом состоянии, что приведёт к различным видам фазовых равновесий – двум предельным случаям. В одном предельном случае из практически полностью расслаивающихся систем при охлаждении имеет место последовательная кристаллизация компонентов из собственных расплавов (они практически нерастворимы друг в друге в твёрдом состоянии). В другом предельном случае проявляется нонвариантное монотектическое равновесие, и можно определить предельные растворимости и в жидком, и в твёрдом состояниях. Эти случаи разграничиваются при учёте дополнительного критерия – степени ближнего порядка σ_{12}.

Таким образом, на примере систем, включающих барий, показано, что полному расслаиванию соответствуют значения $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} = -1$ ($\sigma_{12} \neq 0$), а монотектическому равновесию - $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} = 1$. Рассчитанные нами значения Q_{12} и σ_{12} анализируются для систем бария с элементами, имеющими $Q_{12} > 0$.

Установлено, что к системам бария, имеющим $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} = 1$, относятся системы с: Li, K, Sc, Ti, Mn, Rb, Y, Ru, Cs, La, Ce, Pr, Lu, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Os, Ir, Th, Pa, Am. Они характеризуются расслаиванием компонентов в жидком состоянии и образованием ограниченных растворов в твердом состоянии, т.е. в них проявляется нонвариантное монотектическое равновесие.

К системам бария с другими элементами, имеющими $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} = -1$, относятся системы бария с Be, B, C, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re, U, Np, Pu. Они характеризуются отсутствием взаимодействия компонентов, как в жидком, так и в твёрдом состояниях.

На основании полученных расчётов при помощи ЭВМ нами были впервые построены диаграммы состояния бария с щелочными металлами (ЩМ), которые представляют собой системы монотектического типа с наличием областей гомогенности, а также диаграммы состояния бария с переходными металлами (V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re, U, Np и Pu), которые характеризуются полной несмешиваемостью компонентов в жидком состоянии и отсутствием растворимости в твёрдом состоянии.

Во всех системах бария с ЩМ со стороны ординаты второго компонента наблюдаются эвтектические превращения, а со стороны бария – монотектические.

Из анализа диаграмм состояния бария с переходными металлами установлено, что взаимное легирование бария вторыми компонентами, так и вторых компонентов барием практически не изменяет температуры плавления компонентов.

4.1. Расчёт теплоёмкости, энтропии и энтальпии плавления интерметаллических соединений на основе бария

Корреляционными методами оценены теплоемкость, энтропия и энтальпия плавления 70 двухкомпонентных химических соединений бария. Для оценки теплоемкости применено корреляционное приближение, которое известно как правило Неймана-Коппа:

$$(C_p)_{AmBn} = m(C_p)_A + n(C_p)_B. \qquad (5)$$

Проверка и достоверность выражения (5) показаны при сопоставлении вычисленной величины с истинными значениями теплоемкостей для ряда промежуточных фаз, и установлено, что эти величины различаются не больше, чем на 4%.

Энтропию плавления рассчитывали с учетом аддитивности энтропии плавления атомов элементов:

$$\Delta S^{пл}_{AmBn} = m\Delta S^{пл}_{A} + n\Delta S^{пл}_{B}. \qquad (6)$$

Значения энтальпии плавления фаз рассчитывали по равенству:

$$\Delta H^{пл}_{AmBn} = \Delta S^{пл}_{AmBn} \cdot T_{пл}. \qquad (7)$$

Анализ полученных данных показал, что как при «анионном», так и при «катионном» замещении компонентов теплоемкость, энтропия и энтальпия плавления соединений бария изменяются в строго определенной последовательности, что свидетельствует о широком проявлении химической аналогии, как в ряду ЩЗМ, так и в остальных подгруппах, определяемой Периодическим законом.

Также установлено, что соединения, имеющие различные стехиометрические составы в пределах одной системы, имеют теплоемкости и энтропии плавления по величине очень близкие между собой, то есть наблюдается постоянство энтропии плавления и теплоемкости. Максимальное их значение соответствует соединениям, образующимся с открытым максимумом.

4.2. Энтальпия образования двойных интерметаллических соединений на основе бария

Энтальпия образования является важнейшей термохимической характеристикой соединений. Между тем, её изучение из-за известных экспериментальных сложностей, связанных с высокой химической активностью и упругостью паров бария, затруднено. Поэтому энтальпии образования многих интерметаллидов бария не изучены. В связи с возрастающим практическим значением интерметаллических соединений бария представляет большой интерес оценка энтальпии образования их с помощью корреляционных методов расчета. Для расчёта энтальпии образования интерметаллических соединений бария с элементами периодической системы использовались следующие выражения.

В первом приближении энтальпии образования связи между А-В оценены с использованием ионной модели Полинга:

$$\Delta H^{обр.}(ккал/г-ат) = -23.06 \cdot Z^0 (E_A - E_B)^2 \pm 1, \qquad (8)$$

где E_A и E_B – величины электроотрицательностей по Полингу и Z^0 – координационное число (кч). Установлено, что во многих случаях имеется хорошее согласие между значениями $\Delta H^{обр.}$, полученными по уравнению (8), с опытными данными.

Кубашевский, предполагая, что устойчивость образующихся фаз и выделяющаяся при этом энергия обусловлены возрастанием (кч) и среднего числа связей на каждый атом, и что энтальпия связи между атомами определяется из энтальпии атомизации этого компонента, предложил для расчета $\Delta H^{обр.}$ интерметаллидов следующее соотношение:

$$\begin{aligned} -\Delta H^{обр.} &= x_A \Delta H^{ат.} [Z_A^0(соед.) - Z_A^0(мет.)] / Z_A^0(мет.) + \\ &+ x_B \Delta H^{ат.} [Z_B^0(соед.) - Z_B^0(мет.)] / Z_B^0(мет.) \pm 1 \end{aligned}, \qquad (9)$$

где x_A и x_B – атомные доли, $\Delta H_A^{ат.}$ и $\Delta H_B^{ат.}$ - энтальпии атомизации, Z^0 – кч в соединении и в металле.

Следует отметить, что выражение (9) применимо для расчета интерметаллидов с преобладающим типом металлической связи.

Палензона и Кирафики установили, что для двухвалентных редкоземельных металлов (европий, иттербий и др.) имеется корреляция между опытными $\Delta H^{обр.}$ состава AB_3 и отношениями ионных радиусов компонентов, и для них справедливо уравнение:

$$\Delta H^{обр.}(ккал/г-ат) = -11{,}11 r_{A^{2+}} / r_{B^{n+}} + 4{,}44 \pm 0{,}40 . \qquad (10)$$

Так как барий является кристаллохимическим аналогом европия и иттербия, то отсюда вытекает, что выражение (10) применимо также для фаз бария.

В работе Миедемы предложено полуэмпирическое уравнение для расчета энтальпии образования металлических сплавов:

$$\Delta H^{обр.} = A[-(\Delta\psi)^2 + B(\Delta\varphi^{1/3})^2] \pm 1, \qquad (11)$$

где A и B – постоянные, $(\Delta\psi)^2$ - величина пропорциональная квадрату разности электроотрицательностей компонентов, в качестве меры которых принимаются величины, близкие к работе выхода электрона и $\Delta\varphi^{1/3}$ - определяется разностью электронных плотностей на границах ячеек чистых металлов.

При расчетах по выражениям (8) и (9) использовали значения $E_i, Z_i^0, r_i, \Delta H^{ат}, d_i$, структуры и параметры ячеек.

В связи с изложенным, были проведены расчеты $\Delta H^{обр.}$ по уравнениям (8)-(10) для интерметаллидов бария со ртутью, мышьяком, оловом, сурьмой, таллием, свинцом и висмутом состава AB_3. Данные $\Delta H^{обр.}$, полученные разными методами, приведены в табл. 2, из которой видно их удовлетворительное совпадение.

Результаты расчетов $\Delta H^{обр.}$ и их совпадение между собой подтверждают сделанные предположения (табл. 2). В фазах состава AB_3 с увеличением номера группы второго компонента разность электроотрицательностей между A и B возрастает, следовательно, вклад энергии ионной связи в величину также должен возрастать.

Сравнение результатов экспериментальных данных и расчетов энтальпии образования интерметаллических соединений бария с алюминием показывает (табл. 3), что полученные расчетом значения энтальпии образования по модели Миедемы наиболее близки с экспериментальными значениями.

Менее удовлетворительное совпадение наблюдается для расчетных значений, полученных по модели Полинга. Отсюда можно сделать вывод об ионно-ковалентном характере химической связи в соединениях бария с алюминием с преобладающей долей ковалентности.

Таким образом, применяя уравнения (8)-(11), нами получены значения энтальпий образований для 70 интерметаллических соединений бария с элементами IIB-VIB и VIIIA подгрупп периодической системы.

Таблица 2

Значения $\Delta H^{обр.}$ (ккал/г-ат.), рассчитанные по уравнениям (8)-(10) для соединений бария с элементами II-V групп периодической системы

Соединение	$-\Delta H^{обр.}$ по (8)	$-\Delta H^{обр.}$ по (9)	$-\Delta H^{обр.}$ по (10)	Отклонение величины $\Delta H^{обр.}$ между		
				(8) и (9)	(8) и (10)	(9) и (10)
$BaHg_3$	23.06	17.68	17.63	5.38	5.43	0.05
$BaTl_3$	18.68	17.95	18.51	0.73	0.17	-0.56
$BaSn_3$	18.67	14.95	18.93	3.72	-0.26	-3.98
$BaPb_3$	18.67	20.78	16.16	-2.11	2.51	4.62
$BaAs_3$	27.90	34.65	35.88	-6.75	-7.98	-1.23
$BaSb_3$	23.10	13.40	28.27	9.70	-5.17	-14.8
$BaBi_3$	18.68	29.30	22.45	-10.6	-3.77	6.85

Таблица 3

Значения энтальпии образования интерметаллических соединений в системе барий-алюминий

Соединение	x_{Ba}, % ат.	$-\Delta H^{обр.}$, ккал/г-ат., эксп.	$-\Delta H^{обр.}$, ккал/г-ат., расч.		
			(8)	(9)	(11)
$BaAl_4$	20.0	16.72 (1100-1370 K)	8.3	12.2	16.5
$BaAl_2$	33.0	18.01 (940-1220 K)	8.3	10.3	20.5

4.3. Оценка влияния элементов периодической системы на термодинамическую активность бария в алюминии

Знание термодинамической активности бария необходимо при анализе различных процессов, происходящих в сплавах с участием этих элементов. Вследствие того, что в литературе отсутствуют сведения о многих термодинамических свойствах бария в его сплавах с различными металлами, определенный интерес в этом смысле представляет использование диаграмм состояния. В ряде работ установлена математическая зависимость между изменением химического потенциала и положением линии ликвидуса вблизи точки, соответствующей образованию конгруэнтно плавящегося интерметаллического соединения.

Таким образом, если в двойной системе образуется одно интерметаллическое соединение (к такой системе относится Ba-Al), то значения коэффициентов активности компонентов упомянутой системы определяются из выражения:

$$RT\lg f_1 = (1 - x_1)^2 Q_{12}. \qquad (12)$$

Поскольку активность $a = f \cdot x$, получим следующее выражения для зависимости активности от состава интерметаллида для системы Al-Ba:

$$\lg a = \lg x - 1{,}15(1 - x)^2. \qquad (13)$$

Расчеты показывают, что изменение активности алюминия и бария в двойных системах указывает на сильное взаимодействие между компонентами. Следовательно, при смешении алюминия с барием будет выделяться большое количество тепла, что и подтверждается экспериментально.

В связи с отсутствием для многих других многокомпонентных систем бария значений термодинамических свойств и надежно установленных диаграмм состояния, мы в расчете использовали значения энергии взаимообмена, полученные по Гильдебранду-Мотту из свойств чистых компонентов.

Рассматриваются вопросы теории регулярных растворов в применении к жидким тройным сплавам на основе термохимических свойств двойных растворов. В этом случае по известным величинам энергий взаимообмена в двухкомпонентных системах можно рассчитать степень влияния третьего компонента на активность остальных. Так, для коэффициента активности бария в трёхкомпонентной системе расчетное уравнение имеет вид:

$$RT\lg f_2 = x_1^2 Q_{12} + x_3^2 Q_{23} + x_1 x_3 (Q_{23} - Q_{13} + Q_{12}), \qquad (14)$$

где Q_{12}, Q_{23} и Q_{13} – энергии взаимообмена компонентов в парном сочетании. В тоже время для двойного сплава со щелочноземельным элементом имеем:

$$RT \lg f^*_2 = (1 - x_2)^2 Q_{12}. \qquad (15)$$

Вычитание равенства (15) из (14) даёт величину, указывающую на степень влияния третьего компонента на активность щелочноземельного металла (в нашем случае бария) в расплаве алюминия:

$$RT\Delta\lg f_2^3 = \lg f_2 - RT\lg f_2^* = RT\lg\frac{f_2}{f_2^*}. \qquad (16)$$

На основе полученных уравнений и расчётов установлено, что активность бария в присутствии элементов (Iб-VIб групп) понижается в алюминии. Эти элементы обладают высоким химическим сродством к барию и образуют с ним прочные интерметаллические соединения. При использовании в качестве микролегирующей добавки бария и одного из элементов (IIIа-VIIIа), имеющих небольшое сродство к барию, следует ожидать максимального эффекта увеличения активности бария.

Влияние элементов – углерода, бериллия, бора, лития, натрия и магния – противоположно вышеупомянутому выводу. Это можно объяснить большим сродством их к алюминию, нежели к барию. Таким образом, изменение термодинамической активности находится в соответствии с диаграммами фазового равновесия.

Экспериментально другими авторами было установлено, что растворимость бария в алюминии интенсивно уменьшается в присутствии редкоземельных металлов (РЗМ). Это хорошо коррелируется с данными расчета влияния РЗМ на активность бария, где её значения заметно повышаются.

Полученные результаты имеют большое практическое значение, т.к. позволяют научно обоснованно разработать необходимые для практики композиции алюминиевых сплавов.

4.4. Оценка влияния элементов периодической системы на растворимость бария в алюминии

Изучение растворимости бария в присутствии легирующих компонентов имеет большое практическое значение при разработке различных композиций и сплавов.

Выделение бария из кристаллической решётки алюминия и повышение его термодинамической активности в расплавах алюминия является следствием понижения растворимости от добавок третьего компонента. Такие металлургические процессы как модифицирование, рафинирование и экстракция основаны на различии растворимости в разных фазах. Отсюда становится ясной необходимость изучения растворимости бария в расплавах алюминия в присутствии элементов периодической системы.

На основании теории регулярных растворов было получено уравнение для расчета растворимости одного из элементов в сплавах из k-компонентов:

$$-\Delta H + T\Delta S = RT\ln x_l + \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{il} + \sum_{i=l+1}^{k} x_i Q_{l\,i} - \sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=i+1}^{k} x_i x_j Q_{ij}, \quad (17)$$

где ΔH и ΔS - теплота и энтропия перехода из одной фазы в другую, Q_{ij} - энергия взаимообмена, T – абсолютная температура и x_i - атомные доли.

На основании уравнения (17) для расплава Ba(1)-Al(2)-РЗМ(3) получим

$$-\Delta H + T\Delta S = RT\ln x_1 + x_2 Q_{12} + x_3 Q_{13} - x_2 x_3 Q_{23} - x_1 x_2 Q_{12} - x_1 x_3 Q_{13}. \quad (18)$$

Полученное уравнение позволяет рассчитать кривые равновесия жидкого алюминия с барием в трехкомпонентных системах Ba-Al-РЗМ, даже такие, для которых к настоящему времени нет экспериментальных данных.

После подстановки известных значений Q_{ij}, ΔH и ΔS с учетом $x_1+x_2+x_3=1$, можно решить (18) относительно x_3, когда $x_1 \in [0,1]$, предварительно задаваясь разными значениями x_1. Затем с учетом $x_2 = 1-x_1-x_3$ при температуре 1000К получили расчетные выражения для определения влияния элементов периодической системы на растворимость бария в жидком алюминии (например, см.табл.4).

На основе полученных данных установлено, что растворимость бария в присутствии элементов (Iб-VIб групп) повышается в алюминии. Эти элементы обладают большим химическим сродством к барию и образуют с ним прочные интерметаллические соединения. При использовании в качестве микролегирующей добавки одного из элементов (IIIa-VIIIa), имеющих небольшое сродство к барию, следует ожидать максимального эффекта уменьшения растворимости бария.

Влияние элементов – углерода, бериллия, бора, лития, натрия и магния, образующих химическое соединение с барием, – противоположно вышеупомянутому выводу. Это можно объяснить большим сродством их к алюминию, нежели к барию. Таким образом, изменение растворимости находиться в соответствии с диаграммами фазового равновесия.

Экспериментально Вахобовым А.В. и др. было установлено, что растворимость бария в алюминии заметно уменьшается в присутствии некоторых редкоземельных металлов (РМЗ).

Таблица 4

К расчету растворимости бария в жидком алюминии при легировании элементами IA группы периодической системы, при температуре 1000К

Система Al-Ba-Me	Q_{13} кДж/г-ат.	Q_{23} кДж/г-ат.	Уравнение
Al-Ba-Li	41.3	-71.40	$x_{Li}^2 - 1.074x_{Li}(1-x_{Ba}) - 0.505(1-x_{Ba})^2 - 0.250\lg x_{Ba} - 0.005 = 0$
Al-Ba-Na	10.0	24.40	$x_{Na}^2 - 2.478x_{Na}(1-x_{Ba}) + 1.478(1-x_{Ba})^2 + 0.732\lg x_{Ba} + 0.016 = 0$
Al-Ba-K	20.0	253.4	$x_K^2 - 1.063x_K(1-x_{Ba}) + 0.142(1-x_{Ba})^2 + 0.070\lg x_{Ba} + 0.001 = 0$
Al-BA-Rb	33.3	383.7	$x_{Rb}^2 - 1.007x_{Rb}(1-x_{Ba}) + 0.094(1-x_{Ba})^2 + 0.047\lg x_{Ba} + 0.001 = 0$
Al-Ba-Cs	45.4	511.7	$x_{Cs}^2 - 0.982x_{Cs}(1-x_{Ba}) + 0.070(1-x_{Ba})^2 + 0.035\lg x_{Ba} + 0.001 = 0$

Примечание: здесь Q_{12} = 36,0 кДж/г-ат.

Это хорошо коррелируется с полученными нами данными расчета влияния РЗМ (кроме Sm, Gd, Eu и Yb) на растворимость бария, где её значения интенсивно уменьшаются.

Следует отметить, что добавки элементов из ряда РЗМ – самария и гадолиния – на растворимость бария в алюминии заметного влияния не оказывают, а европий и иттербий вовсе увеличивают его растворимость в жидком алюминии.

Полученные результаты подтверждают обратно пропорциональную зависимость между растворимостью и изменением термодинамической активности бария в сплавах алюминия с элементами периодической системы и имеют прикладное значение, т.к. позволяют научно обоснованно разработать более сложные модификаторы и легирующие композиции на основе алюминия, содержащие барий.

4.5. Расчёт термодинамических свойств компонентов из диаграмм состояния несмешивающихся систем на основе бария

Экспериментальные данные по активности компонентов систем барий-РЗМ (редкоземельные металлы) отсутствуют. Единственным источником для расчётов к настоящему времени являются экспериментально построенные диаграммы состояния.

Диаграммы состояния систем Ba-La, Ba-Sm и Ba-Sc характеризуются полной или частичной несмешиваемостью в жидком состоянии и отсутствием взаимодействия между компонентами в твёрдом состоянии.

Для определения термодинамических свойств сплавов несмешивающихся систем использовали приближение регулярных растворов, которое позволяет рассчитать эти характеристики из экспериментально построенных диаграмм состояния.

Значения констант межчастичного взаимодействия рассчитали из условия равенства химических потенциалов компонентов в равновесных жидкостях при температуре монотектического равновесия (табл.5).

Таблица 5

К расчёту констант межчастичного взаимодействия и координат критического распада в системах с участием бария

Система	Температура, °C	Атомная доля компонентов		Константы межчастичного взаимодействия		Координаты критического распада	
				Q_1	Q_2		
		x_2'	x_2''	Дж/г-ат.		$x_{кр}$	$T_{кр}$,°C
Ba-La	820	0.05	0.90	29887	-5652	0.4267	1393
Ba-Sm	990	0.05	0.98	33755	8879	0.5804	2090
Ba-Sc	1460	0.12	0.97	34769	17298	0.6225	2814

В качестве примера нами подробно рассматриваются расчёты термодинамических свойств компонентов по диаграмме состояния системы Ba-La, из которой можно видеть, что $x_2' = 0.05$; $x_2'' = 0.90$ и $T = 820°C$, откуда с использованием уравнений теории регулярных растворов получили значения $Q_1 = 29887$ и $Q_2 = -5652$ Дж/г-ат. Результаты расчётов получены на ЭВМ по заранее составленной программе на языке «Visual Basic».

На основании экспериментально построенных диаграмм состояния несмешивающихся систем Ba-La, Ba-Sm и Ba-Sc нами рассчитаны константы межчастичного взаимодействия, активности компонентов и свободная энергия Гиббса в зависимости от концентрации с использованием приближения теории регулярных растворов. Установлено, что в этих системах наблюдаются большие положительные ассиметричные отклонения от закона идеальных растворов, подтверждающие ограниченную растворимость компонентов друг в друге как в жидком, так и в твёрдом состояниях.

Полученные результаты могут быть полезны в практике различных металлургических процессов при легировании и модифицировании сплавов цветных и чёрных металлов.

ВЫВОДЫ

1. Составлена систематическая таблица по методу Корнилова И.И., в которой приведены сведения о взаимодействии бария с 62-мя элементами периодической системы, из них полностью построено 23 диаграммы состояния на основе бария, что составляет всего 37 % от общего количества.

2. Рассчитаны параметры взаимодействия (энергия взаимообмена, энергия связи одноимённых и разноимённых частиц, степень ближнего порядка и энтальпия смешения) бария с элементами периодической системы.

3. Методами прогноза и расчёта построено и дополнено 35 диаграмм состояния систем на основе бария. Из них 14 диаграмм состояния бария с редкоземельными металлами, построенные ранее частично, автором дополнены критическими температурами и составами области распада жидких растворов.

4. Оценены корреляционными методами теплоемкость, энтропия и энтальпия плавления, а также энтальпии образования 70 двухкомпонентных химических соединений бария.

5. В приближении теории регулярных растворов получено 150 уравнений и рассчитаны коэффициент активности и растворимость бария в сплавах с алюминием при легировании различными элементами периодической системы.

6. На основании экспериментально построенных диаграмм состояния несмешивающихся систем Ba-La, Ba-Sm и Ba-Sc рассчитаны константы межчастичного взаимодействия, активности и свободная энергия Гиббса компонентов в зависимости от концентрации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Джураев Т.Д., Муминов У.А., Газизова Э.Р., Худойбердиев В.Г. Диаграммы состояния расслаивающихся систем на основе бария с некоторыми переходными металлами // Материалы межвузовской научно-практической конференции, посвящённой 80-летиям г.Душанбе и Министерства образования РТ. "Достижения в области металлургии и машиностроения РТ", Душанбе, 2004,с.82-84.
2. Джураев Т.Д., Муминов У.А., Газизова Э.Р., Худойбердиев В.Г. Диаграммы фазового равновесия расслаивающихся систем на основе бария с некоторыми переходными металлами // Доклады АН РТ, 2005, № 2, с.47-51.
3. Джураев Т.Д., Муминов У.А., Газизова Э.Р., Худойбердиев В.Г. Оценка энтальпии образования интерметаллических соединений на основе щелочноземельных металлов // Доклады АН РТ, 2005, № 2, с.52-57.
4. Джураев Т.Д., Муминов У.А., Газизова Э.Р., Худойбердиев В.Г. Прогноз диаграмм состояний с неограниченной растворимостью в жидком и твёрдом состояниях на основе стронция и бария // Материалы I-ой Международной научно-практической конференции "Перспективы развития науки и образования в XXI веке". Душанбе: ЭР-граф, 2005, с.104-105.
5. Джураев Т.Д., Муминов У.А., Газизова Э.Р., Худойбердиев В.Г. Расчёт диаграмм состояний с неограниченной растворимостью в жидком и твёрдом состояниях на основе стронция и бария // Материалы I-ой Международной научно-практической конференции "Перспективы развития науки и образования в XXI веке". Душанбе: ЭР-граф, 2005, с.95-96.
6. Джураев Т.Д., Муминов У.А. Диаграмма фазового равновесия двухкомпонентной системы бария с цирконием // В сб.материалов республиканской конференции "Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработки полезных ископаемых, экологические аспекты развития горнорудной промышленности", Душанбе, 2005, с.24.

7. Джураев Т.Д., Газизова Э.Р., МуминовУ.А., Батенева А.В. Оценка теплоёмкости, энтропии и энтальпии плавления химических соединений щелочноземельных металлов // Известия АН РТ, 2006, № 3-4 (125), с.37.
8. Джураев Т.Д., Муминов У.А., Газизова Э.Р., Худойбердиев В.Г. Расчёт теплоты образования интерметаллических соединений щелочноземельных металлов с элементами IV-группы периодической системы // Материалы II-ой международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». Душанбе: ЭР-граф, 2006, с.254-257.
9. Джураев Т.Д., Муминов У.А., Газизова Э.Р. Расчёт термодинамических свойств компонентов из диаграмм состояния несмешивающихся систем на основе щелочноземельных металлов (щзм) // Материалы III-ей международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». Душанбе: Деваштич, 2008, с.203-206.

Разрешено к печати 21.04.2010 г. Сдано в печать 22.04.2010 г.
Бумага офсетная. Формат А5. Печать на ризографе. Заказ № 04/10. Тираж 100 экз.

ООО «Новые системы и технологии», Полиграфия «Vector»
734025, Таджикистан, г.Душанбе, ул.Турдыева-26
Тел.: +992 (37) 227 33 55, (44) 601 33 55