

Викладено дані про будову, властивості та застосування нових систем на основі розплавів металів, оксидів, комплексних сполук, сенсорних та сорбційних матеріалів.

Для викладачів, наукових співробітників, аспірантів і студентів.

Data of structure, properties and application of new systems based on metal and oxide melts, metal complexes, sensory and sorption materials are presented in the bulletin.

For lecturers, scientists, aspirants and students.

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР	М.С. Слободяник, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, проф.
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ	С.А. Куліченко, канд. хім. наук, доц. (відп. секр.), В.В. Сухан, д-р хім. наук, проф., В.К. Яцимирський, д-р хім. наук, проф., М.Ю. Корнілов, д-р хім. наук, проф., В.Г. Сиромятніков, д-р хім. наук, проф., В.П. Хиля, д-р хім. наук, проф., В.М. Зайцев, д-р хім. наук, проф., І.В. Комаров, д-р хім. наук, проф.
Адреса редколегії	01030, Київ, вул. Володимирська, 60, хімічний факультет; ☎ (38044) 239 33 98
Затверджено	Вченою радою хімічного факультету 26.03.08 (протокол № 8)
Атестовано	Вищою атестаційною комісією України. Постанова Президії ВАК України № 1-05/7 від 9.06.99
Зареєстровано	Міністерством інформації України. Свідоцтво про державну реєстрацію КІ № 251 від 31.10.97
Засновник та видавець	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Свідоцтво внесено до Державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02
Адреса видавця	01601, Київ-601, 6-р Т.Шевченка, 14, кімн. 43; ☎ (38044) 239 31 72, 239 32 22; факс 239 31 28

ВИПУСК 46

Георгій Іванович Баталін (до 90-річчя від дня народження)	4
Сокольський В., Казіміров В., Роїк О., Самсонніков О., Шовський В., Смик С. Внесок кафедри фізичної хімії в дослідження металічних розплавів	5
Судавцова В., Белобородова О., Котова Н., Зіневич Т. Розвиток термодинамічних досліджень металічних сплавів на кафедрі фізичної хімії	9
Сокольський В., Роїк О., Рябцев І.І., Рябцев І.О., Міщенко Д., Токарев В. Вплив діоксиду цирконію на віддільність шлакової корки при наплавленні	12
Сокольський В., Казіміров В., Шовський В., Галініч В., Токарев В., Кузьменко В., Гончаров І., Шевчук Р., Міщенко Д. Досягнення кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та відділу зварювальних матеріалів Інституту електрозварювання ім. Є.О.Патона в області дослідження шлакових систем	14
Пенкова Л., Павленко В., Присяжна О., Фрицький І. Інгібування ферментативної активності лужної фосфатази бінкулеативними піразолвмісними лігандами	19
Іщенко О., Яцимирський А., Матушко І., Максимович Н., Ріпко О., Деркаченко Н., Чернявська Т. Адсорбційні властивості промотованих 3d-металами сенсорних матеріалів на основі SnO ₂	21
Усенко Н., Березуцький В., Іванов М. Ентальпії змішування в подвійних розплавах лантану і церію з паладієм та платиною	22
Бувайло А., Максимович Н., Олексенко Л., Сколяр Г. Розробка газочутливого шару напівпровідникового сенсора на основі матеріалу, отриманого за золь-гель методом із застосуванням етандіолу-1,2	25
Олексенко Л., Юе Чень, Кузьмич І. REDOX свойства и каталитическая активность в реакции окисления со медьсодержащих цеолитных систем	26
Матейко І., Шевченко М., Котова Н., Судавцова В. Система Al-Si	28
Заславський О. Формування "незвичайних" станів речовини методом вакуумної конденсації	31
Вовкотруб Н., Судавцова В., Подопрігора Н., Котова Н., Лагодюк Ю. Термодинамічні властивості розплавів потрійних систем Ni-Al-M	34
Судавцова В., Галініч В., Гончаров І., Міщенко Д., Шевчук Р. Термодинамічні властивості зварювальних шлаків системи SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – MgO – CaF ₂	37
Третьяков О. Моделювання кінетики процесу гомогенної кристалізації з розчинів	39
Роїк О., Галушко С., Казіміров В., Самсонніков О., Сокольський В., Шовський В. Рентгенодифракційне дослідження розплавів Al-Mn	41
Третьяков Д., Чернухін С., Сидоров Д., Присяжний В. Електрохімічна поведінка електродів на основі сольватів з диметилсульфоном	43
Задерко О., Гріщенко Л., Діюк В., Савицька А., Яцимирський В. Модифікування систем на основі активованого вугілля меркаптоацетатом натрію	45
Герасьова В., Безугла Т., Діюк В., Яцимирський В. Каталітична активність гетеробіметалічних комплексів Cu/M (M=Zn, Mn), нанесених на активоване вугілля, в реакції розкладу пероксиду водню	48
Матейко І., Судавцова В., Котова Н., Шаркіна Н. Термодинамічні властивості розплавів систем Si – P3M і Si – Al – P3M	50

CONTENTS

ISSUE 46

Georgiy Ivanovych Batalin (90th birth anniversary).....	4
Sokolskii V., Kazimirov V., Roik O., Samsonnikov O., Shovskii V., Smik S. The contribution of the physical chemistry department to research of metallurgical melts	5
Sudavtsova V., Bieloborodova O., Kotova N., Zinevich T. Development of thermodynamic researches of metal alloys on physical chemistry department	9
Sokolskii V., Kazimirov V., Roik O., Riabcev I., Riabcev I., Michenko D., Tokarev V. The Influencing of the zirconium dioxide on a separability of a slag crust at a surfacing.....	12
Sokolskii V., Kazimirov V., Shovskii V., Smik S., Galinich V., Tokarev V., Kuzmenko V., Goncharov I., Shevchuk R., Mishenko D. Achievements of department of physical chemistry of the national Taras Shevchenko university of Kyiv and department of welding materials of Paton welding institute in a investigating of slag systems.....	14
Penkova L., Pavlenko V., Prysiashna O., Fritsky I. Inhibitory effect of pyrazole derivatives on the p-nitrophenyl phosphate phosphatase activity of alkaline phosphatase	19
Ischenko O., Yatsymyrskyy A., Matushko I., Maksimovich N., Ripko O., Derkachenko N., Chernyavska T. Adsorption properties of sensor materials based on SnO ₂ promoted with 3-d metals	21
Usenko N., Berezutsky V., Ivanov M. Enthalpies of mixing of binary liquid alloys of lanthanum and cerium with platinum and palladium.....	22
Buvailo A., Maksymovych N., Oleksenko L., Skolyar G. the creation of a gas sensitive semiconductor sensor on the base of a material, formed by zol-gel method using ethandiol-1,2.....	25
Oleksenko L., Chen Yue, Kuzmich I. Red-ox properties and catalytic activity in CO oxidation copper-containing zeolite systems	26
Mateyko I., Shevchenko M., Kotova N., Sudavysova V. The Al-Si system	28
Zaslavskii A. The formation of "abnormal" states of substance by the vacuum condensate method.....	31
Vovkotrub N., Sudavtsova V., Podoprighora N., Kotova N., Lagodyuk Yu. Thermodynamic properties of liquid alloys of Ni-Al-M systems	34
Sudavtsova V., Galinich V., Goncharov I., Mischenko D., Schevchyk R. Thermodynamics properties of welding slags of system SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – MgO – CaF ₂	37
Tretyakov O. Simulation of homogeneous crystallization process kinetics from solutions	39
Roik O., Galushko S., Kazimirov V., Samsonnikov O., Sokolskii V., Shovskii V. The X-ray study of the liquid Al-Mn alloys	41
Tretyakov D., Chernukhin S., Sidorov D., Prisiashnyi V. Electrochemical behavior of electrolytes based on dimethylsulfone solvates	43
Zaderko A., Grishenko L., Diyuk V., Savytska A., Yatsimirsky V. Modification of activated carbons with sodium mercaptoacetate	45
Gerasova V., Bezugla T., Diyuk V., Yatsimirsky V. The catalytic activity of heterobimetallic complexes Cu/M (M=Zn, Mn) supported on activated carbon in the reaction of hydrogen peroxide decomposition	48
Mateiko I., Sudavtsova V., Kotova N., Sharkina N. The thermodynamical properties of melts Si-REM and Si-Al-REM systems.....	50

**ГЕОРГІЙ ІВАНОВИЧ БАТАЛІН
(ДО 90-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)**

12 лютого 2008 р. на хімічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка відбулися наукові читання, присвячені 90-річчю з дня народження професора Георгія Івановича Баталіна, який присвятив роботі в університеті біля 35 років свого життя і багато зробив для розвитку фізико-хімічної освіти в нашій країні. Всі, хто працював разом з Г.І. Баталіним, дбайливо зберігають пам'ять про цю яскраву, всебічну особистість, широко відомого вченого і педагога.

Народився Г.І. Баталін 10 лютого 1918 р. в сім'ї службовця, економіста за фахом. В 1936 р. після закінчення середньої школи вступив на хімічний факультет Харківського державного університету ім. М. Горького. Там в той час навчалися і працювали видатні в майбутньому фізико-хіміки І.М. Францевич та В.Н. Єременко. Багаторічна дружба і співпраця Г.І. Баталіна з цими вченими, яка зародилася в Харківському університеті, в подальшому значним чином вплинула на розвиток фізико-хімічного матеріалознавства на Україні.

Після закінчення університету до початку 50-х років Георгій Іванович Баталін працював в Інституті чорної металургії АН УРСР (під час війни – у Свердловську, а з 1944 р. – в Києві). З самого початку його науково-дослідна діяльність була пов'язана з впровадженням результатів фізико-хімічних досліджень у виробничу практику. В 1948 р. він створив прилад для визначення вмісту водню в розплавленому металі, який широко застосовується не тільки в дослідницьких лабораторіях, але й на заводах. В 1952 р. захистив кандидатську дисертацію "Водень в сталі".

З 1954 р. життя і наукова діяльність Георгія Івановича Баталіна безперервно пов'язана з хімічним факультетом Київського державного університету імені Т.Г. Шевченка. У 1965 р. він очолив кафедру фізичної хімії, якою керував протягом 23 років. Маючи неабиякі організаторські здібності, Георгій Іванович завжди націлював кафедру на вирішення важливих наукових і освітніх завдань. Під його керівництвом кафедра неодноразово виборювала звання кращої кафедри університету. В цей період на кафедрі інтенсивного розвитку досягає науковий напрямок з фізико-хімічного аналізу конденсованих систем при високих температурах, що був заснований його попередниками – професорами І.М. Францевичем та В.Н. Єременком, які очолювали кафедру фізичної хімії у повоєнні роки.

В 1972 р. Георгій Іванович захистив докторську дисертацію. Вона була присвячена вивченню термодинаміки і структури алюмінієвих розплавів. Згодом ним із співробітниками було виконано широкомасштабні комплексні дослідження з вивчення термодинамічних, структурних та магнітних характеристик металічних розплавів великої кількості інших систем. Коло об'єктів дослідження з часом розширювалося за рахунок вивчення термодинаміки і структури шлакових розплавів, яке було націлене на розв'язання актуальних проблем зварювальної техніки і виконувалось у співпраці з Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона АН УРСР та з іншими науково-дослідними установами металургійного профілю. З огляду на необхідність конструювання та виготовлення оригінальних високотемпературних установок та розробки відповідних методик вимірювання ці дослідження були досить складними. Але за участі Георгія Івановича, який був досвідченим експеримента-

тором, всі складні задачі знаходили свій розв'язок. Наукові дослідження цього напрямку знайшли високу оцінку фахівців. За цикл наукових праць з хімічної термодинаміки металічних сплавів Г.І. Баталіну у складі авторського колективу було присуджено Державну премію УРСР в галузі науки і техніки за 1985 р.

В своїй науковій діяльності Георгій Іванович брався за вирішення складних актуально-важливих питань і залучав до їх розв'язання передові експериментальні й математичні методи. Ним на хімічному факультеті було започатковано читання курсу лекцій із застосування методів математичної статистики до обробки результатів експериментальних вимірювань. У кінці 70-х і на початку 80-х років ним створюється на кафедрі фізичної хімії ще один напрямок експериментальних досліджень, який пов'язаний з вивченням фізико-хімічних властивостей та структури плівок, отриманих методами електронно-променевого та лазерного напilenня. В цей період на кафедрі під його керівництвом організовуються потужні лабораторії рентгено-графічного та електро-нно-оптичного аналізу.

З 1981 по 1986 рр. Георгій Іванович Баталін був деканом хімічного факультету. Керуючи великим колективом, він невтомно працював над розвитком досліджень в галузі сучасної хімії, віддаючи багато сил та енергії розвитку нових методів дослідження, розширенню експериментальної бази кафедр, оснащенню їх новою обчислювальною технікою, зростанню наукових кадрів і розвитку багатьох питань, пов'язаних з діяльністю Київського університету ім. Т.Г. Шевченка як одного з передових вузів України. Як керівник Георгій Іванович знаходив до кожного співробітника індивідуальний підхід, доручаючи йому таку справу, виконуючи яку, людина могла розкрити свої здібності в повну силу. Особливо пригадується його дбайливе ставлення до молоді, яке відзначалось доброзичливістю і готовністю підтримати в складний час.

Талановитий вчений і педагог, Г.І. Баталін завжди приділяв велику увагу видавничій діяльності. Він є автором понад 300 наукових праць, трьох монографій і двох широко відомих задачників з фізичної хімії. У видавництві КДУ ним видано велику серію методичних розробок з фізичної хімії, а також із застосування обчислювальної техніки в навчальному процесі. Багато сил і енергії віддавав Георгій Іванович підготовці спеціалістів високої кваліфікації. Він був членом двох спеціалізованих Рад з присудження вчених ступенів. Під його керівництвом виконано 20 кандидатських дисертацій, шестеро його учнів стали докторами наук. Він нагороджений медалями "За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг.", "Тридцать лет победы в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг." і "В память 1500-летия Киева".

Георгій Іванович Баталін був інтелігентною, високоосвіченою людиною. Коло його інтересів було широким. Він жваво цікавився історією, політикою, мистецтвом. Любив музику. Часто відвідував театри і художні виставки. Із захопленням займався садом.

Помер Георгій Іванович 13 лютого 1988 року, на три дні переживши свій 70-річний ювілей.

Справу, якій Г.І. Баталін присвятив своє життя, продовжують його учні.

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 слідуючи 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.

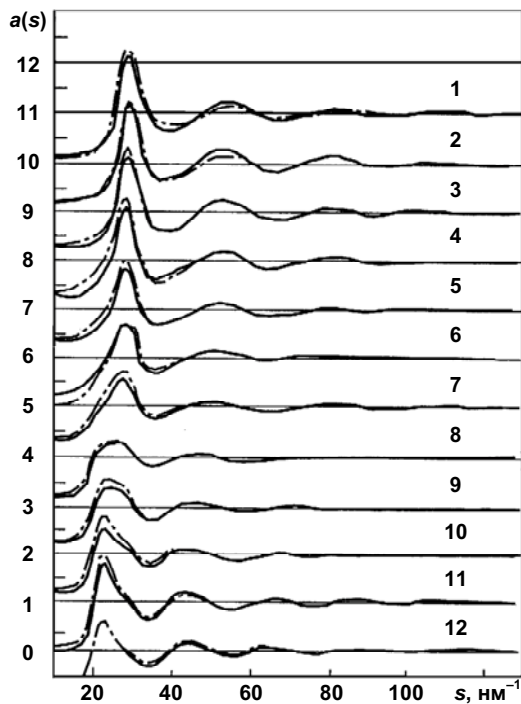


Рис. 1. Експериментальні СФ при температурі ліквідуса (штрих пунктирні лінії) і розраховані (суцільні) методом оберненого Монте-Карло структурні фактори для розплавів Co-Sn Вміст Sn, ат. % 1-0; 2-8; 3-16,4 4-42; 5-32; 6-40; 7-50; 8-67; 9-72; 10-80; 11-90; 12-100.

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.

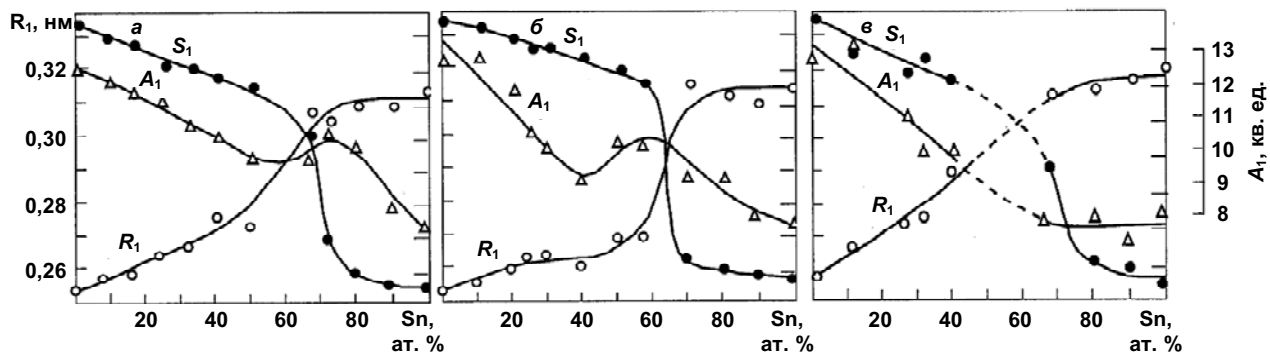


Рис. 2 Концентраційні залежності параметрів ближнього порядку розплавів Co-Sn (а), Ni-Sn (б), Fe-Sn (в).

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.Баталініним 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:

(-) 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 $\Delta_m H$. 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 $\Delta_m H$) припадає на подвійні граничні системи Ni-Si і Ni-Al відповідно. В

[1] є відомості про існування в системах Si(Ge)-Ni-Al потрійних фаз: τ_1 на основі сполуки $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{17}\text{Si}_{17}$; τ_2 на основі сполуки Ni_2AlSi ; τ_3 на основі сполуки $\text{Ni}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_6$ і потрійних сполук Ni_4AlSi , Ni_4AlGe при температурі 873 К. Оскільки наш експеримент проведено при значно

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

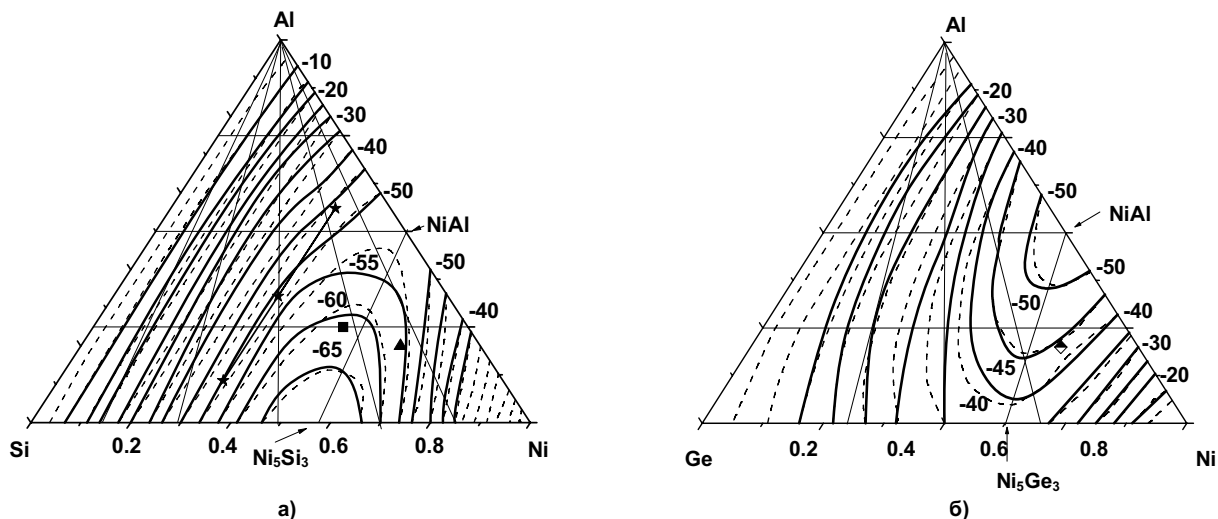


Рис. 1. Ізолії інтегральних ентальпій змішування (кДж/моль) розплавів систем Ni-Al-Si(Ge), визначені методом калориметрії (суцільні лінії) при 1700 (1800) К і розраховані (пунктирні) за моделлю Боньє-Кабо, а також потрійні сполуки згідно з [1]: ● – Ni_2AlSi ; ▲ – Ni_4AlSi ; ★ – $\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Si}_3$, а також ◆ – Ni_4AlGe

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

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

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

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

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

Традиційно на кафедрі приділяється також велика увага дослідженню термодинамічних властивостей багатокомпонентних сплавів, які використовуються в металургії, зварюванні та інших галузях техніки. До таких досліджень відноситься визначення методами калориметрії й ЕРС парціальних мольних ентальпій та активностей силіцію, алюмінію, мангану, хрому, молібдену і інших в рідких багатокомпонентних сплавах на основі феруму. Для оцінки ступеню впливу різних елементів на активності вищеперелічених металів розраховували параметри взаємодії $\epsilon_i^M = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^M}{\partial [\%M]} \right)_{[\%M] \rightarrow 0}$. Вста-

новлено, що введення невеликих кількостей Si, Ni, Ti, Al, Mo обумовлює зміну активностей компонентів. Тому легуванням сплавів можна змінювати активності компонентів у необхідному напрямку.

Активності кисню в рідких подвійних і потрійних сплавах на основі Ni, Cu визначали методом ЕРС за допомогою кисневого концентраційного елементу виду $\text{Ni-NiO/ZrO}_2\text{-CaO/[O]Cu(Ni)-M/LaCrO}_3$ [11]. Врахування термодинамічних властивостей рідких багатокомпонентних сплавів на основі заліза дозволило з наукових позицій удосконалити схеми легування зварювальних дротів типу СВ-08Г2С.

Було також досліджено термодинамічні характеристики процесів розкиснення багатокомпонентних роз-

плавів на основі заліза, що містять кисень [4; 6]. Інформацію про активність кисню a_0 в розплавах на основі заліза було отримано експериментально безпосередньо в розплаві за допомогою "компенсаційного" способу методу електрорушійних сил з використанням твердого

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

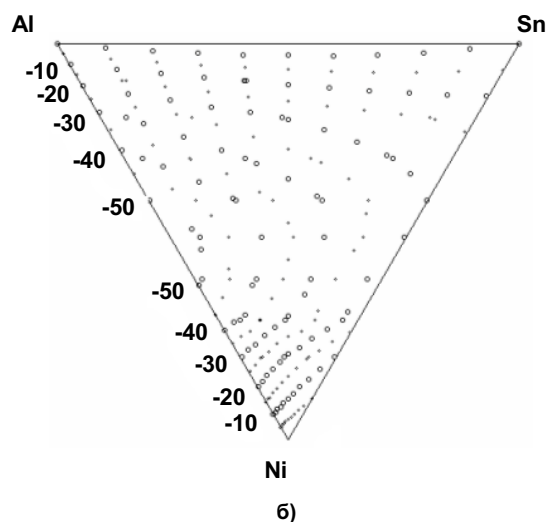
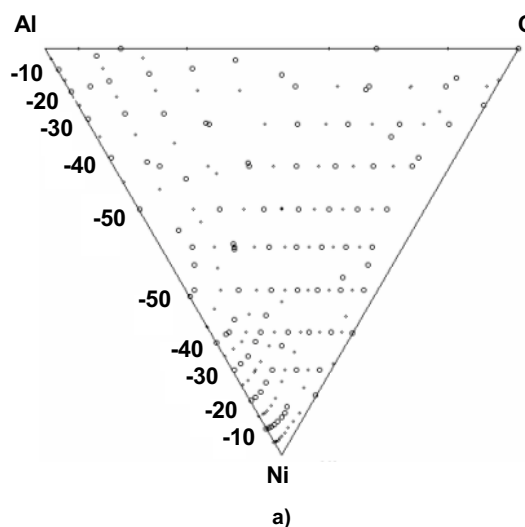


Рис. 2. Ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем Ni-Al-C (а) і Ni-Al-Sn (б), змодельовані за рівнянням Боньє-Кабо, кДж/моль

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

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

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

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

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

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

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

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

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 621.791.04

В. Сокольський, д-р хім. наук, О. Роїк, канд. хім. наук,
І.І. Рябцев, канд. тех. наук, І.О. Рябцев, канд. тех. наук,
Д. Міщенко, канд. тех. наук, В. Токарев, інж.

ВПЛИВ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ НА ВІДДІЛЬНІСТЬ ШЛАКОВОЇ КОРКИ ПРИ НАПЛАВЛЕННІ

Проведено обґрунтування (на основі даних рентгенографічного аналізу) доброї віддільності шлакової корки при зварюванні при додаванні в шихту порошкового дроту діоксиду цирконію

The substantiation (is conducted on the basis of the data of X-ray analysis) good separability of a slag crust during a welding at attachment in a blend of a powder strand of zirconium dioxide.

При наплавленні під флюсом з попереднім підігрівом або в кілька шарів на великих площах, температура деталі підвищується до 400 °С та вище, що значно ускладнює віддільність шлакової корки і знижує якість і продуктивність наплавлення [1]. В даний час накопичено великий експериментальний матеріал, що зв'язує погану віддільність шлакової корки з наплавленням металом через проміжний шар оксидів на його поверхні [8; 11; 13]. Віддільність шлакової корки можна поліпшити, змінюючи окисний потенціал шлаку, щоб виключити утворення проміжного оксидного шару, який сприяє зрощенню [12; 13]. Віддільність корки також залежить від температури затвердіння шлаку [9; 11], різниці коефіцієнтів термічного розширення (КТР) шлакової корки і наплавленого металу [4; 9].

Відомо, що на окисний потенціал і інші властивості шлаку в значній мірі впливає діоксид цирконію [4; 2; 10]. Попередні експерименти показали, що введення в шихту порошкового дроту цирконового концентрату $ZrSiO_4$ поліпшує віддільність шлакової корки при дуговому наплавленні під флюсом АН-348А [7; 9]. У даній роботі приводяться результати рентгенографічних досліджень шлакової корки при дуговому наплавленні низьколегованим порошковим дротом Пп-Нп-20ХГС.

Мета дослідження – пояснення причин позитивного впливу діоксиду цирконію на віддільність шлакової корки. Порошковими дротами діаметром 2 мм робили безперервне багат шарове наплавлення одиночних валиків довжиною 150-180 мм на пластини розмірами 20х50х200 мм. Режим наплавлення всіх шарів був постійним: струм 230-250 А; напруга 24-26 В; швидкість наплавлення 20 м/год. Всі дроти забезпечували добру віддільність шлакової корки при наплавленні третього-четвертого шару і тільки два з них забезпечували добру віддільність корки при наплавленні п'ятого шару.

Були виміряні деякі фізико-хімічні властивості корки – активність кисню [3; 7], в'язкість та коефіцієнт термічного розширення (КТР) [3; 6], але чіткої кореляції між цими властивостями та віддільністю шлакової корки не було встановлено. Проведено рентгенографічні дослідження шихти одного з дослідних порошкових дротів з найкращою віддільністю шлакових корок, флюсу АН-348А і поверхневого шару шлакової корки з боку наплавленого металу після наплавлення. Уточнення експериментальних даних здійснювалася за допомогою програми PowderCell (PCW), що вільно поширюється в мережі Інтернет [16]. Рентгенограма мінеральної складової шихти дослідного порошкового дроту, що містить цирконієвий концентрат, цілком узгоджується з рентгенограмою чистого цирконієвого концентрату $ZrSiO_4$, що свідчить про відсутність перетворень у процесі виробництва дроту (рис. 1). Для дослідження поверхневого шару шлакової корки зскрібали її поверхню за допомогою спеціального алмазного інструменту, перетирали отриманий матеріал в агатовій ступці, а потім, за допомогою магнітної сепарації, виділяли тонкий магнітний

шар (шлаковий шар в області контакту з наплавленим металом). Рентгенограми зразків з більш глибоких шарів корки свідчать про зменшення інтенсивності дифракційних максимумів зі збільшенням товщини шлакової кірки. Інтенсивність дифракційних ліній слабо відрізняється від фону в районі половини товщини корки.

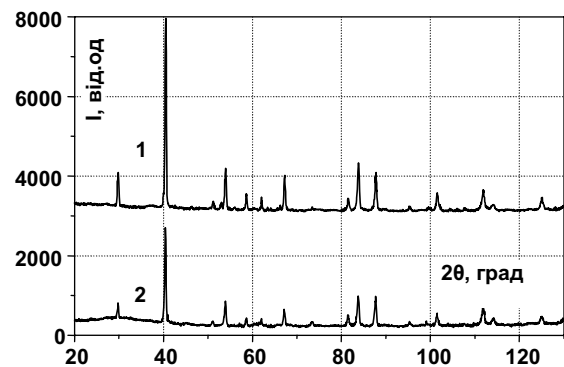


Рис. 1. Рентгенограми цирконієвого концентрату (1) і мінеральної складової шихти дослідного порошкового дроту Пп-Нп-20ХГС (2), отримані на $CrK\alpha$ -випромінюванні

Дослідження матеріалу поверхневого шару шлакової корки флюсу АН-348А ($CuK\alpha$ -випромінювання, на повітрі при кімнатній температурі) після наплавлення першого шару (гарна віддільність шлакової корки) і після наплавлення п'ятого шару (початок погіршення віддільності шлакової корки) показали, що в першому випадку на рентгенограмі присутні інтенсивні кристалічні піки (рис. 2, крива 3), а після п'ятого – кристалічні піки на рентгенограмі слабо відрізняються від фону (рис. 2, крива 2). Рентгенограма самого флюсу АН-348А також характеризується повною відсутністю кристалічних піків (рис. 2, крива 1)

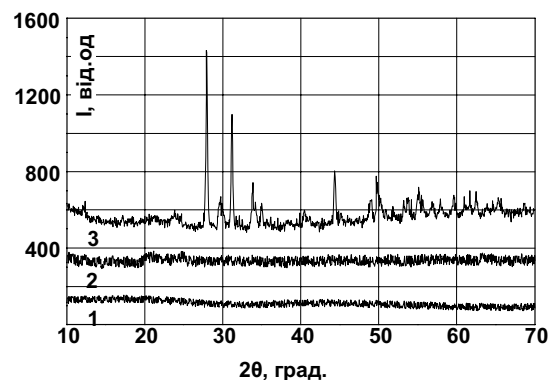
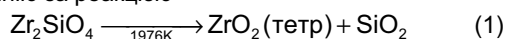


Рис. 2. Рентгенограми флюсу АН-348А (1) і отриманого шлаку після наплавлення під цим флюсом з поганою (2) і доброю (3) віддільністю шлакової корки ($CuK\alpha$ випромінювання)

У зразку поверхневого шару шлакової корки після першого наплавлення присутні кристалічні фази, що не відповідають можливим компонентам флюсу АН-348А та їх комбінаціям. Вони ідентифікуються як суміш моноклінного, тетрагонального та орторомбічного діоксиду цирконію (рис. 2, крива 3). Кубічний діоксид цирконію з ґраткою типу CaF_2 не виявляється. Таким чином, при одношаровому наплавленні діоксид цирконію не взаємодіє з іншими компонентами шлаку АН-348А та знаходиться в шлаковій компоненті в вигляді окремих включень трьох різних модифікацій діоксиду цирконію. На відміну від цього, у зразку шлакової корки після наплавлення п'ятого шару (рис. 2, крива 2) інтенсивні кристалічні піки не фіксуються і, очевидно, вільних включень діоксиду цирконію в цьому зразку немає. Відповідно до діаграми стану, у системі $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ присутня тільки одна сполука циркону (ZrSiO_4), який розкладається у твердій фазі при 1949 К. Результати наших досліджень показують, що ZrSiO_4 під час зварювання (наплавлення) розкладається на діоксиди цирконію і кремнезем за реакцією



Про це свідчить наявність ZrSiO_4 до процесу наплавлення в мінеральній складовій зварювального дроту (рис. 1, крива 2) і повна його відсутність у поверхневому шарі після наплавлення (рис. 2). Оскільки з продуктів розпаду циркону ідентифікуються тільки різні модифікації діоксиду цирконію, то можна припустити, що кремнезем частково розплавився і розчинився в рідкому шлаку, а діоксид цирконію не розчинився і навіть не розплавився в шлаковому розплаві. Про можливість тільки часткового розчинення SiO_2 свідчать слабкі кристалічні піки в районі $20\text{-}25^\circ$ по осі 2θ , які можна, з достатнім ступенем обережності, співвіднести з аморфною кремнеземною фазою в початковій стадії кристалізації. Непрямим підтвердженням розчинення SiO_2 є той факт, що при $T > 800\text{ K}$

$$K_c > K_p \quad (2)$$

де K_c – константа швидкості утворення циркону, K_p – константа швидкості його розкладання. Однак детальний розгляд умов термічного розкладання показав, що це явище все ж спостерігається, але тільки при видаленні кремнезему із сфери реакції [1; 5], у даному випадку при розчиненні SiO_2 в шлаковому розплаві.

Кристалічний діоксид цирконію в чистому вигляді при нормальному тиску у всьому температурному інтервалі може бути присутнім у трьох модифікаціях: моноклінній (низькотемпературній), тетрагональній і кубічній (стабільній при високих температурах). Діоксид цирконію приблизно до 1273 K має моноклінну ґратку. Густина моноклінного $\text{ZrO}_2 = 5,68\text{ г/см}^3$. При нагріванні вище 1273 K починається бездифузійне (мартенситного типу) перетворення моноклінного діоксиду цирконію в тетрагональний, що закінчується при температурі близько 1450 K . Тетрагональна модифікація існує до 2645 K з наступним переходом у гранецентровану кубічну (ГЦК) модифікацію. Плавлення кубічного діоксиду цирконію відбувається при 2973 K [1]. При тисках більш 40 кбар і високих температурах утворюється орторомбічний діоксид цирконію [1].

При охолодженні відбувається гістерезис перетворення ZrO_2 . Моноклінна форма з'являється при 1240 K , а тетрагональна зникає при 1023 K . Інтервал перетворення діоксиду цирконію зменшується з підвищенням його чистоти [15; 16]. Перехід моноклінного (стійкого) ZrO_2 у тетрагональну модифікацію і навпаки супроводжується зміною об'єму ZrO_2 на 7% , що приводить до розтріскування виробу. Ще більша зміна об'єму спостерігається при переході орторомбічної модифікації в моноклінну.

Для уточнення рентгенограм шлаку (рис. 2, крива 3), за допомогою програми PCW, з експериментальних

кривих віднімали фон. Потім уточнювали профіль експериментальної рентгенограми сумою теоретичних кривих, розрахованих для передбачуваних модифікацій ZrO_2 (метод Рітвелда) [5; 13; 14]. Розраховані криві з врахуванням об'ємної частки кожної модифікації ZrO_2 представлені на рис. 3. У якості основних величин, що уточнюються, використовувалися параметри елементарної комірки і об'ємний відсоток кристалічних фаз у зразку. Встановлено, що кристалічна фаза складається, в основному ($88,1\text{ об. \%}$), з моноклінного діоксиду цирконію з параметром комірки $a = 5.18\text{ (}5.17\text{)}\text{ \AA}$, $b = 5.24\text{ (}5.23\text{)}\text{ \AA}$, $c = 5.341\text{ (}5.36\text{)}\text{ \AA}$, $\beta = 99.18\text{ (}99.25\text{)}^\circ$. Тут і далі в дужках наведені параметри елементарної комірки вихідної фази до уточнення по програмі PCW. Тетрагональний діоксид цирконію ($9,27\text{ об. \%}$) має параметри ґратки $a = 3.63\text{ (}3.63\text{)}\text{ \AA}$, $c = 5.19\text{ (}5.20\text{)}\text{ \AA}$. Орторомбічний діоксид цирконію ($2,66\text{ об. \%}$) має параметри $a = 5.64\text{ (}5.59\text{)}\text{ \AA}$, $b = 6.43\text{ (}6.48\text{)}\text{ \AA}$, $c = 3.33\text{ (}3.33\text{)}\text{ \AA}$. Як видно з приведених даних, через швидкоплинність процесу зварювання перехід тетрагональної форми в моноклінну повністю не завершується і на границі метал-шлак концентрується кристалічний ZrO_2 у вигляді моноклінної (основна фаза), а також невеликих кількостей тетрагональної і, можливо, орторомбічної модифікацій. На перший погляд, присутність орторомбічної модифікації, що може бути отримана тільки при високих температурах і тисках, є малоімовірною. Однак, невеликі за розмірами включення кристалічного ZrO_2 у матриці основної фази шлакової корки можуть знаходитися під великим тиском, що перешкоджає утворенню менш щільної моноклінної фази і приводить до утворення невеликої кількості орторомбічної модифікації – найбільш щільної з усіх кристалічних модифікацій ZrO_2 .

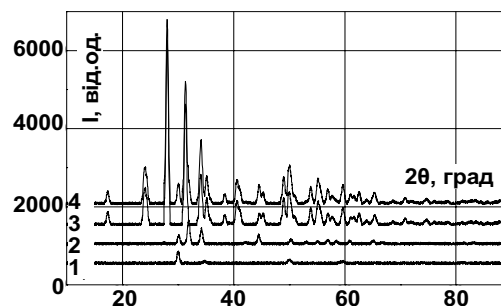
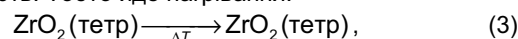


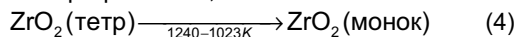
Рис. 3. Теоретичні рентгенограми різних модифікацій діоксиду цирконію з урахуванням їх об'ємних часток: 1- орторомбічний діоксид цирконію; 2 – тетрагональний діоксид цирконію; 3 – моноклінний діоксид цирконію; 4 – уточнена по PCW сумарна теоретична рентгенограма зразку з гарною віддільністю шлакової кірки (рис. 2, крива 3), отримана адитивним додаванням рентгенограм 1, 2 і 3.

Розплавлена крапля разом з мінеральними добавками проходить найбільш високотемпературну зону дуги за частки секунди. Навіть якщо температура дуги значно перевищує 2973 K , кожен фазовий перехід повинен супроводжуватися структурними перебудовами й енергетичними затратами, що вимагають певного часу на передислокацію атомів при утворенні нової кристалічної фази або на руйнування дальнього порядку при плавленні. Отже, повні структурні перебудови відбутися не встигають. Тобто йде нагрівання:



а потім йде цикл охолодження. Реалізація декількох фазових переходів, що включають плавлення, кристалізацію і кілька стадій перекристалізації за такий, відно-

сно малий проміжок часу, малоімовірна. Це перешкоджає утворенню кубічного діоксиду цирконію і, відповідно, плавленню ZrO_2 . Можливо, діоксид цирконію при цьому значно перегрівається, але



При влученні краплі в зону контакту з розплавленим металом зварювальної ванни діоксид цирконію локалізується на поверхні металу (густина ZrO_2 менше густини наплавленого металу, але більше густини шлаку) і вступає в контакт із розплавленим шлаком. Це приводить до того, що концентрація ZrO_2 у зоні контакту метал-шлак буде вище, ніж у загальному об'ємі розплавленого шлаку. Через відносно невелику концентрацію в матриці шлакової фази утворюються точкові включення діоксиду цирконію. При охолодженні в температурному інтервалі 1240-1023°, тобто в інтервалі, коли шлак вже затвердів, тетрагональна форма ZrO_2 в основному переходить у стабільну, при низьких температурах, моноклінну форму, що має мінімальну щільність і максимальний об'єм із усіх модифікацій ZrO_2 . Збільшення об'єму при фазовому переході (4) приводить до значних мікронапруг у середині шлакової корки, особливо на границі метал-шлак, оскільки в цьому районі концентрація діоксиду цирконію максимальна, що приводить до розтріскування шлакової корки на границі шлак-метал. Велика концентрація ZrO_2 в граничному шарі приводить до збільшення різниці КТР шлакової корки і наплавленого металу [6; 7], що значно поліпшує її відділюваність. При багатшаровому наплавленні, без перерви на охолодження виробу, основний метал сильно перегрівається. В результаті збільшується температура шлакової ванни, що приводить до плавлення діоксиду цирконію. Розплавлений ZrO_2 інтенсивно взаємодіє з перегрітим розплавленим шлаком і розчиняється в ньому. Тому він не виділяється в шлаковій корці у вигляді окремих включень, а формує з іншими компонентами шлаку складні системи оксидів рідинного типу, в яких практично відсутні фазові перетворення особливо із зміною об'єму. При значному збільшенні температури наплавленого металу позитивний вплив діоксиду цирконію на віддільність шлакової корки буде знижуватися.

Висновки. Задовільна віддільність шлакової корки при наплавленні порошковим дротом з $ZrSiO_4$ полягає в насиченні шлакової корки в районі границі метал-шлак

одним з продуктів розкладу $ZrSiO_4$ – кристалічним ZrO_2 . При охолодженні в температурному інтервалі 1240-1023 K в цій речовині відбувається перехід тетрагональної модифікації в моноклінну, що супроводжується збільшенням об'єму і приводить до появи локальних мікронапруг в районі граничного шару шлакової корки та її подальшого розтріскування. При багаторазовій наплавці, без перерви на охолодження, суттєво підвищується температура зварювальної ванни, що приводить до плавлення ZrO_2 та його розчинення в розплавленому шлаку з утворенням складних оксидних сполук рідинного типу, де фазові переходи, із збільшенням об'єму при охолодженні, відсутні.

1. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – К: Наука, 1970. – 456 с. 2. Бобриков Ю.В., Потапов Н.Н., Старченко Е.Г. Особенности окисления металла двуокисью циркония при наплавке под флюсом // Сварочное производство. – 1983. – № 9. – С. 6-7. 3. Т.П.Бондаренко, С.Т.Римский, А.В.Залевский и др. Методика измерения активности и парциального давления кислорода во флюсах // Сварочные материалы для механизированной дуговой сварки сталей. – Киев: ИЭС им. Е.О.Патона, 1991. – С. 57-61. 4. О.С.Волобуев, Н.Н.Потапов К вопросу о влиянии температурного коэффициента линейного расширения на отделимость шлаковой корки // Сварочное производство. – 1989. – № 8. – С. 37-39. 5. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии: Учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с. 6. Колисных В.Н., Шоно С.А., Сагинов И.А. Ротационный вискозиметр. А.С. СССР. № 667867. – М.Кл.2 GO1 №11/14. Оpubл.1979. – Бюл.№ 22. 7. Рябцев И.И. Улучшение отделимости шлаковой корки при повышенных температурах при дуговой наплавке под флюсом порошковыми проволоками. Сб. "Сваривания та суміжні технології". Матеріали III науково-техн. конференції молодих учених. – Київ: ІЕЗ ім. Е.О.Патона, 2005. – С.59-60. 8. Подгаецкий В.В. Некоторые особенности металлургических процессов при сварке стали под флюсом. дисс... канд.техн.наук. –К., – 1952. 9. Подгаецкий В., Кузьменко В. Сварочные шлаки. – К.: Наукова думка, 1988. 10. Потапов Н.Н. Окисление металлов при сварке плавлением. – М.: Машиностроение, 1985. – 216 с. 11. Походня И., Демченко Л., Явдошин И. и др. Кинетика образования промежуточного слоя между металлом шва и шлаковой коркой // Автоматическая сварка. – 1977. – № 2. – С. 1-4. 12. Походня И., Карманов В., Войткевич В. Исследование особенностей механизма сцепления шлаковой корки с металлом шва, легированного титаном и ванадием // Автоматическая сварка. – 1976. – № 6. – С. 1-4. 13. Походня И., Явдошин И., Карманов В. и др. Механизм сцепления шлаковой корки с поверхностью шва // Автоматическая сварка. – 1974. – № 5. – С. 5-9. 14. Фрумин И. Автоматическая электродуговая наплавка. – Харьков, 1961. 15. Rietveld, H.M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Cryst. 2(1969),65-71. 16. Yvon, K., Jeitschko, W. & Parthe, E.: LAZY PULVERIX – a program to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction patterns. Beschreibung, 1.12.1977.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 621.791.753.5.048

В. Сокольський, д-р хім. наук, В. Казіміров, д-р хім. наук,
В. Шовський, канд. хім. наук, В. Галініч, канд. хім. наук,
В. Токарев, інж., В. Кузьменко, д-р тех. наук, І. Гончаров, канд. тех. наук,
Р. Шевчук, канд. тех. наук, Д. Міщенко, канд. тех. наук

ДОСЯГНЕННЯ КАФЕДРИ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА ТА ВІДДІЛУ ЗВАРЮВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ІНСТИТУТУ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О.ПАТОНА В ОБЛАСТІ ДОСЛІДЖЕННЯ ШЛАКОВИХ СИСТЕМ

Розглянута вся сукупність робіт по рентгенографічному дослідженню структури розплавлених зварювальних флюсів та деяких модельних шлакових систем, що проведені на кафедрі фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та в відділі зварювальних матеріалів Інституту електрозварювання імені Є.О.Патона.

All combination of X-ray research of a constitution of molten welding fluxes and some model slag systems was reviewed. These activities are conducted on physical-chemistry department of the National Taras Shevchenko University of Kiev and in department of welding materials of the Paton welding Institute.

Бурхливий розвиток автоматичного зварювання під флюсом надав поштовх до розвитку наукових досліджень в цій галузі, де довгий час панував метод проб та похибок. Особливий інтерес проявився до проведення

прямих структурних досліджень шлакових систем, які становили основу зварювальних флюсів. Дійсно, до середини 70-х років минулого століття було накопичено багато експериментального матеріалу по властивостях

шлакових систем металургійного профілю, але практично повна відсутність структурних даних, суттєво стримує розвиток теоретичних підходів, котрі могли б узагальнити та систематизувати наявний матеріал. Завдяки зусиллям проф. В.В. Підгаєцького, який на той час керував відділом зварювальних матеріалів, значна частина фінансових потоків, які проходили через відділ, була спрямована на наукові дослідження. Проведений проф. В.В. Підгаєцьким моніторинг показав, що найбільш придатною установою для дослідження структури рідких шлакових систем, на той час, була кафедра фізичної хімії Київського університету ім. Т.Г. Шевченка. Кафедра, якою керував проф. Г.І. Баталін, мала кваліфікований персонал та деяке обладнання в галузі термодинамічних досліджень, функціонувала лабораторія по рентгенографічному дослідженню структури металічних розплавів. Як передбачалось, роботи по дослідженню шлакових розплавів трудомісткі, енергоємні, потребують додаткового обладнання та матеріалів, через що дослідження проводилися в рамках госпдоговірної тематики на протязі майже двадцяти років з 1975 по 1994 рр. Результати цих досліджень стали основою для однієї кандидатської та двох докторських дисертацій.

Перша робота в цьому напрямку стосувалася дослідження структури аморфного кремнезему в інтервалі температур 298-1773 К. Необхідність такого дослідження була пов'язана з відпрацюванням методики, порівнянням отриманих експериментальних даних з літературними, розробкою необхідного комплексу програм для обробки кривих інтенсивності (KI) розсіяного зразком рентгенівського випромінювання, розрахунку кривих структурного фактора (СФ) та радіального розподілу атомів (КРРА). Встановлено, що до 1273 К помітних структурних перетворень в аморфному кремнеземі не відбувається, а при більш високих температурах спостерігається зменшення середнього значення кута в зв'язках Si-O-Si між сусідніми, з'єднаних між собою вершинами, кремнійкисневими тетраедрами SiO_4^{4-} , параметри яких практично не змінюються в усьому температурному інтервалі. Дослідження силікатних стеклок з невеликими добавками TiO_2 та ZrO_2 дало можливість встановити структурну функцію титану та цирконію в матриці аморфного кремнезему. Згідно отриманих даних, катіони Ti^{+4} та Zr^{+4} не заміщують кремній в кремній-кисневій сітці, а утворюють власні мікрообласті, в яких координація титану по кисню дорівнює 6, а цирконію дещо більше.

Подальші роботи були пов'язані з дослідженням розплавів і стеклок бінарних силікатних систем $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , MnO-SiO_2 , $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, котрі розглядалися, як основа кремнеземистих зварювальних флюсів нового покоління. При інтерпретації експериментальних даних використовувалися такі фундаментальні фізико-хімічні величини, як іонні радіуси, числові значення яких бралися згідно Шеннона та Прюїта. Запропонована авторами система відображає залежність іонних радіусів від координаційного числа, спінового стану іонів 3d – перехідних металів, тощо. Використання цієї системи іонних радіусів дало можливість розширити систематику діаграм стану бінарних силікатних систем типу MeO-SiO_2 запропоновану Е. Герліхом, доповнивши її бінарними системами з оксидами 3d-перехідних металів [6]. Перший максимум KI для розплавів системи $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ має складну форму, котра змінюється з вмістом Na_2O місцеположення першого максимуму KI для стеклок зміщені відносно розплавів в напрямку більших значень вектора дифракції S ($S = 4 \pi \sin \theta / \lambda$). Для інтерпретації отриманих результатів була застосована методика "розмиття" дебаєвських відбиттів певних кристалічних фаз [6]. Встановлено, що форма першого

максимуму для стеклок та розплавів в області від кремнезему до $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ описується внесками від кремнезему та $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, а із збільшенням вмісту Na_2O – внесками від Na_2O та $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. На основі дифракційних досліджень наступні припущення щодо структури розплавів системи CaO-SiO_2 . При плавленні відбувається розклад складних кристалів з утворенням більш простої системи ближнього оточення, де одночасно існують орто- і тріортогрупи з тетраедрів SiO_4^{4-} . Координація кальцію по кисню може бути 6 або 8, причому кількість восьми – координованого кальцію збільшується з зростанням концентрації CaO . Дослідження розплавів системи MgO-SiO_2 показало, що в області складів поблизу MgSiO_3 в розплавах співіснують мікрогупування типу Mg_2SiO_4 та кремнезему. Досліджені розплави системи MnO-SiO_2 з вмістом 71.2; 66.7; 57.7 та 50.0 мол. % MnO , яким на діаграмі стану відповідає евтектика $\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$; ортосиліцид Mn_2SiO_4 ; евтектика $\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + \text{MnSiO}_3$ та евтектика $\text{MnSiO}_3 + \text{SiO}_2$. Детальний аналіз KI і КРРА засвідчив, що в розплавах, співіснують мікрогупування типу Mn_2SiO_4 та одного із компонентів розплаву – SiO_2 або MnO . В розплавах зафіксовано існування двох значень відстані Mn-O – 0.200 та 0.220 нм, що пояснюється залежністю іонного радіусу мангану від його спінового стану [6]. Якщо поле, що утворене атомами-сусідами слабке, то спіни d-електронів паралельні і вони не компенсують один одного, утворюючи високоспіновий, парамагнітний стан. В сильному полі, спіни компенсуються за рахунок попарного антипаралельного розташування (низько спіновий стан), що приводить до більш компактного "пакування" d-електронів, внаслідок чого іонний радіус Mn^{2+} зменшується. Частка відстаней із значенням 0.200 нм досягає максимальної величини для розплаву складу Mn_2SiO_4 з помітним зниженням для всіх інших розплавів.

Досліджені шлакові розплави, пов'язані з потрійними силікатними системами, сформованими на основі досліджених подвійних силікатних систем. Основою таких систем є система MnO-SiO_2 , компоненти якої (MnO і SiO_2) частково замінювали на TiO_2 (5, 10 та 15 мол. %), або ZrO_2 (5 та 10 мол. %). Оскільки діаграм стану таких систем не існувало, то розплави перегрівали на 50 – 200 К вище температури візуального плавлення. Тобто, температура дослідів визначалась відсутністю кристалічних піків на рентгенограми. Для інтерпретації експериментальних даних використовувались результати дослідження базової системи MnO-SiO_2 та окремо проведеного дослідження структури розплавів системи MnO-TiO_2 з вмістом 30, 35, 49, 52 та 67 мол. % TiO_2 . Для всіх розплавів (окрім зразка з вмістом 67 мол. % TiO_2), перший максимум KI гострий та високий, що свідчить про високий ступінь впорядкування структурних одиниць розплавів. Навпаки, перший максимум KI розплаву з вмістом 67 мол. % TiO_2 – низький та асиметричний, що характерно для структурно мікронеоднорідних систем. Перший координаційний максимум КРРА має складну форму. З боку малих R спостерігається наплив при 0.190 нм, а головний максимум знаходиться в районі 0.220 нм. При вмісті ~50 мол. % TiO_2 перший максимум локалізується при 0.197 ± 0.005 нм. Розрахунок координаційних чисел проведено таким чином, що внесок в площу першого максимуму дають координації Mn-O і Ti-O. При цьому брали до уваги, що координаційні поліедри для титану та мангану однакові, тобто $Z_{\text{Mn(O)}} = Z_{\text{Ti(O)}}$. Аналіз структурних факторів та КРРА привів дозволити зробити наступні висновки: 1) розплави, склади яких близькі до MnTiO_3 складаються з координаційних поліедрів, які близькі за формою та розмірами; навколо

атомів металу розташовуються приблизно 6 атомів кисню; 2) розплави, які близькі до Mn_2TiO_4 складаються з поліедрів різного типу, хоча $Z_{Me(O)} \sim 6$, про що свідчить наявність побічного максимуму з боку малих значень R , що може бути обумовлено присутністю іонів мангану з валентністю більше двох та низько валентних іонів титану. Подібне відмічено в кристалічних структурах типу шпінелі, до яких відноситься Mn_2TiO_4 ; 3) розплави складу Mn_2TiO_4 і $MnTiO_3$ структурно однорідні; збільшення вмісту TiO_2 відносно стехіометричного складу $MnTiO_3$ приводить мікронеоднорідної структури, основу якої складають мікрогрупування типу $MnTiO_3$ та TiO_2 . Особливістю експериментальних КІ потрібних розплавів $MnO-TiO_2-SiO_2$ є те, що при заміщенні SiO_2 на TiO_2 спостерігається ріст інтенсивності першого максимуму, який за формою та положенням близький до відповідних параметрів розплаву складу $MnTiO_3$. Для розплавів де концентрація SiO_2 становить 50 мол. %, форма і висота першого максимуму близькі до розплаву складу $MnSiO_3$. Ці данні свідчать про мікронеоднорідну структуру розплавів $MnO-TiO_2-SiO_2$, структурними одиницями якої є продукти розкладу $MnSiO_3$, а саме Mn_2SiO_4 та SiO_2 . Для інтерпретації отриманих результатів був проведений модельний опис кривих структурного фактору на базі мікро угруповань що співіснують в розплаві [6]. Отримані наступні результати – для складів, що містять 50 мол. % MnO експериментальний СФ задовільно описується моделлю, згідно якої в розплавах знаходяться мікро угруповання типу твердого розчину $MnSiO_3$ в $MnTiO_3$ (до 50 мол. %) та продукти розпаду $MnSiO_3$ – Mn_2SiO_4 та SiO_2 . Для розплавів системи $MnO-ZrO_2-SiO_2$ інтерпретація експериментальних КІ була суттєво ускладнена через появу сильного флуоресцентного випромінювання, джерелом якого були атоми цирконію при використанні $MoK\alpha$ – випромінювання. Для врахування цього ефекту була використана методика Я.І. Стеціва, яка ефективно зарекомендувала себе в електронографії аморфних плівок, що дало можливість

провести коректну інтерпретацію результатів дослідження систем з діоксидом цирконію [6].

Подальші дослідження пов'язані з розплавленими зварювальними флюсами виробництва Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона. На рис.1а показані структурні фактори розплавленого флюсу АН-67А, а на рис. 1б – розраховані КРРА при різних температурах. Загалом було досліджено 16 зварювальних флюсів в широкому температурному інтервалі.

Як видно з рис. 1, із зміною температури змінюється форма СФ та КРРА, що свідчить про зміну валентно-структурного стану катіонів і аніонів та, відповідно, властивостей флюсів. Нами була розроблена методика розрахунку важливої характеристики зварювальних флюсів – основності та її температурної залежності, що в значній мірі визначає властивості флюсу. Поняття основності було введено при вивченні реакцій, що відбуваються між металом і шлаком для визначення можливості дисоціації оксидних компонентів на катіони та аніони. Оксиди, що легко дисоціюють, названі "основними", а ті, що дисоціюють слабо – "кислотними". Оксиди, що не мають явно вираженої кислотної або основної природи одержали назву "амфотерні" [4; 7].

Індекс основності – кількісна характеристика основності шлакової оксидної системи, який використовується як значення, що корелює з хімічною дією системи. Різні методи визначення індексу основності групуються навколо теорій будови розплавлених шлаків: молекулярної, іонної і теорії основності Люїса. Оскільки сульфідна, фосфатна, карбонатна і водяна ємності шлаків (спроможність шлаку поглинати ті або інші компоненти в розчині) корелюють з основністю, вони, у достатній мірі, також можуть бути мірою основності шлаків [7]. Оксиди в шлаках, відповідно до молекулярної теорії, визначаються як фіксовані молекулярні основні або кислотні кисневмісні компоненти. Прийнятна форма визначення індексу основності (В) по цій теорії – відношення вмісту основних оксидів до вмісту кислотних, що, в рамках молекулярної теорії, задається рівнянням:

$$B = \frac{CaO + MgO + BaO + SrO + K_2O + Na_2O + CaF_2 + 0,5(MnO + FeO)}{SiO_2 + 0,5(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (1)$$

В рівн. (1) лужні і лужноземельні метали (в мас. %) вважаються основними. Віднесення до основного типу фториду кальцію CaF_2 , мабуть, обумовлено зменшенням активності SiO_2 в зварювальних процесах. Індекс основності у формі рівн. (1) рекомендований Міжнародним інститутом зварювання (МІЗ) для оцінки основності зварювальних флюсів. Іонна теорія взаємодії шлаку і

металу в сталеливарних системах відображена в роботах [2; 9]. Використовуються різні варіанти цієї теорії – модель поліаніонів, айсбергів і особливо теорія полімерної будови шлаків [1; 3]. Флорберг і Капур використовували цю концепцію, щоб одержати індекс основності аналогічний шкалі рН у водних розчинах [11].

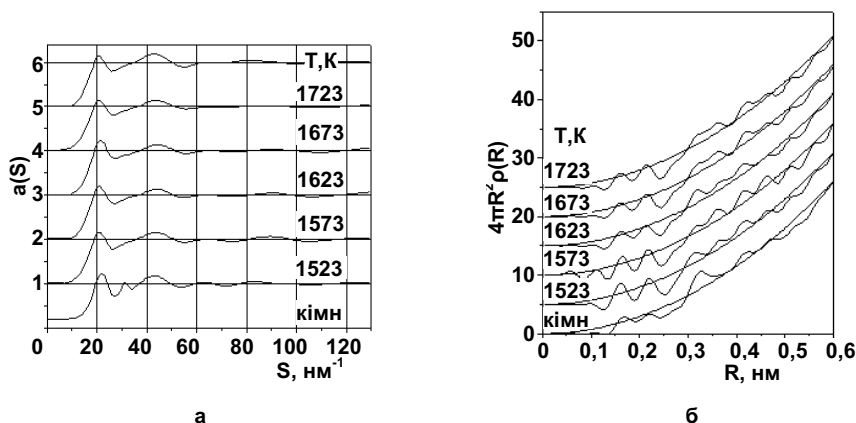


Рис. 1. СФ (а) та КРРА (б) розплавленого зварювального флюсу АН-67а

Зв'язок ємності з основністю шлаку відображено в [5]. Сильна кореляція між деякими фундаментальними

характеристиками катіону, наприклад, між іонним радіусом та вільною енергією утворення силікатів привела

до створення шкали відносної основності оксидів [10]. На цій базі зроблена спроба кількісно виміряти величину основності двох активних шлаків відносно трьох оксидів, які використовуються як вогнестійкі матеріали. Оптична основність впроваджена Дафі та Інграмом [8], які запропонували розділити катіони на поляризовані, типу Si^{4+} , Ti^{4+} і неполяризовані, типу Na^+ , K^+ і Ca^{2+} . Поляризований катіон відтягує негативний заряд з аніону кисню, що приводить до утворення ковалентного зв'язку. Частка ковалентності зв'язку залежить від спорідненості поляризованого катіону до негативного заряду, що визначається його електронегативністю. Ступінь, з яким аніон кисню передає негативний заряд катіону, визначає "стан" іону кисню. Кількісна міра донорної потужності аніонів кисню визначена в [11], як основність оксидної системи. В якості індикатора оксидних розплавів або стекол вибирається пробний (еталонний) іон. Введення невеликої кількості (слідів) металу, що використовуються в якості пробного (Ti^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}) і які мають електронну структуру $d^{10}s^2$ приводить до ефекту червоного зсуву в ультрафіолетовій області за рахунок переходу $1s^0 - 3p^1$. Чим більша ступінь червоного зсуву в області переходу $1s^0 - 3p^1$ у порівнянні з вільними (газоподібними) іонами $d^{10}s^2$, тим більша основність. Червоний зсув розглядається, як результат розширення зовнішніх орбіталей пробного іону, що викликається виключно передачею електронів від іонів кисню. Ефект вимірювали Дафі і Інграм спектроскопічними методами, що дало можливість запропонувати вираз для основності, яка згодом отримала назву оптичної і є логічним завершенням теорії основності Люїса [8]. Застосування шкали оптичної основності в металургійних і зварювальних процесах дає реальні переваги перед традиційними шкалами основності [12].

Суть ідеї визначення основності з даних рентгенодифракційного експерименту можна сформулювати таким чином. Із отриманої КРРА знаходять найбільш ймовірні найближчі міжкатіонні відстані та значення площ під максимумами, котрі адитивно пов'язані з координаційними числами атомів компонентів шлакових розплавів. Практично на всіх, отриманих нами КРРА, досить чітко виділяються два перших максимуми в інтервалах 0.162-0.178 нм та 0.205-0.240 нм, що відповідають найближчим відстаням катіон-кисень. В результаті аналізу результатів проведених досліджень встановлено, що перший максимум формується внеском від координацій катіон-кисень, де катіон має малий радіус, а другий максимум – внеском від аналогічних координацій де катіон має великий радіус. І хоча максимуми дещо перекриваються, їх можна коректно розділити, описуючи профіль кожного з них кривою гаусового, лорентцового або іншого типів.

Основні математичні викладки зводяться до наступного. Більшість відомих виразів для визначення основності в узагальненому вигляді можна записати в формі співвідношення:

$$B = \frac{\sum_{i=1}^{L_1} p_i \text{Me}_x \text{O}_y + \sum_{i=1}^{L_2} p_i \text{Me}_x \text{F}_y}{\sum_{i=1}^{L_3} p_i \text{Me}_x \text{O}_y} \quad (2)$$

Тут $\text{Me}_x \text{O}_y$, $\text{Me}_x \text{F}_y$ – компоненти розплавленого флюсу, відповідно, оксиди та фториди, вміст яких задається в масових або мольних відсотках; L_1 , L_2 , L_3 – кількості основних оксидів, фторидів та кислих оксидів, відповідно, p_i – вагові коефіцієнти компонентів. Ці вагові коефіцієнти пов'язані з хімічною силою кожного компоненту відносно металу та газового середовища. Оскільки, кожний із авторів по різному оцінює хімічну силу кожного компоненту,

то вони суттєво відрізняються і однозначно не інтерпретуються. Наприклад, в останній час, фторид кальцію не рахують за основний компонент, а приписують йому нейтральні функції і з розрахунків основності вилучають [7]. Внесок в площу першого (A_1) і другого (A_2) максимумів від пар атомів, один з яких є катіон металу, а другий – аніон кисню визначається співвідношенням

$$A_1 = \sum_{i=1}^{L_3} 2n_K K_K K_O Z_{K(O)}, \quad (3)$$

$$A_2 = \sum_{i=1}^{L_1} 2n_K K_K K_O Z_{K(O)}$$

Тут і далі n_K , n_O – атомні частки катіону металу та аніону кисню; K_K , K_O – усереднені по кутах розсіювання відносні атомні фактори розсіювання катіону та кисню відповідно; $Z_{K(O)}$ – число атомів кисню навколо катіону і $Z_{O(K)}$ – число катіонів навколо атому кисню, тобто координаційні числа катіону та кисню, відповідно.

На перший погляд, існує прямий зв'язок між концентрацією оксиду та основністю. Для деяких компонентів це дійсно так, якщо вони типово кислі (SiO_2), або типово основні (Na_2O , CaO), але є ціла група компонентів, які проявляють як кислі, так і основні властивості. Такими компонентами є оксиди алюмінію, титану, маргану та заліза і вони виконують подвійну функцію. Порівняльний аналіз з використанням іонних радіусів по Шеннону і Прюїту і з врахуванням координаційного стану катіонів і аніонів та результатів хімічного аналізу дозволив зробити такі узагальнення. 1. В перший максимум КРРА дають внески координації катіон-кисень, де катіон має малий радіус (0.04-0.08 нм), велику силу поля, високий ступінь окиснення (3^+ , 4^+), а координаційне число (КЧ) катіона по кисню близько до 4 (Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} тощо), тобто вони є кислими оксидами. 2. Другий максимум КРРА формується внесками від координацій катіон-кисень, де катіон має великий радіус (0.08-0.14 нм), малий ступінь окиснення (1^+ - 2^+), а КЧ катіона по кисню близько до 6. За результатами хімічного аналізу й аналізу суми іонних радіусів вказаних координацій, можна стверджувати, що перший максимум КРРА досліджених флюсів формується внесками від діоксиду кремнію та оксиду алюмінію. Проте, в більшості випадків, експериментальне значення A_1 перевищувало внесок від цих двох оксидів. Площа другого максимуму КРРА (A_2), котра формується внесками від оксидів літію, натрію, калію, магнію, кальцію, заліза і маргану, дещо менша розрахованої за (3). Це дало можливість припустити, що частина оксидів, що формують другий максимум, можуть давати внесок і в перший максимум.

Значення площ першого та другого максимумів змінюються взаємозалежно. У випадку великого вмісту Al_2O_3 , зростання площі першого максимуму приводить до паралельного зростання площі другого, а в усіх інших випадках зростання площі першого максимуму супроводжується зменшенням площі другого.

Якщо припустити, що в розплавлених шлаках формується щільне пакування кисневих атомів, то основні катіони повинні займати частину октаедричних, а кислі – частину тетраедричних пустот. Для аналізу профілю КРРА в області перших двох максимумів була розроблена програма, згідно якої внесок кожної координації описується гаусовою кривою, а повний профіль КРРА – сумою гаусових кривих типу:

$$\phi_i(R) = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\left[\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma_i^2}\right]}, \quad (4)$$

де R_{0i} , σ_i – місцеположення і дисперсія піку i -ї координації, відповідно. Далі необхідно найбільш оптимально описати профіль перших двох максимумів експеримен-

тальної КРРА і площі під ними, маніпулюючи, в можливих межах, місцеположенням піку, його висотою та дисперсією. Значення σ_i для кожної координації визначалося з умови найкращого збігу розрахованої та експериментальної КРРА в області перших двох максимумів. Для перевірки цих положень, були розроблені спеціальні програми для ПЕОМ з використанням машинної графіки, які дозволяють провести співставлення експериментального профілю перших максимумів КРРА з розрахованим за рівняннями (4). Форма піку для кожної координації задається гаусовою кривою, місцеположення якого визначається сумою радіусів кисню і відповідного катіону, а внесок в A_i – значенням площі A_i під гаусовою кривою. Для ілюстрації можливостей запропонованої методики на рис. 2 представлено опис профілю КРРА в області перших двох максимумів для розплавленого флюсу АН-67А, що дає можливість кількісної оцінки внеску кожної із координацій. На рис. 3 показані температурні залежності положення основного максимуму, значення площ перших двох максимумів, основності та часток кислого і основного внесків від оксидів алюмінію та марганцю (MnO) для розплавленого зварювального флюсу АН-67А, котрі розраховані із КРРА. Детальний аналіз, проведений В.Г. Кузьменко привів до висновків, що хід залежності основності від температури повинен бути такий, як показано на рис. 2 для флюсу АН-67А. Такий хід залежності мають флюси з великим вмістом глинозему.

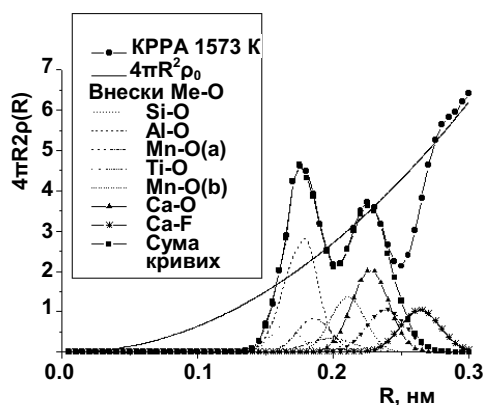


Рис. 2 Опис перших двох максимумів КРРА сумою внесків кожної з наведених координацій для флюсу АН-67А

На основі проведених робіт, була запропонована модель будови шлакових розплавів на основі щільних мікрогруповань сферичного типу та нанометричного розміру. Ці мікрогруповання розташовуються в узагальненому дифузному (квазігазовому) просторі [6]. Така система нагадує колоїдну частинку, але в ній відсутня міжмолекулярна рідина, а дифузний шар перекривається і формує неперервну матрицю. Оскільки, щільне мігругрупування нагадує міцелу малих розмірів, воно дістало назву наноміцел. Детально будова шлакового розплаву на основі наноміцел з щільним пакуванням атомів кисню описана в роботі [6]. На рис. 3 показана будова наноміцели згідно запропонованої моделі, а на рис. 4. будова шлакового розплаву на основі міцел при низьких (а) і при високих температурах (б).

Висновки. Проведено аналіз багаторічних структурних досліджень модельних оксидних систем та реальних зварювальних флюсів, що були започатковані проф. В.В. Підгаєцьким та проф. Г.І. Баталіним. проаналізовані структурні параметри шлакових систем, їх зв'язок з фізико-хімічними властивостями та методика визначення основності зварювальних флюсів з результатів рентгенодифракційного експерименту.

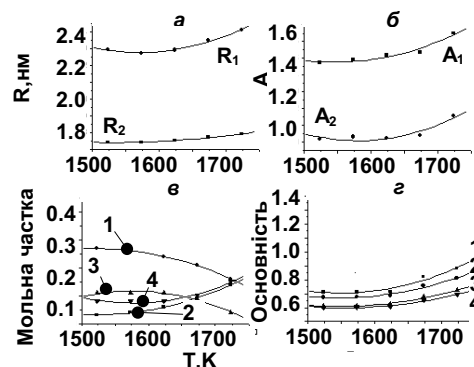


Рис. 3. Залежність положення першого (R_1) другого (R_2) максимуму КРРА (а); площини під першим (A_1) і другим (A_2) максимумом КРРА (б); кислоти (1) і основної (2) долі глинозему і оксидів марганцю (3) – (4) (в) та основності (г) від температури. 1-основність в мас. % без урахування внеску CaF_2 , 2- основність в мас. %; 3-основність в мол. % без урахування внеску CaF_2 , 4- основність в мол. %

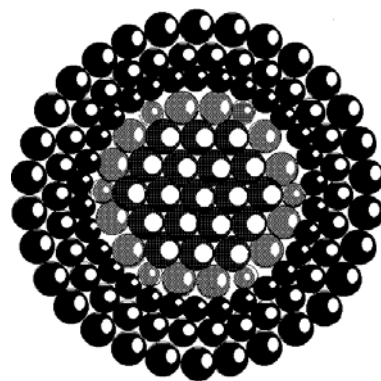


Рис. 4. Будова агрегату міцели щільного пакування кисневих атомів (відображені тільки кисневі атоми)

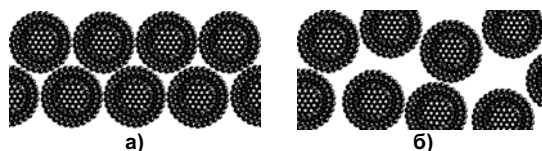


Рис. 5 Будова оксидного розплаву на основі міцел щільного пакування при низьких (а) та високих (б) температурах

1. Брук Л.Б., Топорищев Г.А. О связи физико-химических свойств с полимерной структурой силикатных расплавов. В. кн.- Исследование структуры магматических расплавов. 1981, Изд-во УНЦ АН СССР, с.16-20.
2. Герасименко П. Ионна теория та електрохімічна взаємодія шлаку і металу при виробництві сталі. –Київ: Наук. думка, 1966.- 152 с.
3. Новиков В.К. Развитие полимерной модели силикатных расплавов. Расплавы, 1987, №6, с. 21-33.
4. Потапов Н.Н. Основы выбора флюса при сварке сталей. – М: Машиностроение, 1979, 168 с.
5. Сомервилль И.Д. Измерение прогноза и применение емкостей металлургических шлаков / в кн. Инжекционная металлургия 86.-М.: Металлургия, 1990 с.107-130.
6. Шпак А.П., Сокольский В.Е., Казимиров В.П., Смык С.Ю., Кунцки Ю.А. Структурные особенности расплавов оксидных систем. –К., 2003.
7. Datta I., Paren W. Filler Metall Flux Basicity Determination Using the Optical Basicity Index.// Welding Research Supplement. 1989, №2, p.68-74.8. Duffy J., Ingram M..An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. -1976- J. Non-Cryst. Solids – №21 – P.373-410.
9. Flood H., Forland T., Grjothiem K. The Physical Chemistry of Metals. Inst. Min.Met. London 1953; p.46
10. J.F. Elliot. Slags for metallurgical process. Second International Symposium on Metall. Slags and Fluxes. Tall extract and Process Met. Meet.- 1984, p.45-61.11. Froberg M.C. and Kapoor, M. L. The application of a new basicity index of the metallurgical reactions. // Arch. Eisenittenwes.- 1971.- №4, P.182-188.
12. Garey C., Serie R., Gregory K., Qinglin H. Optical basicity a flexible basis for flux control in steelmaking. // 3 rd. Int. Conf. Molten slags and fluxes, Glasgow, 27-29 June. 1988. -London- 1989- P.157-162.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 542.978+577.15.025

Л. Пенкова, інж., В. Павленко, канд. хім. наук,
О. Присяжна, канд. хім. наук, І. Фрицький, д-р хім. наукІНГІБІЮВАННЯ ФЕРМЕНТАТИВНОЇ АКТИВНОСТІ ЛУЖНОЇ ФОСФАТАЗИ
БІНУКЛЕАТИВНИМИ ПІРАЗОЛВІСНИМИ ЛІГАНДАМИ

Досліджена ефективність інгібування каталітичної активності лужної фосфатази новими 3,5-заміщеними похідними 1H-піразолу. Виявлено, що серед чотирьох досліджуваних сполук є як обернені, так і не обернені інгібітори. Показано, що йони магнію не виявляють впливу на інгібіторний ефект.

Inhibition efficiency of the catalytic activity of alkaline phosphatase by novel 3,5-substituents of 1H-pyrazolate was examined. This indicates that among four tested compounds there are competitively and uncompetitively inhibitors. It was shown that magnesium ions do not influence on inhibitor effect.

Вступ. Лужна фосфатаза (ЛФ) належить до сімейства цинквісних металоферментів. Міститься насамперед у печінці та кістках. Підвищення рівня ЛФ може бути єдиною аномалією при первинному біліарному цирозі та інших холестатичних захворюваннях. Підвищення рівня ЛФ при нормальних чи трохи підвищених рівнях інших показників може також вказувати на інфільтративний (пухлинний) процес [4].

Не дивлячись на те, що виявлення фосфатазної активності є одним з давно використовуваних ензиматичних лабораторних тестів, він не втрачає своєї значущості і тепер, особливо при захворюваннях гепатобіліарної системи. При цьому, невід'ємною складовою цих тестів є підбір інгібіторів активності ЛФ для створення нових терапевтичних агентів.

Лужна фосфатаза (рис. 1(а)) містить активний центр, в якому знаходяться два йони цинку, кожний з яких оточений донорними атомами кисню (що належать аспаргіновим залишкам) та нітрогенами імідазольних циклів (що належать боковим ланцюгам залишків гістидину). При цьому відстань метал-метал дорівнює 4,1 Å. Третій йон металу – магній – не координується до субстрату при каталітичному акті, виконуючи роль алостеричного елементу, і знаходиться на відстані ~5Å від активного центру. При фосфоестерному гідролізі два йони цинку містково зв'язані координованою молекулою фосфоестеру. Вказана міжметальна відстань та розмір "кишені" добре корелює зі стандартними значеннями міжметальних відстаней у типових біметальних піразолвісних комплексах, які містять замісники в третьому і п'ятому положеннях гетероциклу, при реалізації місткових способів координації (рис. 1(б)).

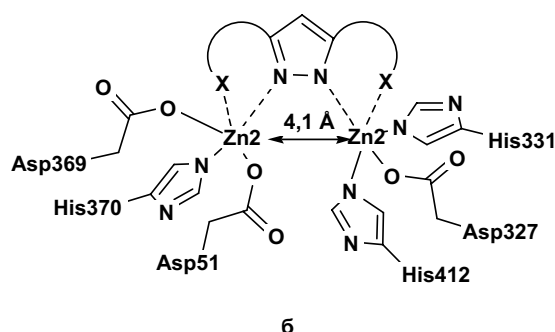
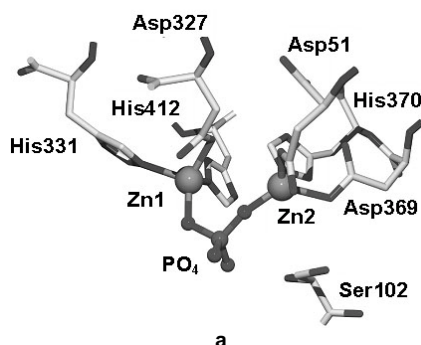


Рис. 1. (а) Будова активного центру лужної фосфатази з *E. coli* зі зв'язаним фосфатом (PDB-ID 1ED8) [10].
(б) Можлива координація піразолвісних лігандів до активного центру лужної фосфатази.

Тому нами було вирішено дослідити можливу інгібіторну дію піразолвісних лігандів 3-[(1E)-N-гідроксипіразол-4-метил-1H-піразол-5-карбоної кислоти (L1), (E,E)-(4-метил-1H-піразол-3,5-диіл)біс(метилметанон) діоксиму (L2), 3,5-піразолдихлоридної кислоти

(L3) та (1E,1'E)-1,1'-(4-метил-1H-піразол-3,5-диіл)діетанон дигідрозону (L4) на функціональну активність цинквісного ензиму ЛФ, в якому присутній біядерний активний центр.

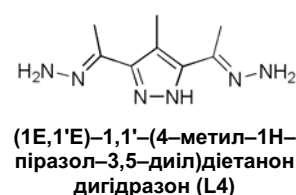
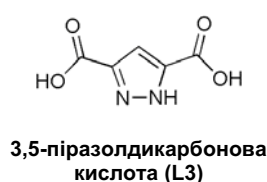
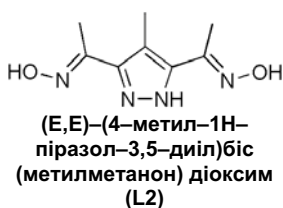


Схема 1

Методи дослідження. При синтезі заміщених 1H-піразолів використовували ацетилацетон, тозилхлорид, триізопропіламін фірми "Aldrich", азид натрію, гідрокарбонат натрію, гідроксид натрію, гідрохлорид гідроксиламіну, концентрований водний розчин аміаку, соляну та оцтову кислоти, кваліфікації "ч" або "чда". Для ви-

вчення інгібування лужної фосфатази з *Escherichia coli* піразолвісними бінуклеативними лігандами використовували зразок ензиму фірми "Sigma". Розчинники фірми "Fluka" використовували без додаткової очистки.

Елементний аналіз. Аналіз на вміст вуглецю, азоту та водню проводили з використанням аналізатору

Perkin-Elmer 2400 CHN шляхом спалювання наважки зразка в струмі чистого кисню при температурі 1080°C з наступним хроматографуванням отриманих газоподібних CO₂, H₂O і N₂ в струмені гелію. Синтезовані сполуки аналізували на вміст нікелю методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Мас-спектрометрія. Мас-спектри електронного удару (EI) записували на приладі *Finnigan TSQ 700*. ЯМР-спектроскопія. Спектри ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C при їх природному вмісті реєстрували при 293 K на імпульсному радіоспектрометрі *Bruker AC-400* (¹H: 400.13 МГц, ¹³C: 75.43 МГц). Для запису спектрів використовували розчини сполук в ДМСО-d₆, внутрішній стандарт – ТМС. Хімічні зсуви вимірювали в шкалі δ. ІЧ-спектроскопія. ІЧ-спектри одержаних сполук записували на спектрометрі Perkin-Elmer 180 (200–4000 см⁻¹) у таблетках KBr. Віднесення коливальних частот виконувалось на основі загальноприйнятих довідників [1; 2; 3], а також порівнянням одержаних спектрів зі спектрами еталонних зразків або споріднених сполук [8].

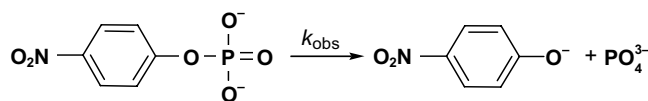
Кінетичні вимірювання. Кінетичні дослідження гідролізу субстрату проводились на спектрофотометрі *Specord S 100* фірми *Analytik Jena* з термостатованою десятипозиційною кареткою у кварцових кюветах 1,0 см (*Suprasil QS Firma Hellma*). Швидкість гідролізу субстрату вимірювалась спектрофотометрично по збільшенню поглинання при 400 нм, обумовленого виділенням 4-нітрофенолят-іону ($\epsilon = 13990 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{см}^{-1}$), беручи до уваги дисоціацію останнього ($\text{pK}_a = 7,15$ у воді).

Результати та їх обговорення. Синтез 3-[(1E)-N-гідроксиетанімідоіл]-4-метил-1H-піразол-5-карбонової кислоти (**L1**): 3-Ацетил-4-метил-1H-піразол-5-карбонову кислоту [9] (3 г, 0,018 моль), NH₂OH·HCl (1,86 г, 0,027 моль), CH₃COONa (2,80 г, 0,027 моль) розчиняли у воді (50 мл). Отриманий розчин перемішували протягом двох годин, а потім доводили до pH ≈ 4 соляною кислотою до початку випадання білого осаду. Отриманий продукт залишали на холоді на 10-12 годин. Після цього осад відфільтровували та сушили у вакуумі (схема 1). Вихід – 67 %. T_{топ.} = 220 °C. Елементний аналіз: знайдено(%) C 45,23; H 5,36; N 22,44; розраховано(%) C 45,90; H 4,95; N 22,94. EI-MS: *m/z* (%): 182 [M–H]⁺, 75 %. ІЧ (см⁻¹): δ_{CHпоzapл.} 780, 970, 1000; δ_{CHпл.} 1100, 1180; ν_{N–O} 1005; δ_{CH3} 1260; δ_{OH} 1400; ν_{CN} 1690; ν_{C=O} 1590. ¹H ЯМР: δ = 2,13 (s, 3H, CH₃), 2,34 (s, 3H, CH_{3Pz}), 11,08 (br, 1H, N–OH). ¹³C ЯМР: δ = 29,9 (CH_{3Pz}); 30,6 (CH_{3ket.}); 121,1; 125,6; 129,2 (3C_{Pz}).

Синтез (E,E)-(4-метил-1H-піразол-3,5-диіл)біс(метилметанон) діоксиму (**L2**): 4-Метил-3,5-діацетил-1H-піразол [9] (9,1 г, 0,055 моль), NH₂OH·HCl (15,29 г, 0,22 моль), CH₃COONa (22,88 г, 0,22 моль) розчиняли у воді (250 мл). Отриманий розчин перемішували протягом двох годин, а потім доводили до pH ≈ 4 соляною кислотою, після чого починав випадати білий осад. Отриманий продукт залишали на холоді на 10–12 годин. Осад відфільтровували та сушили у вакуумі. Вихід – 81,7 %. T_{топ.} = 212±213°C. Елементний аналіз: знайдено(%) C 49,23; H 5,96; N 28,44; розраховано(%) C 48,98; H 6,12; N 28,57. EI-MS: *m/z* (%): 196,0 [M–H]⁺, 100 %. ІЧ (см⁻¹): δ_{CHпоzapл.} 780, 970, 1000; δ_{CHпл.} 1100, 1180; ν_{N–O} 1010; δ_{CH3} 1260; δ_{OH} 1400; ν_{C=N} 1635. ¹H ЯМР: 2,17 (6H, CH₃), 2,25 (3H, CH_{3Pz}). ¹³C ЯМР: 29,9 (CH_{3Pz}); 30,6 (CH_{3ket.}); 121,1; 125,6; 129,2 (3C_{Pz}).

Синтез (1E,1'E)-1,1'-(4-метил-1H-піразол-3,5-диіл)діетанон дигідазону (**L4**): 4-Метил-3,5-діацетил-1H-піразол (1 г, 0,006 моль), N₂H₄·H₂O (1,2 г, 0,024 моль), розчиняли у метанолі (20 мл). Як каталізатор додавали 1–2 краплі оцтової кислоти. Суміш перемішували протягом двох годин, після чого випадав білий осад. Отриманий продукт відфільтровували та сушили у вакуумі. Вихід – 81,7 %. T_{топ.} = 275°C. Елементний аналіз: знайдено(%) C 47,57; H 7,47; N 43,62; розраховано(%) C 49,47; H 7,26; N 43,27. EI-MS: *m/z* (%): 194,0 [M], 100 %. ІЧ (см⁻¹): ν_{NH} 3271; ν_{C=N} 1592. ¹H ЯМР: 2,00 (6H, CH₃), 2,23 (3H, CH_{3Pz}), 6,18 (4H, NH₂), 12,35 (1H, N_{Pz}-H).

Дослідження інгібування каталітичної активності ЛФ з *E. coli* сполуками **L1**, **L2**, **L3** та **L4** проводили при 25°C та pH 8,0. Ці умови були обрані як найбільш уживані в подібних дослідях [5; 6; 7; 11] Концентрація водного розчину ЛФ складала 60 юнітів/мл. Як субстрат використовували моно(4-нітрофеніл)фосфат (**MNPP**). L-фенілаланін використовували як стандартний референтний інгібітор. Для підвищення та стабілізації активності ЛФ у реакційну суміш додавали буферований розчин хлориду магнію. Гідролітичне розщеплення **MNPP** у лужному середовищі можна зручно вивчати шляхом фотометричного контролю, спостерігаючи зростання смуги поглинання при 400 нм за рахунок утворення в результаті реакції 4-нітрофенолят-іону. У типовому експерименті 0,02 мл вихідного розчину лужної фосфатази змішували з 0,1 мл хлориду магнію та 0,2 мл вихідного розчину ліганду у термостатованій кюветі. Через хвилину додавали 0,06 мл субстрату та одразу ж починали вимірювання.



Гідролітичне розщеплення моно(4-нітрофеніл)фосфату (MNPP)

З метою визначення параметрів каталітичної та інгібіторної активності було досліджено швидкості реакцій в залежності від концентрації субстрату без інгібітора та у його присутності. За допомогою побудови графіків Лайнуївера-Берка (1) (що ілюструють залежність 1/V від 1/[MNPP]) були знайдені величини констант Міхаеліса K_M, максимальної швидкості реакцій V_{max} та типи інгібування (табл. 1, рис. 2).

$$V_0^{-1} = (K_{\text{cat}} \cdot [\text{каталізатор}])^{-1} + (K_M \cdot K_{\text{cat}} \cdot [\text{каталізатор}] \cdot [\text{субстрат}]_0)^{-1} \quad (1)$$

За графіками, зображеними на рис. 2(а) та 2(б), можна зробити висновок, що **L1** та **L2** неконкурентно інгібують ензим, оскільки неконкурентні інгібітори зменшують V_{max}, але не змінюють K_M. Таким чином, процеси, що спостерігалися, не можна охарактеризувати як чисто неконкурентне інгібування.

За графіками, зображеними на рис. 2(в) та 2(г), можна побачити, що **L3** та **L4** конкурентно та змішано не-

конкурентно інгібують каталітичну дію ЛФ у гідролізі MNPP. Конкурентні інгібітори часто структурно подібні до субстрату і зв'язуються у тому ж самому центрі ензиму. Це може бути додатковою підставою вважати, що **L3** та **L4** будуть ефективними у моделюванні активних центрів гідролітичних фосфатаз.

Таблиця 1. Кінетичні дані, розраховані для реакції гідролітичного розщеплення MNPP, промотованої ЛФ, у присутності інгібіторів **PzDCA**, **PzOxCA**, **PzDHn** та **PzDOx**

Інгібітор	K _M · 10 ⁵ , моль · л ⁻¹	V _{max} · 10 ⁵ , моль · л ⁻¹ · хв ⁻¹
Реакція без інгібування	8,44	3,82
PzOxCA	6,50	2,92
PzDOx	7,27	3,01
PzDCA	6,04	3,23
PzDHn	9,94	3,35

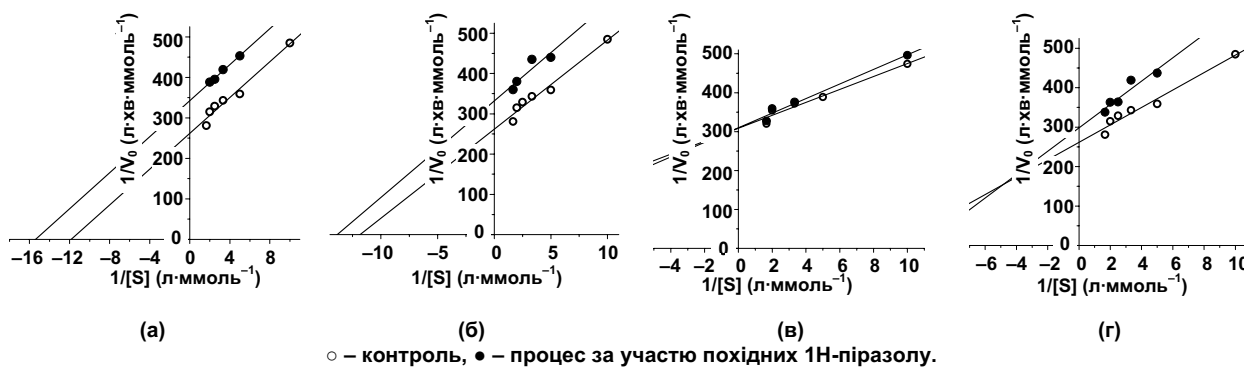


Рис. 2. Графіки Лайнувер-Берка реакції промотованого гідролізу MNPP у присутності інгібіторів (а) – L1 (неконкурентне інгібіювання), (б) – L2 (неконкурентне інгібіювання), (в) – L3 (конкурентне інгібіювання), (г) – L4 (змішано неконкурентне інгібіювання)

Висновок. Досліджено інгібіювання каталітичної реакції гідролізу моно(4-нітрофеніл)фосфату (MNPP) у присутності L1, L2, L3 та L4 і показано, що: перебіг реакції підпорядковується моделі Міхаеліса-Ментен; визначені типи інгібіювання та розраховані кінетичні параметри K_M (константа Міхаеліса), V_{max} (максимальна швидкість реакції); L1 та L2 неконкурентно інгібіюють ензим, L3 конкурентно інгібіює ЛФ, а L4 змішано неконкурентно інгібіює каталітичну дію лужної фосфатази у гідролізі MNPP. Доведено, що піразолвмісні сполуки L1, L2, L3 та L4 є ефективними інгібіторами цинквмісного ензиму лужної фосфатази: їх введення суттєво уповільнює реакцію гідролізу MNPP у присутності лужної фосфатази, що може бути пов'язане з блокуванням біядерного фрагменту активного центру ферменту координацією атомів нітрогену піразолу та бокових замісників.

УДК 541.128, 543.272.2

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М., 1963.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М., 1976.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М., 1966.
4. Покровский В.И. Популярная медицинская энциклопедия. – М., 1991.
5. Chang T., Huang S., Huang T. Human Placental Alkaline Phosphatase an Improved Purification Procedure and Kinetic Studies // Eur. J. Biochem. – 1992. – Vol. 209. – P. 241–247.
6. Dean R. Kinetic Studies with Alkaline Phosphatase in the Presence and Absence of Inhibitors and Divalent Cations // BAMBED. – 2002. – Vol. 30, No. 6. – P. 401–407.
7. Hayakawa T., Okada F., Tsutsui M. et al. Effect of Phytate on the Hydrolysis of p-Nitrophenyl Phosphate with Phosphatase from Various Sources // Agric. Biol. Chem. 1991. – Vol. 55, No. 3. – P. 651–657.
8. Pouchert, Ch.J. The Aldrich Library of FT-IR Spectra. Edition 1 – 3. – Aldrich Chem. Comp. Inc. USA. 1985.
9. Sachse A., Penkova L., Noel G. et al., Efficient Syntheses of Some Versatile 3,5-Bifunctional Pyrazole Building Blocks. // Synthesis. – 2008, in press.
10. Stec B., Holtz K., Kantrowitz E., J. Mol. Biol. 2000, 299, 1323–1331.
11. Takai A., Mieskes G. Inhibitory effect of okadaic acid on the p-nitrophenyl phosphate phosphatase activity of protein phosphatases // Biochem. J. – 1991. – Vol. 275. – P. 233–239.

Надійшла до редколегії 12.02.08

О. Іщенко, д-р хім. наук, А. Яцимирський, канд. хім. наук,
І. Матушко, асп., Н. Максимович, канд. хім. наук,
О. Ріпко, інж., Н. Деркаченко, інж., Т. Чернявська, канд. хім. наук

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОМОТОВАНИХ 3D-МЕТАЛАМИ СЕНСОРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ SnO_2

Досліджено адсорбційні та каталітичні властивості промотованих 3d-металами (Co, Fe, Ni, Cu) сенсорних матеріалів на основі SnO_2 . Для реакції окиснення H_2 , так і для реакції окиснення CO, температури максимальної десорбції продукту для всіх каталізаторів на декілька десятків градусів нижчі, ніж температури стовідсоткового перетворення реагентів. Це свідчить про те, що в умовах каталізу десорбційна стадія не є лімітуючою.

Adsorption and catalytic properties of sensor materials based on SnO_2 promoted by 3-d metals (Co, Fe, Ni, Cu) are investigated. Maximal products desorption temperatures for all catalysts on a few tens of degrees are lower than total-100 conversion temperatures of reagents for H_2 and CO oxidation reaction. It is to be evidence that under catalysis desorption step is not limited.

Адсорбційно-напівпровідникові сенсорні матеріали можна розглядати як гетерогенні каталізатори, на поверхні яких перебігають каталітичні окисно-відновні процеси за участю газу, що аналізується. Їхня чутливість багато в чому визначається цими процесами [4; 2-3].

Сенсорні матеріали готували співсадженням гідроксидів Стануму та Стибію з наступним висушуванням при 90 °C й спіканням осаду на повітрі при 700 °C. Отриманий порошок просочували розчинами хлоридів кобальту, заліза, нікелю та міді різних концентрацій, а саме: ($1,6 \cdot 10^{-2}$ – $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Co і Fe; $0,025 \cdot 10^{-2}$ – $0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Ni; $0,2 \cdot 10^{-2}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Cu) і спікали при 590 °C на повітрі.

З цього матеріалу були зроблені високочутливі сенсори водню та карбон монооксиду [3]. Для проведення каталітичного експерименту з окиснення водню та CO з отриманого порошкового матеріалу виготовляли ката-

лізатори, шляхом таблетування та подрібнення на гранули розміром 0,25–0,5 мм.

Каталіз проводився за атмосферного тиску при концентрації водню 0,004 % об., а монооксиду вуглецю 0,1 % об. у повітрі. Мірою каталітичної активності слугувала температура стовідсоткового перетворення реагенту (t_{100}).

Стан частинок, хемосорбованих на поверхні каталізатора, вивчався методом програмованої термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються. Термодесорбційні (ТД) спектри знімалися в інтервалі температур від 20 °C до 600 °C з лінійним нагрівом зразка 10 °C/хв. Отримані дані (температури максимуму термодесорбційного піку – T_{max} , °C та відповідні ним значення енергії десорбції – E_d) наведені в табл. 1 та 2.

Таблиця 1. Каталітична активність та термодесорбційні характеристики каталізаторів окиснення водню

Зразок	$t_{100}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{мак}}^{\text{H}_2\text{O}}, ^\circ\text{C}$	$E_d^{\text{H}_2\text{O}}, \text{кДж/моль}$
SnO_2	490	330 (с.), (м.і.)	170
$\text{SnO}_2 + 0,111 \text{ мас. \% Co}$	323	300 (ас.), (і.)	165
$\text{SnO}_2 + 0,313 \text{ мас. \% Fe}$	345	300 (ас.), (і.)	165
$\text{SnO}_2 + 0,044 \text{ мас. \% Ni}$	334	280 (ас.), (і.)	160
$\text{SnO}_2 + 0,039 \text{ мас. \% Cu}$	330	300 (ас.), (і.)	165

Таблиця 2. Каталітична активність та термодесорбційні характеристики каталізаторів окиснення СО

Зразок	$t_{100}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{мак}}^{\text{H}_2\text{O}}, ^\circ\text{C}$	$E_d^{\text{H}_2\text{O}}, \text{кДж/моль}$
SnO_2	430	180 (с.), (м.і.)	129
$\text{SnO}_2 + 0,111 \text{ мас. \% Co}$	265	250 (с.), (і.)	150
$\text{SnO}_2 + 0,313 \text{ мас. \% Fe}$	280	250 (с.), (і.)	150
$\text{SnO}_2 + 0,044 \text{ мас. \% Ni}$	275	250 (с.), (і.)	150
$\text{SnO}_2 + 0,039 \text{ мас. \% Cu}$	272	250 (с.), (і.)	150

с. – симетрична форма піку на спектрі; ас. – асиметрична форма піку на спектрі;
м.і. – малоінтенсивний пік; і. – інтенсивний пік.

Для зразків до каталізу за симетричною формою десорбційного піку води можна визначити, що вона десорбується з поверхні зразків шляхом рекомбінації, швидше за все ОН-груп.

Після каталітичного окиснення водню тільки для зразків з добавками 3d-металів з'являється молекулярна форма адсорбції води. Це видно через появу десорбційних піків води асиметричної форми. Саме катіон 3d-металу може утримувати молекулу води (продукт реакції) як ліганд за рахунок донорно-акцепторного зв'язку. Отримані результати свідчать на користь одночасної координації молекули водню і хемосорбованого кисню на перехідному металі.

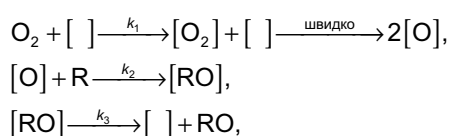
Після проведення реакції каталітичного окиснення карбон монооксиду серед частинок, які десорбуються, СО не виявлений, а реєструється тільки CO_2 , що утворився через реакцію СО з хемосорбованим киснем. При цьому для промотованих 3d-металами зразків SnO_2 інтенсивність піка CO_2 набагато вища, ніж для малоактивного каталізатора на основі SnO_2 без добавки. Щодо води, то змін у термодесорбційних спектрах після реакції окиснення СО не відбулося. Вода десорбується з поверхні шляхом рекомбінації ОН-груп.

Згідно кінетичних даних для досліджених каталізаторів справедливе таке кінетичне рівняння:

$$r = kC_R, \quad (1)$$

де R – відновник (CO або H_2).

Для реакцій глибокого окиснення малих молекул молекулярним киснем на оксидних каталізаторах в [1] запропонована така кінетична схема:



де RO – H_2O або CO_2 .

Згідно наведеної схеми кінетичне рівняння (1) реалізується лише за умови, що k_2 мала величина порівняно з k_1 та k_3 і, таким чином, лімітуючою є стадія взаємодії відновника з поверхневим киснем, а стадії взаємодії O_2 з поверхнею і десорбції продуктів вважаються швидкими.

З аналізу таблиць 1 та 2 видно, що як для реакції окиснення H_2 , так і для реакції окиснення СО, температури максимальної десорбції продукту для всіх каталізаторів на декілька десятків градусів нижчі, ніж температури стовідсоткового перетворення реагентів. Отже, в умовах каталізу десорбційна стадія не є лімітуючою, тобто підтверджується припущення, що $k_3 \gg k_2$, яке було зроблене при аналізі кінетичної схеми.

1. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К., 1977. 2. Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. Влияние добавок Pt и Pd на чувствительность полупроводниковых сенсоров к водороду и их каталитическую активность в реакции окисления водорода // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – т.41, вып.5. – С. 302–306. 3. Яцимирский В.К., Максимович Н.П. Фізико-хімія адсорбційно-напівпровідникових сенсорів та перспективи їх застосування // Укр. хім. журнал. – 2007. – т.73, вып. 3. – С. 3–15. 4. Vorotyntsev V., Maksimovich N., Yermolina L. Adsorption semiconductor gas sensors and heterogeneous catalytic reaction mechanisms // Sensors and Actuators B. – 1996. – Vol. 35–36. – P. 333–337.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 541.11

Н. Усенко, канд. хім. наук, В. Березуцький, канд. хім. наук, М. Іванов, канд. хім. наук

ЕНТАЛЬПІЇ ЗМІШУВАННЯ В ПОДВІЙНИХ РОЗПЛАВАХ ЛАНТАНУ І ЦЕРІЮ З ПАЛАДІЄМ ТА ПЛАТИНОЮ

Ентальпії змішування в подвійних розплавах La–Pd та Ce–Pd були досліджені методом калориметрії при температурі 1850 K в усій області концентрацій. Ентальпії змішування в розплавах La–Pt та Ce–Pt досліджувались в області складів до 35 ат. % платини. Виявлені надзвичайно великі екзотермічні ефекти змішування. Мінімальні значення інтегральної ентальпії змішування становлять $-87,3 \pm 3,9$ кДж/моль при вмісті Pd 64 ат. % в розплавах La–Pd та $-96,0 \pm 3,8$ кДж/моль при вмісті Pd 63 ат. % в розплавах Ce–Pd.

Enthalpies of mixing of binary liquid alloys La – Pd and Ce – Pd were investigated by calorimetry at 1850 K over the total composition range. Enthalpies of mixing in La – Pt and Ce – Pt were investigated in composition region 0 – 35 at. % of Pt. Great exothermic effects of alloy formation have been observed. Minimum values of integral enthalpies of mixing are $-87,3 \pm 3,9$ kJ·mol⁻¹ at mole fraction of palladium xPd=0,64 in La – Pd system and $-96,0 \pm 3,8$ kJ·mol⁻¹ at xPd=0,63 in Ce – Pd system.

Бінарні сплави паладію та платини з такими рідкоземельними металами (РЗМ) як лантан та церій, є перспективними матеріалами для зберігання водню. Потрійні та багатокомпонентні сплави за участю благо-

родних металів та легких лантаноїдів з Ge, Al та іншими елементами мають унікальні електрофізичні і магнітні властивості, на основі їх створюються сучасні багатокомпонентні матеріали. Особливо слід відзначити сплави

Се внаслідок властивості цього металу проявляти зміну валентність в залежності від його концентрації в сплаві. Інформація стосовно фазових рівноваг в багатоконпонентних системах є основою для створення технології отримання таких матеріалів. В свою чергу, дані з термодинамічних властивостей рідкої фази досліджуваних сплавів є надзвичайно цінними для проведення розрахунків фазових рівноваг в багатоконпонентних системах на основі цих елементів.

Термодинамічні властивості сплавів РЗМ з 4d- та 5d-елементами вивчені недостатньо, особливо в рідкому стані. До теперішнього часу методом калориметрії розчинення були визначені стандартні ентальпії утворення ряду інтерметалічних сполук лантанодів з металами VIII групи, в тому числі з Pd та Pt, які вказують на дуже великі екзотермічні ефекти сплавоутворення [5; 6]. Дослідження в рідкому стані обмежуються даними роботи [8], в якій великі екзотермічні значення ентальпій змішування в розплавах La–Pd були визначені методом калориметрії в усій області концентрацій. Але в той же час, дані роботи [8] характеризуються великим розкидом величин парціальних ентальпій змішування компонентів, особливо в області розведених розчинів і потребують уточнення.

В даній роботі експериментально досліджено ентальпії змішування в системах La–Pd та Ce–Pd при 1850 K, коли обидва компоненти знаходяться в рідкому стані, та ентальпії розчинення твердої Pt в рідких La та Ce при температурі 1800 K. Досліди проводились методом високотемпературної ізопериметричної диференціальної калориметрії на установці та за методикою, що були описані раніше [7]. Досліди проводились в атмосфері гелію високої чистоти при тиску 10^5 Па в тиглях із Al_2O_3 (з боку сплавів багатих на Pd та Pt) і в молібденових тиглях (з боку рідкісно-земельного металу). Чистота використаних металів становила: 99,86 % (La), 99,83 % (Ce), 99,95 % (Pd та Pt), 99,96 % (Mo). Експеримент полягав у введенні в розплав невеликих наважок одного з компонентів (таких, щоб склад сплаву змінювався приблизно на 1–1,5 ат. %) і реєстрації відповідних кривих теплообміну. Маса металу в тиглі на початку дослідження становила 1,5–2 г, маси наважок 0,01–0,03 г. Тепловий ефект розчинення наважки визначали за площею фігури теплообміну методом чисельного інтегрування. Парціальну мольну ентальпію змішування компонента, що додавався до розплаву в ході дослідження, визначали за рівнянням:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^T + k \int_0^T \Delta T(\tau) d\tau,$$

де k – мольний коефіцієнт теплообміну калориметру, що визначався в калібрувальних дослідках; ΔT – різниця температур між досліджуваним розплавом і еталоном, τ – час розчинення наважки, ΔH_i^T – ентальпія нагріву 1 моля металу-добавки від кімнатної температури до температури дослідження. У випадку введення в розплав важкоплавких компонентів, що мають температуру плавлення вище температури досліджуваного розплаву, отримана величина відповідала парціальній ентальпії розчинення, яка перераховувалась на ентальпію змішування з урахуванням довідникових даних [4] про ентальпію плавлення відповідного важкоплавкого компонента. Сукупність отриманих даних по парціальним ентальпіям змішування i -го компонента статистично обробляли у вигляді парціальної α -функції компонента і ($\alpha(x) = \Delta H_i(1-x_i)^{-2}$) методом найменших квадратів. В результаті розрахункової процедури [1], заснованої на використанні рівняння Гіббса-Дюгема були отримані згладжені значення відповідної α -функції (у вигляді по-

ліному, оптимальний ступінь якого визначався із використанням критерію Фішера), а також згладжені значення парціальної ентальпії другого компоненту та інтегральної ентальпії змішування у досліджуваних системах із довірчим інтервалом, що дорівнював двом середньоквадратичним відхиленням згладженої функції. Парціальні ентальпії змішування в розплавах La–Pd статистично обробляли разом з даними роботи [8], які є достатньо надійними в середній області концентрацій, та отримані при тій же температурі.

Далі для систем, в яких дослідження проводились в усьому концентраційному інтервалі, дві гілки інтегральної ентальпії змішування, отримані з боків чистих компонентів, оброблялись сумісно та узгоджувались в межах довірчого інтервалу у вигляді інтегральної α -функції ($\alpha(x) = \Delta H \cdot x_i^{-1} \cdot (1-x_i)^{-1}$). Сукупність даних з ентальпій змішування в усій концентраційній області представляли у вигляді згладженої інтегральної α -функції, з якої розраховували самоузгоджені значення ентальпій змішування в усьому концентраційному інтервалі.

Поліноміальні залежності відповідних інтегральних і парціальних α -функцій від мольної частки x благородного металу в досліджених системах мають такий вигляд:

система La–Pd, $\alpha(x) = -175,9 - 116,5x - 104,8x^2 - 848,9x^3 + 838,4x^4$;

система Ce–Pd, $\alpha(x) = -193,7 - 300,6x + 502,6x^2 - 1644,2x^3 + 1187,7x^4$;

система La–Pt, $\alpha_{Pt}(x) = -212,5 - 489,8x + 114,8x^2 - 2758,6x^3$;

система Ce–Pt, $\alpha_{Pt}(x) = -233,5 - 311,4x - 1418,1x^2$.

Отримані згладжені значення інтегральних і парціальних ентальпій змішування в досліджених системах наведені з довірчими інтервалами в таблиці 1.

Ентальпії змішування в рідких сплавах La–Pd, La–Pt та Ce–Pd, Ce–Pt є великими від'ємними величинами. Можна впевнено стверджувати, що такі значні екзотермічні ефекти рідко зустрічаються при вивченні взаємодії в металічних системах. Інтегральні ентальпії змішування в бінарних системах є близькими за значеннями до ентальпій утворення відповідних твердих сполук, визначених в роботах [5; 6]. Ці факти відображають надзвичайно сильну взаємодію компонентів в досліджених сплавах як в рідкому, так і в твердому стані, яка визначається головним чином значною різницею електронегативностей компонентів в досліджених сплавах (за Полінгом електронегативності становлять $\chi_{Pd} = 2,20$; $\chi_{Pt} = 2,28$, в той час як, наприклад, $\chi_{La} = 1,10$). В свою чергу це дозволяє робити припущення про значний ступінь іонності зв'язку в цих сплавах, який виникає внаслідок переходу значної частки електронної густини з (5d-, 6s)-зони РЗМ в 4d- або 5d- зону відповідного перехідного металу. На користь цього припущення говорить також значна різниця рівнів Фермі компонентів (за даними [2] $E_F(La) = 3,3$ eV, $E_F(Pd) = 4,8$ eV та $E_F(Pt) = 5,3$ eV).

Якщо порівняти ентальпії утворення в системах Pd– та Pt–РЗМ з аналогічними величинами, отриманими в системах Ni – РЗМ [3], то можна спостерігати закономірне зростання екзотермічних ефектів сплавоутворення як з La, так і з Ce, при переході вздовж ряду Ni–Pd–Pt. Наприклад, значення перших парціальних ентальпій змішування d-металу з лантаном змінюються в такій послідовності: $-24,3$ кДж/моль ($\Delta \bar{H}_{Ni}^0$); $-175,9$ кДж/моль ($\Delta \bar{H}_{Pd}^0$); $-193,7$ кДж/моль ($\Delta \bar{H}_{Pt}^0$). Таке зростання добре корелює і з відповідним збільшенням різниці електронегативностей та різниці рівнів Фермі компонентів в цьому ряду сплавів (для нікелю відповідні величини становлять: $\chi_{Ni} = 1,90$, $E_F(Ni) = 4,5$ eV).

Таблиця 1. Ентальпії змішування в рідких сплавах РЗМ–Pd та РЗМ–Pt, кДж/моль

Система La–Pd, 1850 K				Система Ce–Pd, 1850 K			
x_{Pd}	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{La}$	$-\Delta \bar{H}_{Pd}$	x_{Pd}	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{Ce}$	$-\Delta \bar{H}_{Pd}$
0	0	0	175,9 ± 9,5	0	0	0	193,7 ± 11,1
0,1	17,2 ± 0,8	0,21 ± 0,05	170,2 ± 7,8	0,1	19,8 ± 1,0	- 0,41 ± 0,06	201,7 ± 9,8
0,2	33,7 ± 1,8	1,8 ± 0,5	161,4 ± 7,1	0,2	39,6 ± 2,2	1,5 ± 0,6	192,0 ± 8,5
0,3	49,4 ± 2,6	2,9 ± 0,9	157,7 ± 6,7	0,3	57,5 ± 3,1	7,3 ± 1,2	174,8 ± 7,5
0,4	64,6 ± 3,7	5,4 ± 2,3	153,5 ± 5,9	0,4	73,3 ± 4,1	14,1 ± 2,5	162,3 ± 6,4
0,5	78,2 ± 4,7	19,6 ± 4,7	136,8 ± 4,7	0,5	86,7 ± 4,1	28,7 ± 4,1	144,7 ± 4,1
0,6	86,5 ± 4,0	62,4 ± 5,2	102,5 ± 2,1	0,6	95,0 ± 3,7	71 ± 5,7	111,1 ± 2,4
0,7	84,5 ± 3,8	145,8 ± 8,7	58,2 ± 1,7	0,7	92,7 ± 3,9	158,9 ± 8,9	64,3 ± 1,7
0,8	68,3 ± 3,3	255,4 ± 13,1	21,5 ± 0,9	0,8	75,1 ± 2,7	281,5 ± 10,1	23,4 ± 0,7
0,9	38,7 ± 1,7	354,1 ± 15,7	3,7 ± 0,1	0,9	42,3 ± 1,4	389,9 ± 12,9	3,7 ± 0,1
1,0	0	407,6 ± 18,0	0	1,0	0	445,8 ± 14,2	0
Система La–Pt, 1800 K				Система Ce–Pt, 1800 K			
x_{Pt}	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{La}$	$-\Delta \bar{H}_{Pt}$	x_{Pt}	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{Ce}$	$-\Delta \bar{H}_{Pt}$
0	0	0	212,5 ± 10,4	0	0	0	233,5 ± 12,2
0,05	10,7 ± 0,4	0,02	214,0 ± 8,0	0,05	11,5 ± 0,5	0,12 ± 0,05	228,0 ± 10,1
0,10	21,4 ± 0,7	0,05	213,1 ± 6,6	0,10	22,8 ± 0,8	0,29 ± 0,08	225,9 ± 7,0
0,15	32,0 ± 1,0	0,3 ± 0,05	211,5 ± 6,0	0,15	34,1 ± 0,8	0,30 ± 0,10	225,5 ± 5,0
0,20	42,5 ± 1,3	0,6 ± 0,2	209,9 ± 5,9	0,20	45,4 ± 1,1	0,31 ± 0,13	225,6 ± 5,1
0,25	52,9 ± 1,5	1,0 ± 0,3	208,6 ± 5,1	0,25	56,6 ± 1,4	0,5 ± 0,2	225,0 ± 5,1
0,30	63,3 ± 2,0	1,4 ± 0,3	207,6 ± 5,9	0,30	67,8 ± 1,8	1,4 ± 0,3	222,7 ± 5,2
0,35	73,5 ± 2,5	2,0 ± 0,5	206,3 ± 6,1	0,35	78,7 ± 2,7	3,6 ± 0,5	218,1 ± 6,8

Величини інтегральних та парціальних ентальпій змішування в паладієвих системах (для яких ентальпії змішування визначались в усьому інтервалі складів) характеризуються значною асиметрією відносно еквіатомного складу сплаву. Максимуми інтегральних ентальпій змішування для сплавів паладію спостерігаються при мольній частці благородного металу $x \approx 0,65$. Перші парціальні ентальпії змішування (при нескінченному розведенні) лантану та церію більше, ніж вдвічі, перевищують відповідні величини для паладію. Така ж особливість спостерігається для системи Ni–La. На нашу думку, ця асиметрія задовільно може бути пояснена таким чином. При розчиненні нескінченно малих кількостей РЗМ в d-металі руйнуються насамперед зв'язки між атомами відповідного РЗМ (додатний внесок в енергетику сплавуотворення, розраховується на моль атомів лантану), залишаючи непорушеними практично всі існуючі зв'язки між атомами d-металу. При розчиненні ж малих домішок d-металу в РЗМ додатний внесок в енергетику сплавуотворення виникає насамперед за рахунок руйнування зв'язків між атомами d-металу. Зрозуміло, що в останньому випадку цей додатний внесок буде значно більшим за рахунок більш міцних зв'язків між атомами у паладію порівняно з лантаном. Висновок про міцність зв'язку в цих металах можна зробити хоча б із порівнянь їх температур плавлення ($T_{пл}(La) = 1193\text{ K}$, а $T_{пл}(Pd) = 1828\text{ K}$). Крім того, від'ємний внесок до енергетики сплавуотворення у випадку розчинення La в паладії може бути більшим за абсолютною величиною внаслідок досить ефективного "металічного" перекривання електронних оболонок лантану і паладію і зсуву електронної густини від великих атомів La до відносно великої кількості порівняно малих атомів паладію, розташованих в його першій координаційній сфері. В результаті всі 3 валентні електрони, що припадають на атом лантану, ефективно знижують свою енергію. У протилежному ж випадку зв'язування малого атому паладію з великими атомами лантану, що його оточують, відбувається менш ефективно. До того ж зсув електронної густини до атома Pd в цьому випадку обмежується ємністю d-зони (або акцептуючою здатністю) останнього. А d-зоні Pd не вистачає лише одного електрона до завершення, більше електронів атом Pd не може акцептувати. Отже величина від'ємного внеску в цьому випадку буде менше, що і призводить до асиметрії величин перших парціальних ентальпій змішування. Ще один висновок, який можна зробити з аналізу ентальпій змішування в досліджених системах стосується

ся валентного стану церію в сплавах з паладієм. Раніше в літературі були наведені відомості щодо змінної валентності, яку виявляє церій в системі Ni–Ce. В сплавах багатих церієм останній проявляє валентність 3, яка збільшується майже до значення 4 по мірі зростання мольної частки нікелю в сплаві. Одним із свідчень на користь цього є той факт, що за даними роботи [3] величина $\Delta \bar{H}_{Ce}^0$ (–227 кДж/моль) перевищує величину $\Delta \bar{H}_{Ni}^0$ (–80 кДж/моль) приблизно в 3 рази, в той час як для систем із сусідніми тривалентними РЗМ лантаном і празеодимом відповідне перевищення становить 2 рази. При цьому величини для парціальної ентальпії другого компонента $\Delta \bar{H}_{Ni}^0$ поступово плавно зростають при переході в ряду систем від La до Pr. Що ж стосується сплавів Ce–Pd, то дані цього дослідження свідчать про те, що церій в усьому інтервалі концентрацій проявляє себе так само, як і тривалентний лантан. Значення ентальпій змішування в системі Pd–Ce дещо вищі за абсолютною величиною, ніж в системі Pd–La, але співвідношення між першими парціальними ентальпіями змішування залишається однаковою для обох систем, що свідчить про тривалентний стан церію як в сплавах з боку церію, так і в збагачених паладієм сплавах. Вочевидь, такий же стан церію спостерігатиметься і в платинових сплавах. Щодо причин розбіжності між системами Pd–Ce та Ni–Ce то ймовірно, що це вплив великої різниці електронегативностей компонентів в сплавах з паладієм, завдяки чому значний позитивний заряд, що виникає на атомі Ce, змінює зв'язок 4f-електрона останнього з ядром.

1. Николаенко И. В., Баталин Г.И. О применении ортогональных функций для представления данных в термодинамике двойных сплавов // Теор. и эксперим. химия. – 1987. – Т. 23, № 2. – С. 198–203.
2. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. – К., 1981.
3. Nikolaenko I.V. Some regularities in the thermochemistry of alloying of rare earths with late 3d-transition metals // J. Alloys Comp. – 1995. – Vol. 225, № 1. – P.474–479.
4. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / Hultgren R., Desai P.D., Hawkins T.D. et al; ed. by R. Hultgren. – Ohio, 1973.
5. Selhaoui N., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of lanthanum alloys by high-temperature calorimetry // J. Alloys Comp. – 1993. – Vol. 191, № 1. – P.1155–1158.
6. Selhaoui N., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of some Ce alloys, Ce + Me (Me = Ni, Ru, Rh, Pd) // Z. Metallkunde. – 1993. – Vol. 84, № 1. – P.11–14.
7. Usenko N.I., Ivanov M.I., Petiuh V.M., Witusiewicz V.T. Thermochemistry of binary liquid alloys with barium and lanthanide metals (europium, dysprosium and ytterbium) // J. Alloys Comp. – 1993. – Vol. 190, № 2. – P.149–155.
8. Witusiewicz V.T., Ivanov M.I. High temperature calorimetric measurements on liquid Pd–La and Au–Gd alloys // J. Alloys Comp. – 1993. – Vol. 200, № 2. – P.177–180.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 543.272.2

А. Бувайло, асп., Н. Максимович, канд. хім. наук,
Л. Олексенко, канд. хім. наук, Г. Сколяр, інж.

РОЗРОБКА ГАЗОЧУТЛИВОГО ШАРУ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО СЕНСОРА НА ОСНОВІ МАТЕРІАЛУ, ОТРИМАНОГО ЗА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ЕТАНДІОЛУ-1,2

Золь-гель технологію застосовано для створення газочутливого шару напівпровідникового сенсору на основі оксиду олова (IV), легованого добавками оксиду стибію(III) в кількості 0,15 мол. % із використанням етандіолу-1,2 в якості розчинника та заміщуючого реагенту. Вивчено залежність величини сигналу сенсору на основі створеного матеріалу від концентрації H_2 в повітрі. Показано, що чутливість такого сенсору по відношенню до 40 ppm H_2 у повітрі більша, ніж для сенсору, створеного на основі традиційного матеріалу, отриманого методом співосадження гідроксидів олова та стибію з водного середовища.

A Sol-Gel technology approach was used for creation of a sensitive layer of a semiconductor gas sensor on the base of SnO_2 doped with Sb_2O_3 additives (0,15 mol %). Ethanediol-1,2 was utilized in the capacity of a solvent and substituting reagent. On the base of the obtained material a sensor was fabricated and dependence of its signal on the H_2 concentration in air was studied. Higher sensitivity of the sensor towards 40 ppm of H_2 in air was observed comparing to a sensor made on the base of material obtained via traditional co-sedimentation-from-water method.

Вступ. Як відомо, адсорбційно-напівпровідникові сенсори (АНС) здобули широкого використання для детектування ряду токсичних та горючих газів, зокрема H_2 , CO, CH_4 тощо [3]. Як матеріал газочутливого шару АНС найчастіше використовується диоксид олова SnO_2 [4; 8; 2]. Одним з традиційних методів отримання оксиду олова(IV) є осадження гідроксиду олова(IV) аміаком у водному середовищі з подальшим відфільтровуванням, промиванням від іонів Cl^- , просушуванням осаду та прожарюванням його при високих температурах [1]. Метод має суттєвий недолік: відмивання осаду, яке необхідне для запобігання потрапляння іонів Cl^- до складу сенсорного матеріалу, а також уникнення їх негативного впливу на процес елеутворення, потребує достатньо великого часу (8-10 днів). За цей час відбувається поступова зміна властивостей осаду, контактуючого з маточним розчином. До них відносяться, в першу чергу, оствальдівське визрівання та агломерація частинок, які призводять до збільшення їх розмірів та погіршення чутливості відповідних сенсорних матеріалів [6]. До недоліків методу слід віднести також необхідність довготривалого (до 10 годин) перемелювання порошку отриманого матеріалу до 40 мкм розміру його частинок з метою підвищення спікаємості чутливого шару сенсора.

Метою даної роботи є створення чутливого шару напівпровідникового газового сенсору на основі діоксиду олова з добавками оксиду стибію (III) за золь-гель технологією із застосуванням етандіолу-1,2 в якості розчинника та заміщуючого реагенту, а також порівняння чутливості отриманого сенсорного матеріалу з характеристикою такого шару, що був отриманий на основі класичної технології співосадження.

Об'єкти й методи дослідження. Вихідними речовинами для синтезу зразків були пентагідрат тетрахлориду олова $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, трихлорид стибію $SbCl_3$ та етандіол-1,2 марки (ч.д.а). В даній роботі для отримання сенсорного матеріалу застосовано золь-гель метод із використанням етандіолу-1,2 як розчинника та заміщуючого реагенту [7]. До 150 мл етандіолу-1,2 додавали 17,491 г (0,05 моль) пентагідрату тетрахлориду олова(IV) $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ та 0,017 г ($7,5 \cdot 10^{-5}$ моль) трихлориду стибію(III) $SbCl_3$, витримували суміш при 80°C та постійною перемішуванні до повного розчинення солей. Далі отриманий розчин переносили в керамічну чашку і витримували його при 120°C на піщаній бані до випаровування приблизно 80 % розчинника (за об'ємом). При цьому отримували темно-бурий в'язкий гель, який витримували 30 хвилин на повітрі при кімнатній температурі. Матеріал сушили при 140°C в сушильній шафі протягом двох діб. Отриманий ксерогель, у вигляді коричневої крихкої маси,

прожарювали при контрольованому температурному режимі від 25 до 600°C в високотемпературній печі "GERO" (Німеччина) за заданою програмою при обмеженому доступі повітря. При цьому отримали світло-жовтий легкий матеріал, який далі використовували для формування сенсорів відповідно до технології, описаній в [1]. Чутливість сенсорів досліджували на спеціальному електричному стенді з використанням атестованих газових сумішей водень-повітря в концентраційному діапазоні від 40 до 943 ppm (мільйонних часток). Значення чутливості (γ) обраховували за відношенням:

$$\gamma = \frac{R_0}{R_z},$$

де R_0 – значення електричного опору сенсорного матеріалу на повітрі, R_z – у присутності водню (40 ppm у повітрі), відповідно.

Результати та їх обговорення. Застосований в роботі метод отримання оксидного матеріалу дозволяє позбавитись ряду недоліків, що притаманні класичній схемі співосадження. Зокрема, в ході нагрівання, етандіол-1,2 хімічно реагує з відповідними хлоридами олова та стибію, заміщуючи Cl^- , про що свідчить виділення хлороводню в ході розчинення. При цьому утворюються полімерні ланцюжки на зразок $-Sn-O-CH_2-CH_2-O-Sn-$ та $-Sn-O-CH_2-CH_2-O-Sb-$, які далі утворюють тривимірні сітки гелю, що було показано на прикладі нелегованого діоксиду олова [9]. За рахунок цього ковалентного структурування гель набуває значної стабільності та не коагулює під впливом іонів Cl^- (на відміну від класичних гелів на основі SnO_2). Це дає можливість уникати довготривалої стадії відмивання гелю від іонів Cl^- . До того ж, наявність у складі етандіолу-1,2 біметиленових лінкерів, за рахунок яких атоми олова утримуються на певних фіксованих відстанях один від іншого, запобігає процесам агломерації частинок оксидів. Окрім того, застосований метод значно скорочує час приготування матеріалу, адже виключається процес багатоденного промивання осаду від іонів Cl^- та довготривалого перетирання отриманого порошку матеріалу, оскільки в процесі синтезу він одразу утворюється дрібнодисперсним.

Залежність величини сигналу сенсору, створеного на основі нового матеріалу, по відношенню до різних концентрацій водню представлено на рис.1. Як видно, сенсор дозволяє вимірювати H_2 в достатньо широкому діапазоні концентрацій (від 40 до 953 ppm) і відсутність "насичення" сигналу із зміною концентрації H_2 дозволяє прогнозувати вимірювання ще більших його концентрацій.

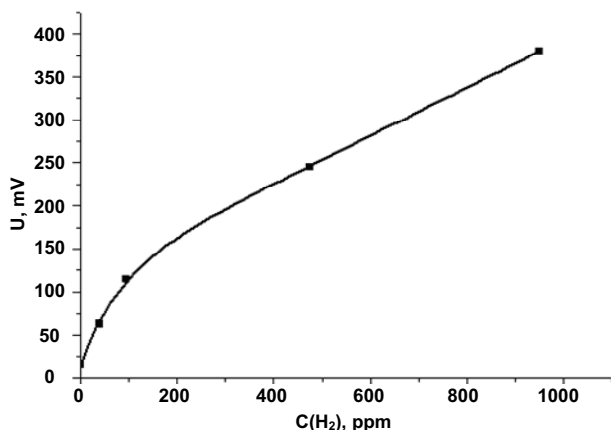


Рис. 1. Залежність величини сигналу сенсора (мВ) від концентрації H₂ (ppm). Потужність нагрівача сенсора 0,22 Вт

Чутливість нового сенсору до мікроконцентрації водню (40 ppm) є більшою ніж для сенсору, отриманого за традиційною методикою співосадження із застосуванням аміаку в водному середовищі (табл. 1). Оскільки хімічний склад сенсорів, які порівнюються, є однаковим, то на підвищення чутливості впливає зміна морфології матеріалу, отриманого за новою методикою. Вірогідно, при застосуванні золь-гель методу, утворюються менші за розміром зерна матеріалу чутливого шару сенсора, що призводить до збільшення його активної поверхні, а значить до збільшення чутливості сенсора, що і спостерігається в експерименті [5].

Висновки. Метод золь-гель технології з використанням структуроформуючого реагенту – етандіолу-1,2 є пер-

УДК 541.128.13

спективним шляхом створення чутливого шару напівпровідникових сенсорів газів. У зрівнянні з традиційним, він дозволяє уникнути негативного впливу іонів хлору на властивості сенсорного матеріалу, збільшити чутливість сенсорів за рахунок зменшення розміру зерен матеріалу та значно скоротити час його виготовлення.

Таблиця 1. Порівняння сенсорів на основі матеріалів, отриманих різними методами

Методи отримання матеріалів	R0, кОм	Rг, кОм	γ
Золь-гель метод	24900	6310	3.95
Метод співосадження	1175	634	1.85

1. Максимович, Н. П., Каскевич, О. К., Нікітіна, Н. В. та ін. Наніпровідниковий матеріал для адсорбційних сенсорів низькомолекулярних органічних сполук і спосіб його виготовлення // Патент 34593А України. Оп. 15 бер. 2003 року, Бюл. №2. 2. Bond, G., Fuller, M., Molloy, L. Oxidation of carbon monoxide catalyzed by palladium on tin(IV) oxide: an example of spillover catalysis // Proc. 6th Intern. Congr. Catalysis. London. – 1976. – P. 356-364. 3. Prudenziati, M. Present and future of thick film sensors // Handbook of Sensors and Actuators. – 1994. – Vol.1. – P. 457-462. 4. Samson, S., Fonstad, C.G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals // J.Appl.Phys. – 1973. – Vol.44. – P. 4618-4623. 5. Saraladevi, G., Masthan, S.K., Shakuntalav, M., Rao, J. Correlation between structural properties and gas sensing characteristics of SnO₂ based gas sensors // J. Mater. Sci: Materials in Electronics. – 1999. – Vol.10. – P. 545-549. 6. Tamaki, C. Xu, J., Miura, N., Yamazoe, N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements // Sensors and Actuators. – 1991. – Vol.3. – P. 147-155. 7. Yamamoto, O., Sasamoto, T. Inagaki, M. Indium tin oxide thin films prepared by thermal decomposition of ethylene glycol solution // J. Mater. Res. – 1992. – Vol.7. – P. 2488-2492. 8. Yamazoe, N., Kurokawa, Y., Seiyama, T. Effects of additives on semiconductor gas sensors // Sensors and Actuators. – 1983. – Vol.4. – P. 283-289. 9. Zhang, G., Liu, M. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol // J. Mater. Sci. – 1999. – Vol.34. – P. 3213-3219.

Надійшла до редколегії 12.02.08

Л. Олексенко, канд. хим. наук,
Юе Чень, асп., И. Кузьмич, канд. хим. наук

REDOX СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ СИСТЕМ

Исследована каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода 10 %Cu-цеолитных систем, сформированных в разных температурных интервалах ($T_{\text{форм}}=20-350^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{форм}}=20-500^{\circ}\text{C}$). Установлено, что активность нанесенных 10 %Cu-цеолитных систем ($T_{\text{форм}}=20-350^{\circ}\text{C}$) уменьшается в ряду: Cu-NaZSM-5 (47) > Cu-NaX > Cu-NaZSM-5 (69) > Cu-Na,K-ERI > Cu-NaZSM-5 (37) > Cu-NaA > Cu-NaM. Показано, что активность цеолитных систем определяется количеством активных центров – катионов Cu^{2+} , которые практически не взаимодействуют с поверхностью носителя, находятся в окружении ионов кислорода с высокой реакционной способностью и легко подвергаются окислительно-восстановительным превращениям ($T < 300^{\circ}\text{C}$).

The catalytic activity in CO oxidation of 10 %Cu-zeolite systems after their formation in various temperature intervals ($T_{\text{form}}=20-350^{\circ}\text{C}$ and $T_{\text{form}}=20-500^{\circ}\text{C}$) was investigated. It was established that activity of loaded 10 %Cu-zeolite systems ($T_{\text{form}}=20-350^{\circ}\text{C}$) decrease in the order: Cu-NaZSM-5 (47) > Cu-NaX > Cu-NaZSM-5 (69) > Cu-Na,K-ERI > Cu-NaZSM-5 (37) > Cu-NaA > Cu-NaM. It was shown, that activity of zeolite systems mostly determined by the quantity of active centres – Cu^{2+} cations which practically haven't interaction with carrier surface, surround by oxygen ions with high reaction ability and easy undergo red-ox processes ($T < 300^{\circ}\text{C}$).

Вступление. В окислении СО достаточно хорошо изучены нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Pt- и Pd- катализаторы. Перспективным является изучение систем на основе 3d-металлов, в частности меди, оксиды которой являются одними из наиболее активных оксидных катализаторов окисления СО [1; 5; 6]]. Каталитическая активность нанесенных гетерогенных систем, в частности катализаторов окисления СО, может определяться условиями их приготовления и формирования, количеством активной фазы, степенью ее взаимодействия с носителем и размерами образованных частиц [2-4]. Целью данной работы было исследование активности Cu-содержащих цеолитных катализаторов в реакции окисления СО, изучение влияния условий формирова-

ния катализаторов на их активность и исследование природы активных центров Cu-содержащих нанесенных систем на основе цеолитов.

Объекты и методы исследования. Нанесенные Cu-содержащие катализаторы с содержанием металла 10мас. % готовили методом пропитки предварительно гранулированных цеолитов (0,5 – 1 мм) раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Катализаторы предварительно формировали при термообработке образцов на воздухе при 350 и 500 °C со скоростью 2,5 °C/мин. В качестве носителей использовали цеолиты NaM, NaA, NaX, Na,K-ERI и NaZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=37, 47$ и 69). Каталитическую активность образцов в реакции окисления монооксида углерода изучали в реакционной газовой смеси

(1 %CO+20 %O₂+79 %He) в проточном реакторе. Скорость газового потока – 0,1 л/мин. Навеска образца составляла 0,25 г. Мерой активности служила температура полного превращения СО (T₁₀₀).

Дериватографическое исследование металлсодержащих катализаторов проводили на дериватографе Паулик Ф., Паулик Д. и Эрдей А. Температуру печи увеличивали с линейной скоростью нагрева 2,5°С/мин в интервале температур 25–700°С. Навеска образцов нанесенных катализаторов составляла 0,5 г.

Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ-H₂) нанесенных катализаторов осуществляли хроматографическим методом при использовании газовой смеси 10 %H₂+90 %Ar при линейном нагреве 10 °С/мин.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭС-ДО) Cu-содержащих цеолитных систем регистрировали на спектрометре UV VIS "Specord M-40" в области 200 – 850 нм.

Результаты и их обсуждение. Исследование активности нанесенных 10 %Cu-цеолитных катализаторов показало, что 10 %Cu-цеолитные системы, сформированные в интервале температур T_{форм}=20-350 °С и T_{форм}=20-500 °С проявляют высокую и устойчивую активность – значения T₁₀₀ составляют от 194 до 292 °С и от 220 до 288 °С, соответственно. При этом установлено, что разница между температурами полного пре-

вращения для катализаторов, сформированных в интервале температур T_{форм}=20-350 °С, составляет от 14 до 97 °С – в первом цикле катализа и от 29 до 98 °С – во втором. Поскольку фаза оксида меди CuO присутствует на поверхности всех цеолитов, разница в активности 10 %Cu-катализаторов может определяться природой носителей, особенностями взаимодействия активной фазой с цеолитами, распределением и локализацией активных центров – катионов меди.

Для 10 %Cu-цеолитных систем, сформированных в интервале температур T_{форм}=20-350 °С, установлено, что наибольшую активность в первом и втором цикле окисления СО имеет катализатор Cu-NaZSM-5 (47). Практически для всех исследованных образцов, за исключением Cu-NaM в первом цикле катализа, на зависимостях степени превращения СО от температуры зафиксированы гистерезисы, ширина которых составляет от 12 до 45 °С.

Наличие достаточно широкого гистерезиса (45 °С) на температурных зависимостях степени превращения СО для образца 10 %Cu-NaX в первом цикле катализа свидетельствует о формировании поверхностного слоя катализатора в ходе реакции и может быть причиной наибольшего повышения активности ($\Delta T_{100} = 40$ °С) во втором цикле катализа, которое наблюдается для этого катализатора (табл.1).

Таблица 1. Активность Cu-цеолитных систем (T_{форм}=20-350 °С) в реакции окисления СО

Катализатор	T ₁₀₀ , °С		ΔT_{100} , °С	Ширина гистерезиса, °С	
	I цикл	II цикл		I цикл	II цикл
10 %Cu-NaZSM-5 (47)	198	194	4	21	15
10 %Cu-NaX	246	206	40	45	14
10 %Cu-NaZSM-5 (69)	228	222	6	22	16
10 %Cu-Na,K-ERI	253	249	4	29	13
10 %Cu-NaZSM-5 (37)	259	257	2	23	40
10 %Cu-NaA	281	263	18	22	16
10 %Cu-NaM	295	292	3	-	12

Изучение активности катализаторов в окислении СО в двухцикловом режиме работы показало устойчивую активность 10 %Cu-цеолитных систем – в первом и втором циклах катализа для всех катализаторов достигается полное превращение.

При исследовании 10 %Cu-цеолитных систем установлено, что независимо от условий формирования образцов (T_{форм}=20-350 °С и 20-500 °С), наибольшую активность в окислении СО проявляют Cu-NaZSM-5 (47), Cu-NaX и Cu-NaZSM-5 (69). При этом формирование образцов до 350 °С более благоприятно для проявления высокой активности, которую обуславливает наличие фазы CuO в поверхностном слое всех катализаторов. Повышение температуры формирования от T_{форм}=350 °С до T_{форм}=500 °С приводит к повышению активности 10 %Cu-NaA и снижению активности 10 %Cu-NaZSM-5 (47). В случае других исследованных катализаторов температурный интервал их формирования практически не влияет на температуру полного превращения СО (T₁₀₀).

Ряд уменьшения каталитической активности нанесенных 10 %Cu-цеолитных систем (T_{форм}=20-350 °С) можно записать так:

Cu-NaZSM-5 (47) > Cu-NaX > Cu-NaZSM-5 (69) > Cu-Na,K-ERI > Cu-NaZSM-5 (37) > Cu-NaA > Cu-NaM.

Различие в активности 10 %Cu-цеолитных систем могут обуславливаться разным количеством активных центров в поверхностном слое катализатора, разной степенью взаимодействия катионов меди с цеолитами

и, согласно данным ДТА, разными температурными интервалами формирования активной фазы.

Исходя из безструктурного характера поглощения в области 450-750 нм электронных спектров диффузного отражения исследованных 10 %Cu-цеолитных катализаторов, который сохраняется до и после катализа, а также благодаря присутствию в спектрах полос поглощения при 320 и 370 нм, установлено наличие широкого спектра координационных состояний катионов меди Cu²⁺ (Cu²⁺Oh, Cu²⁺D4h, Cu²⁺D2h), которые, по-видимому, могут реализовываться как в составе фрагментов цепочечных структур из катионов меди (–O^{2–}–Cu²⁺–O^{2–}–Cu²⁺–O^{2–}–), так и в кластеризованных образованиях кислорода и катионов меди – димерных оксидных кластерах катионов меди [Cu²⁺–O^{2–}–Cu²⁺]²⁺, тетраатомных (Cu⁺–O–Cu²⁺)₂ частицах и плоскоквадратных оксидных кластерных структурах. Существование различных состояний катионов меди Cu²⁺, отличающихся координацией, расположением и количеством лигандов (ионов кислорода), связано с разным распределением, локализацией и степенью взаимодействия активных центров с носителями. Это, в свою очередь, обуславливает отличие в количестве активных центров – катионов меди Cu²⁺ – в поверхностном слое катализаторов.

Для изучения способности к восстановлению ионов меди в медьсодержащих катализаторах и исследование ее влияния на активность в окислении СО было проведено исследование Cu-катализаторов методом термопрограммированного восстановления.

Согласно данным ТПВ-Н₂ для медьсодержащих образцов, сформированных в интервале температур 20-350 °С, восстановление нанесенного оксида меди в Cu-цеолитных катализаторах происходит от 200 до 700 °С. ТПВ-Н₂ спектры исследованных систем отличаются друг от друга температурными интервалами процесса восстановления, температурами максимумов поглощения водорода и количеством пиков – в спектрах содержится от двух до четырех неразделенных максимумов. Следует отметить, что восстановление катионов меди в наиболее активных нанесенных катализаторах Cu-NaZSM(47) и Cu-NaX практически полностью завершается до 450 °С. В случае образца Cu-NaZSM-5 (69) температурный интервал несколько больше – восстановление продолжается до 550 °С. Для медьсодержащих систем на основе Na,K-ERI и NaZSM-5 (47) восстано-

вление происходит в достаточно широком температурном интервале – до 650 °С. Для наименее активных образцов Cu-NaM и Cu-NaA восстановление продолжается практически до 700-750 °С, что свидетельствует о наличии катионов меди с достаточно низкой способностью к восстановлению.

Методом ТПВ-Н₂ установлено, что активность 10 %Cu-катализаторов ($T_{\text{форм}}=20-350$ °С) определяется наличием катионов Cu^{2+} , которые восстанавливаются до 300 °С (таблица 2). Установлена симбатная зависимость между температурами полного превращения СО и значениями температур максимумов поглощения водорода в ТПВ-Н₂ спектрах – чем ниже температуры максимумов поглощения водорода в ТПВ-Н₂ спектрах, тем ниже значения температур полного превращения монооксида углерода.

Таблица 2. Температуры максимумов поглощения водорода в ТПВ-спектрах Cu-цеолитных систем

Катализатор	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$		
	200 – 300 °C	300 – 400 °C	> 400 °C
10 %Cu-NaZSM (47)	252, 282	326	
10 %Cu-NaX	255	323	
10 %Cu-NaZSM (69)	279	325	
10 %Cu-Na,K-ERI	293		414, 540
10 %Cu-NaZSM (37)		350	440
10 %Cu-NaA		307; 386	475; 520; 612
10 %Cu-NaM		372	495

Выводы. Установлено, что нанесенные 10 %Cu-цеолитные системы, сформированные при $T_{\text{форм}}=20-350$ °С и $T_{\text{форм}}=20-500$ °С проявляют высокую и устойчивую активность – значения T_{100} составляют, соответственно 194-292 °С и 220-288 °С. Найдена корреляция между температурами полного превращения СО и температурами максимумов поглощения водорода в ТПВ-Н₂ спектрах 10 %Cu-цеолитных катализаторов – чем ниже температуры максимумов поглощения водорода в ТПВ-Н₂ спектре, тем большую активность проявляет катализатор.

1. Голодец, Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К. – 1978. – 367 с. 2. Alekseev, O. S., Nosova, L. V., Ryndin, Yu. A. Formation and Properties of Dispersed Pd

Particles over Graphite and Diamond // New Frontiers in Catalysis (Guczi, L. et al. (Editors)).: Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, Hungary; Amsterdam, Elsevier. – 1992. Part A – P.837-847. 3. Chernavskiy, P. A., Lermontov, A. S., Pankina, G. V. et al. Effect of the ZrO₂ Pore structure on the Reduction of a Supported Cobalt Oxide in Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis // Kinetics and Catalysis. – 2002. – Vol.43. – P.268-274. 4. Goryaschenko, S. S., Slovezkaya, K. I., Slinkin, A. A. The effect of preliminary treatment on the catalytic activity of cobalt-silica gel catalysts in the complete oxidation of methane // Kinetics and Catalysis. – 2001. – Vol.42. – P.525-526. 5. Kim, T. W., Song, M. W., Koh, H. L., Kim, K. L. Surface properties and reactivity of Cu/γ-Al₂O₃ catalysts for NO reduction by C₃H₆: Influences of calcination temperatures and additives //Applied Catalysis. A. – 2001. – Vol. 210. – P.35-44. 6. Meng-Fei Luo, Ping Fang, Mai He, Yun-Long Xie In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – Vol.239. – P.243–248.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 536.7

І. Матейко, асп., М. Шевченко, студ.,
Н. Котова, канд. хім. наук, В. Судавцова, д-р хім. наук

СИСТЕМА Al-Si

Удосконаленням методом ізоперіболічної калориметрії визначено термохімічні властивості розплавів системи Al-Si. Встановлено, що одержані дані корелюють із достовірними літературними парціальними і інтегральними ентальпіями змішування. За власною розробленою методикою змодельовані термодинамічні властивості рідких сплавів з використанням координат лінії ліквідуса діаграми стану системи Al-Si. Показано, що змодельовані і експериментальні результати добре узгоджуються між собою.

The thermochemical properties of liquid Al-Si alloys are certain by the advanced method of isoperibolic calorimetry. It is established, that obtained data correlate with authentic partial and integral enthalpies of mixing from the literature. Thermodynamic properties of liquid alloys are simulated by own developed procedure with use of liquidus line coordinates of Al-Si system phase diagrams. It is shown, that the simulated and experimental results will well be coordinated among themselves.

Діаграма стану системи Al-Si відноситься до просто-го евтектичного типу. Координати евтектичної точки: $x_{\text{Si}} = 0,122 \pm 0,001$ при 577 ± 10 °С.

Ентальпії змішування і активності компонентів рідких сплавах системи Al-Si вивчалися протягом 70 років. Це обумовлено складністю досліджень такого типу розплавів і важливістю цих даних для удосконалення технологічних процесів, в яких вони використовуються. Перше калориметричне вивчення сплавів системи Al-Si

виконано у 1937 р. [5], де виміряно ентальпію змішування чотирьох сплавів при 1723 К і встановлено, що сплави утворюються з виділенням теплоти ($\Delta mH = -3,56$ кДж/моль при $x_{\text{Si}} = 0,386$). На жаль, автори [5] використали силіцій технічної чистоти.

Інтегральні ентальпії змішування за даними калориметричних досліджень і активності алюмінію рідких сплавів алюмінію з силіцієм різних дослідників наведені на рис. 1.

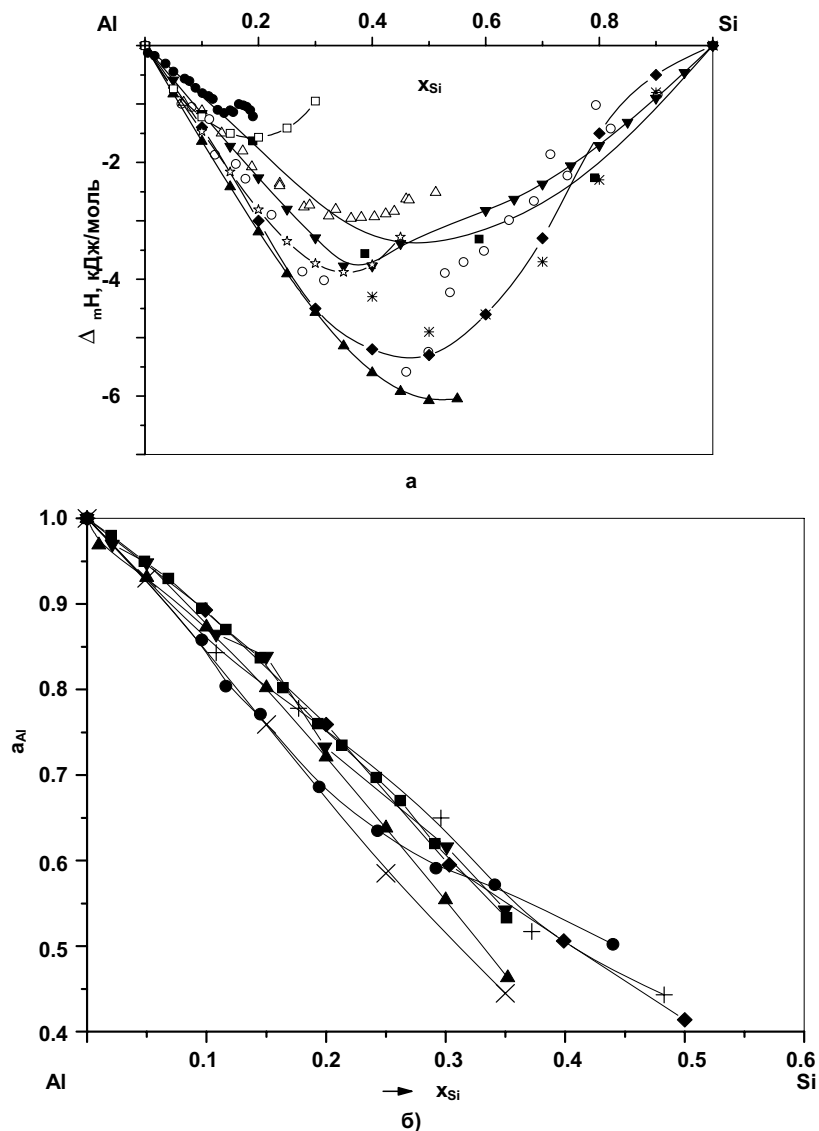


Рис. 1. Інтегральні ентальпії змішування $\Delta_m H$ (а) і активності алюмінію a_{Al} (б) в системі Al-Si за даними різних авторів $\Delta_m H$: —■— [5], 1723 K; —○— [11], 1760 K; —△— [3], 1377 K; —▲— [13], 1073 K; —☆— [13], 1373 K; —□— [13], 1573 K; —◆— [15], 1870 K; —▼— [12], 1820 K; *— [6], 1750 K; ●— наші дані, 1623 K
 a_{Al} : —●— [7], 1250 K; —▲— [10], 1163 K; —■— [1], 1160 K; —▼— [2], 1160 K; —+— [9], 1473 K; —◆— [4], 1473 K; —x— [14], 1973 K

На рис.2 порівнянні парціальні для алюмінію та силіцію ентальпії змішування розплавів цієї системи, визначені калориметрично та розраховані нами.

Нами проведені дослідження цих сплавів різними варіантами методу калориметрії: з однією та двома термопарами, з прогрівом зразків, з термопарею без перемішування та з перемішуванням. У передостанньому випадку ми навіть отримали незначні додатні ентальпії змішування, що свідчить про труднощі визначення $\Delta_m H$ навіть методом калориметрії.

Найбільш точно інтегральні ентальпії змішування розплавів цієї системи можуть бути отримані в калориметрі, в якому застосовуються термопарею, прогрівання зразків, що вводяться в тигель, до температури, на 100-150 K нижчої від їх температури плавлення, а також перемішування розплаву. Перемішування в досліді з тугоплавким металом необхідне, тому що при температурі $T_{пл.} > T_{досл.}$, зразки внаслідок взаємодії з рідким металом не завжди швидко розподіляються по всьому об'єму калориметричної рідини. Розроблена комірка вигідно відрізняється від інших, які застосовувались нами раніше та різними авторами тим, що при її використанні необ-

хідно лише 5-10 г металу, а зразки, що ми додаємо, завдяки їх малому розміру, легко виготовляти.

Недоліком цієї комірки є швидкий вихід з ладу термопареї, що виготовляється з вольфрам-ренийового дроту, яка містить 5 та 20 мас. % ренію, відповідно. Не дивлячись на присутність ренію, ці дроти після роботи при 1800-2000 K стають крихкими. Точність визначення ентальпії змішування досить висока (0,5 %).

Одержані нами при 1623 K значення $\Delta_m H$ наведені на рис. 1, а $\Delta_m \bar{H}_{Si}$ — на рис. 2. Видно, що $\Delta_m \bar{H}_{Si} = -13 \pm 1$ кДж/моль. Ця величина добре узгоджується з даними [5].

Хід концентраційної кривої $\Delta_m H$, визначений нами в цій роботі при 1623 K, збігається із результатами [5] при 1723 K.

Враховуючи, що сплави цієї системи складаються з компонентів, розташованих поряд у Періодичній системі елементів, вони повинні характеризуватись незначними від'ємними ентальпіями змішування, що й підтверджується в ряді робіт. Згідно [13] $\Delta_m H$ при 1273-1573 K залежить від температури, що, очевидно, пов'язане з властивостями силіцію.

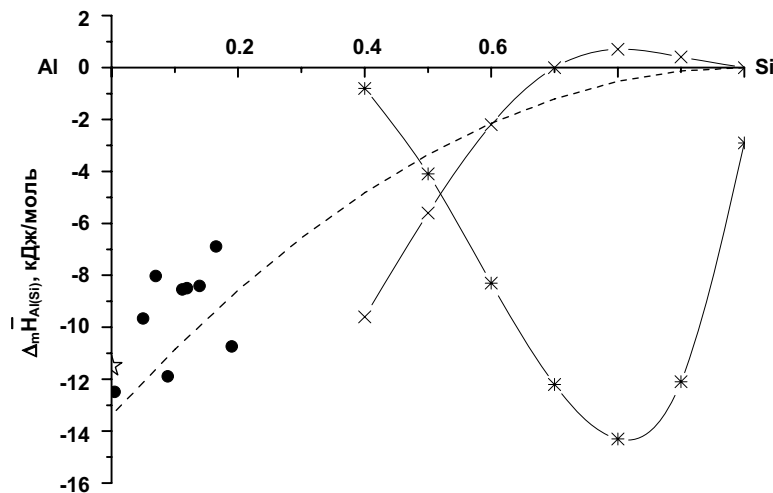


Рис. 2. Парціальні для компонентів ентальпії змішування розплавів системи Al-Si: $\Delta_m \bar{H}_{Si}$: -x- [6], 1750 K; ☆ – [10], 960 K; ● – наші дані, 1623 K; - - - розраховані з даних діаграми стану; $\Delta_m \bar{H}_{Al}$: -*- [6], 1750 K

Критичний аналіз умов проведення калориметричних дослідів дозволив встановити, що ентальпії змішування при 1723 K повинні бути такими як встановлено в [5; 15] ($\Delta_m H = -2,5$ кДж/моль). При зниженні температури ентальпії змішування розплавів Al-Si мають зростати, тому при $T \approx 1300-1400$ K перевагу слід віддати даним [3; 13].

Інтегральні надлишкові енергії Гіббса змішування при 1473 K за результатами сумісної обробки даних [9; 4] описуються рівнянням (кДж/моль):

$$\Delta_m G^{XS} = x_{Al} (1 - x_{Al}) \cdot (-13,45) .$$

Екстремальне значення $\Delta_m G^{XS}$ становить $-3,36$ кДж/моль при еквімолярному складі.

Так як експериментальне дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів є дуже складним завданням, то наразі широко розвиваються розрахункові методи термодинамічних властивостей сплавів.

Тому ми також розрахували ентальпії змішування за розробленою нами методикою [16].

На багатьох діаграмах стану існує рівновага чистий твердий компонент – рідкий розчин, яка описується наступними рівняннями:

$$(\mu_1^l)_{T_i} = (\mu_1^{so})_{T_i} ;$$

$$\mu_1^l + RT_i \ln a_1^l = (\mu_1^{so})_{T_i} ;$$

$$RT_i \ln \gamma_1^l = (-\Delta G_{nn,1})_{T_i} - RT_i \ln x_1^l ;$$

$$\Delta_m \bar{H}_1 - T \Delta_m \bar{S}_1^{XS} = -\Delta G_{nn,1} - RT_i \ln x_1^l .$$

Так як $\Delta_m \bar{H}_1$ і $\Delta_m \bar{S}_1^{XS}$ мало змінюються з температурою, ми припустили, що вони є функціями складу. З іншого боку, парціальні мольні властивості компонентів рідких сплавів змінюються із складом плавно і їх можна апроксимувати яким-небудь класом аналітичних функцій, наприклад, степеневими поліномами.

Для знаходження коефіцієнтів цих функцій ми застосували дані діаграм стану, оскільки рівняння можна представити так:

$$\sum_i a_i x_2^i - T_p \sum_i b_i x_2^i = \Delta S_{nn,1} (T_i - T_{nn,1}) - RT \ln x_1 ,$$

де a_i (b_i) – коефіцієнт степеневого поліному, що описує парціальну ентальпію (ентропію) в рідкому стані.

Якщо із діаграм стану зняти достатню велику кількість точок кривої ліквідусу, то в результаті отримаємо

перевизначену систему рівнянь, яку можна перетворити в нормальну з використанням методу найменших квадратів та потім розв'язати, наприклад, за методом Гауса. Весь розрахунок виконувався за спеціально розробленою програмою.

Відомо, що парціальні термодинамічні функції найкраще всього описувати поліномами 3-4 степеню. Другим критерієм є не дуже значна розбіжність між значеннями $(\Delta_m \bar{G}_1)_{T_i}$ і $(\Delta_m \bar{G}_1)_{T_{доп.}}$.

Виявилося, що при підвищенні показника степеню з 2 до 3 погіршується узгодження між розрахованими та дослідними величинами. Це обумовлено неточностями в значеннях T_i і x_i , які ми визначаємо з графічно представленої діаграми стану з точністю ± 5 K та 0,01 відповідно. Оскільки значення x_i підносяться у степінь (2, 3 тощо), то вплив похибок дуже значний. Тому краще за все обмежитися показником степеню, рівним 2. Крім того, точність розрахованих функцій можна поліпшити, якщо враховувати їх температурні залежності, наприклад, $\Delta_m \bar{H}_i = \sum_i a_i x_i^2 T_p^{\gamma}$. За цією методикою було ви-

конано розрахунок парціальної ентальпії змішування силіцію розплавів системи Al-Si за рівнянням $\Delta_m \bar{H}_{Si} = -13,4 \cdot x_{Al}^2$. На рис. 2 продемонстровано отриману концентраційну залежність парціальної ентальпії змішування силіцію розплавів системи Al-Si. Порівняння показало, що розраховані та дослідні параметри задовільно узгоджуються.

Ми також розрахували активності компонентів за методикою [16]. Встановлено, що розраховані a_i розплавів Al-Si задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Використовуючи значення $\Delta_m H$ з [13] та активності компонентів [14] при $T=1473$ K, ми розрахували ентропії змішування, що наведені в таблиці.

Тут також наведені значення $\Delta_m \bar{S}_{Si,розр.}^{XS}$. [16]. Ясно, що вони якісно узгоджуються з найбільш достовірними.

Таким чином, встановлені в результаті критичного аналізу термодинамічні властивості розплавів Al-Si можна вважати такими, що наближаються до істинних. Ці дані правильно відображають їх природу та узгоджуються з діаграмою стану, згідно якої Al і Si не утворюють інтерметалідів.

Таблиця. Ентропії змішування компонентів розплавів системи Al-Si, Дж/К-моль

x_{Si}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$-\Delta_m \bar{S}_{Al}^{надн.}$	0,2	1,3	2,3	2,5	1,9	0,4	-1,7
$-\Delta_m \bar{S}_{Si}$	-5,5	-2,1	5,2	5,8	4,7	2,8	0,6
$-\Delta_m \bar{S}_{Si}^{надн.}$ [16]		4,7	3,8	3,1	2,6	2,1	1,7

1. Berthon O., Petot-Ervas G., Petot C. etc. Thermodynamique des alliages aluminium-silicium contenant de 2 à 35 at. % de silicium // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. Serie C. – 1969. – 268. – P. 1939–1942. 2. Bonnet M., Rogez J., Castanet R. EMF Investigation of Al-Si, Al-Fe-Si and Al-Ni-Si Liquid Alloys // Thermochemica Acta. – 1989. – V. 155. – P. 39–56. 3. Bros J.P., Eslami H., Gaune P. Thermodynamics of Al-Si and Al-Ge-Si liquid alloys enthalpies of formation by high temperature calorimetry // Ber. Bunsen Phys. Chem. – 1981. – Bd.85. – S. 333–336. 4. Chatillon C., Allibert M. Étude thermodynamique par spectrométrie de masse des alliages aluminium-silicium de 1000 à 1700 K // High Temp. – High Pres. – 1975. – V. 7. – P. 583–594. 5. Körber F., Oelsen W., Lichtenberg H. Zur Thermochemie der Legierungen // Mitt. KWI Eisenforschung Düsseldorf. – 1937. – B. 19, №11. – S. 131–137. 6. Kanibolotsky D.S., Bieloborodova O.A., Kotova N.V. etc. Thermodynamic properties of liquid Al-Si and Al-Cu alloys // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2002. – Vol. 70. – P. 975–983. 7. Kozuka Z., Yasugi S., Makajima W. etc. Thermodynamic Properties of Al-Si Liquid Alloys // Denki Kagaku. – 1966. – V. 34, №1. – P. 35–39. 8. Mathieu I.C., Jourse A., Desre P. etc. Chaleurs de dissolution de l'etain de l'agent du silizium et du fer dans l'aluminium liquide // In Thermodynamic of nuclear materials IAEA. – Vienne, 1988. 9. Mitani H., Nagai H. Determination of Equilibrium Constant of $2Al(l) + AlCl_3(g) = AlCl(g)$

Reaction and Activities of Aluminium and Silicon in Al-Si Binary Alloys // J. Jpn. Inst. Met. – 1967. – V. 31, № 11. – P. 1296–1300. 10. Schaefer S.C. Thermodynamics of the Al-Si system // Rept. Invest. Bur. Mines. U. S. Dep. Inter. – 1974. – № 7895. – P. 1–15. 11. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Шлапак А.Н. и др. Теплоты образования жидких сплавов алюминия с кремнием // Журн. физ. химии. – 1981. – Т. 55, № 6. – С. 1580–1582. 12. Гизенко Н.В., Емлин Б.И., Килессо С.Н. и др. Энтальпии образования жидких сплавов алюминия с кремнием // Изв. АН СССР. Металлы. – 1983. – № 1. – С. 33–35. 13. Есин Ю.О., Демина Е.Л., Демин С.Е. и др. Изотермы энтальпий образования жидких бинарных сплавов алюминия с кремнием // Журн. физ. химии. – 1986. – Т. 60, № 7. – С. 1796–1793. 14. Лосева А.Ф., Альмухамедов А.И., Тюменцев В.Н. и др. Термодинамические свойства жидких сплавов системы Al-Si // Журн. физ. хим. – 1977. – 51, №2. – С. 495–496. 15. Судавцова В.С., Баталин Г. И., Тувевич В.С. Теплота смешения жидких сплавов системы Si-Al-Ti // Укр. хим. журн. – 1986. – Т. 52, № 10. – С. 1029–1031. 16. Судавцова В.С., Макара В.А., Ющенко К.А. Термодинамика металлургических и сварочных расплавов. Частина 3 (сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей). – К., 2005.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 539.234:546.6+546.83

О. Заславський, д-р хім. наук

ФОРМУВАННЯ "НЕЗВИЧАЙНИХ" СТАНІВ РЕЧОВИНИ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ

В результаті дослідження структури вакуумних конденсатів, одержаних методом електронно-променевого і лазерного випаровування, створена модель, яка зв'язує особливості їх формування з основними параметрами конденсації. Показано, що ступінь дисперсності кристалітів є одним з визначальних параметрів стану системи при розлядді речовини на нанорівні, а величина хімічних потенціалів мікрокількостей речовини визначається реальною будовою їх кристалітів.

In the result of research of the vacuum condensates, which were prepared by methods of electron-beam and laser evaporation, the model connecting the peculiarities of vacuum condensates formation with main condensation parameters was making. It was shown that degree of crystallites dispersion is one of the determinative parameters of the system state on nano-level consideration of the matter, while the value of the chemical potentials of the agent microquantities, is determined by their real crystallite structure.

Створення сучасних елементів мікроелектроніки, оптики, машинобудування, ядерної техніки неможливо уявити без використання оксидних композицій. Спектр застосування оксидних матеріалів значно поширюється, якщо вони використовуються у вигляді плівок, в яких можна сформувати "незвичайний" стан речовини, не притаманний масивним зразкам.

Перспективним методом одержання плівок оксидів є електронно-променеве і лазерне випаровування в вакуумі порошкоподібних пресованих мішеней з подальшою конденсацією парового потоку на підкладці з різних матеріалів, підігрітих до визначеної температури. Змінюючи співвідношення компонентів у мішені і температуру підкладки, можна прогнозовано одержувати плівки з необхідною структурою та властивостями.

Оскільки загальна кількість речовини, що зазнає фазових переходів від одного твердого стану у мішені до іншого твердого стану у плівці (через газоподібний та іноді рідкий стани) досить мала, а густина потужності енергетичних потоків надзвичайно велика, в плівках стає можливою реалізація "незвичайних" станів речовини, які у минулому сторіччі вважали "нерівноважними".

Теоретичні основи одержання речовини у "незвичайному" стані були сформульовані ще в класичних роботах Д.В. Гіббса по рівновагах в гетерогенних системах [1], але майже сто років потому їм не приділялося належної уваги. Можна вважати, що першою у коли-

шньому СРСР до розгляду особливостей формування структур в гетерогенних оксидних системах з позицій класичної термодинаміки звернулася наукова школа, сформована під керівництвом доктора хімічних наук професора Г.І. Баталіна.

Оскільки поверхнева енергія часточок конденсатів є одним з чинників рівноваги, а для визначення часу досягнення системою термодинамічної рівноваги слід брати до уваги дифузійно-кінетичні фактори, які також залежать від розмірів окремих часточок, ступінь дисперсності кристалітів виступає на передній план як один з найбільш значущих параметрів стану системи.

Одна з особливостей методу вакуумного випаровування полягає в тому, що високоенергетична пара компонентів гомогенно перемішується на молекулярному рівні, що призводить до суттєвого скорочення часу досягнення плівкою термодинамічної рівноваги при конденсації пари на підігрітій підкладці.

Рушійна сила утворення "незвичайних" фаз у конденсатах так чи інакше не може бути відмінною від тих, що розглядаються класичною термодинамікою. Тобто, повинні існувати такі стани системи для яких ці фази будуть цілком термодинамічно рівноважними.

Для їх визначення слід розглянути термічні особливості формування кінцевої структури конденсатів. Після конденсації на підкладці парової фази, плівка, що утворилася, починає остигати, знаходячись під впливом

значно більш масивної нагрітої підкладки. За час остигання системи підкладка-конденсат, в останньому відбуваються процеси рекристалізації і упорядкування статистичних структур. Ці процеси аналогічні тим, що протікають при спіканні керамічних порошків, але за рахунок суттєво більших: дисперсності, ступеню гомогенізації і енергетичного впливу, перебігають значно швидше та практично до кінця.

Формування конденсату, незважаючи на те, що товщина його незначна, відбувається за умов не однако-вих з різних його боків. Один бік конденсату контактує з масивною нагрітою підкладкою, а інший — охолоджується у вакуум. Це означає, що по товщині конденсату створюється певний градієнт температури, який існує деякий проміжок часу. Таку систему можна розглядати як стаціонарну, що є суперпозицією нескінченної кількості рівноважних систем, кожна з яких характеризується своїм розміром кристалітів, що утворились за певних температурних умов, різних за товщиною конденсату. На подальшому етапі формування плівки температура системи конденсат-підкладка різко знижується, унеможливаючи протікання дифузійних процесів. В плівці загартовуються всі структури, які є термодинамічно обумовленими розмірами кристалітів всього отриманого інтервалу ступенів дисперсності системи.

При розгляді гетерогенних рівноваг нанокількостей речовини слід також брати до уваги особливості реальної будови їх кристалічної ґратки. Умовою рівноваги є тотожність хімічних потенціалів компонентів в усіх фазах. Хімічний потенціал є частковою похідною від термодинамічного потенціалу Гіббса, який визначається ентальпійною і ентропійною складовими частинами. Ентропія, через формулу Больцмана, зв'язана з різними можливостями розташування структурних складових у системі. Отже, мікрокристаліти системи з різним типом координаційних поліедрів, різними мотивами розташування атомних шарів, дефектами, наявністю ближнього і дальнього порядку будуть мати різні хімічні потенціали. Для однієї температури можна отримати декілька значень хімічних потенціалів, які будуть відповідати різним поліморфним модифікаціям речовини. Тому завдяки особливостям внутрішньої будови кристалітів при формуванні конденсатів в них можуть утворюватися зовсім "незвичайні" стани речовини, які будуть термодинамічно рівноважними і кінетично стабільними в широкому температурному інтервалі.

При використанні для випаровування мішеней зфокусованого імпульсного лазерного випромінювання великої потужності конденсація високоенергетичної пари відбувається за механізмом $P \rightarrow R \rightarrow K$ (пара $\rightarrow$ рідина $\rightarrow$ кристал) з утворенням на поверхні підкладки оксидного розплаву. Традиційні технології одержання керамічних виробів, а також методики дослідження діаграм стану практично ніколи не мають змоги одержувати і утримувати розплав суміші оксидів, котрі, як відомо, мають найвищі серед відомих речовин температури плавлення, що наближаються до 3000 °C. Тому наведені в довідниках "діаграми стану" оксидних систем фактично такими не є, а лише відображають певний ізохронний перетин довготривалого дифузійного процесу досягнення рівноваги полідисперсними частками вихідної суміші.

Оксидний розплав, що утворився на поверхні підкладки, починає остигати і кристалізуватися. Швидкість остигання розплаву і кристалів, що з нього утворюються, тим більша чим більша різниця температури між ними і поверхнею підігрітої підкладки. При низьких температурах осадження (менших за 900 °C) вона сягає значень 10^7 K/c і вище. Звісно, що при таких швидкостях охолодження утворюються високодисперсні кристаліти, розмі-

ри яких тим мені чим нижча температура підкладки. Цілком природно, що часу формування конденсату не вистачає для проходження вторинних рекристалізаційних процесів і впорядкування статистичних структур. Але високотемпературні фази, які утворюються впритул до лінії ліквідусу і упорядковані мікродомени яких, скоріш за все, існують у розплаві, при його надшвидкому охолодженні загартовуються в конденсатах і стабілізуються за рахунок аномально малих розмірів кристалітів.

Якщо вже сформовані конденсати підігрівати до високих температур (1500 °C) протягом тривалого часу (100 годин), то у ряді випадків розміри їх кристалітів лишаються незмінними. Це можливо тоді, коли активаційний бар'єр дифузійних процесів, які ведуть до укрупнення кристалітів, лишається нездоланим. Загартовані структури виявляються цілком кінетично стабільними і можуть існувати і використовуватися у плівкових виробках в широких температурних межах впродовж практично необмеженого часу. Вочевидь, що для кристалітів невеликого розміру ці "незвичайні" стани речовини будуть цілком термодинамічно рівноважними і не будуть змінюватися, доки не зменшиться ступінь дисперсності конденсату.

Зразки для дослідження являли собою конденсати індивідуальних оксидів алюмінію, ітрію, лантану — (M^2), титану, цирконію, гафнію — (M^1) та їх бінарних композицій $M^1O_2 - M^2O_3$, одержані методом електронно-променевого випаровування, а також конденсати індивідуальних оксидів алюмінію, скандію, ітрію, лантану та лантанодів — (M^2), титану, цирконію, гафнію — (M^1) та їх бінарних композицій, одержані методом лазерного випаровування.

Як вихідні компоненти для одержання конденсатів використовували оксиди алюмінію (кваліфікації ч.д.а.), титану (спектрально чистий), цирконію, гафнію, скандію, ітрію, лантанодів від лантану до лютецію (кваліфікації ос.ч.).

Електронно-променеве випаровування індивідуальних оксидів проводилося з однієї мішені, а бінарних композицій — з двох відокремлених мішеней, виготовлених з індивідуальних компонентів, з подальшим перекриттям парових потоків, за стандартною промисловою технологією. Для виготовлення мішеней порошки індивідуальних оксидів спікали при високому тиску. Конденсація парового потоку відбувалася на товстих молибденових підкладках, які підігрівалися масивним нагрівальним блоком. Температура нагрівання контролювалася контактними Pt-Pt(Rh) термopарами з точністю до 5 °C. Товщина конденсатів складала 30 — 100 мкм.

Для одержання конденсатів методом лазерного випаровування вихідні оксиди відпалювали на повітрі при температурі 300 °C впродовж трьох годин для вилучення залишкової вологи та ретельно диспергували. Наважки з порошків індивідуальних оксидів або суміші оксидів, взятих у визначених співвідношеннях, перемішували і перетирали в агатовій ступці для одержання однорідної маси. З одержаної суміші пресували таблетки і відпалювали на повітрі при температурі 900 °C впродовж 5-ти годин. Отримані у такий спосіб таблетки являли собою мішені, готові до випаровування. Застосовані режими відпалювання таблеток не призводили до хімічної взаємодії між компонентами вихідних оксидних сумішей, що контролювалося рентгенографічним методом.

Отримані таблетки індивідуальних оксидів, або бінарних композицій, де в одній мішені містилася суміш індивідуальних оксидів, взятих в різних співвідношеннях, розміщували у вакуумній камері і випаровували за допомогою сфокусованого випромінювання імпульсного ОКГ. Мішені і підкладки знаходилися на карусельних механізмах, які забезпечували одержання 12-ти зразків без перезарядки і напуску повітря до вакуумної камери. Висока

густина потужності лазерного випромінювання дозволяла нехтувати різною леткістю компонентів, яка при електронно-променевому випаровуванні суттєво впливає на хімічний склад одержаних конденсатів і не дозволяє проводити випаровування композицій з однієї мішені.

Конденсація парової фази відбувалася на поверхні підкладок з тонкої полікристалічної молібденової фольги, які нагрівалися безінерційним танталовим нагрівачем, що вимикався в момент лазерного імпульсу. Температура контролювалася за допомогою контактних термопар. Точність вимірювання температури підкладки складала близько 5 °С. Товщина оксидних конденсатів, що наносилися за один імпульс, не виходила за межі інтервалу значень 0,2–0,8 мкм і залежала від відстані мішень-підкладка і точності фокусування лазерного променя.

Вивчення фазового складу одержаних зразків вакуумних оксидних конденсатів проводилося за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3.0 з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Запис дифрактограм проводили в кутовому інтервалі $10^\circ < 2\theta < 140^\circ$ зі швидкістю 1 град/хв. Для визначення періодів ґратки виявлених фаз положення окремих дифракційних максимумів реєстрували у режимі запису зі швидкістю 0,25 град/хв. Положення максимумів встановлювали за точкою перетину лінії, що проходить через середини відрізків, з'єднуючих на його профілі точки однакової інтенсивності, з лінією фону. Ідентифікація фаз проводилася шляхом прямого порівняння розрахованих міжплощинних відстаней з опублікованими рентгенографічними даними. Параметри елементарних комірок обчислювали з використанням методу найменших квадратів, програмно реалізованого для комп'ютера. Товщина плівок визначалася за зменшенням інтенсивності дифракційних рефлексів від підкладки. У випадку електронно-променевих конденсатів застосовувалося також пряме вимірювання на мікрофотографії поперечного шліфа системи конденсат-підкладка.

За низьких температур осадження (до 900 °С) висока дисперсність кристалітів зрочиняє уширення дифракційних максимумів, що в свою чергу, призводить до відсутності на дифрактограмах конденсатів чітких рентгенівських відбивань низької інтенсивності, які є характерними для масивних зразків. При підвищенні температур осадження розміри кристалітів зростають і при температурах, вищих ніж 1300 °С, можуть сягати розмірів 150 нм. Тобто, при товщині плівки 0,5 мкм у її поперечному перетині розташовано не більш, ніж три шари кристалітів, які, крім того, можуть бути закономірно орієнтовані. Такі об'єкти можна розглядати як квазімонокристали, що орієнтовані певним чином по відношенню до рентгенівського пучка. Наслідком цього буде наявність на дифрактограмах таких зразків максимумів тільки певної системи відбивань.

Вкрай обмежена інформація, отримана від окремого зразка, (особливо такого, що містить фази низької симетрії) не дозволяє повною мірою застосувати класичний алгоритм структурних досліджень, розроблений для масивних зразків, і тому ідентифікації фаз у плівках потребує статистичного узагальнення.

Для дослідження плівок методом трансмісійної електронної мікроскопії зразки виготовляли у такий спосіб. На конденсат наносився спеціальний носій, після чого його відокремлювали від молібденової підкладки шляхом її розчинення у селективному розчиннику (суміші сірчаної та азотної кислот). Після промивання і висушування конденсат на носії диспергували в етиловому спирті, а потім (після осадження великих частинок) виділяли на предметну сітку дрібну фракцію. Дослідження фазового складу плівок методами мікродифракції та електронографії проводили за стандартними методиками.

Дослідження морфології поверхні плівок проводили у растровому електронному мікроскопі з елементним аналізатором РЕМ-200.

Хімічний склад конденсатів визначали методом рентгеноспектрального мікроаналізу, де за еталони правили чисті метали.

Узагальнення результатів дослідження конденсатів і створення математичної моделі їх утворення дозволило встановити, що формування кінцевої структури електронно-променевих і лазерних конденсатів відбувається за двома різними механізмами.

При електронно-променевому випаровуванні конденсація парового потоку на поверхні підкладки відбувається за механізмом $\text{П} \rightarrow \text{К}$ (пара $\rightarrow$ кристал). Збільшення маси конденсату на підкладці відбувається впродовж тривалого часу і практично пошарово. Плівка, що росте, весь час перебуває під термічним впливом масивної (у порівнянні з нею) молібденової підкладки, а та, в свою чергу, під впливом ще більш масивного нагрівального блоку. Після закінчення процесу конденсації нагрівальний блок ще тривалий час передає вже зформованій плівці через підкладку свою теплоту.

Результатом довготривалого інтенсивного термічного впливу з боку підкладки на конденсат в процесі формування є утворення в ньому правильно зформованих крупних кристалітів з чітким огрануванням і розвиненої поверхні з характерними формами росту. Дифузійні процеси упорядкування відбуваються значною мірою, наслідком чого є утворення в конденсатах оксидних сполук з не дуже складною структурою, що є похідною від статистичних твердих розчинів. Цілом природно, що сполуки, утворення яких можливо лише при температурах, вищих за температуру осадження, в електронно-променевих конденсатах не зафіксовані.

При лазерному випаровуванні конденсація високоенергетичного парового потоку відбувається за механізмом $\text{П} \rightarrow \text{Р} \rightarrow \text{К}$ (пара $\rightarrow$ рідина $\rightarrow$ кристал). Товщина лазерних конденсатів значно менша ніж електронно-променевих, а час термічного впливу з боку підкладки і безінерційного нагрівача значно менший. Можна вважати, що домінуючими структуроутворюючими процесами в них є формування високодисперсних кристалітів і загартування високотемпературних станів, що знаходяться практично під лінією ліквідусу системи. Часу формування конденсатів виявляється недостатнім для суттєвого проходження вторинних дифузійних процесів і статистичні тверді розчини упорядковуються лише частково. В конденсатах одночасно можуть існувати оксидні сполуки складного складу і тверді розчини, з яких вони утворюються. Натомість, сполуки, що плавляться конгруентно, синтезуються в лазерних конденсатах в достатньо широких межах гомогенності.

Як і слід було очікувати, в конденсатах, одержаних електронно-променевим випаровуванням, ніякі "незвичайні" фази не знайдені. Виняток становлять лише конденсати оксиду алюмінію, в яких при високій швидкості осадження 70 нм/с і температурах конденсації 1025–1300 °С ідентифікована маловідома ξ -модифікація Al_2O_3 , яка за цих умов співіснує з α - Al_2O_3 .

В конденсатах індивідуальних оксидів цирконію і гафнію, одержаних методом лазерного випаровування, при температурах осадження нижчих за 700 °С сумісно з моноклінною утворюються більш високосиметричні модифікації — тетрагональна і кубічна. В свою чергу моноклінна модифікація оксиду цирконію залишається в конденсатах стабільною при високих температурах осадження і гомогенно існує в них при температурах вищих за 1100 °С, не перетворюючись у тетрагональну модифікацію.

В конденсатах оксиду ітрію фаза високого тиску — моноклінна модифікація $\text{B-Yb}_2\text{O}_3$ утворюється сумісно з кубічною С-формою при температурах осадження нижчих за 500°C .

Оксиди лантанодів тербієвої підгрупи при високих температурах осадження (1500°C для Tb_2O_3 і 900°C для Yb_2O_3) кристалізуються в конденсатах виключно в кубічній С-формі. При більш низьких температурах осадження вона співіснує з фазою високого тиску — моноклінною В-формою. Причому, як і у випадку конденсатів оксиду ітрію, інтенсивність дифракційних відбиттів В-форми зростає зі зменшенням температури осадження.

При температурах осадження вищих за 1300°C титанат самарію $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ утворюється в конденсатах в двох поліморфних модифікаціях — зі структурою пірохлору та шаруватого перовскіту, остання з яких є фазою високого тиску.

В конденсатах, одержаних методом лазерного випаровування, суттєво (у порівнянні з літературними даними) зменшується (до 7 % мол) кількість оксиду M_2O_3 , необхідна для стабілізації кубічних модифікацій оксидів цирконію та гафнію за рахунок утворення флюоритоподібних твердих розчинів в усьому інтервалі температур осадження. Причому, починаючи з ітрію, величина катіонного радіусу практично не впливає на стабілізуючу здатність оксиду M_2O_3 .

В лазерних конденсатах збільшується гранична взаємна розчинність компонентів у твердій фазі. Внаслідок цього, області гомогенності кубічних твердих розчинів типу флюориту і С-типу розширюються, а гетерогенна область їх співіснування зникає. Тобто, перехід між зазначеними твердими розчинами двох типів з подібними структурами відбувається неперервно.

В оксидах церію, празеодиму та тербію метали можуть перебувати в двох ступенях окислення $4+$ і $3+$. В оксидах празеодиму та тербію метали існують в обох

ступенях окислення і утворюють фази гомологічного ряду $\text{M}^{2n}\text{O}_{n-1}$. При температурах осадження, вищих за 700°C , празеодим і тербію повністю переходять в стан окислення $3+$, утворюючи модифікації $\text{A-Pr}_2\text{O}_3$ і $\text{C-Tb}_2\text{O}_3$, або тверді розчини на їх основі. На відміну від них, церій при всіх температурах осадження залишається у стані окислення $4+$, утворюючи флюоритоподібні фази.

Але при температурах підкладки вищих за 1000°C і оксиди празеодиму та тербію і оксид церію при їх мольному співвідношенні до M^1O_2 1:1 або 1:2 утворюють сполуки M_2^2TiO_5 і $\text{M}_2^2\text{M}_1^1\text{O}_7$, що є непрямым доказом знаходження цих металів у стані окислення $3+$.

Цікаво, що перехід $\text{M}^{4+} \rightarrow \text{M}^{3+}$ може спричиняти не лише підвищення температури підкладки, а і збільшення вмісту в конденсатах, отриманих при одній і тій же самій температурі осадження, оксидів титану, цирконію і гафнію. Вочевидь, ще пов'язано з зануренням катіонів змінної зарядності в оксигенове координаційне оточення елемента, "хазяїна" ізоморфної кристалічної ґратки.

Іноді в концентраційних областях, де очікувалася кристалізація двох неспоріднених фаз (а у випадку трьох фаз-практично завжди), зародки кристалітів кожної з фаз починають заважати росту один одного, наслідком чого є формування аморфних конденсатів навіть при високих температурах підкладки.

Отже, сучасний розгляд і застосування речовини на нанорівні суттєво змінює традиційні умови описання термодинамічної рівноваги фаз і потребує створення зовсім іншого матеріалознавства. Можна сподіватися, що термодинаміка високодисперсних систем, розвинута у роботах школи Г.І. Баталіна, стане теоретичним підґрунтям для створення нового матеріалознавства наностанів речовини.

1. Гиббс Д.В. Термодинамика. Статистическая механика. — М., 1982.
Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 536.7

Н. Вовкотруб, інж., В. Судавцова, д-р хім. наук,
Н. Подопрігора, канд. хім. наук,
Н. Котова, канд. хім. наук, Ю. Лагодюк, студ.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ Ni-Al-M

Проаналізовано встановлені методом калориметрії термодинамічні властивості рідких сплавів трикомпонентних Ni-Al-M і граничних подвійних систем. Із застосуванням цих даних змодельовані області легкої аморфізації для зазначених сплавів потрійних систем. Показано, що всі досліджені нікелеві суперсплави характеризуються сильною взаємодією між різноіменними атомами.

There has been lead the analysis of thermodynamic properties of liquid ternary Ni-Al-M alloys and the boundary systems, established by the method of calorimetry. The areas of easy amorphization for the specified ternary alloys were simulated with application of these data. It is shown, that all the investigated nickel superalloys are characterized by strong interaction between dissimilar atoms.

Суперсплави на основі нікелю, які є основою більшості жароміцних та конструкційних матеріалів, знайшли широке застосування в авіаційній промисловості, турбінобудуванні та інших важливих галузях народного господарства. Відповідальне призначення виробів, що виготовляються з них, диктує високі вимоги до якості самих сплавів. Оскільки якість твердих сплавів формується здебільшого на стадії їх плавлення, тому при виробництві та зварюванні нікелевих сплавів важливо застосовувати оптимальні, науково обґрунтовані технології, які базуються на фізико-хімічних властивостях сплавів. Сплави систем Ni-Al-M (де М — перехідний метал) характеризуються високою схильністю до аморфізації при гартуванні з рідкого стану. Аморфні сплави, одержані при витримці поблизу температури кристалі-

зації, здатні утворювати матеріали, з особливими властивостями. В зв'язку з цим доцільно було дослідити термодинамічні властивості трикомпонентних сплавів систем Ni-Al-M, які поки що не вивчені.

Методом високотемпературної калориметрії в ізопериболічному режимі при $1773\text{--}1940\text{ K}$ нами вивчені термохімічні властивості подвійних граничних систем, а також п'ятнадцяти перерізів потрійних систем Ni-Al-IIIb (IVb, Vb, VIb)-підгруп в широкому інтервалі концентрацій. Власні літературні дані з ентальпії змішування розплавів подвійних систем Ni(Al)-M були критично проаналізовані та виведені найбільш достовірні. При розрахунках з експериментальних даних використані ентальпії плавлення тугоплавких металів для оцінки

сплавоутворення із рідких нікелю, алюмінію та переохолоджених рідких металів М.

Розплави кожної потрійної системи Ni-Al-M вивчали по трьом-п'яти променевим перерізам. Дослідження починали як з чистих металів, так і з подвійних сплавів. Концентраційні залежності парціальних та інтегральних ентальпій змішування у дослідженому інтервалі складу були апроксимовані поліномами. Інтегра-

льні ентальпії змішування розраховували з парціальних за методом Даркена.

За отриманими значеннями ентальпій змішування вивчених перерізів розплавів потрійних систем Ni-Al-M і подвійних граничних систем було побудовано проекції поверхонь $\Delta_m H$ на концентраційний трикутник.

Для прикладу на рис. 1 наведені ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем Ni-Al-Ti (Zr, Hf).

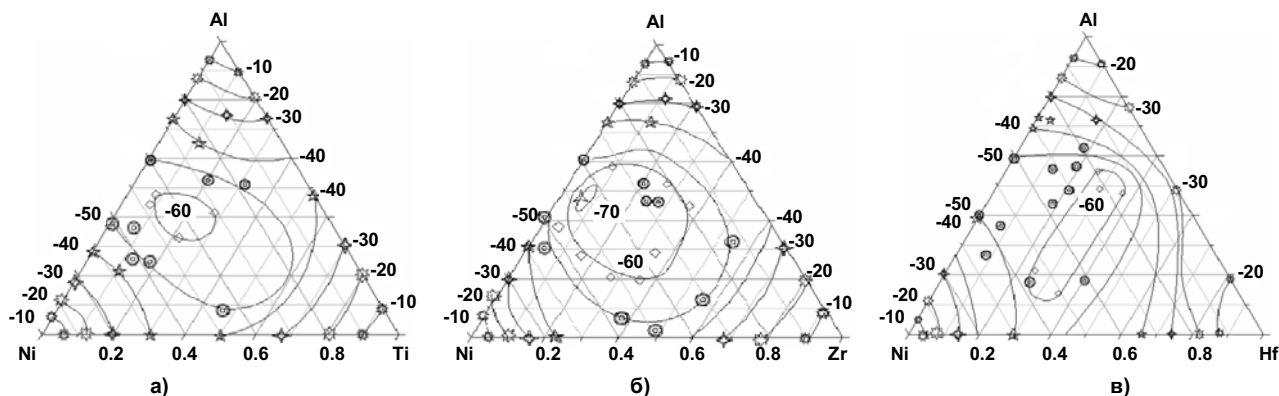


Рис. 1. Ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем Ni-Al-Ti (а), Ni-Al-Zr (б) та Ni-Al-Hf (в) при 1770 ± 5 К

Із літературних джерел відомо, що в потрійних сплавах систем Ni-Al-IVb-метал утворюється велика кількість сполук. Для системи Ni-Al-Ti вдалося встановити, що в області мінімуму поверхні ентальпії змішування (-60 кДж/моль) існує τ_4 – TiNi_2Al фаза. Це може свідчити про те, що дана фаза плавиться конгруентно. Що стосується інших алюмонікелідів титану, то, ймовірно, що вони при високих температурах нестабільні. В даній роботі проведено також рентгенографічне дослідження на дифрактометрі Дрон-3 порошків сплавів $\text{Ni}_{0,26}\text{Hf}_{0,11}\text{Al}_{0,63}$, $\text{Ni}_{0,18}\text{Hf}_{0,12}\text{Al}_{0,7}$ та $\text{Ni}_{0,37}\text{Al}_{0,16}\text{Hf}_{0,47}$, котрі були загартовані після проведення калориметричних дослідів, тобто в литому стані. Вони повинні мати структуру, дуже близьку до розплаву. При рентгенографічному дослідженні сплаву $\text{Ni}_{0,26}\text{Hf}_{0,11}\text{Al}_{0,63}$ підтверджено існування сполуки HfNi_2Al . При дослідженні литих сплавів $\text{Ni}_{0,37}\text{Al}_{0,16}\text{Hf}_{0,47}$ та $\text{Ni}_{0,18}\text{Hf}_{0,12}\text{Al}_{0,7}$ підтверджено, що в них існує сполука HfNiAl . На існування даних сполук є посилення в літературних джерелах. В системі Ni-Al-Hf в області мінімуму поверхні ентальпії змішування утворюються сполуки: Hf_2NiAl , $\text{Hf}_2\text{Ni}_5\text{Al}_3$, ентальпії утворення яких практично співпадають з ентальпіями змішування. Подібну картину можна очікувати для сплавів інших вивчених систем Ni-Al-M.

Термодинамічні властивості розплавів потрійних систем Ni-Al-IIIb (Vb)-метал мало вивчені в широкому інтервалі концентрацій. Ці системи мають велике практичне значення для створення нових матеріалів та покриттів, вирішення проблем металургії і хімічного машинобудування. Оскільки дослідження термодинамічних властивостей потрійних розплавів при $T > 1500$ К потребує великих матеріальних та трудових затрат, ми змодельовали їх ентальпії змішування з достовірних даних для подвійних граничних систем за "геометричними" моделями Тупа та Боньє-Кабо. Нами показано, що задовільне узгодження експериментальних значень ентальпій змішування вивчених розплавів спостерігається з $\Delta_m H$, оціненими саме за рівнянням Боньє-Кабо. На рис. 2 представлено ізоентальпії змішування розплавів систем Ni-Al-Ti (Zr, Hf), і Ni-Al-IIIb (Vb)-метал, розраховані за цим рівнянням.

Видно, що розплави цих потрійних систем утворюються з меншими екзотермічними ефектами, ніж до-

сліджені нами. В потрійних розплавах Ni-Al-IIIb-метал мінімум ентальпії змішування становить -60 та -65 кДж/моль і знаходиться в середині концентраційного трикутника поблизу моноалюмініду нікелю. Можна прогнозувати, що в області мінімуму даних систем існують тернарні тугоплавкі сполуки, що плавляться конгруентно. Для розплавів систем Ni-Al-Vb-метал мінімум на поверхні ентальпії змішування дорівнює -50 кДж/моль і знаходиться поблизу складу подвійної сполуки NiAl . Значення $\Delta_m H$ розплавів Ni-Al-Ta більш екзотермічні, а мінімум (-55 кДж/моль) зміщений в середину концентраційного трикутника. Це обумовлено більш сильною взаємодією компонентів в розплавах Ni-Ta у порівнянні з Ni-V (Nb).

Енергії утворення Гіббса розплавів потрійних систем Ni-Al-IVb-метал до цього часу не визначені. Тому доцільно їх також змодельовати. Так як активності компонентів розплавів Ni-M визначені в одиничних роботах методом ефузії, ми розраховували їх із координат ліквідусу діаграм стану за рівнянням Шредера:

$$A_i = \exp(-\Delta S_{\text{пл.}} \cdot \Delta T / RT_{\text{пл.}} + \ln x_i),$$

де $\Delta S_{\text{пл.}}$, $T_{\text{пл.}}$ – ентропія та температура плавлення компонента, ΔT – різниця між температурами плавлення чистого компонента та сплаву, x_i – мольна частка компонента і в твердому сплаві, який знаходиться в рівновазі з рідким (для систем, в яких існують первинні тверді розчини). Перерахунок a_i в системах Ni-IVb-метал на 1770 К здійснено з використанням достовірних парціальних ентальпій змішування, визначених нами або відомих з літератури.

Енергії утворення Гіббса розплавів подвійних систем Al-M при 1770 К також не досліджені. Тому ми спробували встановити їх із кореляції між екстремальними значеннями ентропій та ентальпій змішування подвійних алюмінієвих розплавів. Для цього використані найбільш достовірні дані по термодинамічним властивостям розплавів Al-M, відомі з літератури і визначені нами. Встановлено, що залежність

$$\Delta_m S^{\text{експ.}} = f(\Delta_m H^{\text{експ.}})$$

в межах експериментальних похибок є лінійною. За допомогою цієї залежності оцінили ентропії і енергії утворення Гіббса розплавів подвійних систем Al-M.

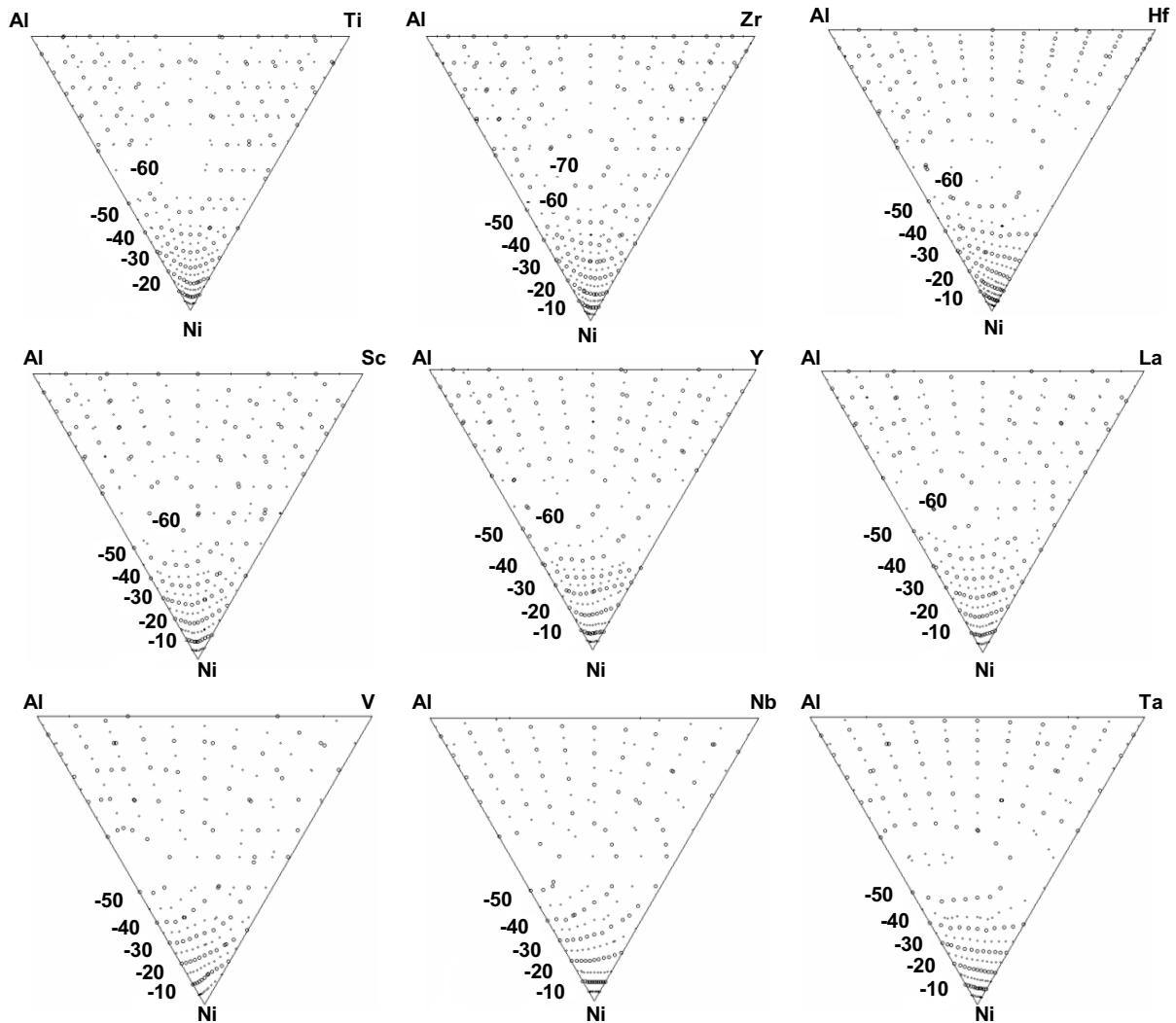


Рис. 2. Ізоентальпії змішування розплавів систем Ni-Al-Ti (Zr, Hf), і Ni-Al-IIIb (Vb)-метал, розраховані за рівнянням Боньє-Кабо

Враховуючи все вищевикладене, ми змоделювали ентропії і енергії утворення Гіббса потрійних розплавів Ni-Al-M за рівнянням Бон'є-Кабо. Показано, що для енергій утворення Гіббса характерні великі від'ємні значення, а мінімуми припадають на середину концентраційного трикутника. Ентропії змішування потрійних розплавів Ni-Al-M є також від'ємними. Як і слід було очікувати, ентропії і енергії утворення Гіббса корелюють з термодинамічними властивостями. Таким чином, вся сукупність термодинамічних даних для розплавів Ni-Al-M корелює з їх поведінкою в твердому стані.

Відомо, що нікелеві та алюмінієві сплави можуть легко аморфізуватися. Зараз є методики, які дозволяють прогнозувати склади сплавів, які легко аморфізуються. Тому, використовуючи встановлені в даній роботі термодинамічні властивості розплавів Ni-Al-IVb-метал, ми оцінили їх здатність до аморфізації при гартуванні з рідкого стану. Для цього використали модель Зелінського-Матія для потрійних систем [4]. У випадку, коли в потрійній системі існують стійкі подвійні асоціати $AmBn$ рівняння Зелінського-Матія має вигляд:

$$GFT = -0,434 \left[\ln \left(1 - 2 \frac{\Delta H(z)}{RT} \right) \right] + \frac{\Delta H(z)}{RT} + \frac{1}{3} (1-z)^{m+n} \cdot \ln \left(\frac{N}{m+n} \right)$$

де GFT (glass forming tendency) – це функція, яка показує тенденцію до склоутворення (коли сплави проявляють підвищену відносно чистих компонентів здатність до склоутворення, GFT приймає додатні значення), z – мольна частка компоненту C , T – температура переохолодження, N – число Авогадро. Із ентальпій змішування вивчених потрійних розплавів та при умові, що в них існують подвійні асоціати $TiNi_3$, Zr_2Ni_7 та $HfNi$, які є найбільш тугоплавкими, було оцінено значення GFT .

Встановлено, що розглянуті потрійні сплави Ni-Al-M проявляють підвищену схильність до аморфізації в середній концентраційній області. Це узгоджується з літературними даними про області аморфізації сплавів потрійних систем Ni-Al-M і можливість отримувати з них масивні металічні стекла.

1. Судавцова В.С., Вовкотруб Н.Э., Остапчук Е.Н., Котова Н.В. Термодинамика металлургических расплавов // Металлы. – 2004. – №5. – С. 24-32.
2. Судавцова В.С., Ткаченко Н.В. Термодинамические свойства расплавов системы Ni-Al-Ti // Металлы. – 2004. – №6. – С. 68-70.
3. Судавцова В.С., Вовкотруб Н.Э. Термодинамические свойства расплавов системы Ni-Al-Cr // Металлы. – 2005. – № 4. – С. 9-12.
4. Zielinski P. G., Matyja H. // Rapidly Quenched Metals Sec. Int. Conf. – Cambridge, MIT Press, 1975. – P. 237 – 248.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 536.7

В. Судавцова, д-р хім. наук, В. Галініч, канд. техн. наук,
І. Гончаров, канд. техн. наук, Д. Міщенко, канд. техн. наук,
Р. Шевчук, канд. техн. наук

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗВАРЮВАЛЬНИХ ШЛАКІВ СИСТЕМИ $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaF}_2$

Методом ЕРС визначені активності кремнезему і кисню в розплавах четвертої системи $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaF}_2$ при 1673 К.

The silica and oxygen activities have been investigated used E M F method in melts of quaternary systems $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaF}_2$ at 1673 K.

Використання флюсів при зварюванні металевих виробів обумовлено тим, що вони у рідкому стані перешкоджають доступу атмосферного кисню до розплавленої зварювальної ванни, що знаходиться при високій температурі. Визначення термодинамічних властивостей елементів, сполук, фаз, розчинів при високих температурах є складним експериментальним завданням, що потребує великих матеріальних, енергетичних і трудових затрат. У зв'язку з цим розробка методів моделювання і прогнозування фізико-хімічних властивостей різних об'єктів суттєво зменшить витрати для встановлення цієї важливої інформації.

Багато сплавів у рідкому стані дуже важко досліджувати внаслідок того, що вони містять легколетючі, агресивні або тугоплавкі компоненти. Тому важливою є можливість розрахувати активності компонентів в розплавах деяких систем за спрощеним рівнянням Шредера:

$$\Delta \bar{G}_A^e = \Delta S_{\text{пл.}} (T - T_{\text{пл.}}).$$

Недоліком цього рівняння є те, що за його допомогою отримують активності компоненту в розплаві при температурі плавлення. Для перерахунку цих даних на більш високу температуру необхідно мати теплоти змішування розчинів, а якщо вони відсутні, слід припустити, що рідкі металічні сплави є регулярними, тобто виконується рівняння $RT \ln \gamma_A = b x_B^2$, де b – константа, незалежна від концентрації та температури. Тому для даного сплаву при більш високій температурі T буде справедливим рівняння $RT' \ln \gamma'_A = b x_B^2$. Після ряду нескладних перетворень рівняння $RT' \ln \gamma'_A = RT \ln \gamma_A$ отримуємо таке співвідношення для розрахунку активностей компоненту A при температурі T' :

$$\ln a'_A = \frac{\Delta S_{\text{пл.}} (T - T_{\text{пл.}})}{RT} + \frac{T' - T}{T} \ln x_A.$$

Використовуючи рівняння Шредера і координати ліквідуса діаграм стану подвійних оксидних систем, ми оцінили активності компонентів в рідкому стані. Для прикладу, на рисунку приведені змодельовані активності MgO сплавів подвійної системи $\text{MgO}-\text{SiO}_2$, в рідкому стані.

Встановлено, що як і слід було очікувати, активності MgO і SiO_2 в розплавах систем $\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ б) і $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ проявляють від'ємні відхилення від закону Рауля. Це обумовлено сильною взаємодією між різнополярними іонами. Використовуючи рівняння Гіббса-Дюгема і Боньє, із цих даних розраховували термодинамічні властивості даних систем.

Оксидні і, особливо, оксидно-фторидні розплави є складними об'єктами для дослідження. Проте вони широко використовуються в металургії, зварюванні і вивчаються різними експериментальними методами. Найбільш фундаментальними є термодинамічні властивості розплавів оксидних, оксидно-галогенідних систем. Тому доцільно уточнювати і досліджувати активності компонентів розплавів систем близьких за складом до широкоживаних. Частіше всього використовуються

багатокомпонентні системи, тому саме вони представляють найбільше значення як для розвитку уявлень про природу взаємодії між простими і складними іонами, а також для вибору оптимальних складів флюсів різного призначення. В зв'язку з цим ми спробували сконструювати електрохімічну комірку так, щоб її можна було легко використовувати для визначення активності (ефективної концентрації) SiO_2 , який є невід'ємною складовою металургійних та зварювальних флюсів.

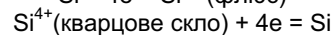
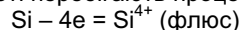
Найбільш точним методом визначення активності оксиду в розплаві складної суміші оксидів є метод ЕРС [1; 2]. Суть його полягає в тому, що створюється концентраційний елемент без переносу іонів виду:



Комірка для вимірювання активності SiO_2 схематично записується так:



При його роботі перебігають процеси:



Таку комірку можна виготовити таким чином. В графітовому блоці висвердлюють дві заглибини для Si (силіцію). Знизу або збоку підводять струмовідводи. Комірку в такому вигляді нагрівають до 1500°C в інертній атмосфері і витримують 30-60 хв. Розплавлений Si матиме добрий контакт із струмовідводами і стінками заглибин. Після цього на поверхню одного Si – електроду засипають кварцеве скло, а другого – досліджуваний шлак. Ясно, що визначення активності SiO_2 з допомогою такої методики є складним завданням. Причому під час досліду відбувається взаємодія оксидів з графітом.

Тому ми поставили завдання створити оригінальний електролітичний датчик для визначення активності SiO_2 в оксидних, оксидно-галогенідних розплавах. Для цього були виготовлені спеціальні силіцієві електроди. Вони представляли стержні $\varnothing$ 3-5 мм, довжиною 20-40 мм, виготовлені із монокристалічного кремнію.

В верхній частині електроду прорізували канавку алмазним кругом, в яку вставляли вольфрамовий дріт $\varnothing$ 1 мм, який прикріплювали тонким молібденовим дротом. Місце стику замазували сумішшю оксиду алюмінію з рідким склом.

На один із виготовлених Si – електродів наплавляли кварцеве скло. Вольфрамові струмовідводи зачохляли фарфоровими трубками. Одержані таким способом електроди ізолювали один від одного корундовою пластикою і зв'язували молібденовим дротом.

Досліджуваний шлак масою 8 г засипали в корундовий круглодонний тигель, який поміщали в піч Таммана. Після нагрівання до 1400°C , витримували його 30 хв. (для гомогенізації). Після цього в розплав повільно занурювали електроди. Після нагрівання електродів до заданої температури, ЕРС набувала постійних значень (коливання в межах 5-10 мВ).

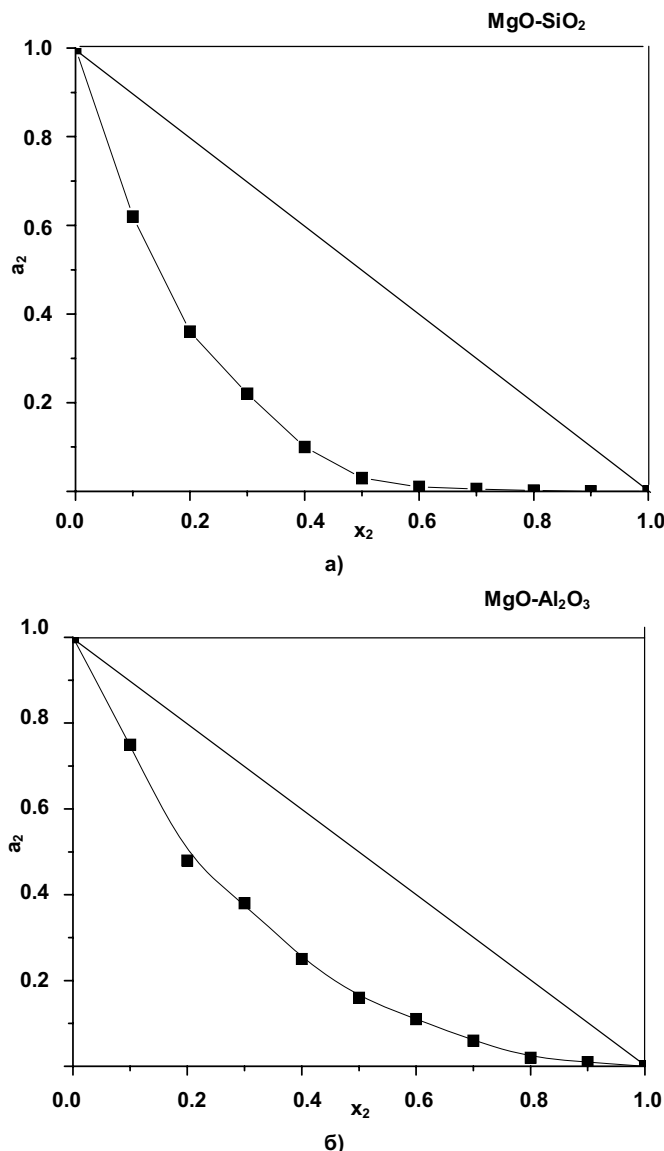


Рис. Активності MgO в розплавах систем MgO-SiO₂ (а) і MgO-Al₂O₃ (б)

Перевірку точності і коректності розробленої методики робили на шлаках системи CaO – SiO₂, яка добре вивчена різними авторами. Виявилось, що визначені нами активності SiO₂, в межах похибок експерименту, узгоджуються із літературними даними. Це дало підставу визначити активності SiO₂ в модельних шлаках

системи SiO₂ – Al₂O₃ – MgO – CaF₂, до якої відноситься більшість флюсів для зварювання труб великого діаметру з низьколегованих високоміцних сталей. Досліджено залежність впливу MgO на активність SiO₂.

Одержані результати наведені в таблиці.

Таблиця. Активності SiO₂ в модельних шлаках системи SiO₂ – Al₂O₃ – MgO – CaF₂

(SiO ₂), мас. %/ моль. доля	(Al ₂ O ₃), мас. %/ моль. доля	(CaF ₂), мас. %/ моль. доля	(MgO), мас. %/ моль. доля	E, В	a (SiO ₂)
40 / 0,507	40 / 0,298	20 / 0,195	0 / 0	0,186	0,573 · 10 ⁻²
38 / 0,462	38 / 0,272	19,2 / 0,179	4,8 / 0,087	0,212	0,27 · 10 ⁻²
36 / 0,418	36 / 0,246	18 / 0,161	10 / 0,174	0,360	0,458 · 10 ⁻⁴
34 / 0,380	34 / 0,223	17 / 0,146	15 / 0,251	0,485	0,142 · 10 ⁻⁷

Видно, що введення MgO обумовлює істотне зниження активності кремнезему. Це можна пояснити утворенням силікатів магнію, що дуже тугоплавкі і термодинамічно стабільні.

Дуже важливо досліджувати активність кисню (a_O) у зварювальних флюсах при додаванні різних компонентів, а також при тривалій витримці їх на повітрі.

Дослідження a_O виконано методом ЕРС з використанням твердого електроліту на основі ZrO₂ при T=1673 К.

Для цього в модифіковані тиглі завантажували складові флюсу АН-47 масою 100 г. На початку досліду до флюсу додавали порошкоподібний антрацит, який спричиняв суттєве зменшення активностей кисню. Це можна пояснити тим, що при високих температурах антрацит взаємодіє практично з усіма оксидами з утворенням СО і СО₂. В процесі досліду в розплав вводили різні оксиди як високої чистоти, так і такі, що реально використовуються при зварюванні. Встановлено, що введення оксидів кислотного і амфотерного характеру

(SiO_2 , Al_2O_3 та їх аналогів) обумовлює підвищення активностей кисню. Це можна пояснити тим, що у розплавлених флюсах утворюються комплексні аніони складу $[\text{M}_x\text{O}_y]^{2-}$. Введення додаткової кількості цих оксидів викликає укрупнення комплексних аніонів, що супроводжується появою додаткової кількості вільних іонів кисню, згідно рівняння:

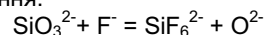


Введення оксиду магнію в досліджувані флюси призводить до незначного збільшення активностей кисню. Це пов'язано з тим, що даний оксид дисоціює на Mg^{2+} і O^{2-} . При цьому O^{2-} не взаємодіє з присутніми в розплавах комплексами та кислотними оксидами.

Введення фториду кальцію у розплавлені флюси зменшує активність кисню, що обумовлено утворенням

УДК 51.001.572:546.41

стійких комплексних аніонів складу SiF_6^{2-} , що супроводжуються виникненням додаткової кількості аніонів кисню, згідно рівняння:



Таким чином, введенням різних компонентів у зварювальні флюси можливо регулювати активність іонів кисню та оксидів в них.

1. Судавцова В.С., Макара В.А., Галинич В.І. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Частина 1 (сплави на основі заліза та алюмінію). – К., 2005. 2. Судавцова В.С., Макара В.А., Ющенко К.А. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Частина 3 (сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей). – К., 2005.

Надійшла до редколегії 12.02.08

О. Третьяков, канд. техн. наук

МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ ГОМОГЕННОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ З РОЗЧИНІВ

Побудована математична модель процесу гомогенної кристалізації, яка поєднує утворення зародків і зростання кристалів в умовах різних діапазонів пересичення розчину по речовині, що кристалізується. Її адекватність перевірено на прикладі гомогенної кристалізації двуводного кристалогідрату сульфату кальцію.

The mathematical model of homogeneous crystallization process, uniting embryos formation and growth of crystals in the conditions of different ranges solution supersaturation on the crystallized matter, is built. Its adequacy is tested on the example of calcium sulphate dihydrate homogeneous crystallization.

Особливості процесу гомогенної кристалізації перебівають у тому, що він фактично поєднує два процеси – утворення зародків твердої фази і їх зростання, які протікають одночасно. Частіше за все обидва ці процеси при математичному моделюванні розглядаються, як незалежні один від одного [4; 8], що суперечить фізико-хімічній природі самого процесу гомогенної кристалізації і результатам експериментальних досліджень.

Крім того, раніше було встановлено [6; 7], що залежність розміру рівноважного зародку твердої фази від пересичення розчину не на усьому діапазоні підпорядковується рівнянню Оствальда – Фройндліха

$$\Delta(\ln x^{(B)})_{T,P^{(B)}} = \frac{2\sigma V^{(\alpha)}}{RT r}, \quad (1)$$

де $x^{(B)}$ – мольна частка у розчині речовини, що кристалізується; σ – поверхневий натяг речовини, що кристалізується; $V^{(\alpha)}$ – мольний об'єм речовини, що кристалізується, у твердій фазі; r – розмір рівноважного зародку твердої фази; $P^{(B)}$ – тиск у рідкій фазі; R – універсальна газова стала; T – температура; а в області малих пересичень має зовсім інший характер

$$\Delta(\ln x^{(B)})_{T,P^{(B)}} = \frac{2\pi\sigma_\infty}{m^{(\sigma)}RT} (r - r_0)^2, \quad (2)$$

де σ_∞ – поверхневий натяг плоскої поверхні; r_0 – розмір первинного зародку твердої фази; $m^{(\sigma)}$ – кількість молей речовини, що кристалізується, у поверхневому шарі зародку.

Можна припустити, що у залежності від того в якому діапазоні пересичень розчину по речовині, що кристалізується, відбувається процес гомогенної кристалізації, співвідношення швидкостей утворення і зростання кристалів будуть принципово різними. Тому потрібна така математична модель процесу гомогенної кристалізації, яка б адекватно описувала його не залежно від будь яких зовнішніх та внутрішніх умов.

У цій роботі зроблена спроба побудувати математичну модель гомогенної кристалізації, в якій описувалися би одним рівнянням як процес утворення зародків так і їх зростання незалежно від діапазонів пересичення розчину по речовині, що кристалізується.

Для побудови цієї математичної моделі припустимо, що швидкості утворення зародків $B(c)$ і зростання маси кожного кристалу $M(c)$ залежить тільки від концентрації речовини, що кристалізується у розчині $x^{(B)}$, тому що ми розглядаємо виключно процес гомогенної кристалізації. Незалежність швидкості зростання маси кристалу від його розмірів і форми обумовлена постійністю кількості "активних точок зростання" [2].

З урахуванням вказаних припущень рівняння матеріального балансу має вигляд

$$x^{(B)}(0) - x^{(B)}(t) = \int_0^t B[x^{(B)}(\tau)] \int_{\tau}^t M[x^{(B)}(\xi)] d\xi d\tau. \quad (3)$$

Для знаходження незалежної функції $x^{(B)}(t)$ продиференціюємо (3) по t двічі

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{M[x^{(B)}(t)]} \frac{dx^{(B)}(t)}{dt} \right) = B[x^{(B)}(t)]. \quad (4)$$

Рішення цього диференційного рівняння, яке задовольняє початковим умовам

$$x^{(B)}(0) = x^{0(B)} + Ax^{(B)}, \quad (5)$$

$$x^{(\alpha)}(0) = 0, \quad (6)$$

де $Ax^{(B)}$ – початкове абсолютне пересичення розчину по компоненту, що кристалізується; $x^{0(B)}$ – рівноважна концентрація у розчині речовини, що кристалізується; $x^{(\alpha)}$ – концентрація твердої фази у розчині; може бути записано у наступному вигляді

$$\int_{x^{(B)}(t)}^{x^{(B)}(0)} M(x^{(B)})^{-1} \left[2 \int_{x^{(B)}}^{x^{(B)}(0)} B(\zeta) M(\zeta)^{-1} d\zeta \right]^{-1/2} dx^{(B)} = t. \quad (7)$$

Цей вираз задає функцію зворотну розшукуваній $x^{(B)}$, і тим самим визначає кінетику процесу гомогенної кристалізації.

Для знаходження функцій $B(x^{(B)})$ і $M(x^{(B)})$ можна використати рівняння формальної кінетики, які були експериментально підтверджені при вивченні кристалізації сульфату кальцію [1; 9]

$$B(x^{(B)}) = b(x^{(B)} - x^{0(B)})^{k_1}, \quad (8)$$

$$M(x^{(B)}) = m(x^{(B)} - x^{0(B)})^{k_2}. \quad (9)$$

Значення показників ступіней k_1 і k_2 знайдені з експериментальних досліджень, дорівнюють відповідно 3 і 2, що цілком співпадає з раніше наведеними уявленнями про процесу гомогенної кристалізації і добре погоджується з літературними даними [1; 3]. Якщо підставити (8) і (9) у (7) і розв'язати це рівняння, отримаємо

$$x^{(B)}(t) = x^{0(B)} + \frac{\Delta x^{(B)}}{\sqrt{1 + bm(\Delta x^{0(B)})^4 t^2}}. \quad (10)$$

Перевіримо цю модель за допомогою результатів дослідження процесу гомогенної кристалізації двуводного кристалогідрату сульфату кальцію. При цьому найбільш цікавим є співвідношення коефіцієнтів b і m , за допомогою яких фактично можна порівняти швидкості процесу утворення зародків і процесу зростання часток твердої фази у різних областях значень вихідного пересичення розчинів, тобто в області до критичних значень пересичення (не підпорядковується рівнянню Оствальда – Фройндліха) і у області закритичних значень (підпорядковується рівнянню Оствальда – Фройндліха).

Дослідження кінетики гомогенної кристалізації двуводного кристалогідрату кальцію проводили у системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Для приготування вихідних розчинів використовувались перекристалізовані солі кваліфікації "х.ч.". Діапазон концентрацій солей у розчинах, які досліджувалися – $2,5 \cdot 10^{-3} \div 0,25$ моль/л. Після змішування визначених об'ємів відповідних вихідних розчинів солей, які забезпечували задане значення пересичення розчину по речовині, що кристалізувалась, проби термостатувалися при перемішуванні

з постійною швидкістю ($\text{Re} \approx 2000$), при температурах $25 \pm 1^\circ\text{C}$ і $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Періодично відбиралися з реакційного об'єму проби, в яких визначалась концентрація іонів кальцію і сульфат-іонів, а також концентрація твердої фази двуводного кристалогідрату сульфату кальцію за відомими методиками [4]. Рівноважні концентрації осадоутворюючих іонів визначалися з урахуванням утворення у розчині усіх видів іонних асоціатів.

На малюнку наведені кінетичні криві для вихідних пересичень розчинів $39,35$ ($\ln(x_1^{(B)}/x_1^{0(B)}) = 3,67$ – докритична область) і $6960,23$ ($\ln(x_1^{(B)}/x_1^{0(B)}) = 8,85$ – закритична область), що відповідає означеним вище областям.

З наведених даних видно, що характер кінетичних залежностей ідентичний для обох випадків, не залежно від того, у якій області пересичень розчину досліджувався процес. Але, якщо порівняти отримані експериментальні результати з розрахунками на основі викладеної вище моделі (точки на малюнку відповідають даним експерименту, лінії – розрахункам), видно, що розрахункові результати досить добре відповідають експериментальним. При цьому значення коефіцієнтів для області докритичного пересичення розчину $b = 3,226 \cdot 10^4$ і $m = 4,677 \cdot 10^7$, а для закритичного пересичення розчину $b = 158,489$ і $m = 1,588$.

Таким чином, можна стверджувати, що у області докритичних пересичень розчину швидкість зростання зародків твердої фази більш ніж у 1450 разів перебільшує швидкість утворення первинних зародків, а у області закритичних пересичень розчину – у 100 разів швидкість утворення первинних зародків перебільшує швидкість їх зростання.

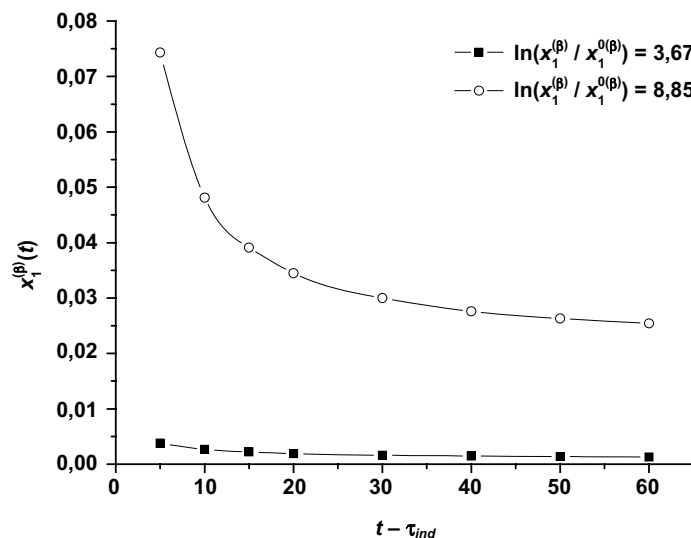


Рис. 1. Залежність концентрації сульфату кальцію у розчині від часу процесу гомогенної кристалізації. (Точки відповідають даним експерименту, лінії – розрахунку по запропонованій моделі)

Таким чином, отримані результати цілком підтверджують припущення про те, що в області від граничного до критичного пересичення розчину, після утворення первинних зародків твердої фази, має перевагу процес їх зростання над процесом утворення [6; 7]. Навпаки у області пересичень розчинів від критичного до нескінченності має перевагу процес утворення первинних зародків твердої фази над процесом їх зростання. Сполучення цих двох механізмів і обумовлює те, що процес гомогенної кристалізації з розчинів у залежності від вихідного пересичення розчину описується різними термодинамічними рівняннями [6; 7].

Отримані результати підтверджують раніше зроблені висновки про те, що в умовах утворення зародків нової фази при гомогенній кристалізації з невеликим пересиченням розчину, вони спочатку проходять крізь стан неусталеної рівноваги, який відповідає зародкам Гіббса – Фольмера. Цей стан визначає умови граничного пересичення розчину, при перебільшенні якого можливо утворення зародків з усіма ознаками фази. А в області пересичень розчину, де вже можуть бути досягнуті умови утворення зародків критичного розміру стан неусталеної рівноваги переходить у стан усталеної.

1. Агамалиев М.М., Султанова Ф.М., Крикун М.М., Мамадбекова Р.Г. Осаждение гипса из отработанных регенерационных растворов Натрионитовых фильтров // Химия и технология воды. – 1989. – т. 11. – № 8. – с. 750-754. 2. Берлинков В.И., Дрикер Б.Н., Простаков С.М. Математическая модель кристаллизации при гомогенном зарождении // ЖФХ. – 1982. – т. 56. – № 2. – с. 442. 3. Гаррелс В.В., Крайст Ч.Д. Растворы, минералы, равновесия. – М., 1968. 4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М., 1984. 5. Мелихов И.В., Меркулов М.С. Сокристаллизация. – М., 1975. 6. Тре-

тьяков О.В., Крицкий В.Г. Уравнение Оствальда-Фройндлиха и описание гомогенной кристаллизации в растворах с малым пересыщением // Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. – 1989. т.32. – № 10. – с.48-53. 7. Третьяков О.В., Крицкий В.Г. Закономерности гомогенной кристаллизации из растворов // Украинский химический журнал. – 1990. – т.56. – № 6. – с. 567-571. 8. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. – М., 1979. 9. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М., 1974.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 539.266; 538.214

О. Роїк, канд. хім. наук, С. Галушко, В. Казіміров, д-р хім.наук,
О. Самсоніков, інж., В. Соколюк, д-р хім.наук,
В. Шовський, канд. хім. наук.

РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПЛАВІВ AL-MN

Проведено рентгенодифракційне дослідження розплавів Al-Mn в широкому концентраційному інтервалі при температурах на ~50 K вище лінії ліквідус. Із експериментальних кривих інтенсивності розсіяних рентгенівських променів (MoK α) розраховані криві структурного фактору (СФ) та функції парного розподілу атомів (ФПРА). Аналіз експериментальних даних показав, що найбільш суттєві зміни локального впорядкування атомів в розплавах Al-Mn відбуваються в області складів багатих алюмінієм. Встановлено, що концентраційна залежність найбільш імовірної міжатомної відстані характеризується від'ємними відхиленнями від адитивності, що вказує на пріоритетність взаємодії між різномісними атомами в розплавах. Особливістю отриманих кривих СФ є існування передпіку в інтервалі значень вектора дифракції 9 – 25 nm⁻¹, що обумовлено наявністю кореляції в положенні атомів на відстані 0,5-0,4 нм, в залежності від концентрації розплаву.

The X-ray diffraction experiments for the liquid Al-Mn alloys was carried out in a wide concentration range at temperatures approximately 50 K higher than the liquidus temperature. The structure factors (SF) and radial distribution functions (RDF) of atoms were calculated from the X-ray scattering (MoK α) intensity curves. The analysis of X-ray data showed that the essential changes of local atomic structure of the liquid Al-Mn alloys was in Al-rich region. It has been established, that the concentration dependence of the nearest-neighbor distance is characterized by negative deviations from a linear. This fact denotes the priority of heteroatomic interaction in liquid binary alloys. The prepeak existence in the range from 9 to 25 nm⁻¹ of diffraction vector values is the peculiarity of the obtained structure factor functions. The prepeaks caused by specific arrangement of atoms at distances of 0,4-0,5 nm in dependence of alloy composition.

Вступ. Квазікристалічні фази – нові та перспективні матеріали сучасного машинобудування з унікальними фізико-хімічними, механічними, магнітними та електрофізичними властивостями, котрі вже знайшли широке практичне застосування. Під квазікристалами розуміють тверді металічні сплави з дальнім порядком при відсутності трансляційної симетрії, що містять елементи симетрії, заборонені класичною кристалографією, наприклад, осі п'ятого, восьмого, десятого та дванадцятого порядку [3]. Більшість квазікристалічних фаз отримують шляхом загартування рідких потрійних сплавів алюмінію із 3d та 4d – металами у концентраційній області із переважаючим вмістом Al. У зв'язку з цим, вплив структури розплаву на формування квазікристалічних фаз є більш суттєвим, ніж, наприклад, в традиційних технологіях отримання металічних сплавів. Експериментальне дослідження та аналіз локального впорядкування атомів в рідких сплавах, схильних до утворення квазікристалічних фаз, є перспективним напрямком сучасного матеріалознавства. Найбільш важливою метою таких досліджень є аналіз взаємозв'язку структури рідкої та відповідної квазікристалічної фази.

Відомо, що квазікристалічні фази, які отримують на основі рідких бінарних розплавів Al-M (M – 3d метал), мають низьку стабільність, яку підвищують шляхом введення третього компоненту (3d або 4d – металу). Для вивчення особливостей структури розплавів, схильних до утворення квазікристалічних фаз, нами проводяться систематичні рентгенодифракційні дослідження бінарних та потрійних сплавів алюмінію з 3d-металами. В рамках реалізації такого проекту, здійснено дослідження локального впорядкування атомів в бінарних розплавах Al-M (M = Co, Ni, Cu) [5; 6; 7]. У представленій роботі наведено попередні результати рентгенодифракційного дослідження розплавів системи Al-Mn.

Об'єкти та методи дослідження. Зразки сплавів готувалися із особливо чистого Al (марки А999) та Mn (99,7 %) шляхом сплавлення компонентів в електродуговій печі КПТМ-2 з невитратним вольфрамовим електро-

дом у мідному водоохолоджуваному тиглі в атмосфері аргону. Зміна маси зразків в процесі виплавки не перевищувала 0,25 % від вихідної наважки. Готові зразки поміщалися в тиглі з оксиду алюмінію (алунду) висотою 6 мм і діаметром 28-30 мм, які попередньо відпалювалися при 1773 K. Такі розміри тигля забезпечували достатню площу поверхню розплавленого зразка, що є необхідною умовою коректності рентгенодифракційного експерименту. Для додаткової гомогенізації та дегазації розплавлені зразки витримувалися у високотемпературній камері протягом 1,5-2 годин в інертній атмосфері високоочищеного гелію.

Рентгенодифракційне дослідження розплавів системи Al-Mn із вмістом 14,3, 20, 26,7, 50 та 70 ат. % Mn проведено при температурі на ~ 50 K вище лінії ліквідус у захисній атмосфері гелію. Метою дослідження було встановлення концентраційної залежності параметрів локальної структури атомів при однаковій величині перегріву розплавів над лінією ліквідус. Для мінімізації випадкових похибок експериментальних даних, дослідження кожного розплаву проводилося не менше трьох раз при однаковій температурі. Криві інтенсивності розсіяних рентгенівських променів були отримані методом "на відбиття" від вільної поверхні розплавів на автоматичному θ - θ дифрактометрі з використанням MoK α – випромінювання ($\lambda = 0,071069$ нм), монохроматизованого парою збалансованих диференціальних фільтрів, виготовлених з ZrO $_2$ та Y $_2$ O $_3$ та розташованих в дифрагованому пучку, що забезпечувало високий ступінь монохроматизації при мінімальному ослабленні інтенсивності характеристичного випромінювання.

При обробці експериментальних кривих інтенсивності враховувалися поправки на поляризацію рентгенівських променів і кутову залежність некогерентного розсіювання [10]. Нормування до електронних одиниць здійснювалось за методом Вайнштейна з використанням атомних факторів та поправок на аномальну дисперсію [1] з подальшим розрахунком кривих структурного фактору $a(S)$. Розрахунок функції парного розподілу атомів $g(r)$ проводили за рівнянням:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0 \left(\sum_i n_i K_i \right)^2} \int_{S_{\min}}^{S_{\max}} S [a(S) - 1] \sin(Sr) dS \quad (1)$$

де ρ_0 – середня атомна густина розплаву при температурі дослідження, $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ – значення вектору дифракції, θ – половина кута розсіювання, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, n_i – атомна частка i -го компоненту, K_i^2 – відносна розсіююча здатність атомів i -го компоненту, усереднена по кутах розсіювання та концентрації сплаву. Експериментальні криві розсіювання отримані в інтервалі значень вектора дифракції 9 – 125 nm^{-1} . Детальний опис θ – θ – дифрактометра, методики проведення дифракційного експерименту та обробки експериментальних даних наведено у роботі [9]. Розрахунок кривих радіального розподілу атомів (KPPA) проводився за рівнянням:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 \left(\sum_i n_i K_i \right)^2 + \frac{2r}{\pi} \int_{S_{\min}}^{S_{\max}} S [a(S) - 1] \sin(Sr) dS \quad (2)$$

де $\rho(r) = \sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r)$ – загальна функція розподілу атомної густини, $\rho_{ij}(r)$ – парціальна функція розподілу атомів j -го сорту навколо атомів i -го сорту. Площа першого максимуму KPPA є структурним параметром локального оточення атомів розплаву, оскільки визначається адитивною сумою парціальних координатних чисел атомів, взятих з відповідними ваговими коефіцієнтами, котрі залежать від концентрації та K_i . В зв'язку з тим, що перший максимум не є ізольованим, то для розрахунку площі використовують, зазвичай, три методи апроксимації його форми – симетричний ($A_1^{\text{сим}}$), асиметричний ($A_1^{\text{асим}}$) та за положенням першого мінімуму ($A_1^{\text{мін}}$) KPPA [8]. Для виділення та аналізу першого максимуму та передпіку на кри-

вих СФ (висоти та положення) їх описували за допомогою функцій псевдо-Войта (PSEUDO-VOIGT):

$$F(\Delta S) = \begin{cases} h \cdot e^{-b(\Delta S)^2} & : (\Delta S)^2 < \frac{\ln 2}{b} \\ \frac{0,5h}{1 - \ln 2 + b(\Delta S)^2} & : (\Delta S)^2 > \frac{\ln 2}{b} \end{cases} \quad (3)$$

де $\Delta S = S - S_m$, S_m – положення максимуму піка, h – його інтенсивність, $b = 2,772 / l$ (l – ширина максимуму на половині висоти).

Результати та їх обговорення. Отримані із експериментальних даних криві структурного фактору $a(S)$ розплавів Al-Mn наведені на рис.1а разом з відповідними кривими для рідкого Mn (1533 K) [4] та Al (973 K) [5].

Як видно з рис. 1а, найбільш суттєві зміни кривих структурного фактору відбуваються в концентраційній області багатій на алюміній, при зростанні вмісту Mn до ~20,0 ат. %. З іншого боку, додавання алюмінію до мanganу в кількості ~30 ат. % практично не впливає на загальну форму кривих за виключенням області малих значень вектору дифракції (9 – 25 nm^{-1}), де зафіксовано появу невеликого напливу (передпіку) (рис.1б). У таблиці 1 наведені кількісні характеристики локального впорядкування атомів розплаву: S_1 – положення першого піку кривих СФ, R_1 – середнє значення найближчої міжатомної відстані, що відповідає положенню першого максимуму кривих $g(r)$ та значення площі першого максимуму KPPA для трьох методів її розрахунку. Зважаючи на значні розбіжності в отриманих значеннях A_1 , в таблиці 1 також приведені середні значення $A_1^{\text{сеп}}$, котрі в певній мірі нівелюють неоднороззначності, притаманні кожному із трьох методів. Отримані результати вказують на значні зміни структури ближнього порядку при додаванні мanganу до алюмінію, котрі особливо помітні на кривій СФ розплаву $\text{Al}_{85,7}\text{Mn}_{14,3}$ – зсув всіх піків в область більших значень вектора S та поява передпіку у формі напливу на лівій гілці першого піку в області 9 – 25 nm^{-1} , який є характерною ознакою кривих СФ усіх досліджених розплавів.

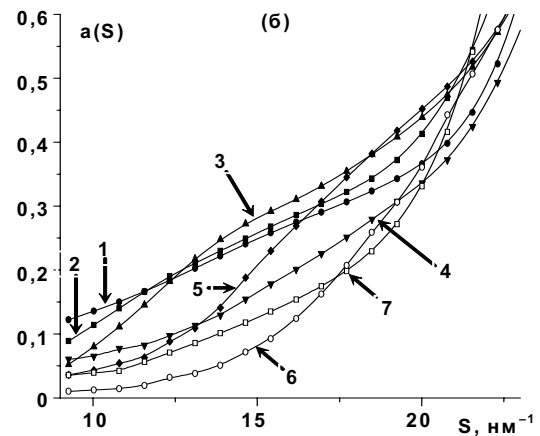
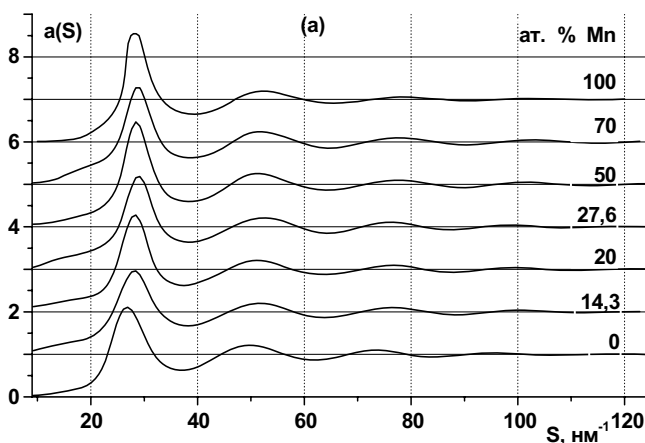


Рис.1. Криві структурного фактору для розплавів Al-Mn при температурі на 50 K вище лінії ліквідус (а), криві СФ в області малих значень вектору дифракції S (б): 1 – 14,3; 2 – 20; 3 – 26,7; 4 – 50; 5 – 70 ат. % Mn; 6 – Mn; 7 – Al.

Таблиця 1. Структурні параметри ближнього порядку розплавів Al-Mn

Mn, ат. %	T, K	S_1, nm^{-1}	R_1, nm	S_p, nm^{-1}	R_p, nm	$A_1^{\text{сим}}$	$A_1^{\text{мін}}$	$A_1^{\text{асим}}$	$A_1^{\text{сеп}}$
0	973	27,0	0,279	-	-	8,0	11,6	8,6	9,4
14,3	1273	28,2	0,270	15,5	0,50	7,0	10,5	7,9	8,5
20	1353	28,3	0,269	15,8	0,49	8,5	11	9,1	9,5
26,7	1253	29,0	0,268	17,5	0,44	7,2	9,9	7,6	8,2
50	1423	28,6	0,264	19,0	0,41	7,3	10,5	8,0	8,6
70	1583	28,9	0,264	19,6	0,39	7,6	10,9	8,9	9,1
100	1533	28,4	0,265	-	-	9,3	12,7	12,0	11,3

Існування передпіку було раніше зафіксоване при нейтронграфічному дослідженні розплавів $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ та $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$ в роботах [11; 12], а також при рентгенографічному дослідженні розплавів Al-Ni , Al-Co та Al-Cu [5; 6; 7]. Для коректного виділення передпіку із кривої СФ, його форма та форма першого піку СФ в інтервалі 9–35 nm^{-1} описувалися за допомогою функцій Гауса, Лоренца та псевдо-Войта. Найкращий результат забезпечується при використанні функції псевдо-Войта. Отримані значення положення передпіку (S_p) наведені у табл. 1. Слід відмітити, що із збільшенням вмісту мангану положення передпіку зсувається в напрямку більших значень вектору дифракції, в той час як його інтенсивність слабо залежить від концентрації, досягаючи максимального значення в розплаві з вмістом 26,7 ат. % Mn.

Залежність R_1 від вмісту Mn у розплавах характеризується значними від'ємними відхиленнями від адитивності, що вказує на існування сильної взаємодії між різносортовними атомами у розплавах та узгоджується з результатами дослідження термодинамічних властивостей [2]. При цьому, найбільш помітне скорочення між-атомної відстані спостерігається в концентраційній області 0–14,3 ат. % Mn, що вказує на суттєву роль невеликих добавок мангану у формуванні локальної структури атомів в розплавах Al-Mn .

Концентраційна область утворення квазікристалічних фаз в системі Al-Mn знаходиться в межах 13,5 до 22,6 ат. % Mn [13]. Оскільки утворення квазікристалічних та рівноважних кристалічних фаз при надшвидкому охолодженні розплаву є конкуруючими процесами, то суттєва зміна локального впорядкування атомів в розплавах при відносно невеликій зміні концентрації, може бути тим фактором, котрий сприяє утворенню саме квазікристалічних фаз.

Для оцінки відстані кореляції (R_p) між атомами у розплавах, яка обумовлює появу передпіку на експериментальних кривих СФ, використовувалося емпіричне рівняння Еренфеста, згідно якого $R_p \cdot S_p = 7,73$, де S_p – положення передпіку. Розраховані значення R_p (таблиця 1) дещо зменшуються із збільшенням вмісту мангану. Оскільки інтенсивність передпіку невелика, то отримані значення кореляційної відстані проявляються у вигляді невеликої асиметрії другого піку ФПРА. На жаль, виходячи із загальних кривих СФ та ФПРА неможливо встановити, кореляція між якими атомами забезпечує існування передпіку на кривих СФ. Тому більш детальне дослідження структури розплавів потребує

моделювання та аналізу отриманих моделей в рамках формалізму Вороного-Делоне.

Висновки. Проведено рентгенодифракційне дослідження бінарних розплавів Al-Mn в широкій концентраційній області. Встановлено наявність передпіку на кривих СФ в інтервалі значень вектора дифракції 9–25 nm^{-1} . Найбільш суттєва зміна локальної структури атомів у розплавах відбувається при переході від рідкого алюмінію до розплаву з вмістом 14,3 ат. % Mn. При переході від рідкого мангану до розплаву $\text{Al}_{30}\text{Mn}_{70}$ зміни локального впорядкування атомів у розплавах є менш суттєвими. В концентраційній області з великим вмістом алюмінію спостерігається помітне зменшення R_1 при додаванні мангану, що вказує на пріоритетну роль взаємодії між різносортовними атомами у формуванні структури та властивостей розплавів. Навпаки, добавка алюмінію до мангану приводить до менш помітних змін структури розплавів. Значне скорочення між-атомних відстаней корелює з характером концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів, які вказують на значні від'ємні відхилення від ідеальності [2].

1. Авдюхина В.М., Батсурь Д., Зубенко В.В. и др. Рентгенография. Спецпрактикум / Под общ. ред. А. А. Качнельсона. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 240 с. 2. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. – М.: Металлургия, 1983. 3. Великов Ю.Х. Что такое квазикристаллы // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №1 – С.87-91. 4. Гельчинский Б.Р., Анчарова Л.П., Анчаров А.И. и Шатманов Т.Ш. Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка. – Фрунзе.: Илим, 1987. – 221 с. 5. Казимиров В.П., Роик А.С., Самсонников А.В. Соколовский В.Э. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Al-Ni . // Металлы – 2006. – № 3 – С.24-31. 6. Роик А.С., Казимиров В.П., Самсонников А.В., Соколовский В.Э. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Al-Co . // Ж.С.Х. – 2006. – Т.47, №4. – С.157-162. 7. Роик О.С., Галушко С.М., Казимиров В.П., Самсонников О.В., Соколовский В.Е. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Al-Cu . // УХЖ. – 2008. – Т. 74, №1. – С.32-36. 8. Физика простых жидкостей. / Под редакцией Г. Темперли, Дж. Роупинсона, Дж. Рашбрука. М.: Мир, 1973. – 400 с. 9. Структурные особенности расплавов оксидных систем / А.П. Шлак, В.Э. Соколовский, В.П. Казимиров, С.Ю. Смык. – К.: Академ.періодика, 2003. 10. Bol W. The use of balanced filters in X-ray diffraction // J. Sci. Instr. – 1967. – 44, № 9. – P. 736 – 739. 11. Maret M, Lancon F, Billard L. Local symmetries in liquid $\text{Al}_{60}\text{Mn}_{40}$ and $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_{10}$ alloys. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – V. 6, №30. – P. 5791-5804. 12. Phuong L., Manh D., Pasturel A. Microscopic approach to the structure of liquid $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ and $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$ alloys. // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V.71, №3. – P. 372 – 375. 13. Zaitsev A.I., Zaitseva N.E., Shimko R.Yu., Arutyunyan N.A., Dunaev S.F., Kraposhin V.S., Ha Thanh Lam. Thermodynamic properties of Al-Mn , Al-Cu and their relations to liquid and quasicrystal structure. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V. 20, №11. – P. 114121 (4 pp).

Надійшла до редакції 12.02.08

УДК 544.354.5

Д. Третьяков, мол. наук. співроб., С. Чернухін, ст. наук. співроб.,
Д. Сидоров, інж., В. Присяжний, чл.-кор. НАН України

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ СОЛЬВАТІВ 3 ДИМЕТИЛСУЛЬФОНОМ

Досліджено електрохімічну поведінку електролітів з використанням моносольватів в якості іногенного компонента. Розроблено методику отримання та очищення моносольватів перхлорату та фтороборату літію з диметилсульфоно. Показано роботу макетів літій-іонних акумуляторів з використанням розроблених електролітів.

Electrochemical properties of electrolytes with solvates as ionogenic component are investigated. The method of lithium salts solvates with dimethylsulfone receipt and cleaning is developed. Work of lithium-ion accumulators models is shown with the use of the developed electrolytes.

Електроліти є невід'ємною частиною кожного електрохімічного пристрою, та їх основна функція не залежить від типу електрохімічної системи. В літій-іонних акумуляторах (ЛІА) в якості анодів використовуються дуже сильні відновники, такі як металічний літій, літійований графіт або металічні сплави з літієм. В якості

катодів ЛІА виступають сильні окисники, в основному оксиди перехідних металів. Таке дуже хімічно та електрохімічно активне середовище визначає перш за все сполуки, що можуть бути використані в складі електролітів ЛІА. В ряді робіт [3] присвячених електрохімічній поведінці катодних та анодних матеріалів ЛІА показано

вплив взаємодії сольватованого іону літію з поверхнею електроду на деградацію електроду при циклуванні. В цей час найбільш розповсюдженими розчинниками при створенні електролітів ЛІА є суміші лінійних (диметил карбонат, диетил карбонат, етилметил карбонат) та циклічних (етилен карбонат, пропілен карбонат) органічних карбонатів, та в якості іоногенних компонентів використовуються солі літію (фтороборат, гексафторфосфат, трифторметансульфонат та ін.) В електролітах, що широко застосовуються іон літію в основному знаходиться у вигляді комплексного катіону з етиленкарбонатом (або пропіленкарбонатом.) Метою нашої роботи було дослідження електрохімічної поведінки в якості іоногенного компоненту електроліту кристаллосольвату літійової солі з диметилсульфоном. Одне з перших використань розплавів сольватів як електролітів для термічно активуємих джерел струму було запропоновано Луерсом [1]. Автор запропонував електрохімічну систему, в якій твердий і не провідний при кімнатній температурі електроліт становиться іон-провідним в рідкому стані, внаслідок нагрівання вище температури плавлення. Такий електроліт являв собою сольват органічного розчинника з сіллю лужного металу стехіометричного складу. Раніше [2] нами були досліджені фазові діаграми та залежності питомої електропровідності бінарних систем фтороборат літію – диметилсульфон та перхлорат літію диметилсульфон. В результаті дослідження цих систем були знайдені два сольвати складу 1:1, $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ та $\text{LiBF}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ що конгруентно плавляться при температурах 127 та 92°C відповідно.

Отримання індивідуальних кристаллосольватів фтороборату та перхлорату літію для проведення електрохімічних досліджень потребувало відпрацювання додаткових методик по їх очищенню та приготуванню електролітів внаслідок високої електрохімічної активності домішок. Тому стехіометричні та попередньо проплавлені складі розчиняли в диметил карбонаті. Отримані розчини декілька днів зберігали при різних температурах (-4 – 15 °C) до випадіння кристалів діаметром не менш 2 мм. Після випадіння кристалів необхідних розмірів їх відфільтровували в сухому боксі на сітці з нержавіючої сталі в якості фільтра. Отримані сполуки використовували для приготування 1М розчинів в

трохкомпонентному розчиннику етиленкарбонат-диметилкарбонат-диетилкарбонат зі співвідношенням компонентів 1:1:1 по масі. В якості електролітів порівняння використовували 1М розчини перхлорату та фтороборату літію в тому ж розчиннику. Електрохімічні дослідження проводились в макетах габариту 2016 з літійовим протиелекродом.

Раніше нами були підтверджені припущення авторів [4] про електрохімічну стабільність розплаву диметилсульфону в анодній області потенціалів до 6 В відносно літійового електроду порівняння. Дослідження фонових вольтамперних кривих електролітів на основі моносольватів з диметилсульфоном в першу чергу проводили з використанням металічної платини в якості робочого електроду. Отримані фонові криві показали утворення плівки на поверхні робочого електроду, внаслідок чого реєструвались дуже низькі та нестабільні значення струмів в анодній області потенціалів. Також нами була відмічена відсутність процесу розчинення – виділення літію в катодній області потенціалів. Тому для подальших досліджень в якості матеріалів робочих електродів були обрані мідь, алюміній та нержавіюча сталь, які використовуються в якості колекторів струмів при виготовленні електродів ЛІА. На рис. 1 наведені порівняльні стаціонарні циклічні вольтамперні криві для 1М розчинів фтороборату літію та моносольвату фтороборату літію з диметилсульфоном в області потенціалів -0,3 – 3,0 В відносно літійового електроду порівняння, з яких видно стабільний процес розчинення – виділення літію. Дослідження електрохімічної поведінки отриманих електролітів в області потенціалів 2,5 – 5,0 В з використанням в якості матеріалу робочого електроду алюмінію та нержавіючої сталі показало відсутність суттєвих відмінностей в порівнянні зі стандартними розчинами. З отриманих даних можна зробити висновок, що кількість домішок та характер процесів для цих електролітів суттєво не відрізняється. Також це свідчить про те що використання платини в якості матеріалу робочого електроду обмежене її каталітичною активністю по відношенню до процесів окиснення – відновлення. Взагалі аналіз отриманих фонових кривих дозволяє зробити висновок о працездатності отриманих електролітів.

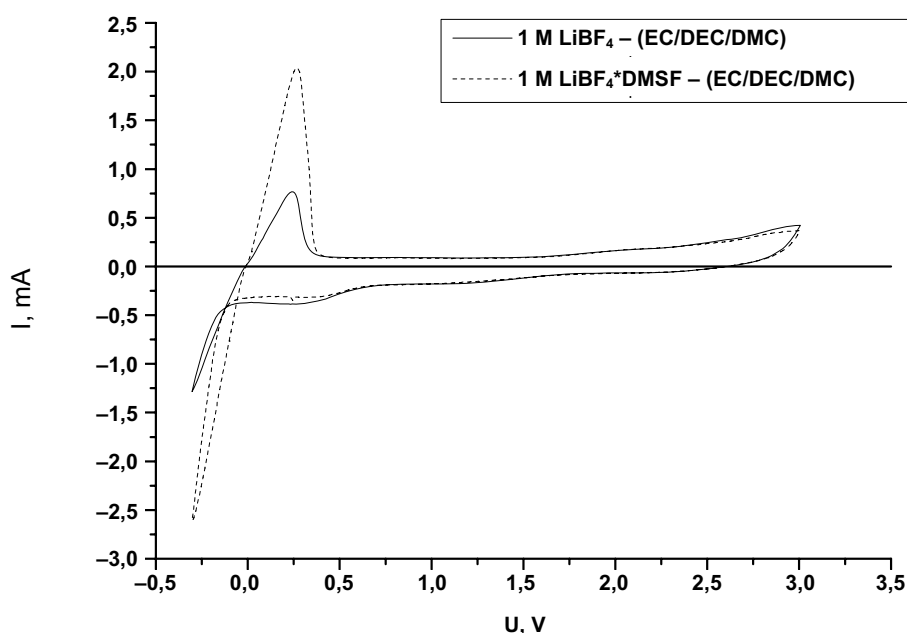


Рис. 1. Порівняльні циклічні вольтамперні криві на мідному електроді

Для дослідження електрохімічної поведінки розроблених електролітів, в якості тестового катодного матеріалу нами використовувався кобальтит літію (виробництва "Балтійська мануфактура", Росія). Результати потенціодинамічного циклування електродів на основі цього матеріалу при низьких швидкостях в стандартних електролітах та електролітах що містять моносолювати з диметилсульфоном показали, що суттєвих відмінностей в характері кривих та отриманих значень ємностей практично немає. На рис. 2 наведені залежності зарядно – розрядних ємностей, отриманих в умовах гальваностатичного циклування, при різних густинах струмів, в електролітах на основі перхлорату літію та моносолю-

вату перхлорату літію з диметилсульфоном. Як видно з рисунків відмінність електрохімічної поведінки макетів зі стандартними та розробленими електролітами виявляється вже в режимі 1,0/1,0 С, та поглиблюється при збільшенні густини струму. Так вже в режимі 2,0/2,0 С значення зарядно – розрядних ємностей макетів зі стандартним електролітом різко падають практично до нуля, на відмінність від макетів з розробленими електролітами, де спостерігається поступове зменшення значень ємностей. Перехід до повторного циклування макетів в режимі 0,5/0,5 С свідчить про відсутність суттєвої деградації електродів, та про суттєву різницю в значенні опору плівки на границі електрод – електроліт.

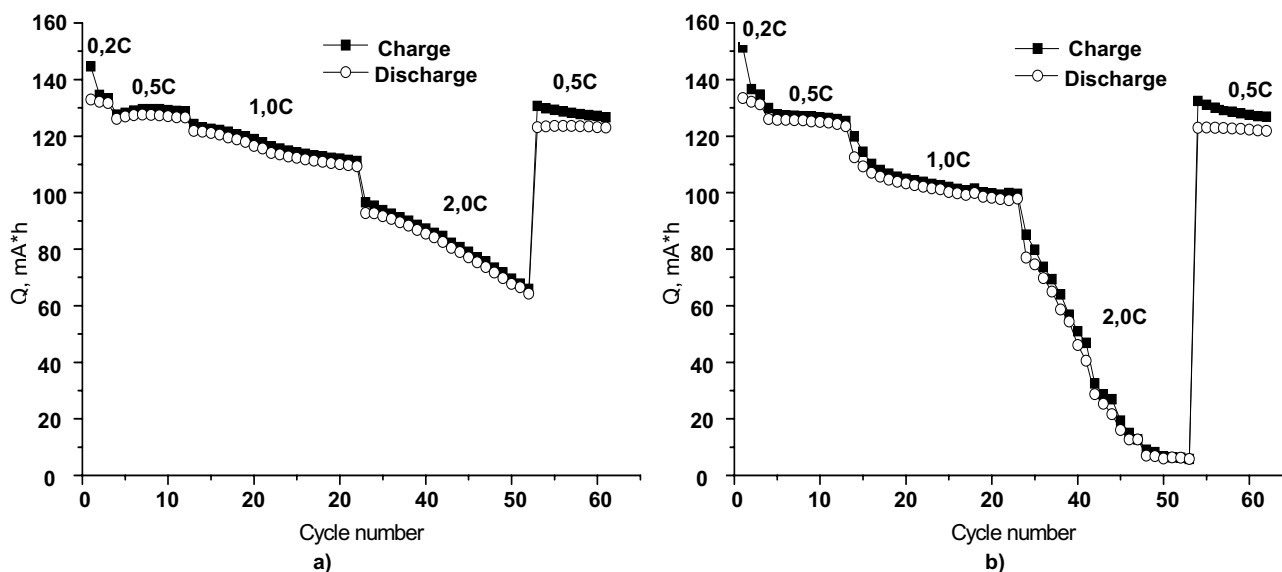


Рис. 2. Залежність питомих значень зарядно – розрядних ємностей електродів на основі LiCoO_2 від номеру циклу при гальваностатичному циклуванні в електролітах: а) $1\text{M LiClO}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ – (EC/DEC/DMC), б) 1M LiClO_4 – (EC/DEC/DMC)

На основі отриманих даних можна стверджувати, що використання сольватів літійових солей з диметилсульфоном може бути застосоване на практиці при розробці електролітів ЛІА.

1. Пат. 3.977.900 США 31. 08. 1976. 2. Третьяков Д.О., Присяжный В.Д., Чернухин С.И., Потапенко А.В. Электрохимическая характеристика элект-

родов на основе сульфонов // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: матер. VIII міжнародн. конф. Екатеринбург 2004. 3. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // Chem. Rev. – 2004. Vol 104, P. 4303–4417 4. Xu K., Angell C. A. High Anodic Stability of a New Electrolyte Solvent // J. Electrochem. Soc. 1- 998. Vol. 145. №4. P. L70-L72

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 661.183.2+541.128.13

О. Задерко, инж., Л. Гріщенко, канд. хім. наук,
В. Діюк, канд. хім. наук, А. Савицька, инж., В. Яцимирський, д-р хім. наук

МОДИФІКУВАННЯ СИСТЕМ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ МЕРКАПТОАЦЕТАТОМ НАТРІЮ

На основі розроблених методик бромовання поверхні активованого вугілля (АВ) одержано системи, що містять на поверхні до 0,4-0,6 ммоль/г активного бром. Показано, що введений бром при реакції з меркаптоацетатом натрію легко замінюється на сірку, що, із подальшим окисненням і гідролізом, є перспективним методом формування сульфогруп (до 0,25 ммоль/г) на поверхні АВ. Методами ТГА та ТПДІЧ встановлено, що одержані системи є термічно стійкі: деструкція сульфогруп характеризується максимумами виділення SO_2 при 255-300° та 350-390°. Дані системи проявляють помірну каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Температури 90 % перетворення спирту в пропілен становлять 240-275°C.

The systems containing 0,4-0,6 mmol/g of active bromine on activated carbon surface were obtained by original bromination methods. It was shown that such Br may be easily substituted by sulfur and further hydrolyzed and oxidized to produced SO_3H -groups (up to 0,25 mmol/g). It was established by TGA and TPD-IR methods that obtained systems are thermally stable – is characterized by maximum of SO_2 desorption at 250-300°C and 350-390°C. These systems show medium catalytic activity in isopropanol dehydration. Temperature of 90 % isopropanol conversion is 240-275°C.

Використання унікальних термохімічних та адсорбційних властивостей АВ на практиці часто обмежується недостатнім розвитком підходів та методів функціоналізації його поверхні. В органічній хімії одним з найбільш

розповсюджених методів функціоналізації субстрату є попереднє галогенування (найчастіше бромовання), що дозволяє одержувати активні прекурсори для подальшого заміщення галогену на N-, S-вмісні та деяких інших

функціональні групи [1]. Однак, за відомими літературними методиками галогенування поверхні вуглецевих матеріалів проводиться в жорстких умовах, що призводить до неконтрольованого введення галогену в поверхневий шар, утворення різних за хімічними властивостями груп, які не можуть бути повністю заміщені в подальшому синтезі [7; 8]. Тому перспективним є розробка методів селективного галогенування вуглецевих матеріалів з метою одержання на поверхні хімічно однорідних груп, систематичне дослідження їх властивостей та можливості направленного заміщення їх на інші функціональні групи [4].

Дана робота присвячена розробці методик модифікування поверхневого шару активованого вугілля сполуками сірки з метою одержання систем, що містять на поверхні сульфогрупи та дослідженню їх термічних та каталітичних властивостей.

Як вихідні носії використовували два типи активованого вугілля: кісткове (КАВ) та синтетичне азотовмісне, виготовлене з полімеру (СКН).

Бромовання вугілля проводили за двома методиками (Б1, Б2), розробленими таким чином, щоб уникнути використання розчинників, що містять галоген або взаємодіють з бромом та здатних до міцної адсорбції на поверхні АВ.

Бромовання розчином бром у водному розчині броміду калію (бромовання розчином KBr_3 , Б1): зразок вугілля масою 5 г обробляли 60 мл бромуючого розчину, який містив 20 г KBr та 10 г Br_2 протягом години. Після цього зразок обробляли 200 мл 10 % розчину оксалату калію до припинення виділення газу та потім ще годину, промивали водою до відсутності у промивних водах іонів бром у вакуумували при $100^\circ C$ протягом 2 год (I, схема).

Бромовання рідким бромом (Б2): зразок вугілля масою 5 г обробляли 5 мл рідкого бром, попередньо висушеного перегонкою над концентрованою сірчаною кислотою. Потім зразок вакуумували протягом 1 години і обробляли розчином оксалату калію і далі як це описано для Б1 (I, схема).

Заміщення бром на сірку (С1) проводили за допомогою обробки концентрованим розчином меркаптоацетату натрію протягом 12 годин, після цього зразок кип'ятили з 25 % соляною кислотою дві години для гідролізу отриманого похідного меркаптооцтової кислоти.

Потім вугілля відмивали дистильованою і обробляли 30 % розчином пероксиду водню протягом 3-х годин (для окиснення меркаптогруп у сульфогрупи), промивали водою та висушували при $100^\circ C$ (II, схема).

Окиснення меркаптогруп проводили також сумішшю водних розчинів H_2O_2 і $HOAc$ (С'1).

Заміщення бром на сірку за методикою С2 проводили аналогічно С1, за виключенням стадії обробки соляною кислотою.

Описані методики введення сірки на поверхню (С1 та С2) застосовували також для модифікування вихідного АВ (III, схема).

Концентрацію бром у зразках модифікованого АВ визначали методом хімічного аналізу (ХА) [5; 6], концентрацію сульфогруп оцінювали методом термопрограмованої десорбції з ІЧ-спектрометричною (ТПДІЧ) реєстрацією продуктів. Дослідження термічної стійкості систем проводили за допомогою методу ТПДІЧ.

Як модельну реакцію, що характеризує каталітичну активність зразків, які містять сильні кислотні центри, використовували газофазну дегідратацію ізопропілового спирту. Реакцію проводили в неізотермічних умовах в температурному інтервалі $25-300^\circ C$. Концентрація спирту в потоці (45 мл/хв.) складала $1,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Швидкість нагріву складала $7-8^\circ C/хв$. Концентрацію пропілену визначали ІЧ-спектрометрично на частоті поглинання $\nu_{C=C-H}$ пропілену 3100 см^{-1} .

За даними хімічного аналізу вміст ковалентно закріпленого бром у зразках, отриманих за методиками Б1 і Б2 складав 0,40-0,60 ммоль/г [4]. Причому концентрація прищепленого бром є дещо вищою для систем на основі КАВ (0,31-0,57) ніж для систем на основі СКН (0,23-0,41).

В таблиці наведено результати дослідження одержаних зразків модифікованого АВ. За даними ХА, модифікування АВ меркаптоацетатом натрію в залежності від зразка та методу (С1 або С2) веде до одержання різної концентрації (c_s) прищеплених S-вмісних груп. При модифікуванні бромованих зразків у порівнянні з вихідними АВ, незалежно від типу АВ (КАВ або СКН), відбувається прищеплення більшої кількості S-вмісних груп, одержані концентрації сірки є співставними з вмістом бром за виключенням зразків КАВ@Б2@С2 та СКН@Б2@С2 (таблиця). Отже, використання метода С2 (відсутня стадія взаємодії з HCl) сприяє одержанню систем з більшим вмістом сірки.

Таблиця. Вміст сірки (c_s), концентрація кислотних центрів (c), температури максимумів їхнього розкладу (T) та температури 90 %-го перетворення ізопропанолу в пропілен ($T_{90\%}$) для зразків модифікованого АВ

Зразок	c_s , ммоль/г	c_{SO_2} , ммоль/г	c_1 та c_2 , ммоль/г	T , $^\circ C$	$T_{90\%}$, $^\circ C$	
					1 цикл	2 цикл
КАВ	0	0	--	-	-	-
КАВ@Б1@С1	0,35	0,11	$0,6 \cdot 10^{-4}$ $4 \cdot 10^{-5}$	300, 380	240	280
КАВ@Б2@С1	0,36	0,21	$1,2 \cdot 10^{-4}$ $6 \cdot 10^{-5}$	295, 380	240	275
КАВ@Б2@С2	0,55	0,15	$1,0 \cdot 10^{-4}$ $6 \cdot 10^{-5}$	260, 345	255	265
КАВ@С1	0,27	0,06	$0,3 \cdot 10^{-4}$ $4 \cdot 10^{-5}$	310, 370	260	305
КАВ@С1'	0,17	0,16	$0,7 \cdot 10^{-4}$ $6 \cdot 10^{-5}$	270, 320	260	310
СКН	0,02	0	--	-	-	-
СКН@Б1@С1	0,38	0,15	$1,1 \cdot 10^{-4}$ $8 \cdot 10^{-5}$	310, 385	265	290
СКН@Б2@С1	0,34	0,15	$0,6 \cdot 10^{-4}$ $8 \cdot 10^{-5}$	295, 350	250	280
СКН@Б2@С2	0,55	0,22	$1,6 \cdot 10^{-4}$ $8 \cdot 10^{-5}$	255, 340	235	270
СКН@С1	0,21	0,14	$0,8 \cdot 10^{-4}$ $6 \cdot 10^{-5}$	305, 370	250	290
СКН@С1'	0,61	0,2	$1,3 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-5}$	250, 350	260	295
СКН@С2	0,6	0,23	$1,5 \cdot 10^{-4}$ $8 \cdot 10^{-5}$	255, 350	235	260

Методом ТПДІЧ для всіх модифікованих АВ було встановлено наявність двох температурних максимумів виділення SO_2 , що вказує на наявність двох типів груп на поверхні (таблиця). Температури максимумів розкладу цих двох форм знаходяться в інтервалі $255-310^\circ C$ та $340-380^\circ C$ що дозволяє віднести ці SO_2 -центри до поверхневих сульфогруп [3]. Застосування методики С2

порівняно з С1 веде до істотного (на $40-50^\circ C$) зниження стійкості обох знайдених форм та до деякого збільшення концентрації низькотемпературної (c_1) SO_2 -форми. Слід відмітити, що концентрація висотемпературної (c_2) SO_2 -форми є практично однаковою ($6-8 \cdot 10^{-5}$ ммоль/г) для всіх досліджених зразків. Її внесок в загальну кількість центрів, що розкладаються з утворенням SO_2 складає

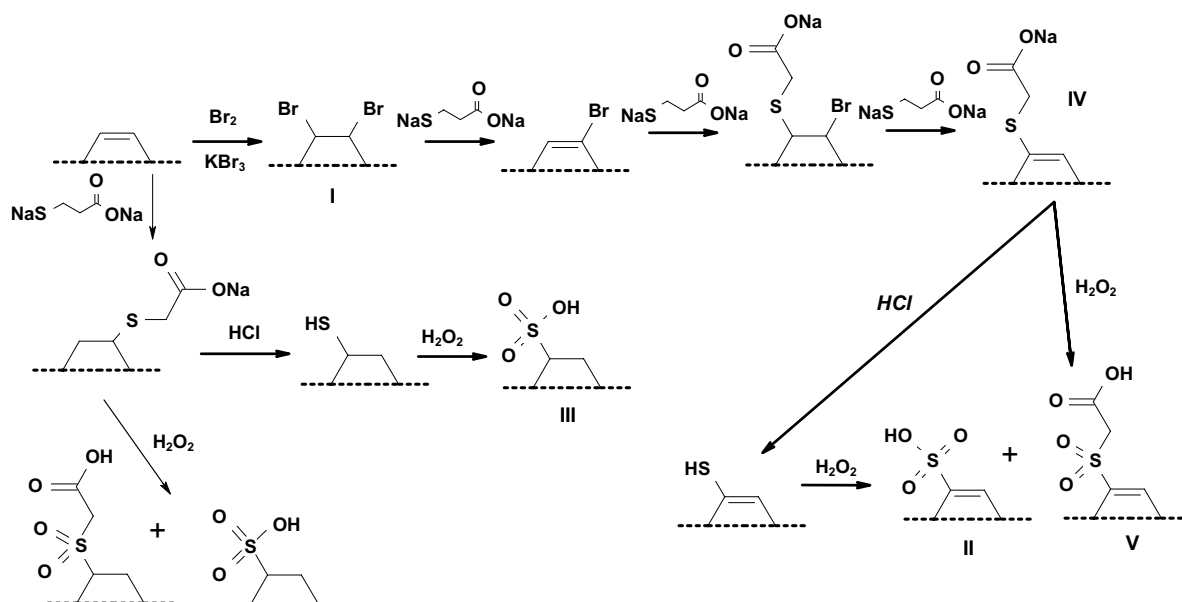
30-50 %. Загальне виділення SO_2 є істотно нижчим, ніж концентрація сірки визначена хімічним аналізом. Особливо великою ця різниця є для зразків одержаних за методикою C2 (як при використанні вихідних, так і бромованих АВ), що вказує на суттєве утворення S-вмісних груп, розклад яких не супроводжується утворенням SO_2 .

У випадку S-модифікованих KAB сумарне виділення SO_2 зменшується в ряду: $\text{KAB@B2@C1} > \text{KAB@B2@C2} > \text{KAB@B1@C1} > \text{KAB@C1}$, що задовільно узгоджується з даними хімічного аналізу. У випадку модифікованих SKH ряд загального виділення SO_2 залежить лише від того який метод C1 або C2 застосовували: $\text{SKH@B2@C2} \approx \text{SKH@C2} > \text{SKH@B2@C1} \approx \text{SKH@B1@C1} \approx \text{SKH@C1}$.

Як видно з таблиці каталітична активність більшості зразків S-модифікованого АВ є близькою – $T_{90} \%$ складають $245 \pm 10^\circ\text{C}$, що обумовлено близькою концентрацією найбільш термічно стійких кислотних центрів (сульфогруп). Деяке збільшення активності спостерігається для зразків, що містять істотно (в 2-3 рази) вищу концентрацію низькотемпературної форми (c_1) SO_2 -центрів. Порів-

нюючи $T_{90} \%$ для першого та другого циклу нагріву, необхідно відмітити тенденцію до збільшення $T_{90} \%$ на $10-40^\circ\text{C}$, що свідчить про помірну стійкість кислотних центрів. Оскільки температури розкладу низькотемпературної форми SO_2 -центрів є дещо вищими, а високотемпературної – суттєво вищими за температуру максимального нагріву в першому циклі, процес дезактивації в значній мірі визначається дією реакційного середовища на активні центри зразків. Ряд каталітичної активності модифікованих систем в реакції дегідратації ізопропанолу можна записати так: $\text{SKH@B2@C2} \approx \text{SKH@C2} > \text{KAB@B2@C1} \approx \text{KAB@B1@C1} > \text{KAB@B2@C2} \approx \text{SKH@B2@C1} \approx \text{SKH@B1@C1} \approx \text{SKH@C1} \approx \text{KAB@C1}$, що задовільно узгоджується з даними хімічного аналізу та встановленими рядами, які характеризують концентрацію поверхневих SO_2 -центрів.

Згідно одержаних методами ХА та ТПДІЧ даних, особливості модифікування АВ меркаптоацетатом натрію можна узагальнити за допомогою такої схеми.



Порівняно невисокі (до 0,25-0,3 ммоль/г) виходи SO_2 -похідних (II або III схеми) на нашу думку пов'язані з декількома причинами. Основною причиною є загальна невисока (до 0,5-1 ммоль/г) концентрація активних HC=CH зв'язків на поверхні АВ. Крім того, подвійний зв'язок, що утворюється на 4-й стадії є досить пасивним, внаслідок його слабкої поляризованості [2], і приєднання до нього другого залишку меркаптоацетату є ускладненим. Тому, можливим є утворення лише однозаміщеного похідного IV (тобто заміщення лише половини бромів на залишки меркаптоацетатної кислоти з подальшим утворенням сульфогруп). Необхідно врахувати також достатньо імовірний гідроліз бромів з утворенням на поверхні АВ гідроксильної групи на 2 та 4-й стадії схеми та гідроліз зв'язку сірки з поверхнею похідного IV в результаті обробки HCl .

З іншого боку, в процесі реакції АВ з меркаптоацетатом дуже імовірним є часткове окиснення останнього киснем повітря з утворенням дисульфиду: $\text{OOC-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-COO}^-$. При подальшій обробці HCl та/або H_2O_2 і як наслідок гідролізу та окиснення, відбувається формування поверхневого похідного сульфооцетової кислоти (V), яке дає вагомий внесок в загальну концентрацію сильних кислотних центрів і, відповідно, в каталітичну активність. Розклад сполуки V відбувається за нижчих температур, ніж розклад прищепленої сульфогрупи

(таблиця). Більшому виходу як дисульфиду (див. c_s в таблиці), так і сполуки V сприяє відсутність стадії гідролізу за участю HCl . Враховуючи ці обставини, можна стверджувати, що велика частина SO_2 -центрів, особливо для систем KAB@B2@C2 , SKH@B2@C2 , SKH@C2 , є похідним сульфооцетової кислоти. Ще однією причиною великої різниці між c_s та c_{SO_2} , особливо для SKH, є значно більша його каталітична активність в реакції розкладу H_2O_2 , внаслідок чого відбувається неповне окиснення SH -груп до SO_3H .

Таким чином, показано, що бромовані зразки АВ є перспективними прекурсорами для одержання систем, які містять на поверхні сильні кислотні центри (сульфогрупи). Системи з нанесеними сульфогрупами проявляють каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропілового спирту та термічно стійкі до температур $250-300^\circ\text{C}$.

1. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии: В 2-х ч. Ч.2: Методы синтеза. – М., 1952.
2. Вейганд-Хильгеттаг. Методы эксперимента в органической химии. – М., 1968.
3. Грищенко Л.М. Синтез, адсорбційні та каталітичні властивості активованого вугілля з нанесеними кислотними центрами: Автореф. дис. ...канд. хім. наук. – К., 2007.
4. Задерко А.Н., Диук В.Е., Бударин В.П., Гомонюк Л.Н., Яцимирский В.К. // Катализ и нефтехимия. – 2007. – № 15. – С.70-73.
5. ISO 1841-1:1996.
6. ISO 5931:2000.
7. Papirer E., Lacroix R., Donnet J., Nansé G., Fioux P. // Carbon. – 1995. – Vol.33. – P.63-72.
8. Puri B. R., Bansal R. C. // Carbon. – 1967. – Vol. 5. – P. 189-194.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 541.49:542.97+661.183

В. Герасьова, асп., Т. Безугла, канд. хім. наук,
В. Діюк, канд. хім. наук, В. Яцимирський, д-р хім. наук**КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ГТЕРОБІМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu/M (M=Zn, Mn),
НАНЕСЕНИХ НА АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ, В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ**

Одержано каталітично активні системи на основі кісточкиового активованого вугілля та металокомплексних сполук $[Cu(L^1/L^2)][MCl_4]$ (M = Zn, Mn; L^1 – 4,6,6-триметил-1,9-діаміно-3,7-діаза нона-3-єн; L^2 – 1,15-дигідроксі-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраза пентадека-6-єн). Показано, що нанесення металокомплексів стабілізує їх каталітично активний стан та забезпечує збільшення виходу в реакції розкладу пероксиду водню.

The catalytically active systems based on stone activated carbon and heterobimetallic complexes $[Cu(L^1/L^2)][MCl_4]$ (M = Zn, Mn; L^1 – 4,6,6-trimethyl-1,9-diamino-3,7-diaza nona-3-ene; L^2 – 1,15-dihydroxy-7,9,9-trimethyl-3,6,10,13-tetraza pentadeca-6-en) were obtained. It was shown that the support of the complexes on carbon surface stabilized their catalytically active state and increased the reaction yield of hydrogen peroxide decomposition.

Комплексні сполуки металів є розповсюдженими каталізаторами багатьох технологічно важливих процесів, зокрема гідрування, селективного окиснення, карбонілювання, гідроформілювання, гідратації та інш. [1; 7]. Поеднання високої активності з селективністю каталітичної дії металокомплексів (МК) зумовлює можливість їх використання у невеликих напівпромислових виробництвах [6; 8; 9]. Серед недоліків МК як гомогенних каталізаторів є складність, а іноді й неможливість виділення їх з реакційного середовища та подальша їх регенерація. Ці недоліки можуть бути усунені в результаті нанесення МК на хімічно стійкі носії. Крім того, нанесення може сприяти появі нових властивостей та/або стабілізації каталітично активної, але нестійкої структури комплексної сполуки. Перспективність використання як носія каталізатора активованого вугілля, що має високу питому поверхню, розвинену пористу структуру та відновлювальні властивості поверхні, обумовлена наявністю різноманітних поверхневих груп, що можуть брати участь в іммобілізації металокомплексів.

Раніше було встановлено, що комплексні сполуки $[Cu(L^1/L^2)][MCl_4]$ (M = Zn, Mn; L^1 – 4,6,6-триметил-1,9-діаміно-3,7-діаза-нона-3-єн; L^2 – 1,15-дигідроксі-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетра-аза-пентадека-6-єн) мають високу каталітичну активність в реакції розкладу пероксиду водню, та показано, що їхня каталітична активність суттєво змінюється з часом в результаті незворотної дезактивації МК під дією реакційного середовища [2]. Метою даної роботи було нанесення МК на поверхню активованого вугілля з метою стабілізації їх каталітичного активного стану та дослідження активності одержаних систем в реакції розкладу H_2O_2 .

Як носії каталізаторів використовували кісточкиове активоване вугілля (КАВ), а також КАВ, окиснене 30 % розчином H_2O_2 та 30 % розчином HNO_3 [4]. Нанесення МК проводили шляхом адсорбції з водних розчинів комплексів. Загальна кількість МК на поверхні активованого вугілля для гетерогенного процесу розкладу H_2O_2 дорівнювала його кількості в об'ємі реакційної суміші (15,5 мл) у випадку гомогенної реакції.

Реакцію розкладу пероксиду водню вивчали газометричним методом [3] при 298 К. Температуру реакційного середовища визначали з точністю $\pm 0,1$ К, температуру навколишнього середовища – з точністю $\pm 0,2$ К, об'єм кисню, що виділяється внаслідок реакції, – $\pm 0,05$ мл. Початкова концентрація H_2O_2 складала 0,40 моль/л, наважка вугілля – 0,1 г, поверхнева концентрація металокомплексу, нанесеного на КАВ, – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/г, рН реакційного середовища – $5,5 \pm 0,1$. Концентрацію вихідного розчину H_2O_2 періодично контролювали методом перманганатометричного титрування.

Концентрацію пероксиду водню в будь-який момент часу визначали за формулою:

$$C_{H_2O_2} = \frac{2\Delta V}{V_p} \frac{P}{RT},$$

де $\Delta V = V_{O_2max} - V_{O_2}$, V_{O_2max} і V_{O_2} – максимальний та поточний об'єм кисню, що виділяється, відповідно, V_p – об'єм реакційного середовища, P – атмосферний тиск, R – універсальна газова стала, T – температура навколишнього середовища.

Типові кінетичні залежності розкладу пероксиду водню в присутності досліджуваних каталітичних систем наведені на рис. 1.

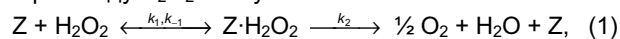
Загальною закономірністю гомогенного перебігу реакції є неповний розклад H_2O_2 та майже однаковий ступінь перетворення реагенту для всіх МК, що спостерігається після 3-4 годин реакції. Крім того, в ході реакції в усіх випадках спостерігається зміна кольору розчину та/або утворення нерозчинних продуктів, причому ці зміни співпадають за часом із закінченням швидкої (перші 50-65 хв.) ділянки та значним зменшенням швидкості розкладу H_2O_2 .

Досліджувані носії мають незначну каталітичну активність в реакції розкладу H_2O_2 (ступінь перетворення не перевищує 20 % за 5 годин реакції), що зменшується в ряду: КАВ > КАВ@ H_2O_2 > КАВ@ HNO_3 .

У випадку МК, нанесених на вихідний КАВ, швидкість розкладу пероксиду на початку реакції є меншою, але втрата активності нанесеного МК відбувається значно повільніше, що забезпечує вищі ступені перетворення пероксиду після 4-5 годин реакції. Необхідно зазначити, що у МК, нанесеного на вихідний КАВ, спостерігається достатньо висока активність і при повторному використанні в реакції.

Системи, одержані нанесенням металокомплексів на поверхню окисненого КАВ, мають значно меншу активність. Ступінь перетворення пероксиду для КАВ@ H_2O_2 /[CuL²]/[ZnCl₄] досягає лише 45 % після 5 годин реакції, а каталітична активність системи КАВ@ HNO_3 /[CuL²]/[ZnCl₄] (на рисунку не наведено) є співрозмірною з вихідним КАВ.

Враховуючи описані вище особливості каталітичної дії МК та МК, нанесених на КАВ, для кількісної інтерпретації процесу розкладу пероксиду використовувалися математичні моделі, які враховують поступову дезактивацію каталізатора [5]. Згідно цього підходу існує дві (більш активна та менш активна) форми каталізатора, які беруть участь у розкладі пероксиду. Основний процес розкладу H_2O_2 описується такою схемою:



де Z – вільний каталізатор, $Z \cdot H_2O_2$ – комплекс пероксиду з каталізатором.

Для каталітичної реакції першого порядку, що супроводжується утворенням в достатній кількості проміжної сполуки між каталізатором та реагентом, та ускладнений зворотним інгібуванням [7], можливе використання кінетичного рівняння, що в даному випадку набуває вигляду:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = \frac{k_2 K_M^{-1} c_c c_{H_2O_2}}{1 + K_M^{-1} c_{H_2O_2} + K_I c_I} \quad (2),$$

де $c_{H_2O_2}$ – концентрація перексиду водню, c_c – концентрація каталізатора, c_I – концентрація інгібітора, k_2 – константа швидкості другої стадії схеми (1),

$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ – константа Міхаеліса-Ментен.

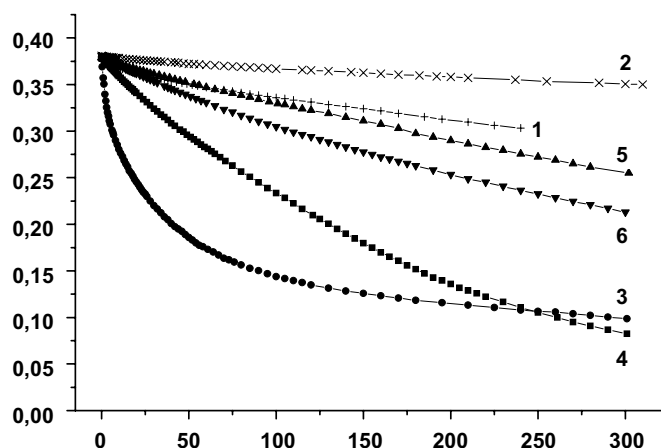


Рис. 1. Типові кінетичні залежності розкладу перексиду водню у присутності: 1 – KAB, 2 – KAB@H₂O₂, 3 – [CuL²][ZnCl₄], 4 – KAB/[CuL²][ZnCl₄], 5 – KAB/[CuL²][ZnCl₄] (повторне використання), 6 – KAB@H₂O₂/[CuL²][ZnCl₄]

Розглянемо другий доданок в знаменнику рівняння (2). Якщо каталізатор утворює стійкий комплекс з реагентом, то $K_M^{-1} c_{H_2O_2} \gg 1 + K_I c_I$, і тоді рівняння (2) перетворюється в рівняння нульового порядку за перексидом:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = k_2 c_c. \quad (3)$$

Якщо каталізатору більш вигідне утворення комплексу з інгібітором, тоді $K_M^{-1} c_{H_2O_2} \ll 1 + K_I c_I$, та знехтувати можна другим доданком в знаменнику рівняння (2). В цьому випадку рівняння (2) перетворюється в рівняння першого порядку за перексидом:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = \frac{k_2 K_M^{-1} c_c c_{H_2O_2}}{1 + K_I c_I}. \quad (4)$$

Якщо в системі, крім основного процесу (1), має місце ще й процес незворотної дезактивації каталізатора:



де c_i і c_f – вихідна (більш активна) і кінцева (менш активна) форми каталізатора, відповідно, k_d – константа швидкості дезактивації каталізатора; то концентрація каталізатора c_c в рівняннях (3) та (4) не є постійною величиною. Враховуючи незначну концентрацію каталізатора, процес дезактивації можна вважати реакцією першого порядку за каталізатором.

Вважаючи процес незворотної дезактивації каталізатора (5) реакцією першого порядку, можна записати:

$$c_c = c_i + c_f = c_0 e^{-k_d \tau} + c_0 (1 - e^{-k_d \tau}), \quad (6)$$

де c_0 – вихідна концентрація каталізатора.

З урахуванням рівняння (6), рівняння (3) та (4) набувають вигляду (7) і (8), відповідно:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = k_2 c_0 e^{-k_d \tau} + k_2' c_0 (1 - e^{-k_d \tau}) = k_{0i} e^{-k_d \tau} + k_{0f} (1 - e^{-k_d \tau}) \quad (7)$$

$$r = \frac{k_2 K_M^{-1} c_0}{1 + K_I c_I} c_{H_2O_2} e^{-k_d \tau} + \frac{k_2' K_M^{-1} c_0}{1 + K_I c_I} c_{H_2O_2} (1 - e^{-k_d \tau}) = k_{1i} c_{H_2O_2} e^{-k_d \tau} + k_{1f} c_{H_2O_2} (1 - e^{-k_d \tau}) \quad (8),$$

де k_{0i} , k_{0f} , k_{1i} та k_{1f} – ефективні константи. Рівняння (7) та (8) є математичними моделями, які описують розклад перексиду водню за участі двох форм каталізатора. Ці рівняння, що в подальшому називатимуться модель "0" та модель "1" (за значенням порядку за перексидом водню), відповідно, в інтегральній формі мають вигляд:

$$c_{H_2O_2} = c_{H_2O_2}^0 - k_{0f} \tau - \frac{k_{0i} - k_{0f}}{k_d} + \frac{k_{0i} - k_{0f}}{k_d} e^{-k_d \tau} \quad (9)$$

$$\ln c_{H_2O_2} = \ln c_{H_2O_2}^0 - k_{1f} \tau - \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} + \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} e^{-k_d \tau} \quad (10),$$

де k_{0i} та k_{0f} – ефективні константи, які характеризують активність вихідної та кінцевої форм каталізатора (модель "0"), а k_{1i} і k_{1f} – відповідні ефективні константи для моделі "1". Запропоновані математичні моделі враховують процеси (1) та (5) і не враховують некаталітичний маршрут реакції розкладу H₂O₂, оскільки в умовах експерименту швидкість цього процесу незначна. Ці моделі розрізняються тільки станом каталізатора: модель "0" (швидкість реакції не залежить від концентрації реагенту) відповідає "закомплексованому" стану, модель "1" (рівняння має перший порядок за перексидом) відповідає "вільному" стану каталізатора.

Залежності $c(H_2O_2) = f(\tau)$ були оброблені за допомогою рівнянь (9) та (10) нелінійним МНК в програмі Matlab [10]. Параметром мінімізації виступало середньоквадратичне відхилення експериментальних даних від розрахованих за рівняннями (9) та (10), а критерієм адекватності математичної моделі – його величина, віднесена до загальної кількості точок на кривій (σ). Треба зазначити, що для всіх комплексів, а також для нанесених систем, використання моделі "1" є більш прийнятним (менші значення σ), хоча обидві моделі достатньо добре описують початок реакції.

Таблиця. Основні кінетичні характеристики та критерії адекватності застосування моделі "1" для опису розкладу пероксиду водню у присутності системи МК-КАВ

Зразок	$k_{1f} \cdot 10^3$, хв. ⁻¹	$k_d \cdot 10^2$, хв. ⁻¹	$k_{1k} \cdot 10^3$, хв. ⁻¹	$k_{1f}/k_d \cdot 10^2$	$\sigma \cdot 10^5$
КАВ	2,31	4,30	0,74	5,4	3,61
КАВ@H ₂ O ₂	0,59	2,45	0,22	2,4	1,00
[CuL ²⁺][MnCl ₄]	54,9	9,30	0,54	59	3,51
КАВ/[CuL ²⁺][MnCl ₄]	4,20	0,08	4,00	530	9,92
КАВ@H ₂ O ₂ /[CuL ²⁺][MnCl ₄]	0,92	1,76	0,45	5,2	7,63
[CuL ²⁺][ZnCl ₄]	37,7	5,26	0,82	72	2,78
КАВ/[CuL ²⁺][ZnCl ₄]	4,12	1,21	1,82	34	3,29
КАВ@H ₂ O ₂ /[CuL ²⁺][ZnCl ₄]	1,20	0,79	0,52	15	3,05
[CuL ²⁺][ZnCl ₄]	44,9	7,97	0,40	56	0,41
КАВ/[CuL ²⁺][ZnCl ₄]	3,00	0,71	1,51	42	5,23
КАВ@H ₂ O ₂ /[CuL ²⁺][ZnCl ₄]	0,91	3,97	0,55	2,3	3,12
[CuL ²⁺][ZnCl ₄]	33,5	5,11	1,00	66	2,15
КАВ/[CuL ²⁺][ZnCl ₄]	4,90	0,56	4,11	88	4,12
КАВ@H ₂ O ₂ /[CuL ²⁺][ZnCl ₄]	2,62	1,41	1,61	19	1,52

Як видно з таблиці, нанесення МК на КАВ веде до різкого зменшення активності металокомплексу на початковій ділянці (ефективна константа k_{1f} зменшується в 10-15 разів). Разом з цим, константа дезактивації також суттєво зменшується, що призводить в деяких випадках до більших значень відношення k_{1f}/k_d для нанесених систем. Основною особливістю розкладу пероксиду водню в присутності систем МК-КАВ, є невелика відмінність у значеннях k_{1f} і k_{1k} , що вказує на незначне зменшення активності каталізаторів в процесі реакції. Майже незмінна активність нанесених на КАВ металокомплексів пов'язана, на нашу думку, з ускладненням процесу дезактивації, про що свідчать аномально низькі значення константи цього процесу. Причиною стабілізації МК на поверхні КАВ може бути їх взаємодія з поверхневими групами активованого вугілля. В результаті утворюються іммобілізовані комплекси, що містять в координаційній сфері кисневмісні -ОН або -COОН групи. Оскільки для зразків неокисненого КАВ поверхнева концентрація цих груп порівняно незначна (до 0,6 ммоль/г), іммобілізація катіону CuL²⁺ буде проходити переважно за участю лише однієї поверхневої групи. Поверхня КАВ за рахунок адсорбційної взаємодії з лігандом стабілізує пласку будову МК і, таким чином, запобігає її розкладу при переході Cu²⁺ ↔ Cu⁺. Знайдений ряд активності нанесених МК: КАВ/[CuL²⁺][ZnCl₄] > КАВ/[CuL²⁺][MnCl₄] > КАВ/[CuL²⁺][MnCl₄] > КАВ/[CuL²⁺][ZnCl₄] є, за виключенням другого зразка, протилежним, знайденому [2] ряду активності МК при гомогенному перебігу реакції розкладу H₂O₂, що вказує на істотний вплив поверхні КАВ на формування каталітичного активного центру.

Нанесення МК на КАВ@H₂O₂ веде до ще більшого зменшення констант, що характеризують каталітичну активність систем в реакції розкладу H₂O₂. Так само, як і

у випадку КАВ, застосування носія КАВ@H₂O₂ веде до стабілізації вихідної форми каталізатора, що відображається в незначній відмінності констант k_{1f} і k_{1k} (таблиця). Значне зменшення активності в цьому випадку пов'язано із взаємодією МК з декількома (двома) кисневмісними групами поверхні КАВ@H₂O₂. Ці групи, входячи в координаційну сферу МК, блокують активні місця і гальмують розклад металокомплексу. Підтвердженням інтенсивної взаємодії МК з поверхневими групами є значне зростання адсорбції МК (в 1,5-2 рази) саме на окиснених зразках КАВ.

Таким чином, нанесення металокомплексів на поверхню активованого вугілля веде до стабілізації їх каталітичного активного стану внаслідок взаємодії поверхневих кисневмісних груп з координаційною сферою центрального атома міді.

1. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. / Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. – К., 2002. 2. Дюк В., Шевченко Д., Безуглая Т. и др. Каталитическая активность гетеробиметаллических M¹/M² (M¹ = Ni, Cu; M² = Mn, Zn) комплексов в реакции разложения пероксида водорода // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 1. – С.17-23. 3. Практикум з фізичної хімії / За ред. І.В.Кудряшова – М. – 1986. 4. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – К., 1981. 5. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. – М., 1985. 6. Bayo J. C., Claver C., Masdeu-Bulto A. M. Homogeneous catalysis with transition metal complexes containing sulfur ligands // Coordination Chemistry Reviews – 1999– Vol. 193–195. – P. 73–145. 7. Cornils B., Herrmann W. Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view // Journal of Catalysis. – 2003. – Vol. 216. – P. 23–31. 8. Sergio Cenini, Emma Gallo, Alessandro Caselli et al. Coordination chemistry of organic azides and amination reactions catalyzed by transition metal complexes // Coordination Chemistry Reviews. – 2006 – Vol. 250. – P. 1234–1253. 9. Ellis S., Kozhevnikov I. V. Homogeneous oxidation of methyl isobutyrate with oxygen catalysed by metal complexes: polyoxometalates versus metalloporphyrins and metallophthalocyanines // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2002. – Vol. 187. – P. 227–235. 10. Matlab. The language of Technical Computing. Version 5.3.0.10183 (R11). Copyright 1984-1999. The MathWorks, Inc.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 154:22

І. Матейко, асп., В. Судавцова, д-р хім. наук,
Н. Котова, канд. хім. наук, Н. Шаркіна, канд. хім. наук

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМ Si – PЗМ і Si – Al – PЗМ

Методом калориметрії в ізотермічному високотемпературному калориметрі досліджені термохімічні властивості розплавів двокомпонентних систем Si – Dy (Ho, Er) і трикомпонентних систем Si – Al – Dy(Ho, Er) вздовж одного – двох перерізів для кожної системи при 1800 ± 10K. Встановлено, що всі вивчені сплави утворюються із виділенням значної кількості теплоти. У всьому інтервалі складів розраховані термохімічні властивості за рівняннями Боньє-Кабо, Тупа, Колера з даних для подвійних граничних систем.

The thermochemical properties of melts of binary systems Si – Dy (Ho, Er) and three-component systems Si – Al – Dy(Ho, Er) along one – two cuts for each system at 1880 ± 10 K are studied by the method of a calorimetry in the isothermal hyperthermal calorimeter. Established, that all studied alloys will be derivated with allocation of a significant amount of a heat. In all an interval of structures the thermochemical properties are counted from the data for double boundary systems on equations Bonnier-Cabo, Tup, Colier.

Лігатури, що містять PЗМ, широко використовують для легування, розкиснення, десульфурзації сталей і

сплавів [1; 2]. Так як процеси перебігають в рідкій фазі, для їх оптимізації необхідні відомості про величину

енергії і тип міжчасткової взаємодії в розплавах, що містять РЗМ. Термодинамічні властивості рідких РЗМ-вмісних сплавів можуть дати відповіді на ці питання.

Нами вперше методом калориметрії в ізотермічному високотемпературному калориметрі досліджені термохімічні властивості розплавів двокомпонентних систем Si – Dy(Ho, Er) і трикомпонентних систем Si – Al –

Dy(Ho, Er) вздовж одного – двох перерізів для кожної системи при 1800 ± 10 K. Встановлено, що всі вивчені сплави утворюються із виділенням значної кількості теплоти. Так як РЗМ є тугоплавкими і хімічно активними в рідких середовищах як при низьких, так і високих температурах, нами було виконано дослідження у вузькому концентраційному інтервалі (табл. 1).

Таблиця 1. Парціальні для РЗМ та інтегральні ентальпії змішування (кДж/моль) в розплавах Si – РЗМ та коефіцієнти активності РЗМ

X_{P3M}	Система Si – La (1821 K)			Система Si – Gd (1813 K)		
	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{P3M}$	$\gamma_{P3M} \cdot 10^3$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{P3M}$	$\gamma_{P3M} \cdot 10^3$
0	0	117	0,44	0	164	0,188
0,02	3,2	129	0,199	3,5	181	0,061
0,04	6,4	155	0,036	7,2	191	0,0314
0,06	9,1	182	0,006	11,9	195,5	0,0232
0,08	12,4	186	0,005			
0,1	15,0	180	0,007			
0,12	18,8	167	0,016			
0,14	22,2	155	0,036			
	Система Si – Dy (1785 K)			Система Si – Ho (1827 K)		
0	0	140	0,964	0	198	0,022
0,02	4	187	0,0432	3,1	176,5	0,090
0,04	7,3	205	0,0132	6,5	151	0,486
	Система Si – Er (18635 K)					
0	0	173	0,141			
0,02	2,9	180	0,089			
0,04	6,9	158	0,3714			
0,06	10	147	0,756			

Для системи Si – La ентальпії змішування розплавів визначені в широкому інтервалі концентрацій при 1920 K [1]. Дані про це наведені нижче (кДж/моль).

x_{La}	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
$-\Delta H_{\text{La}}$	162 ± 7	160 ± 4	155 ± 4	148 ± 3	139 ± 3	122 ± 3	94 ± 3	53 ± 5
$-\Delta H_{\text{Si}}$	0	$0,1 \pm 3$	$0,5 \pm 3$	1 ± 3	4 ± 3	8 ± 3	19 ± 3	39 ± 3
$-\Delta H$	0	$8,1 \pm 0,2$	$16 \pm 0,3$	$23,5 \pm 0,4$	$30,7 \pm 0,5$	$36,8 \pm 0,6$	$41,6 \pm 0,6$	$44 \pm 0,7$

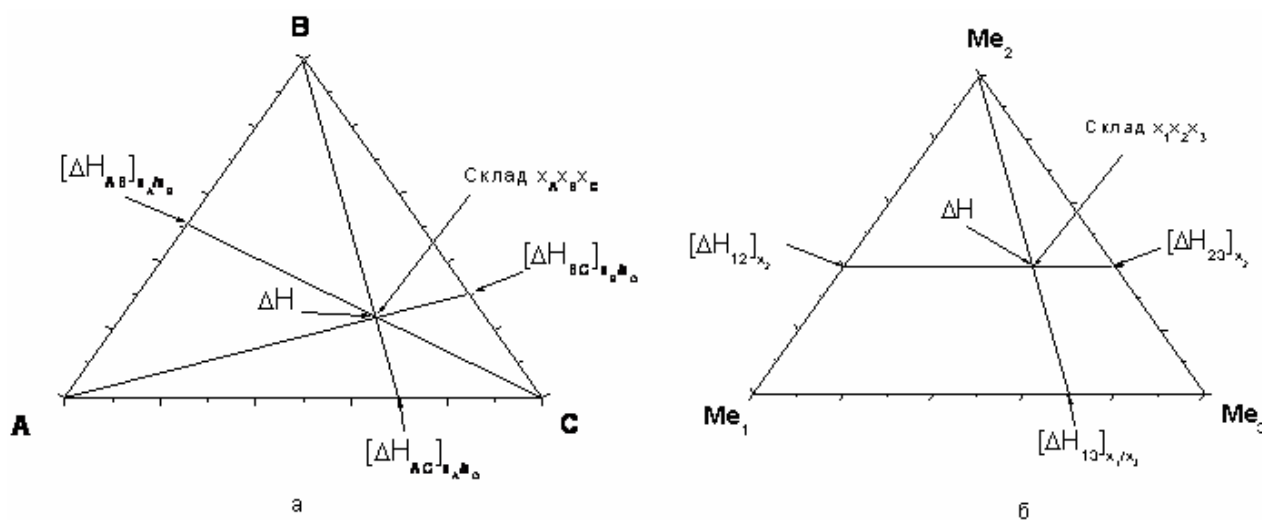


Рис. 1. Схема визначення ΔH потрійної системи А – В – С за рівняннями Тупа і Боньє-Кабо (а) та за рівнянням Колера (б)

Із $\Delta H_{\text{РЗМ}}$ розраховані коефіцієнти активності $\gamma_{\text{РЗМ}}$. Ці дані також наведені в табл. 1. Для всіх розплавів ентальпії змішування екзотермічні, близькі між собою і корелюють із значеннями ΔH силіцидів.

Для розширення уявлень про природу і характер міжчасткової взаємодії в рідких сплавах, складних в експериментальному відношенні, доцільно використати термодинамічні дані для інтерметалідів. Ми встановили, що ентальпії утворення тугоплавких сполук, що

плавляться конгруентно, і близьких за складом до розплаву, в межах експериментальних похибок співпадають. Так як ентальпії утворення силіцидів Dy, Er, Ho визначені методом прямої реакційної калориметрії і встановлені в даній роботі для розплавів на основі силіцію, корелюють між собою, ми змоделювали ентальпії змішування вивчених двокомпонентних сплавів в рідкому стані. Значення ΔH наведені нижче (в кДж/моль).

x_{P3M}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Si – Dy	– 20	– 35	– 50	– 64	– 69	– 65	– 50	– 35	– 20
Si – Ho	– 20	– 40	– 60	– 75	– 81	– 76	– 63	– 42	– 20
Si – Er	– 20	– 40	– 60	– 80	– 85	– 75	– 60	– 40	– 20

Видно, що ентальпії змішування розплавів бінарних систем Si – Ho(Er) співпадають між собою в межах похибок експерименту, а для Si – Dy вони є менш екзотермічними. Це свідчить про більш слабку взаємодію між силіцієм та диспрозієм порівняно із сплавами Si – Ho(Er).

а) Бонье-Кабо

$$\Delta H = \frac{x_1}{(1-x_2)} \Delta H_{12} \left(x_1^{12} = 1-x_1, x_2^{12} = x_2 \right) + \frac{x_3}{(1-x_2)} \Delta H_{23} \left(x_2^{23} = x_2, x_3^{23} = 1-x_3 \right) + (1-x_2) \Delta H_{13} \left(x_1^{13} = \frac{x_1}{(x_1+x_3)}, x_3^{13} = \frac{x_3}{(x_1+x_3)} \right);$$

б) Тупа

$$\Delta H = \frac{x_1}{(1-x_2)} \Delta H_{12} \left(x_1^{12} = 1-x_1, x_2^{12} = x_2 \right) + \frac{x_3}{(1-x_2)} \Delta H_{23} \left(x_2^{23} = x_2, x_3^{23} = 1-x_3 \right) + (1-x_2)^2 \Delta H_{13} \left(x_1^{13} = \frac{x_1}{(x_1+x_3)}, x_3^{13} = \frac{x_3}{(x_1+x_3)} \right).$$

Показано, що рівняння Бонье-Кабо дозволяє розрахувати ΔH , близькі до експериментально встановлених. Встановлено, що для рідких сплавів потрійних систем Si – Al – Dy(Ho, Er) мінімуми ΔH знаходяться на сплавах двокомпонентних систем Si – Me (Dy, Ho, Er).

Щоб одержати термодімічні властивості у всьому інтервалі складів, ми розраховували їх за рівняннями Бонье-Кабо, Тупа, Колера з даних для подвійних граничних систем.

1. Есин Ю.О., Колесников С.П., Баев В.М. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов лантана с кремнием и германием // Журн. физ. химии. – 1980. – Т. 54, № 2. – С. 485-486. 2. Meschel S.V., Kleppa O.J. Thermochemistry of alloys transition metals and lanthanide melts with some IIIB and IVB elements in the periodic table // J. Alloys. Comp. – 2001. – Vol. 321, № 1. – P. 183-200.

Надійшла до редколегії 12.02.08