

УДК 532.74:539.26.

В. Сокольський, д-р хім. наук, В. Казіміров, д-р хім. наук, О. Роїк, канд. хім. наук,
О. Самсоніков, інж., В.Шовський, канд. хім. наук, С.Смик, канд. хім. наук**ВНЕСОК КАФЕДРИ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ В ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛІЧНИХ РОЗПЛАВІВ***Розглянуто стан структурних досліджень металічних розплавів в світі, Україні та на кафедрі фізичної хімії.**The condition of structural researches a metallic melts i in the world, in Ukraine and in the physical-chemistry faculty is reviewed.*

Вступ. Невпорядкований (рідкий та аморфний) стан речовини – важливий розділ сучасної фізико-хімії. На жаль, в більшості випадків, важко встановити не тільки кількісні але іноді навіть, якісні закономірності в рідких і аморфних системах, оскільки відсутня теорія, що описує зв'язок між атомною будовою і властивостями речовин в широкому температурному інтервалі. Дослідження ближнього порядку (впорядковане розташування атомів, місцеположення яких взаємно скореговано в межах декількох міжатомних відстаней) дає можливість створити основи такої теорії [10].

Довгий час основним методом якісної оцінки взаємодії часток в бінарних розплавах був аналіз діаграм стану, який базувався на суттєвій різниці форми кривих склад-властивість для розчинів різного типу. На кафедрі фізичної хімії на початку 60-х років 20 сторіччя під керівництвом Г.І.Батальна була створена база для повноцінних термодинамічних досліджень розплавлених металевих і шлакових розплавів. Фізико-хімічний аналіз дозволив якісно представити особливості будови бінарних та потрійних металевих та шлакових систем в рідкому стані, виявив кореляцію між властивостями і складом систем з різним типом діаграм стану, однак він не отримував прямої інформації про будову розплаву. Тому з початку 70-років на кафедрі почалось створення лабораторії по рентгенодифракційному дослідженню будови металевих і шлакових розплавів, а дещо пізніше (з середини 70-х) лабораторії по дослідженню масивних вакуумних конденсатів, частина з яких при визначених умовах мала аморфну будову. Лабораторія по дослідженню вакуумних конденсатів, крім рентгенівських апаратів мала в своєму складі електронні мікроскопи та електроннографи, які давали можливість досліджувати структуру речовини методами дифракції електронів. Ці лабораторії на середину 80-х років минулого сторіччя мали новітнє обладнання радянського виробництва і кваліфікований персонал, який був підготовлений в стінах хімічного факультету на базі найкращих викладачів, студентів, співробітників та аспірантів.

Стан структурних досліджень неупорядкованих конденсованих систем в Україні і в країнах СНД. Лабораторія по дифракційним дослідженням на кафедрі фізичної хімії Київського університету була створена останньою на теренах колишнього СРСР, де займались дослідженнями неупорядкованих конденсованих систем. Початок досліджень такого типу покладено завдяки роботам Данилова В.І., Лашко О.С., Романової О.В., Ільїнського О.Г., Полтавцева Ю.Г. та інших (Інститут металофізики ім. Г.О.Курдюмова НАН України); Скришевського А.Ф., Голіка О.З., Дороша А.К., Клочкова В.П. (кафедра молекулярної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка); Дутчака Я.І. та Мудрого С.І (школа металофізиків Львівського державного університету імені Івана Франка). Окрім українських шкіл, які займалися дослідженнями неупорядкованих конденсованих систем в СРСР працювала Уральська школа фізико – хіміків, яка спиралася на Інститут металургії УрО РАН, м. Єкатеринбург (Ватолін Н.А. та Пастухов Е.А. з співробітниками) та Уральський політе-

хнічний інститут (Гельд П.В., Баум Б.А. Базін Ю.А.). Слід також відмітити роботи Белащенко Д.К. та Спектор Е.З. (Московська школа дослідників).

Роботи радянських вчених і, особливо, українських до середини 80-х років минулого сторіччя високо оцінювались за кордоном. Так в роботі Зігмунта Штеба [9] з 38 літературних посилань 6 – посилання на власні роботи, 8 – посилання на роботи засновників методу і 12 посилання на роботи радянських (10 українських) вчених. З кінця 80-х років зменшується кількість експериментальних робіт, які виконувались на базі пострадянських лабораторій. Це було пов'язано з зменшенням фінансування, старінням існуючого обладнання, відсутністю нового та відтоком кваліфікованих фахівців і молодих спеціалістів в інші галузі. На теренах колишнього СРСР така тенденція продовжувалась до початку нового сторіччя. Зараз спостерігається деяке пожвавлення ситуації, особливо в Росії. Все більше молодих спеціалістів поповнюють наукові лабораторії, закупляється нове обладнання, а науковці отримують гідну зарплату. Але втрачено багато часу і в роботах закордонних авторів практично не зустрічаються посилання на українських авторів, якщо вони не працюють з даної тематики за кордоном.

Навпаки, в США, країнах ЄС та Японії дифракційні методи бурхливо розвиваються. Це пов'язано з загальними потребами промисловості та матеріалознавства, які потребують нові методи дослідження та вдосконалення існуючих. Наприклад, перші дифрактометри були пристосовані для дослідження полікристалічних зразків і застосовували методику, де зразок під час зйомки рухався в вертикальній площині а кутовою швидкістю θ , а лічильник рентгенівських квантів з кутовою швидкістю 2θ (один із варіантів фокусування за Брегом – Брентано). Рентгенівська трубка при цьому була нерухомою. Така конструкція значно спрощувала прилад, але в вертикальній площині не можливо розташувати рідкий (розплавлений) зразок. Для дослідження розсіювання рентгенівських променів від вільної поверхні рідкого (розплавленого) зразка, із застосуванням фокусування по Брегу – Брентано, можна використовувати так звану конструкцію θ - θ дифрактометру, де рідкий зразок розташовується в горизонтальній площині, рентгенівська трубка і лічильник квантів рентгенівського випромінювання рухаються на зустріч одне одному з кутовою швидкістю θ . Розташування важкої рентгенівської трубки на одному з плеч гоніометру (найточнішого приладу для виміру кутів і сканування) значно ускладнює конструкцію. Тому довгий час θ - θ дифрактометр не випускався серійно навіть провідними фірмами в цій галузі. Зараз ситуація суттєво змінилася і майже всі фірми, які випускають дифракційне обладнання мають в своєму арсеналі θ - θ дифрактометр. Слід зауважити, що одним з піонерів в цій галузі було ОКБ Інституту металофізики НАН України, яке випустило на початку 80 років невелику серію таких приладів, але подальші роботи були припинені.

Розвиток дослідження неупорядкованих конденсованих систем в світі. Головним поштовхом для розвитку дифракційних досліджень послужило застосування синхротронного випромінювання та створення

єдиного підходу до генерації електромагнітного випромінювання різних спектральних діапазонів. Цей підхід базується на головному принципі електродинаміки: електромагнітне випромінювання виникає при прискореному руху заряджених часток. В конкретному випадку, електрони чи позитрони, які рухаються по викривленій орбіті в постійному магнітному полі з швидкістю, яка наближається до швидкості світла, породжують потоки фотонів в широкому діапазоні енергій – синхротронне випромінювання (СВ). Потужними джерелами СВ є прискорювачі елементарних заряджених часток (як правило електрони чи протони), які працюють у стаціонарному режимі накопичувального кільця великого діаметру. Такі прискорювачі можуть генерувати електромагнітне випромінювання з неперервним спектром від дальнього інфрачервоного до жорсткого рентгенівського. Навколо сучасних джерел СВ формуються наукові центри колективного використання, де одночасно можна використовувати до декількох десятків дослідницьких станцій, що використовують електромагнітне випромінювання. Для використання рентгенівського спектру на практиці завжди необхідно перетворювати рентгенівський промінь (колімація, фокусування, монохроматизація, тощо). Для цієї мети використовують спеціально розроблені нові оптичні системи (вгнуті дзеркала ковзного падіння, вигнуті монокристали, звужуючі капіляри, монокристальні монохроматори, тощо). Мінімальні розміри рентгенівського променя, що отримані в сучасних синхротронних центрах з застосуванням мікро капілярної техніки складають 20-50 нм. Для жорсткого рентгенівського випромінювання (випромінювання, яке в основному застосовується для дифракційних досліджень) використовуються монокристальні монохроматори, які використовують брегівське відбиття від певних кристалографічних площин. В більшості дифракційних методів, де використовується рентгенівське випромінювання необхідно вимірювати його інтенсивність (первинного, відбитого, розсіяного, тощо). Для цього розроблена ціла система детекторів. Ці детектори поділяються на точкові (сцинтиляційні детектори і газорозрядні лічильники) та координатні (лінійні та двовимірні). Координатні детектори дозволяють вимірювати інтенсивність в певній області кутів розсіювання. Найбільше застосування серед них отримали багатоканальні пропорційні лічильники. Широко застосовуються і напівпровідникові твердотільні детектори з високим енергетичним розділенням. Їх використовують, коли необхідно аналізувати спектр рентгенівського випромінювання, що детектується [2].

Рентгенівські методи дослідження будови рідин. Рентгенівські методи можна класифікувати, якщо взяти за основу різні процеси, які супроводжують взаємодію рентгенівського випромінювання з речовиною. Таким чином, виділяються слідуючі групи методів: рентгенівська спектроскопія, рентгеноелектронна спектроскопія, методи на основі дифракції і не пружного рентгенівського розсіювання. Всі ці методи можуть бути застосовані для дослідження неупорядкованих конденсованих систем. Розглянемо найбільш суттєві з них.

Рентгенівська спектроскопія. В методах рентгенівської спектроскопії поглинання вимірюється залежність коефіцієнта рентгенівського поглинання (μ) від енергії рентгенівських квантів $\mu = \mu(E)$. Якщо використовувати схему зйомки на просвіт, то лінійний коефіцієнт рентгенівського поглинання визначається за формулою

$$\tau = \ln \frac{I_0}{I_t} \quad (1)$$

де I_0 та I_t – відповідно інтенсивність первинного випромінювання та випромінювання, яке пройшло крізь зра-

зок. Головна частина сучасних досліджень в галузі спектроскопії рентгенівського поглинання проводиться з використанням СВ, оскільки в таких випадках необхідно змінювати енергію пучка, що падає, в широкому діапазоні. В спектрах рентгенівського поглинання, на фоні монотонного зниження $\mu(E)$ з зростанням енергії випромінювання, при деяких умовах, поглинання значно підвищується. Таке резонансне поглинання визначається фотоіонізацією атомів певного елемента. Таким чином, поблизу краю поглинання $\mu(E)$ має тонку структуру. Визначають два типи тонкої структури навколо краю – XANES (X-ray absorption fine structure) та протяжну осциляційну структуру EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). Структура XANES займає енергетичну область від ~50 еВ попереду краю поглинання до 100-150 еВ після краю. Осциляційна структура EXAFS, обумовлена розсіюванням фотоелектронів на атомах локального оточення в інтервалі енергій 100-1000 еВ вище краю поглинання. Методом XANES досліджують електронну будову речовини – визначають симетрію і енергію вакантних молекулярних орбіталей в молекулах чи електронних зонах, що знаходяться вище рівня Фермі. Аналіз EXAFS дає більш багату інформацію про локальне оточення атома, що поглинає, тобто про тип і число найближчих сусідів, а також про між-атомні відстані в координаційній сфері радіусом 5-6 Å [2] та про валентні кути.

Методами рентгенівської флуоресцентної (емісійної) спектроскопії, яка базується на аналізі спектра вторинного флуоресцентного випромінювання і виникає при поглинанні речовиною монохроматичного чи "білого" випромінювання, можна отримати інформацію про елементний склад зразків різного походження [2-8].

В методах класичної рентгеноелектронної спектроскопії вимірюють енергетичний розподіл електронів, які вибиваються із зразка рентгенівським випромінюванням. Є декілька різновидів електронної спектроскопії: рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (іноді її називають електронною спектроскопією для рентгенівського аналізу), оже – електронна спектроскопія та спектроскопія вторинних електронів. Всі методи електронної спектроскопії використовують для дослідження поверхні, оскільки глибина виходу електронів в типовому діапазоні енергій не перевищує 50-100 Å. Для підвищення чутливості методу та покращення енергетичного роздільної здатності застосовують СВ.

Дифракційні методи [1-2; 4; 8-10]. На даний час дифракційні методи є основними з експериментальних методів для дослідження структури речовини, особливо в неупорядкованому конденсованому стані. В результаті розсіювання фотонів або елементарних часток (нейтронів, протонів, електронів) на атомах речовини виникає явище дифракції. Набором експериментальних даних в цьому випадку служать кутові координати і інтенсивності рефлексів, що виникають при дифракції на атомних упорядкуваннях. В випадку кристалічної речовини дифракційні максимуми інтенсивні (інтенсивність залежить від ступеню упорядкування і наявності дефектів), а в разі аморфних і рідких зразків кутова залежність інтенсивності розсіювання не має гострих дифракційних піків. На основі Фур'є – перетворення структурного фактору, який розраховується з кутової залежності інтенсивності розсіювання релятивістських часток (протонів, нейтронів, електронів) або фотонів, отримують криву радіального розподілу атомів (КРПА), максимумами котрої відповідають міжатомним відстаням, а площини під максимумами зв'язані емпіричною залежністю з координаційними числами в найближньому оточенні атомів. При використанні жорсткого рентгенівського ви-

промінювання амплітуди розсіювання на легких атомах стають зневажливо малими на КРРА, де чітко виділяються тільки максимуми, які відповідають міжатомним відстаням для важких атомів. Аналіз коливань КРРА навколо кривої розсіювання, яка не залежить від упорядкованості атомів (крива квазігазового розсіювання) дозволяє визначити міжатомні відстані для системи відносно важких атомів з точністю до 0.01 Å. З застосуванням цього методу в лабораторії рентгеноструктурного аналізу кафедри фізичної хімії було досліджено багато бінарних та потрійних металічних систем, а також бінарні та потрійні оксидні системи. Розроблені оригінальні методики для дослідження багатокомпонентних оксидних систем (зварювальних флюсів). Одним з важливих частин класичного дифракційного методу є метод малокутового розсіювання, в основу якого покладено явище розсіювання нейтронів, протонів, електронів або фотонів на оптичних неоднорідностях зразка (атомних агрегатах, або пустотах розміром порядку декілька нанометрів). В цьому випадку вимірюють криву зменшення інтенсивності розсіяного випромінювання від кута розсіювання в ближній області кутів $0 < S < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ ($S = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$). При аналізі кривої спаду інтенсивності розсіяного випромінювання для об'єктів з повністю неупорядкованою структурою можливо отримати інформацію про середній розмір часток (областей неоднорідності), а також оцінити розподіл таких часток по розмірам та формі. Метод малокутового розсіювання виключно важливий для дослідження морфології полімерів, колоїдних систем, склол, тощо. Використання синхротронного випромінювання підвищує можливості методу. З дифракційних методів слід відмітити метод аномальної дисперсії, але він переважно застосовується для дослідження кристалічних зразків. Для дослідження неупорядкованих сполук рідинного типу в екстремальних умовах часто застосовують енерго-дисперсійний метод. Тут зразок опромінюється "білим" випромінюванням, а рентгівський спектр фіксується рентгівським напівпровідниковим твердотільним детектором з багатоканальним амплітудним аналізатором з високою енергетичною роздільною здатністю. Переваги цього методу зменшення часу досліджень, відсутність частин, що рухаються, спрощення деяких експериментальних процедур.

В більшості випадків для визначення атомної та електронної структури одного, навіть найбільш інформативного, методу недостатньо. Тому досить часто проводять комплексні дослідження з залученням широкого кола рентгівських методик. Особливо це відноситься до синхротронних досліджень, де сконцентровано кваліфікований персонал та складна апаратурна база. Тому в крупних міжнародних центрах колективно використовують сотні дослідницьких груп на обмеженому числі станцій. Для досліджень некристалічних конденсованих систем часто комбінують рентгівське випромінювання з камерами високого тиску, потужним лазерним нагрівом, тощо. Так, в ряді експериментальних центрів СВ працюють прилади, які дозволяють створювати такі граничні умови ($T \sim 2600 \text{ K}$, $P \sim 200 \text{ ГПа}$). Викликає інтерес до робіт по дифракції рентгівських променів на розплавлених речовинах, які позбавлені будь-якого фізичного контакту з твердими частинами інструменту дослідження. Зразок контактує тільки з інертним газом, рентгівським γ , в деяких випадках, з лазерним, випромінюванням. В науковій літературі для опису цих методів застосовуються терміни – безконтейнерний або левітаційний метод. Суть цього методу полягає в тому, що розплавлений зразок піднімається від будь-якої поверхні під дією додаткової зовнішньої сили і стабільно утримується в підвішеному

стані на весь час проведення експерименту. Безконтейнерні методи значно підвищили можливості дослідників при вивченні будови розплавленої речовини за надвисоких температур, підійняли ступінь чистоти зразка та поліпшили умови експерименту при переохолодженню стані речовини. Застосування цих методів при структурних дослідженнях на речовинах у тиглі в високотемпературному стані знімаються такі проблеми: взаємодія з тиглем і результати впливу стінок тигля на структурні виміри. Особливо ці методи корисні при дослідженнях метастабільного або переохолодженого рідкого стану, де усувається, породжене тиглем, гетерогенне зародкоутворення. Зараз відомо декілька безконтейнерних методів для вивчення високотемпературної рідини в нормальному і переохолодженому станах. Найбільше широко застосовуються такі безконтейнерні методи: електромагнітна левітація (EML), левітація конічного сопла (CNL), електростатична левітація (ESL) і аероакустична левітація (AAL) [10]. EML і CNL первинні методи, що застосовуються разом з рентгівськими вимірами, у той час як складність ESL і AAL апаратних засобів обмежила їхнє використання для структурних вивчень. EML може використовуватися тільки з металевими зразками, які більше ніж 3 мм у діаметрі, і можуть стабільно утримуватися між двома наборами протифазних спіралей. Для підтримки на рівні індуктивного нагріву зразка використовується джерело радіочастоти (100-500 кГц). CNL використовує аеродинамічне перекачувальне сопло, що розширюється. Зразок з ізолятора або з метала, стабільно встановлюється в межах сопла. Лазерний промінь використовується, для нагріву зразка до необхідного рівня температур. У той час як, ці роботи засновані в основному на рентгівському розсіюванні, передбачається дослідження левітаційних рідин за методикою EXAFS.

Огляд робіт, які проведені в лабораторії рентгенографічного аналізу кафедри фізичної хімії за роки її існування по металевим розплавам [3; 5-7]. Основна частка структурних досліджень неупорядкованих конденсованих систем присвячена дослідженням бінарних (в деяких випадках потрійних) металевих розплавів. Це цикл робіт присвячений вивченню міжатомної взаємодії розплавів 3d- перехідних металів (Cu, Mn, Cr, Fe, Co, Ni та Ag) з германієм та (Fe, Co та Ni) з оловом. Останнім часом провадяться роботи по дослідженню бінарних і потрійних алюмінієвих розплавів, які мають схильність до утворення квазікристалів.

В усіх дослідженнях германієвих системах відзначається мікронеоднорідна будова розплавів, яка пов'язана з нееквівалентністю парних взаємодій Me-Me, Me-Ge, Ge-Ge і стабільність мікрогрупувань атомів складу Me_5Ge_3 (37.5 ат. % Ge), в яких в ближньому оточенні зберігається координація атомів і міжатомні відстані, які властиві інтерметаліду. Елементами мікронеоднорідної будови в залежності від складу є угруповання атомів Me_2Ge , Me_5Ge_3 та MeGe_2 та упорядкування атомів по типу твердого розчину германію в металі та чистого металу. Відмічені концентраційні інтервали, в яких формується своє ближнє оточення, виразно прослідковуються на концентраційній залежності структурних параметрів. Перегини на кривих залежності R1 (місцеположення першого піку КРРА) та A1(площина під першим піком КРРА) відповідають розглянутим сполукам. Навіть в системі Ag-Ge, яка відноситься до простих евтектичних систем, структурні параметри розплавів сильно відхиляються від адитивних залежностей, що корелює з аномальними властивостями концентраційних залежностей фізико-хімічних властивостей.

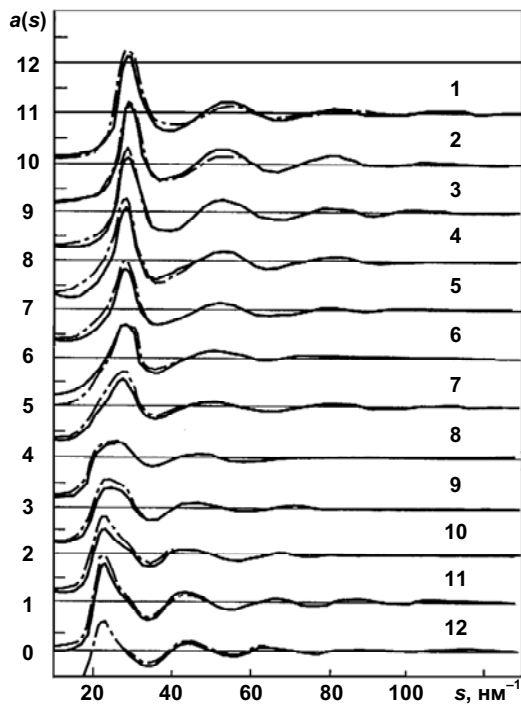


Рис. 1. Експериментальні СФ при температурі ліквідуса (штрих пунктирні лінії) і розраховані (суцільні) методом оберненого Монте-Карло структурні фактори для розплавів Co-Sn Вміст Sn, ат. % 1-0; 2-8; 3-16,4 4-42; 5-32; 6-40; 7-50; 8-67; 9-72; 10-80; 11-90; 12-100.

Причинами цих явищ є металізація, при плавленні германію, жорстких ковалентних зв'язків і поява вільних електронів з утворенням в системі благородний метал-германій фаз Юм-Розері і зміни характеру взаємодії між різносортовними атомами. Проведено дослідження будови розплавів Fe-Sn, Co-Sn та Ni-Sn в широкій концентраційній і температурній області. Встановлено, що перегрів розплаву на 200-300 K практично не змінює значення структурних параметрів. В цих дослідженнях вперше застосовано метод оберненого Монте-Карло і отримані парціальні міжатомні відстані (Me-Me, Me-Sn та Sn-Sn). На кривих структурного фактору $a(s)$ (рис.1 для системи Co-Sn) та структурних характеристиках (рис. 2) можна виділити дві концентраційні області, що

відрізняються своєю будовою – область високого вмісту перехідних металів (0~40-50 ат. %), де параметри структури змінюються лінійно з зміною вмісту олова та область високої концентрації олова (70-100 ат. %) з значенням структурних параметрів, які практично не змінюються. Область концентрації 40-70 ат. % Sn можна вважати перехідною. Тут відбувається різка зміна параметрів ближнього порядку S_1 , R_1 , A_1 та структурного фактору. Парціальні структурні фактори $a_{Me-Sn}(S)$, $a_{Me-Sn}(S)$ ідентичні і близькі до чистого перехідного металу, що свідчить про збереження його ближнього порядку і формуванні в розплаві структури по типу твердого розчину заміщення. На це вказують і хід кривих зміни парціальних міжатомних відстаней розплаву. Концентраційні границі розчинності зменшуються при переході від систем Fe-Sn до Ni-Sn, тобто по мірі збільшення взаємодії між різними атомами.

За останні роки проведено дослідження структури розплавів бінарних Al-Me (Me=Co, Ni, Cu) та потрійних систем Al-Ni-Fe та Al-Ni-Co. Вибір об'єктів дослідження пов'язано з тим, що в цих системах при гартуванні утворюються квазікристалічні фази. З другого боку на всіх структурних факторах означених систем виявлено передпік. Припущення існування певної кореляції між причинами утворення передпіку та утворенням квазікристалів лягло в основу цих робіт. Для встановлення цього було проведено рентгенографічне дослідження розплавів в широкому температурному та концентраційному інтервалі, реконструйовано структурні моделі розплавів з кривих СФ за допомогою методу оберненого Монте-Карло, а отримані моделі детально проаналізовано статистично-геометричним методом Вороного-Делоне. Встановлено суттєві відхилення від адитивності концентраційних залежностей структурних параметрів (R_1 та S_1) для рідких сплавів Al-Co, Al-Ni та Al-Cu, що обумовлена пріоритетністю взаємодії між атомами різного сорту. Для розплавів Al-Co, Al-Ni, Al-Cu, Al-Ni-Fe та Al-Ni-Co при переважаючому вмісті алюмінію, на кривих експериментального СФ зафіксований передпік (в області значень вектора дифракції від 1 до 2 Å⁻¹). Існування передпіку на кривих СФ є наслідком середнього порядку у розплавах, що обумовлено кореляцією у розташуванні атомів перехідних металів на відстанях 0,41-0,44 нм в складі пентагональних кілець, як структурних елементів політетраедричних кластерів.

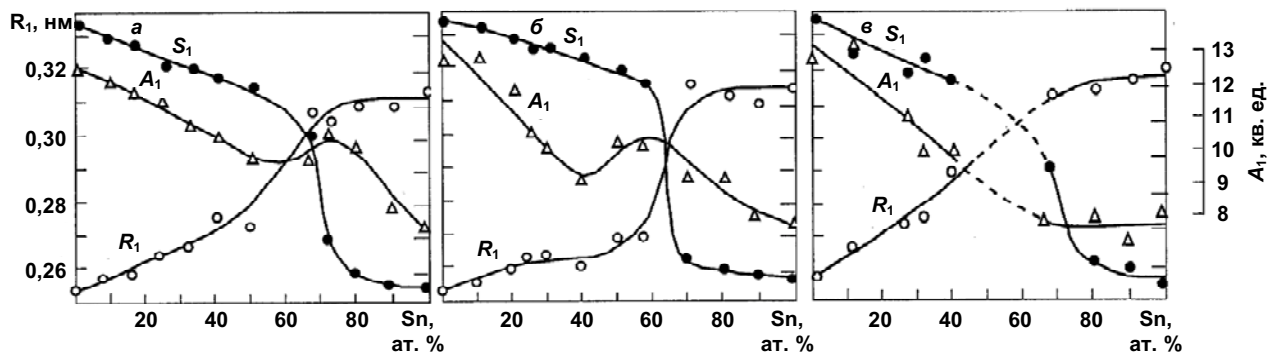


Рис. 2 Концентраційні залежності параметрів ближнього порядку розплавів Co-Sn (а), Ni-Sn (б), Fe-Sn (в).

Утворення кластерів з таким специфічним хімічним впорядкуванням є наслідком сильної взаємодії між атомами алюмінію та перехідних металів. Встановлено немонотонну концентраційну залежність характеристик локальної структури атомів для розплавів Al-Ni та Al-Co в області концентрацій, що відповідає утворенню квазікристалічних фаз при швидкому загартуванні розплаву.

В останні роки наряду з методом оберненого Монте-Карло для опису будови некристалічного конденсованого стану почав застосовуватися метод молекулярної динаміки.

Висновки. Лабораторія рентгенографічного аналізу кафедри фізичної хімії, яка була створена Г.І.Баталінім внесла гідний внесок в розвиток дослідження будови

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. Поик О. 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. Судавцова, д-р хім. наук, О. Бєлобородова, 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 вивчалися з використанням гальванічних елементів з розплавленим сольовим електролітом:

(-) Al_{рід.} | Al³⁺ в розплаві KCl-NaCl | (Al-Me)_{рід.} (+)
та (-) Me_{рід.} | Me²⁺ 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