



УДК 536,7;541.122

В. Г. Кудін, М. О. Шевченко, М. І. Іванов, В. В. Березуцький,
В. С. Судацова

Термодинамічні властивості сплавів подвійних систем Fe–3d-метал

(Представлено академіком НАН України С. О. Фірстовим)

Методом ізопериболічної калориметрії досліджено парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Fe–Sc в концентраційному інтервалі $0 < x_{Sc} < 0,9$ при температурі 1873 К. Встановлено, що мінімум інтегральних ентальпій змішування становить $-12,4 \pm 0,6$ кДж/моль при $x_{Sc} = 0,46$. Одержано самоузгоджену термодинамічну модель на основі ідеальних асоційованих розчинів, яка описує активності компонентів, енергії Гіббса, ентропії змішування сплавів та діаграму стану в межах похибки експерименту. Проведено аналіз залежностей термохімічних властивостей розплавів систем Fe–3d-метал з урахуванням нових даних.

Сплави на основі заліза широко застосовують у різних галузях науки і техніки. Якість виробів з них залежить від методів отримання, які можна удосконалювати при умові знання фізико-хімічних властивостей. Оскільки більшість методів виробництва сталей та сплавів пов'язана з їх плавленням, важливе значення мають термодинамічні властивості сплавів заліза як у рідкому, так і у твердому стані [1–3]. Тому дана робота присвячена калориметричним дослідженням подвійних розплавів Fe–Sc з метою встановлення ентальпій змішування в усьому концентраційному інтервалі та моделюванню їх термодинамічних властивостей за теорією ідеальних асоційованих розчинів (IAP). Крім того, необхідно з ряду наявних даних вивести достовірні. Це також зроблено в нашій роботі для добре вивчених сплавів заліза.

Додавання рідкісноземельних металів до металургійних розплавів в тому чи іншому вигляді широко застосовують для розкиснення сталей, у виробництві високоміцного чавуну як комплексну модифікацію для цілеспрямованого впливу на структуроутворення відливків та впорядкування самого процесу модифікування, для підвищення пластичності сплавів при високих температурах [4]. Аналіз відомих термодинамічних властивостей

© В. Г. Кудін, М. О. Шевченко, М. І. Іванов, В. В. Березуцький, В. С. Судацова, 2013

сплавів, сполук і фазових рівноваг системи Fe–Sc зроблено авторами [5]. Сплави системи Fe–Sc у рідкому стані досліджені методом калориметрії [6–8]. Результати [6] наведені в табл. 1.

В [7] наведена тільки перша парціальна ентальпія змішування Sc, що дорівнює -40 ± 2 кДж/моль при 1873 К, яка дещо відрізняється від даних [6].

Діаграма стану системи Fe–Sc досліджувалася в [9, 10]. У роботі [11] зроблено повну оцінку термодинамічних властивостей сплавів цієї системи та оптимізацію її діаграми стану.

На рис. 1 наведені фазові рівноваги [11] та термодинамічні дані для сплавів системи Fe–Sc. Видно, що ентальпії змішування розплавів системи Fe–Sc робіт [6, 8] в межах експериментальних похибок узгоджуються між собою.

Ентальпії утворення ($\Delta_f H$) інтерметалідів системи Fe–Sc з робіт [12, 14] корелюють з ентальпіями змішування [6, 8]. Це не дивно, адже інтерметалід Fe_2Sc плавиться конгруентно (рис. 1). Слід відзначити, що $\Delta_f H$ інтерметалідів системи Fe–Sc [13, 14] значно екзотермічніші. Наше моделювання дало відносно середнє значення ентальпії утворення цього інтерметаліду, що дорівнює $-23,2$ кДж/моль (табл. 2). Активності компонентів сплавів системи Fe–Sc, згідно з [15], проявляють невеликі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів.

Ентальпії змішування розплавів системи Fe–Sc досліджувалися нами в концентраційному інтервалі $0 < x_{\text{Sc}} < 0,9$ при температурі 1873 К (рис. 2, а).

Одержану самоузгоджену сукупність парціальних та інтегральних ентальпій змішування можна апроксимувати поліноміальними залежностями (кДж/моль):

$$\Delta \bar{H}_{\text{Sc}} = (1 - x_{\text{Sc}})^2(-43,83 - 101,44x_{\text{Sc}} + 304,38x_{\text{Sc}}^2 - 180,08x_{\text{Sc}}^3);$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Fe}} = x_{\text{Sc}}^2(6,89 - 304,36x_{\text{Sc}} + 439,44x_{\text{Sc}}^2 - 180,08x_{\text{Sc}}^3);$$

$$\Delta H = x_{\text{Sc}}(1 - x_{\text{Sc}})(-43,83 - 50,72x_{\text{Sc}} + 101,46x_{\text{Sc}}^2 - 45,02x_{\text{Sc}}^3).$$

Отже, $\Delta \bar{H}_{\text{Sc}}^\infty = -43,8 \pm 4,4$; $\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}^\infty = -38,1 \pm 3,8$; $\Delta H_{\text{min}} = -12,4 \pm 0,6$ при $x_{\text{Sc}} = 0,46$.

Відповідно до діаграми стану системи Fe–Sc, лише один інтерметалід Fe_2Sc плавиться конгруентно. Однак одержані термохімічні властивості мають досить малу асиметричність, що свідчить про переважне утворення в розплавах асоціату FeSc (рис. 2, б).

Введення в модель третього асоціату, Fe_3Sc , покращує узгодження з експериментальними даними в області малих концентрацій Sc. Отримані параметри моделі IAP наведені в табл. 2.

Таблиця 1. Ентальпії змішування розплавів системи Fe–Sc при 1870 К, згідно з [6] (кДж/моль)

x_{Sc}	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12
$-\Delta H$	0	$0,95 \pm 0,05$	$2,05 \pm 0,05$	$3,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,15$
$-\Delta \bar{H}_{\text{Sc}}$	52 ± 3	55 ± 3	55 ± 3	55 ± 3	52 ± 2	48 ± 2	41 ± 2

Таблиця 2. Ентальпії (кДж/моль) та ентропії (Дж/моль/К) утворення асоціатів (рід.) та інтерметалідів (тв.) у системі Fe–Sc

Сполука	$\Delta_f H^{\text{рід}}$	$\Delta_f S^{\text{рід}}$	$\Delta_f H^{\text{тв}}$	$\Delta_f S^{\text{тв}}$
Fe_3Sc	-13,5	-6,5		
Fe_2Sc	-17,4	-8,8	-23,2	-3,9
FeSc	-28,1	-12,0		

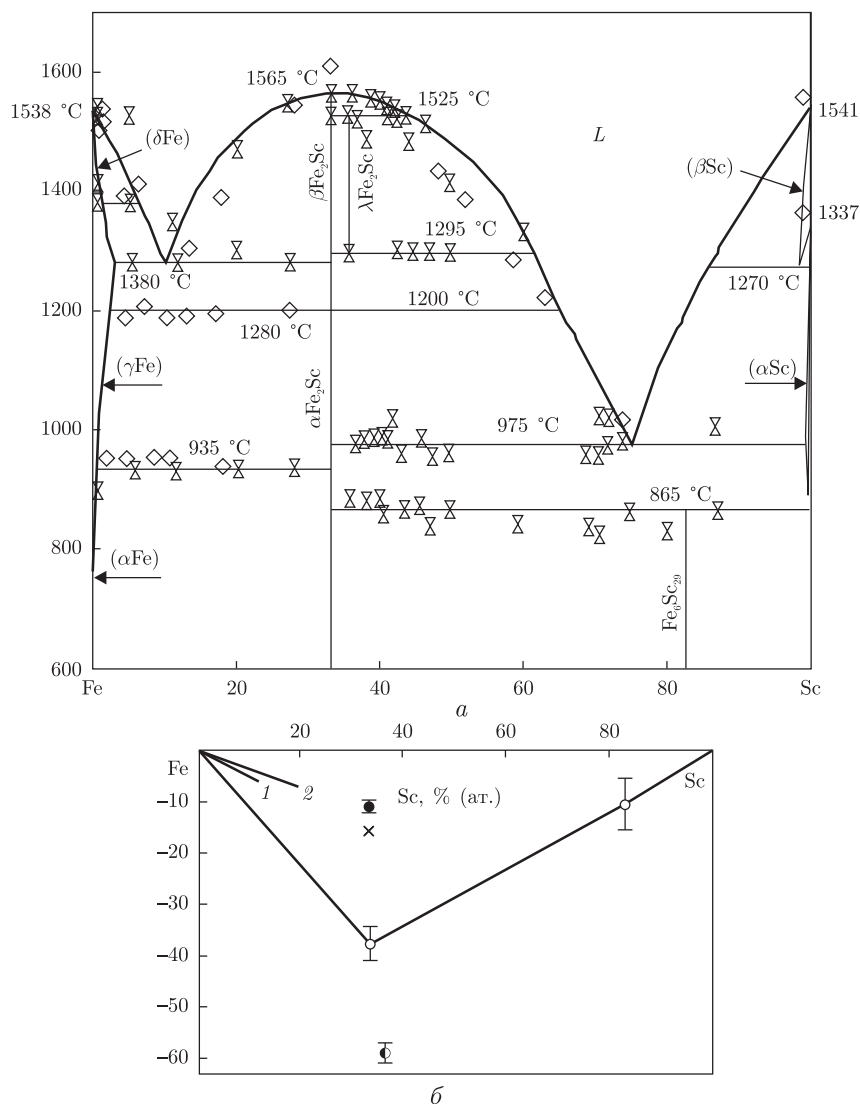


Рис. 1. Фазові рівноваги і термодинамічні властивості розплавів і проміжних фаз системи Fe–Sc: *a* — діаграма стану системи Fe–Sc за даними [11]; *b* — ентальпії утворення інтерметалідних фаз і рідких сплавів Fe–Sc (кДж/моль) ($\Delta_f H$: \circ — дані [4]; \bullet — [12]; \circ — [13]; \times — [14]; $\Delta_m H$: 1 — [6]; 2 — [8])

Таким чином, у розплавах системи Fe–Sc при 1873 К переважає помірна взаємодія між різнойменними атомами.

Термодинамічні властивості сплавів подвійних систем Fe–M вивчені досить добре, адже їх широко застосовують у металургії, зварюванні та інших галузях техніки. Найбільш повно досліджені термохімічні властивості. Тому ми порівняли перші парціальні ентальпії змішування другого компонента розплавів систем Fe–3d-метал залежно від порядкового номера другого компонента на рис. 3, оскільки вони найбільш повно досліджені. Для цього вибрані достовірні дані, які встановили критичним аналізом як власних, так і літературних результатів.

Видно, що енергія взаємодії між різнойменними частинками зростає в обидва боки від заліза, за винятком скандію та міді. Відомо, що енергія взаємодії між компонентами спла-

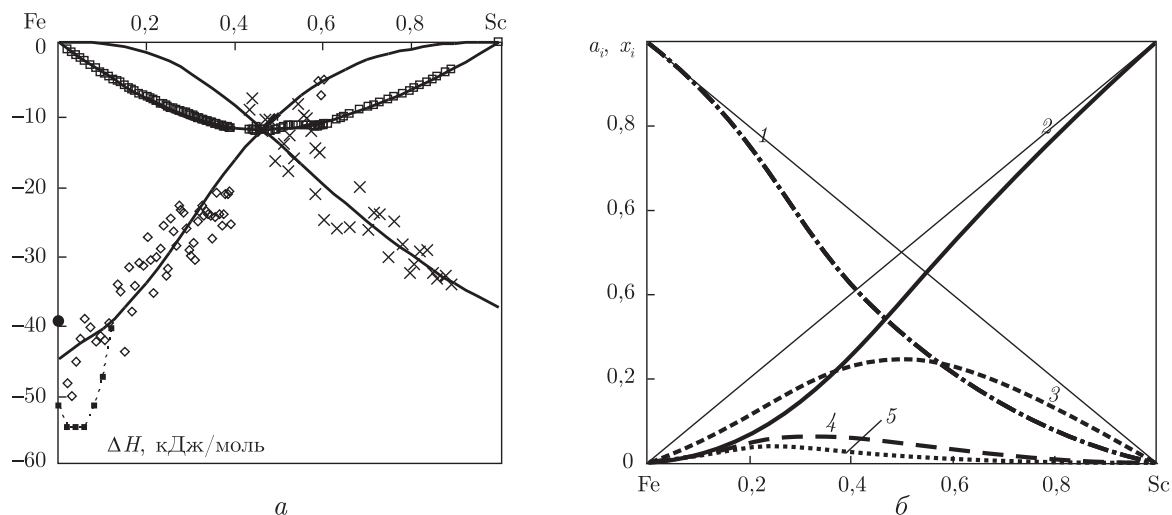


Рис. 2. Термодинамічні параметри розплавів системи Fe–Sc: *a* – парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Fe–Sc, знайдені експериментально й апроксимовані за моделлю IAP, у порівнянні з літературними даними (— модель IAP; \diamond – ΔH_{Sc} ; \square – ΔH ; \times – $\Delta \bar{H}_{Fe}$; \blacksquare – $\Delta \bar{H}_{Sc}$ [6]; \bullet – ΔH_{Sc} [7]); *б* – активності чистих компонентів та асоціатів у розплавах системи Fe–Sc при 1873 К згідно з отриманою моделлю IAP (1 – Fe; 2 – Sc; 3 – FeSc; 4 – Fe₂Sc; 5 – Fe₃Sc)

Вів визначається переважно такими факторами, як розмірний та різниця електронегативностей. Залежності розмірного фактора та різниці електронегативностей компонентів подвійних сплавів Fe–3d-метал проявляють симбатний хід від порядкового номера 3d-металу. Лише для системи Fe–Mn наявний стрибок цих факторів порівняно з системами, що знаходяться ліворуч і праворуч. Напевно, ці два фактори частково компенсуються, тому функціональна залежність перших парціальних ентальпій змішування 3d-металу в залізі від порядкового номера другого компонента є досить плавною. При переході від Fe–Ti до Fe–Sc екзотермічність ентальпій змішування зменшується. Це обумовлено, напевно, зростаючим впливом розмірного фактора. Для подібних систем Fe–Y(La) спостерігається те ж саме.

Аналогічні залежності побудовані для розплавів подвійних систем Co(Ni,Cu)-3d-метал (рис. 4).

Виявилось, що розплави систем Co–3d-метал досліджені недостатньо, тому на основі залежностей для подвійних розплавів Fe(Ni)–3d-метал ми спробували спрогнозувати подібну залежність перших парціальних ентальпій змішування 3d-металу в кобальті, включно з системами Co–V(Cr, Mn), для яких необхідні дані відсутні. Це зменшує необхідність експериментальних досліджень розплавів і розширює уявлення про енергетику взаємодії в цих системах із відносно слабкою міжчастинковою взаємодією.

Ентальпії утворення інтерметалідів корелюють з ентальпіями змішування близьких за складом розплавів. Для деяких систем (Fe–Ti) вони навіть збігаються в межах експериментальних похибок. Але Fe, Co та Ni не з усіма 3d-металами утворюють інтерметаліди, тому встановити повні залежності ентальпій їх утворення від порядкового номера *d*-металу не вдається. Але зіставлення важливо зробити, оскільки воно дозволяє вибрати достовірні дані для обох характеристик, зробити деякі прогнози. Так, ентальпії утворення сполук Y_xNi_{1-x} близькі до ентальпій змішування відповідних розплавів. Звідси ясно, що і надлишкова теплоємність цих сплавів має бути дуже невеликою.

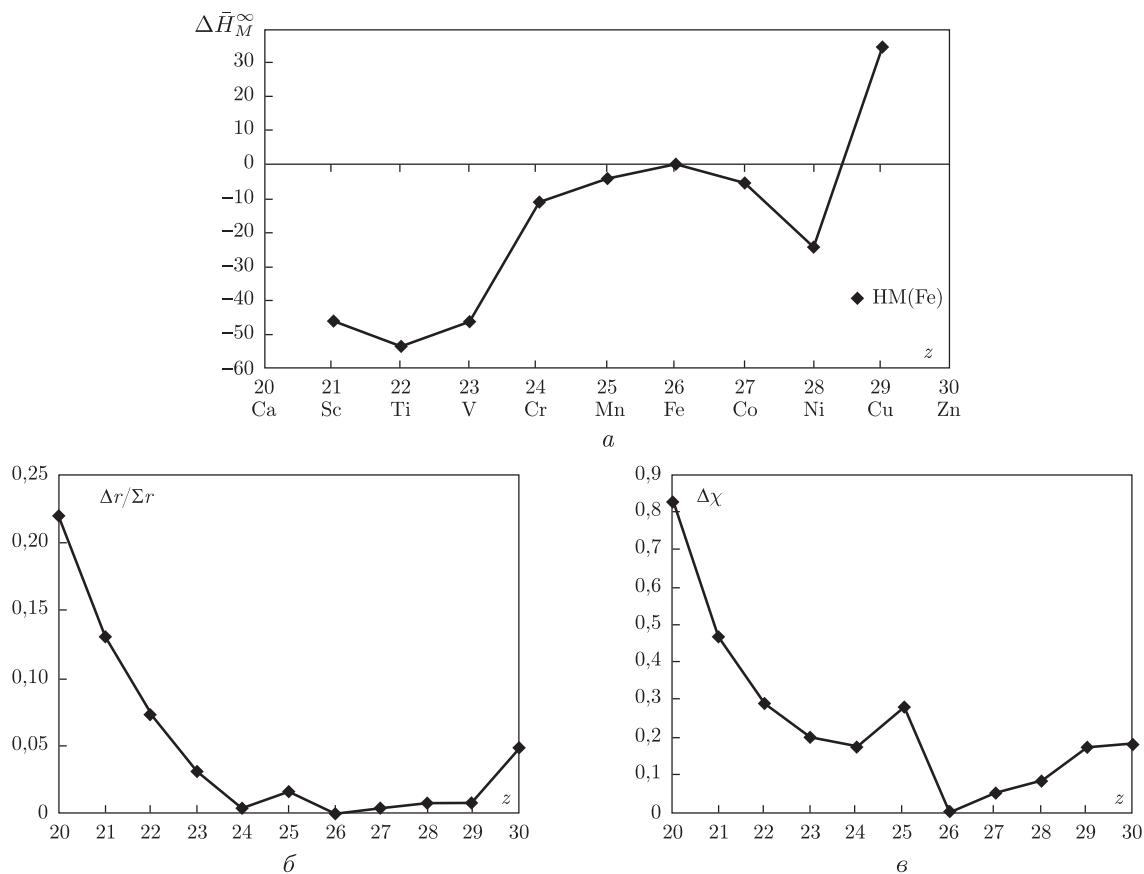


Рис. 3. Залежності перших парціальних ентальпій змішування $3d$ -металів (кДж/моль) (а), розмірного фактора ($\Delta r/\Sigma r$) (б) та різниці електронегативностей компонентів (в) подвійних розплавів Fe– $3d$ -метал від порядкового номера $3d$ -металу

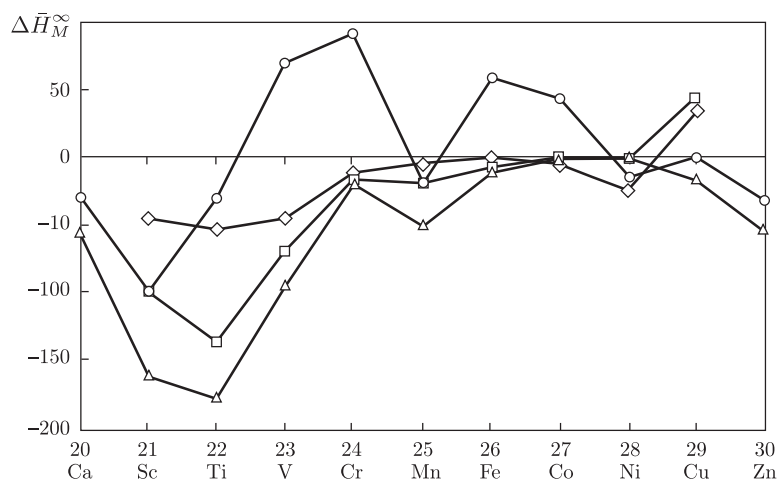


Рис. 4. Залежність перших парціальних ентальпій змішування (кДж/моль) подвійних розплавів Fe(Co, Ni, Cu)– $3d$ -метал від порядкового номера $3d$ -металу (\diamond — $\Delta \bar{H}_M^\infty(\text{Fe})$, \square — $\Delta \bar{H}_M^\infty(\text{Co})$, \triangle — $\Delta \bar{H}_M^\infty(\text{Ni})$, \circ — $\Delta \bar{H}_M^\infty(\text{Cu})$)

1. Баталлин Г. И. Термодинамика жидких сплавов на основе железа. – Киев: Выща шк., 1982. – 130 с.
2. Могутинов Б. М., Томилин И. А., Шварцман Л. А. Термодинамика сплавов железа. – Москва: Металлургия, 1984. – 207 с.
3. Судавацова В. С., Макара В. А., Галнич В. И. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 1 (сплави на основі заліза та алюмінію). – Київ: Логос, 2005. – 192 с.
4. Яценко С. П., Федорова Е. Г. Редкоземельные элементы. Взаимодействие с *p*-элементами. – Москва: Наука, 1990. – 280 с.
5. Гончарук Л. В., Сидорко В. Р. Термодинамика взаимодействия редкоземельных металлов с *d*-металлами. Система железо–скандий // Порошк. металлургия. – 2001. – № 7/8. – С. 54–62.
6. Судавацова В. С., Баталлин Г. И., Курач В. П. Энтальпии растворения скандия в жидком железе // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1984. – № 11. – С. 1925. – 1926.
7. Есин Ю. О., Ермаков А. Ф., Гельд П. В. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов железа со скандием. – Девятая Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике (расширенные тезисы докладов). – Тбилиси, 14–16 сент. 1982 г. – 1982. – С. 17.
8. Есин Ю. О., Валишев М. Г., Ермаков А. Ф. и др. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов 3*d*-переходных металлов со скандием // Физ. свойства металлов и сплавов. – 1988. – № 6. – С. 73–81.
9. Бодак О. И., Котур Б. Я., Гавриленко И. С. та ін. Диаграмма стану системи скандій–залізо // Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1978. – № 4. – С. 365–369.
10. Котур Б. Я., Бодак О. И., Андрусак Р. И. и др. Sc₂₉Fe₆ – новый структурный тип интерметаллических соединений // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1986. – № 11. – С. 29–32.
11. Liu X. J., Yu P., Wang C. P., Ishida K. Thermodynamic evaluation of the Co–Sc and Fe–Sc systems // J. Alloys Compd. – 2008. – 466. – P. 169–175.
12. Selhaoui N., Kleppa O. J. Standard enthalpies of formation of scandium alloys, Sc+Me (Me≡Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) by high-temperature calorimetry // J. Alloys Compd. – 1993. – 191, No 1. – P. 145–149.
13. Савченкова А. П., Сиротина Р. А., Бурнашева В. В., Кудряшова Р. С. Калориметрическое исследование кубической модификации ScFe_{1,8} и гидридов на его основе // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1984. – 20, № 9. – С. 1507–1510.
14. De Boer F. R., Boom R., Mattens W. C. M. et al. Cohesion in Metals. Transition metal alloys. – Amsterdam: North-Holland, 1988. – 758 p.
15. Бурyleв Б. П. Термодинамические свойства сплавов скандия и системы железо–скандий // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1988. – № 9. – С. 1–3.

Інститут проблем матеріалознавства
НАН України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 24.04.2012
Після доопрацювання – 08.08.2012

**В. Г. Кудин, М. А. Шевченко, М. И. Иванов, В. В. Березуцкий,
В. С. Судавацова**

Термодинамические свойства сплавов двойных систем Fe–3*d*-металл

Методом изопериболической калориметрии исследованы парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Fe–Sc в концентрационном интервале $0 < x_{Sc} < 0,9$ при температуре 1873 К. Установлено, что минимум интегральных энтальпий смешения составляет $-12,4 \pm 0,6$ кДж/моль при $x_{Sc} = 0,46$. Получена самосогласованная термоди-

намическая модель на основе идеальных ассоциированных растворов, которая описывает активности компонентов, энергии Гиббса, энтропии смешения сплавов и диаграмму состояния в пределах погрешности эксперимента. Проведен анализ зависимостей термохимических свойств расплавов систем Fe–3d-металл с учетом новых данных.

V. G. Kudin, M. O. Shevchenko, M. I. Ivanov, V. V. Berezutsky,
V. S. Sudavtsova

Thermodynamic properties of alloys of the binary Fe–3d-metal systems

Partial and integral mixing enthalpies of melts of the Fe–Sc system are investigated by the isoperibolic calorimetry method in the concentration range $0 < x_{Sc} < 0.9$ at 1873 K. It is found that the minimum value of integral mixing enthalpy is -12.4 ± 0.6 kJ/mole at $x_{Sc} = 0.46$. A self-consistent thermodynamic model which is based on the ideal associated solution and describes the activities of components, mixing Gibbs energies and entropies, and the phase diagram of the system within the experimental error is developed. The dependences of thermochemical properties of melts of the Fe–3d-metal systems are analyzed with the account of new data.