

РОЗДІЛ 6. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ У СИСТЕМАХ

6.1. Диференціальний термічний аналіз

Для ідентифікації вихідних сполук, визначення температур фазових перетворень сплавів багатокомпонентних систем широко використовується класичний метод диференціального термічного аналізу (ДТА), який є одним із найбільш ефективних методів фізико-хімічних досліджень, що дозволяє вивчати характер фазових перетворень, здійснювати побудову діаграм стану у координатах “склад – температура”. Метод вивчає перебіг процесу нагрівання або охолодження речовини (багатокомпонентного сплаву) у часі. Першим, хто запровадив у практику термографічні дослідження, був один із засновників теорії фізико-хімічного аналізу М.Курнаков. Методика і технічна апаратура ДТА з часом постійно удосконалювалася.

Схему блоку для термографічних досліджень наведено на рис. 131. Запис термограм здійснюється за допомогою двокоординатного самописця ПДА-01. При ДТА використовують одночасне нагрівання (охолодження) досліджуваної і еталонної речовин. При виділенні або поглинанні теплоти внаслідок фазового переходу в речовині його температура відрізняється від температури еталона і знак виникаючої е.р.с. визначається екзотермічністю або ендотермічністю теплового ефекта. Як датчик температури використовують комбіновану хромель-алюмелеву термопару. Лінійність нагрівання і охолодження зразків в електричній печі опору забезпечується програмним пристроєм РИФ-101 (швидкість нагрівання становить 250–350 К/год). Наважку досліджуваної речовини у кількості 1,5–2 г завантажують у спеціально виготовлений кварцовий посуд, який у подальшому вакуумують. Еталоном служить оксид алюмінію, який попередньо прожарюють при 1173 К. В якості реперних використовують речовини із точно визначеними температурами фазових перетворень (наприклад Na_2SO_4 – температура поліморфного перетворення 858 К, температура плавлення 1342 К; NaCl – температура плавлення 1073 К; KNO_3 – температура поліморфного перетворення 401 К, температура плавлення 610 К; Ge – температура плавлення 1233 К). Похибка при вимірюванні температур методом ДТА становить ± 5 К.

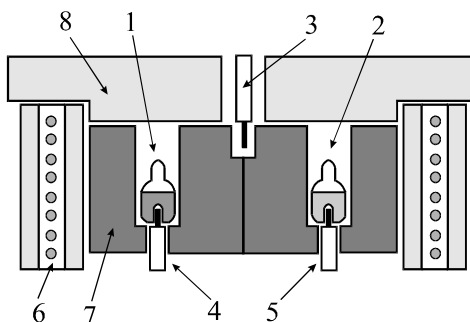


Рис.131. Термографічний блок установки ДТА

- 1 – посудина з Al_2O_3 ; 2 – посудина з досліджуваною речовиною;
 3 – контрольна термопара; 4 – диференціальна термопара;
 5 – інтегральна термопара; 6 – масивний металевий блок;
 7 – електрична піч опору; 8 – кришка електричної печі опору.

6.2. Рентгенівський фазовий аналіз

Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) використовується для ідентифікації окремих фаз і встановлення їх числа у багатокомпонентних системах. М.Лауе зі співробітниками, а також Г.Вульф і У.Брегг заклали теоретичні та експериментальні основи рентгеноструктурного і фазового аналізу на початку XX століття. Як відомо, відбиття променів світла від дзеркальної поверхні відбувається під довільним кутом і кут падіння обов'язково дорівнює куту відбиття променів. У випадку відбиття рентгенівських променів кут падіння також дорівнює куту відбиття, проте останнє можливе не під будь-яким довільним кутом. “Відбитий” монохромний промінь (рефлекс) з довжиною хвилі λ відбивається пакетом даних паралельних кристалічних площин тільки під строго визначеними кутами; під іншими кутами має місце їх гасіння. При послідовчій довжині хвилі λ' відбиття від тих же площин відбудеться вже під іншим, теж суворо визначеним кутом. Ці міркування покладено в основу розрахунків міжплощинних відстаней за формулою Вульфа-Брегга:

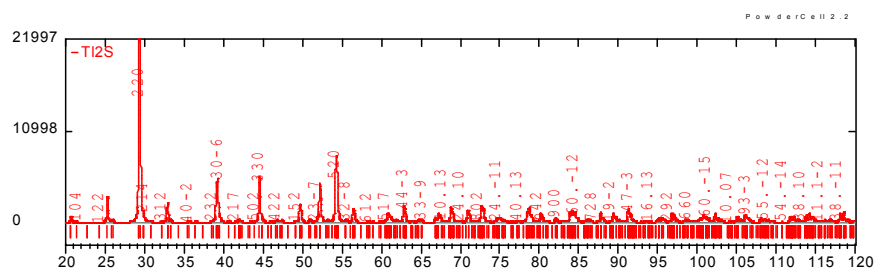
$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (96)$$

де n – порядок відбиття; λ – довжина хвилі; d – міжплощинна відстань; θ – кут відбиття.

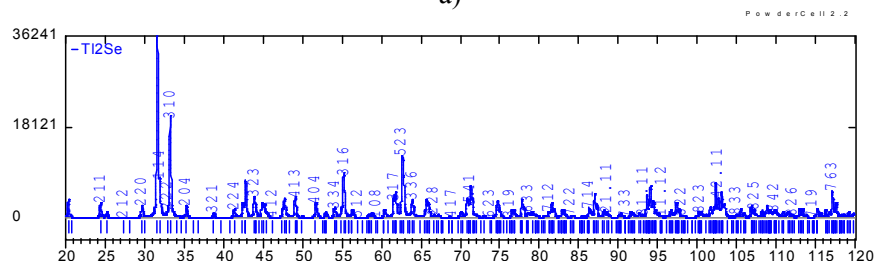
Рентгенівський монохромний промінь (у більшості випадків використовують CuK_{α} – випромінювання, як фільтр – Ni) із рентгенівської трубки зі спеціальної установки (наприклад ДРОН–3) попадає на полікристалічний порошкоподібний взірець і відбивається від кристалічних площин. Якщо ця площина розгорнута щодо ходу променів на кут θ , то рефлекс у вигляді конуса променів відбивається під кутом 2θ . Кут θ є брегівським кутом. Для реєстрації відбитих рефлексів використовують спеціальні прилади – лічильники (підсилювачі), які дозволяють автоматизувати знімання і запис рефлексів. Такі прилади називаються рентгенодифрактометрами (наприклад лічильник СРС–4, де як вимірювально-реєстраційну частину використовують напівпровідниковий електронно-розрахунковий пристрій ПР–14). Після знаходження кутів θ (або 2θ), знаючи λK_{α} – випромінювання, за рівнянням Вульфа–Брегга розраховують значення міжплощинних відстаней d . Кількість можливих рефлексів і, відповідно, ліній на дифрактограмі для кожної фази залежить: від типу елементарної комірки (сингонії, кратності елементарної комірки, розташування атомів); від періоду її ідентичності; від довжини хвилі λ рентгенівського випромінювання MeK_{α} ; від використання або невикористання фільтрів для звільнення від MeK_{β} –випромінювання і ряду інших факторів.

Кожна речовина характеризується своєю індивідуальною будовою кристалічної ґратки, і відповідно своїм індивідуальним набором рефлексів відбиття. На рис. 132 наведено дифрактограми сполук Tl_2S , Tl_2Se і сплаву, який відповідає евтектичній суміші цих речовин (35 мол.% Tl_2S і 65 мол.% Tl_2Se).

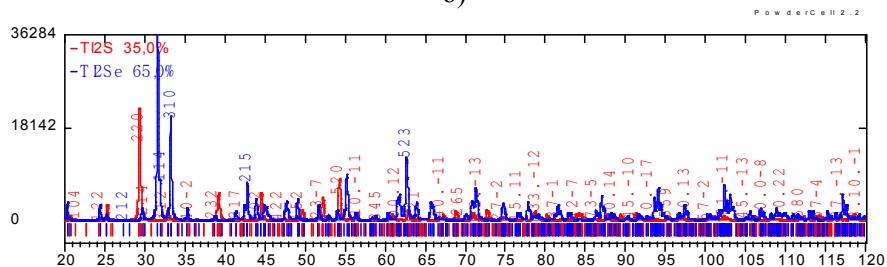
При дослідженні багатокомпонентних систем, у залежності від діаграми стану, можна одержати зовсім різні дифрактограми. Їх співставлення вимагає використання особливих методів. Одним із найбільш вдалих серед них є метод побудови штрих-діаграм. При їх побудові на осі абсцис відкладаються значення міжплощинних відстаней d або кутів θ (2θ). У точках, яким відповідають рефлекси, будують вертикальні штрихи, що відповідають інтенсивностям ліній. Інтенсивність рефлексів визначають за висотою або площиною піків, які нормують за десяти-, стобальною шкалою.



a)



6)



B)

Рис.132. Дифрактограми бінарних сполук Tl_2S (а), Tl_2Se (б) і сплаву евтектичної суміші (35 мол.% Tl_2S і 65 мол.% Tl_2Se)

6.3. Мікроструктурний аналіз

Одним із важливих методів фізико-хімічного дослідження будови твердих тіл є мікроструктурний аналіз (МСА), який поділяється на макро– та мікроаналіз, – аналіз мікроструктури твердого тіла за допомогою металографічного мікроскопа з використанням відбитого світла.

Макроаналіз полягає у дослідженні будови твердих тіл неозброєним оком або при невеликих збільшеннях. Будова твердих тіл, що визначається цим методом, називається макроструктурою. Мікроаналіз – дослідження внутрішньої будови твердих тіл за допомогою мікроскопа при збільшеннях у 5 – 1500 (оптичного) та 5000 – 60000 (електронного) разів. Внутрішня будова твердих тіл, що визначається за допомогою мікроскопа, називається мікроструктурою.

Основними областями застосування мікроструктурного аналізу є:

- визначення кількості фаз і послідовності їх кристалізації при побудові діаграми стану;
- контроль за якістю одержаного злитка (наявність двійників, поверхонь включення інших фаз) при вирощуванні монокристалів;
- визначення густини дислокацій, дефектів упаковки тощо на монокристалічних взірцях.

Перед проведенням аналізу виготовляють металографічний шліф із досліджуваної речовини: вирізають, шліфують, полірують і протравлюють взірець таким чином, щоб не внести деформації в структуру внаслідок механічного або термічного впливів. Одержаний шліф досліджують під мікроскопом, в якому промінь світла відбивається від поверхні шліфа в різних напрямках, у залежності від орієнтації. Елементи структури, що знаходяться перпендикулярно до променів світла, на зображенні шліфа будуть світлими, а розташовані під певним кутом – темними.

Для виявлення особливостей структури поверхні шліфа застосовують селективне травлення – спеціальну обробку поверхні твердого тіла хімічними реагентами, що дає змогу збільшити контраст між неоднорідними ділянками поверхні і визначити фазовий склад взірця, ступінь його неоднорідності, виявити дефекти кристалічної структури. Існують різні способи травлення: хімічне, електрохімічне, термічне, кольорове, іонне. Серед перерахованих способів, завдяки доступності, простоті виконання і апаратного забезпечення, невисоким температурним режимам, найбільш широко використовується хімічне травлення.

Хімічне травлення розглядається як багатостадійний процес (залежить від температури, структури поверхні та її орієнтації), що включає наступні етапи:

- дифузія реагенту до поверхні;

- адсорбція реагенту;
- поверхнева реакція;
- десорбція продуктів взаємодії;
- дифузія продуктів реакції від поверхні.

Хімічне травлення засноване на взаємодії травника з поверхнею взірця із наступним видаленням утворених продуктів. До складу травників, як правило, включають: розчинник (середовище для утворення гомогенної системи); окисники (утворюють продукти окиснення на поверхні взірця); комплексоутворювачі (розчиняють продукти окиснення і видаляють їх з поверхні); спеціальні добавки (прискорюють або сповільнюють процес травлення, надають травнику селективні властивості). Склад травника, у більшості випадків, підбирають емпірично в залежності від задач травлення, вимог до стану поверхні. Змінюючи склад травника, тривалість процесу травлення, температуру підбирають оптимальні умови для кожного окремого взірця твердого тіла.

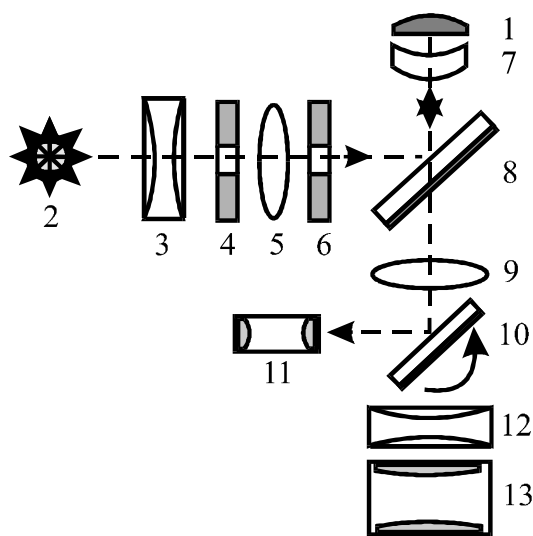


Рис.133. Схематичне зображення металографічного мікроскопа

Після закінчення відповідної підготовки шліфу, взірць вивчають за допомогою металографічного мікроскопа, схему якого наведено на рис. 133.

Зразок (1) розташовують на верхній підставці столика мікроскопа, на якому є відповідне віконце для проходження променів світла. Світловий потік від джерела (2) через лінзи (3,5) і діафрагми (4,6) падає на напівпрозоре дзеркальце (8), відбиваючись, проходить через лінзу (7) і потрапляє на поверхню взірця. Звідти промінь світла відбивається, проходить через напівпрозоре дзеркальце (8), лінзу (9) і попадає на друге дзеркальце (10), яке спрямовує промінь в окулярну трубку мікроскопа (11), де можна розглянути зображення поверхні взірця. У разі потреби, зображення поверхні фотографують спеціальним пристроєм (12,13).

6.4. Кількісний диференціальний термічний аналіз

Для встановлення областей гомогенності проміжних сполук у багатокомпонентних системах і дослідження теплот їх фазових перетворень використовують метод кількісного диференціального термічного аналізу (КДТА). До складу установки КДТА входить електрична піч опору, пристрій лінійного нагрівання РИФ-101, самописець ПДА-01 і термографічний блок, всередині якого розміщена батарея хромель-алюмелевих термопар із 90 спаїв (рис. 134).

У робочу комірку поміщають кварцову ампулу з досліджуваною речовиною, в еталонну комірку – ампулу з еталоном ідентичної форми і розміром. Криві $E=f(t)$ (E – е.р.с. батареї термопар, t – час) записують за допомогою приладу ПДА-01. Температуру робочої комірки вимірюють за допомогою батареї хромель-алюмелевих термопар (похибка при вимірюванні температур становить ± 3 К). Величину теплового ефекту фазового перетворення визначають за площею, що обмежена лінією, яка з'єднує початок і кінець відхилення диференційної кривої від установленого напрямку запису. Вимірювання площі теплового ефекту здійснюється методом вагового інтегрування. Установку КДТА калібрують за речовинами з відомими теплотами утворення (наприклад Sn , Sb , Zn).

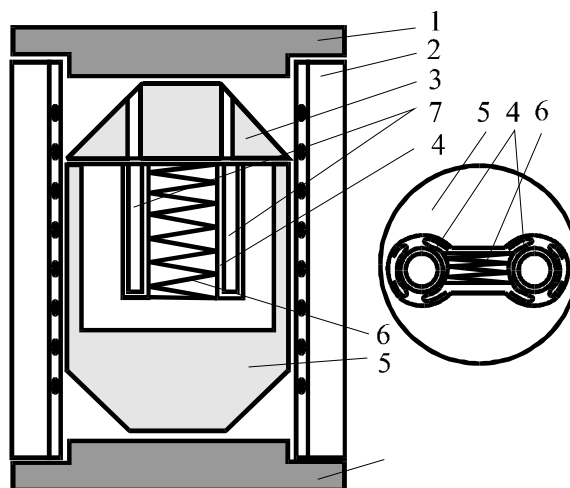


Рис.134. Схема термографічного блока для КДТА

1–шамотові кришки; 2–електрична піч опору; 3– кришка блоку;
4–слюдяні прокладки; 5–сталевий блок; 6–блок термодатчиків;
7–робоча та еталонна комірки.

Теплові ефекти фазових перетворень розраховуються за формулою:

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = \frac{A \times S \times M}{m}, \quad (97)$$

де $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – ентальпія фазового переходу (кДж/моль); A – стала установки КДТА, кДж/м²; S – площа піка, м²; M – молярна маса, кг/моль; m – маса досліджуваної речовини, кг.

6.5. Визначення термічної стійкості речовин

Визначення термічної стійкості проміжних сполук з конгруентним характером плавлення у розплаві ґрунтується на розрахунку параметрів дисоціації – ступеня (α_0^L) та константи ($K_{\text{дис}}$) дисоціації – на основі радіуса кривизни ліквідусу (ρ_0^L) і пов'язаний із знаходженням другої похідної залежності температур кристалізації сплавів у області існування сполуки від концентрації:

$$\rho_0^L = -\frac{1}{\partial^2 T / \partial X^2}, \quad (98)$$

де ρ_0^L – радіус кривизни ліквідусу в точці максимуму на кривій первинної кристалізації; T – температура кристалізації сплавів, К; X – концентрація, мол. %.

Для цього необхідно провести апроксимацію значень в області існування сполуки залежності $T=f(X)$, що задається у вигляді дискретних значень (результати ДТА і КДТА). З метою зменшення впливу випадкових похибок, що виникають при експериментальному визначенні температур кристалізації, які негативно впливають на поведінку інтерполяційного сплайну, і особливо на його другу похідну, проводиться згладжування експериментальних даних термічного аналізу методом інтерполяції за Ньютоном.

Ступінь та константу дисоціації розраховують за формулами:

$$\alpha_0^L = -\frac{(m+n)^3}{mn} \times \frac{\rho_0^L T^2 R}{\Delta H_{nl}}, \quad (99)$$

$$K = \frac{m^m n^n \alpha^{(m+n)}}{[(1+\alpha(m+n-1))^{m+n-1} (1-\alpha)]}, \quad (100)$$

де m і n – стехіометричні коефіцієнти; R – універсальна газова стала; ΔH_{nl} – ентальпія плавлення, Дж/моль.

Оскільки складні тернарні сполуки при плавленні можуть дисоціювати по-різному, вибір найбільш ймовірного варіанту здійснюється на основі розрахунків ізобарно-ізотермічних потенціалів можливих схем дисоціації, а також шляхом оцінки температур плавлення вихідних бінарних та проміжних тернарних сполук, форми кривих ліквідусу на відповідних діаграмах стану.

6.6. Симплексні методи математичного моделювання фазових рівноваг

Для вивчення фазових рівноваг трикомпонентних систем в останні роки широко використовується симплексні математичні методи моделювання. Симплексом називають правильний багатогранник з $n+1$ вершинами, де n – кількість незалежних факторів. При кількості незалежних факторів, що дорівнює двом (у трикомпонентних системах необхідно знати концентрацію двох

компонентів), симплекс є трикутником. У даному випадку факторний простір являє собою правильний симплекс з q -вершинами в $q-1$ вимірному просторі:

$$\sum_{i=1}^q X_i = 1, \quad (101)$$

де X_i – відносний вміст i -го компонента суміші

При цьому припускається, що досліджувана властивість ($T_{пл}$) є неперервною функцією аргументу та може бути, з певною точністю, задана поліномом ступеня n від q -змінних. Коефіцієнти поліному являють собою лінійну комбінацію значень, що спостерігаються у вузлах симплексної ґратки, та розраховуються за результатами дослідів. Кількість коефіцієнтів полінома відповідає кількості точок (вузлів) симплексної ґратки. Найбільш широке використання одержали {3,2}-квадратична (6 вузлів), {3,3*}-неповна кубічна (7 вузлів), {3,3}-кубічна (10 вузлів), {3,4}-комбінована (15 вузлів) симплексні ґратки.

Аналіз фазових рівноваг багатьох систем вказує на те, що при складній фізико-хімічній взаємодії у трикомпонентних системах симплексний метод не завжди точно описує функціональну залежність між температурою первинної кристалізації сплавів та концентрацією компонентів системи. Це зумовлюється тим, що в класичному симплексному методі вузли строго фіксовані щодо симплексної ґратки і в багатьох випадках не співпадають з точками нонваріантних процесів (евтектичним, перитектичним, утворення сполук) на відповідних базових діаграмах стану, які утворюють сторони симплексного трикутника. Даний факт вносить певні похибки в процес розрахунків, що в деяких випадках призводить до неадекватності обраної математичної моделі на основі полінома n -го ступеня щодо процесів, які проходять всередині досліджуваної багатокомпонентної системи.

З метою усунення даного негативного впливу необхідно модифікувати симплексні ґратки і, по можливості, уніфікувати їх для вивчення багатьох систем, в яких спостерігається складна фізико-хімічна взаємодія. Для цього вузли симплексної ґратки переносять у точки нонваріантних перетворень вихідних двокомпонентних систем. Це приводить до поділу базової симплексної ґратки на ряд нових вторинних симплексів і до неперервності функціональної залежності

температур кристалізації сплавів від концентрації компонентів (основна вимога використання симплексного методу), яка спостерігається всередині вторинних симплексів. Дані вторинні симплекси містять по сім вузлів: три у вершинах трикутників (нонваріантні процеси у двокомпонентних системах), три відповідають серединам сторін трикутників і один – середині вторинних трикутників. Таким чином, одержані вторинні симплекси є $\{3,3^*\}$ неповними кубічними симплексними ґратками, яким відповідає поліном третього ступеня. Необхідно звернути увагу на те, що кожний вторинний симплексний трикутник описує свою певну область трикомпонентної системи. Оскільки вони пов'язані між собою, то їх сукупність характеризує загальну досліджувану базову систему.

Як результат одержують:

- систему рухомих вторинних симплексних трикутників (відповідні вузли симплексних ґраток для різних багатокомпонентних систем мають свої індивідуальні координати, тобто не строго фіксовані);
- досягається неперервність функціональної залежності температур кристалізації сплавів від концентрації (оскільки кожний окремих вторинний симплекс характеризується простою взаємодією);
- всі одержані вторинні симплексні трикутники описуються одним типом полінома;
- фіксація симплексних вузлів дозволяє проводити раціональне планування дослідів для кожної конкретної багатокомпонентної системи.

Одержані розрахункові дані залежності температур первинної кристалізації від концентрації на основі використання методу рухомих симплексних трикутників дозволяють побудувати проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник за допомогою ліній постійного рівня (ізотерм).

Для знаходження і опису ліній моноваріантних рівноваг досліджувану потрібну систему поділяють кількома перетинами. На даних перетинах знаходять математичні рівняння регресії (поліноми n -го ступеня), які відповідають лініям ліквідусу в області первинних кристалізацій відповідних компонентів. При цьому визначаються точки перетину поліномів. Вони є точками на лініях моноваріантних рівноваг трикомпонентних систем, які переносять на концентраційний трикутник. З'єднавши між собою дані точки, одержуємо лінії

моноваріантних рівноваг, що описують відповідні процеси у трикомпонентних системах. Для більш детального опису ходу кривих моноваріантних перетворень використовується метод інтерполяції за Ньютоном.

Поліном третього ступеня, що описує $\{3,3^*\}$ -неповну кубічну ґратку, має вигляд:

$$Y=b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_{12}X_1X_2+b_{23}X_2X_3+b_{13}X_1X_3+b_{123}X_1X_2X_3, \quad (102)$$

де X_1, X_2, X_3 – концентрації вихідних компонентів у потрібному сплаві, (моль.долі); Y – температура кристалізації сплаву (К).

Коефіцієнти $b_1, b_2, \dots, b_{123}$ розраховуються на основі значень температур кристалізації, що спостерігаються у вузлах симплексної ґратки:

$$b_1=Y_1; b_2=Y_2; b_3=Y_3; b_{12}=4Y_{12}-2Y_1-2Y_2, \quad (103)$$

(аналогічно розраховують b_2, b_3)

$$b_{123}=27Y_{123}-12(Y_{12}+Y_{23}+Y_{13})+3(Y_1+Y_2+Y_3). \quad (104)$$

Визначивши коефіцієнти полінома та підставивши до нього значення концентрацій X_1, X_2, X_3 , розраховуємо температури кристалізації сплавів вторинних симплексних трикутників, і на їх основі будується проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник трикомпонентної системи.