

УДК 541.11

Н. Головата, канд. хім. наук, golovatanataliya@gmail.com,
 Н. Котова, канд. хім. наук,
 Н. Усенко, канд. хім. наук,
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВІВ В СИСТЕМАХ Cu–Lu ТА Fe–Lu

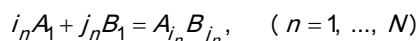
На основі отриманих нами раніше експериментальних даних з ентальпії змішування для рідких сплавів систем Cu–Lu та Fe–Lu було здійснено розрахунок широкого спектру термодинамічних властивостей відповідних розплавів з використанням моделі ідеального асоційованого розчину (МІАР). Отримані за МІАР значення енергій Гіббса ΔG та ΔG^{ex} для рідких сплавів систем Cu–Lu та Fe–Lu можуть бути використані при розрахунках термодинамічних властивостей багатокомпонентних систем, що містять Fe (Cu) та Lu. Показано, що МІАР є ефективним інструментом моделювання термодинамічних властивостей розплавів, які характеризуються помітними від'ємними відхиленнями від ідеальної поведінки, пов'язаними із значною взаємодією компонентів в рідкому стані. Отримані достатньо великі значення мольних часток асоціатів свідчать про те, що розплави досліджених систем характеризуються існуванням ближнього впорядкування за типом хімічної сполуки.

Ключові слова: ферум, купрум, лютецій, термодинамічні властивості розплавів, модель ідеального асоційованого розчину.

Вступ. Сплави на основі подвійних систем 3d-металів з РЗМ привертають увагу дослідників завдяки ряду важливих у технологічному плані властивостей, таких як їх здатність поглинати водень, особливі магнітні властивості тощо. Проблеми отримання надійних значень термодинамічних властивостей таких сплавів являють інтерес у зв'язку з моделюванням діаграм стану багатокомпонентних систем на основі відповідних бінарних складових. Отримання модельних оцінок для повного спектру термодинамічних властивостей бінарних систем на основі обмежених експериментальних даних має в цьому аспекті важливе значення, особливо для рідкого стану у зв'язку з очевидними труднощами безпосереднього дослідження металічних систем при високих температурах.

Нещодавно нами було застосовано метод оточеного атому до моделювання термодинамічних властивостей ряду бінарних систем заліза з РЗМ [1]. Виконане моделювання показало, що при застосуванні теорії оточеного атому теоретично розраховані та експериментальні значення ентальпії змішування (ΔH) добре збігаються при незначних відхиленнях рідкого розчину від ідеальності. Для систем зі значним відхиленням від ідеальності, що до того ж характеризуються зсувом максимуму кривої інтегральної ентальпії в бік, збагачений одним з компонентів, збіг теоретично розрахованих за моделлю оточеного атома та експериментальних результатів вже гірший. В той же час, зсув максимуму ΔH в бік, де на діаграмі стану спостерігається утворення інтерметалічних сполук, є ознакою утворення асоціатів відповідного складу в розчині. Тож, для таких систем для моделювання термодинамічних властивостей доцільно використовувати модель ідеального асоційованого розчину.

Об'єкти та методи дослідження. В даній роботі оцінка термодинамічних властивостей за допомогою моделі ідеального асоційованого розчину (МІАР) зроблена для двох систем, для яких раніше були отримані експериментальні значення ентальпії змішування в усьому інтервалі концентрацій, а саме для систем Cu–Lu та Fe–Lu. Модель ідеального асоційованого розчину пов'язує від'ємні відхилення термодинамічних властивостей розплавів від властивостей ідеального розчину з утворенням у ньому асоціатів різнойменних атомів $A_n B_n$ [2]. При цьому розчин A–B розглядають як суміш мономерів A_1 , B_1 і асоціатів $A_n B_n$, що утворюються з них. Рівноважний склад такого розчину характеризується перебігом N реакцій



і може бути знайдений розв'язуванням системи з N рівнянь, складених за законом діючих мас:

$$K_n = \frac{x_n}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}}$$

де K_n – константа рівноваги реакції утворення n -ого асоціату; x_n – мольна частка (активність) n -ого асоціату; $x_{A_1}^{i_n}$, $x_{B_1}^{j_n}$ – мольні частки (активності) мономерів у розплаві.

Температурна залежність константи рівноваги відповідної реакції асоціації зв'язана з термодинамічними характеристиками асоціатів

$$K_n = e^{\frac{\Delta S_n}{R}} e^{-\frac{\Delta H_n}{RT}}$$

де ΔS_n – ентропія утворення n -ого асоціату; ΔH_n – ентальпія утворення n -ого асоціату; R – універсальна газова стала; T – температура.

Параметрами МІАР є число і склад асоціатів, а також ентальпії та ентропії їх утворення. На початку моделювання задається набір асоціатів та вихідні значення ентальпії їх утворення. Як правило, при цьому керуються виглядом діаграми стану відповідної системи, а також характером концентраційних залежностей термодинамічних властивостей. В першу чергу для моделювання беруть ті асоціати, склад яких відповідає (або близький) найбільш стійким сполукам, які плавляться конгруентно згідно з діаграмою стану системи. Вихідні значення ентальпії утворення асоціатів приймають рівними ентальпіям утворення відповідних сполук за кімнатних температур.

Таким чином, в МІАР при використанні N видів асоціатів та експериментальних даних по інтегральним ентальпіям змішування отримуємо систему $N + 4$ нелінійних рівнянь, де невідомими параметрами є ентальпії та ентропії утворення асоціатів, а також мольні частки асоціатів та мономерів.

Ці параметри знаходять за допомогою ітераційної процедури опису експериментальних даних. Чисельним критерієм опису є сума квадратів нев'язок між розрахованими згідно з (1) модельними та експериментальними значеннями ΔH .

$$\Delta H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta H_n \cdot x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1) \cdot x_n} \quad (1)$$

Ентальпії змішування в системі Cu–Lu були досліджені нами раніше в роботі [3] в усьому концентраційно-

му інтервалі при температурі 1947 К. Крім того, в роботі [4] були визначені активності компонентів рідких розплавів Cu–Lu в широкому інтервалі складів при температурі 1623 К. Фазова діаграма системи Cu–Lu характеризується наявністю трьох сполук, що плавляться конгруентно: CuLu, Cu₂Lu та Cu₅Lu [5]. Отже, базуючись на наявних експериментальних даних, було проведено моделювання термодинамічних властивостей системи Cu–Lu з використанням різних наборів асоціатів з наведеного переліку. Моделювання показало, що найкраще узгодження з експериментом спостерігається, якщо припустити існування в розплавах Cu–Lu двох типів асоціатів складу CuLu та Cu₂Lu. На рис. 1 порівнюються експериментальна та розрахована за MIAP криві ΔH , які практично співпадають одна з одною за такого набору асоціатів.

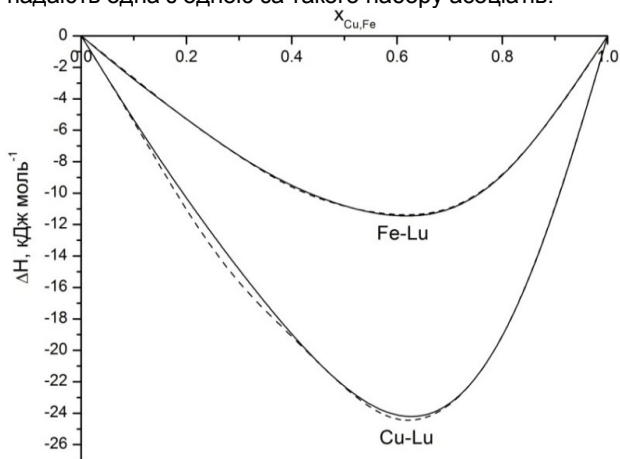


Рис. 1. Концентраційні залежності експериментальних (—) та розрахованих за MIAP (---) ентальпій змішування розплавів подвійних систем Cu(Fe)–Lu

На рис. 2 представлені криві активностей компонентів та відповідних асоціатів у рідких сплавах системи Cu–Lu.

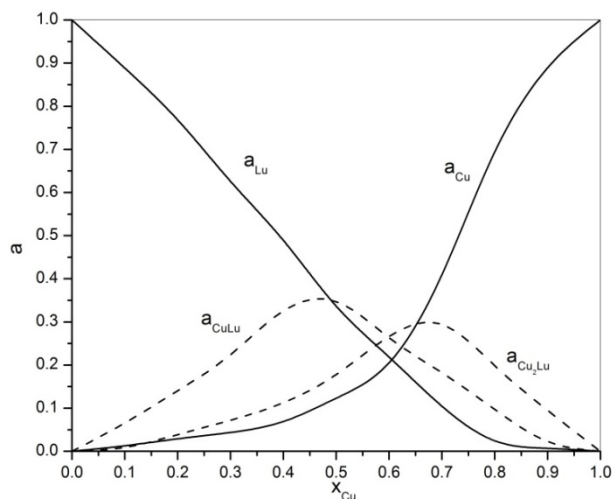


Рис. 2. Активності компонентів та відповідних асоціатів в рідких сплавах системи Cu–Lu

Додатковим підтвердженням правильності вибору складу асоціатів є відмінне узгодження (див. рис. 3) між розрахованими з активностей значеннями надлишкової вільної енергії змішування ΔG^{ex} та даними по ΔG^{ex} , визначеними в роботі [4] з використанням інформації, отриманої з діаграми стану Cu–Lu. Це є додатковим підтвердженням об'єктивності опису властивостей даної системи за MIAP з використанням даного набору асоціатів.

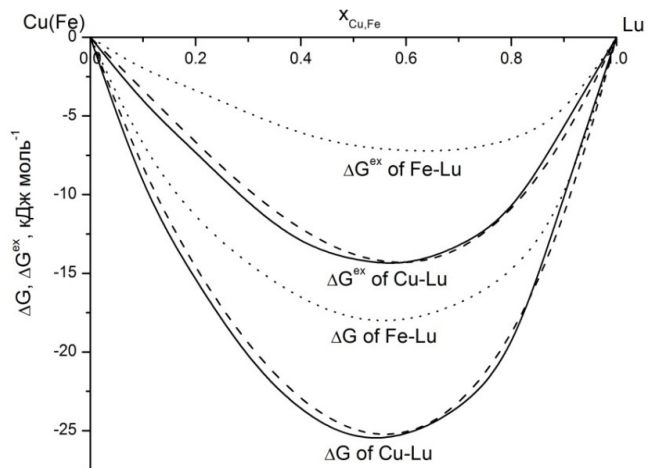


Рис. 3. Концентраційні залежності вільної (ΔG) та надлишкової вільної (ΔG^{ex}) енергії змішування для розплавів систем: Cu–Lu – дані [4] (---), розрахунок за MIAP (—); Fe–Lu – розрахунок за MIAP (···)

Що стосується системи Fe–Lu, то для неї відома фазова діаграма [6], на якій присутні такі інтерметалічні сполуки як Fe₂Lu, що плавиться конгруентно, та ще три з більшим вмістом Fe, в тому числі Fe₃Lu, що розкладаються за перитектичними реакціями. З іншої термодинамічної інформації відомі тільки визначені нами раніше при температурі 1950 К концентраційні залежності ентальпій змішування [7].

Для системи Fe–Lu в даній роботі нами були проведені розрахунки за MIAP, які показали, що адекватне узгодження з експериментом для інтегральної ентальпії відбувається, якщо взяти до розгляду асоціати складу FeLu та Fe₂Lu. Порівняння теоретично розрахованих та експериментальних значень ентальпій наведено на рис. 1. Слід зазначити, що криві інтегральної ентальпії мають аналогічний хід концентраційної залежності та відтворюються за допомогою ідентичного за стехіометрією набору асоціатів, що свідчить про подібний характер взаємодії компонентів в системах Cu–Lu та Fe–Lu. Тож, можна об'єктивно очікувати, що розрахунки для енергії Гіббса розплавів, виконані в рамках MIAP, будуть достатньо об'єктивними. Результати розрахунків надлишкової енергії Гіббса рідких сплавів системи Fe–Lu наведені на рис. 3, а на рис. 4 представлено активності компонентів та відповідних асоціатів у розплавах системи Fe–Lu.

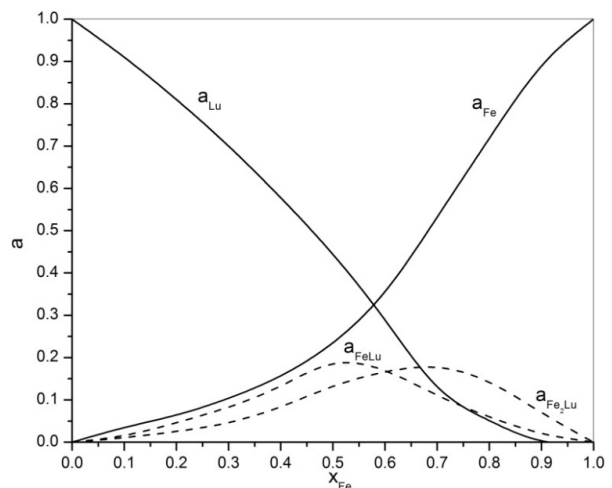


Рис. 4. Активності компонентів та відповідних асоціатів в рідких сплавах системи Fe–Lu

Таблиця. Термодинамічні властивості розплавів подвійних систем Cu(Fe)–Lu, кДж моль⁻¹

Система	Cu–Lu		Fe–Lu		Cu–Lu	Fe–Lu
	$-\Delta H_{\text{експ.}}$	$-\Delta H_{\text{МИАР}}$	$-\Delta H_{\text{експ.}}$	$-\Delta H_{\text{МИАР}}$	$-\Delta G_{\text{МИАР}}^{\text{ex}}$	$-\Delta G_{\text{МИАР}}^{\text{ex}}$
$X_{\text{Cu(Fe)}}$						
0	0	0	0	0	0	0
0,1	5,40	5,39	2,77	2,69	4,00	1,95
0,2	10,38	11,23	5,29	5,34	7,32	3,37
0,3	14,92	15,92	7,66	7,68	10,46	4,80
0,4	19,07	19,07	9,59	9,75	12,90	6,06
0,5	22,53	22,50	10,89	10,91	14,08	6,86
0,6	24,54	24,94	11,57	11,50	14,29	7,18
0,7	23,98	23,97	11,25	11,25	13,22	7,13
0,8	19,76	19,76	9,16	9,12	10,70	6,44
0,9	11,42	11,36	5,02	5,07	5,66	4,46
1,0	0	0	0	0	0	0

Висновки. Таким чином, на основі моделювання за МІАР було отримано значення енергій Гіббса ΔG та ΔG^{ex} для рідких сплавів системи Fe–Lu, які можна використовувати при розрахунках термодинамічних властивостей багатокомпонентних систем, що містять Fe та Lu. Отримані нами експериментально та за МІАР значення ентальпій, а також визначених за МІАР надлишкових вільних енергій змішування розплавів подвійних систем Cu–Lu та Fe–Lu представлено в таблиці. Встановлено, що розплави досліджених систем характеризуються існуванням ближнього впорядкування за типом хімічної сполуки, про що свідчить той факт, що компоненти розплаву значною мірою знаходяться в асоційованому стані та мольні частки асоціатів є досить високими.

Список використаних джерел

- Golovata N.V., Kotova N.V., Usenko N.I. Fr. Ukr. J. Chem., 2015, 3 (2), 40–43.
- Морачевский А. Г. Термодинамика жидких сплавов. Ленинград, 1981, 72 с.
- Morachevskij A. G. Termodinamika zhidkih splavov. Leningrad, 1981, 72 p.
- Ivanov M., Berezutski V., Usenko N., Kotova N. Int. J. Mater. Res., 2017, 108 (1), 29–35.
- Березуцкий В.В., Лукашенко Г.М. Расплавы, 1988, 2 (3), 115–116.
- Berezuckij V.V., Lukashenko G.M. Rasplavy, 1988, 2 (3), 115–116 (in Russian).
- Subramanian P.R., Laughlin D.E. Bull. Alloy Phase Diagr., 1988, 9 (3a), 358–418.
- Massalski T B., Okamoto H. Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International (2nd ed.), 1990, 2, 1718–1721.
- Usenko N., Ivanov M., Berezutski V., Kotova N. Int. J. Mater. Res., 2013, 9, 849–857.

Надійшла до редколегії 24.01.17

Н. Головатая, канд. хим. наук, golovatanataliya@gmail.com,
 Н. Котова, канд. хим. наук,
 Н. Усенко, канд. хим. наук,
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ Cu–Lu И Fe–Lu

На основании полученных нами ранее экспериментальных данных по энтальпиям смешения для жидких сплавов систем Cu–Lu и Fe–Lu был сделан расчет широкого спектра термодинамических свойств соответствующих расплавов с использованием модели идеального ассоциированного раствора (МИАР). Полученные по МИАР значения энергий Гиббса ΔG и ΔG^{ex} для жидких сплавов систем Cu–Lu и Fe–Lu могут быть использованы при расчетах термодинамических свойств многокомпонентных систем, которые содержат Fe (Cu) и Lu. Показано, что МИАР является эффективным инструментом моделирования термодинамических свойств расплавов, которые характеризуются заметными отрицательными отклонениями от идеального поведения, что связано со значительным взаимодействием компонентов в жидком состоянии. Полученные достаточно большие значения мольных долей ассоциатов свидетельствуют о том, что расплавы исследованных систем характеризуются существованием ближнего порядка по типу химического соединения.

Ключевые слова: ферум, купрум, лутеций, термодинамические свойства расплавов, модель идеального ассоциированного раствора

N. Golovata, PhD, golovatanataliya@gmail.com,
 N. Kotova, PhD,
 N. Usenko, PhD,
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MODEL CALCULATIONS OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID ALLOYS IN Cu–Lu AND Fe–Lu SYSTEMS

Model calculations of the wide range of thermodynamic properties of binary liquid alloys of iron with lutetium and cuprum with lutetium were carried out using our previously obtained data on partial and integral enthalpies of mixing in these systems. The ideal associated solution model was used to obtain the thermodynamic values. Obtained via ideal associated solution model values of Gibbs energies and excess Gibbs energies of binary liquid alloys of lutetium with iron and cuprum can be used to provide calculations of thermodynamic properties and phase diagrams of multicomponent Fe- (Cu-) and Lu-contained alloys. It is shown that ideal associated solution model is the effective instrument of modelling of thermodynamic properties of the alloys for which noticeable negative deviations of ideal solution behavior are observed due to considerable component interaction in liquid state. Liquid alloys of the investigated systems are characterized by the existence of the short range order of the type of chemical compound. Rather high values of mole fractions of associates obtained during IASM calculations lead to this conclusion. Despite the fact that each phase diagram of investigated systems is characterized by its own set of compounds the curves of integral enthalpies of mixing in these systems are characterized by similar concentration dependences and can be reproduced using the same set of associates (MeLu and Me₂Lu). This fact may indicate a similar character of component interaction in liquid alloys of Cu–Lu and Fe–Lu systems.

Key words: iron, cuprum, lutetium, thermodynamic properties of liquid alloys, ideal associated solution model.