

В.С. Судацова, Л.О. Романова, О.В. Барановська, Г.А. Баглюк

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ПОДВІЙНИХ І ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ, ЩО МІСТЯТЬ Fe, Mn, Si, Ti АБО C

У роботі досліджено ефективність застосування «аналітичної» моделі Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском -200 кДж/моль для прогнозування термодинамічних властивостей розплавів систем Fe–Mn(Ti)–Si, Fe–Mn–Ti, Mn–Si–Ti, Fe–Mn–C, Fe–Si–C, Mn–Si–C, Mn–Ti–C, Fe–Ti–C, Si–Ti–C при 1873 К. Встановлено, що для розплавів систем Fe–Mn–Si, Fe–Si–C, Mn–Si–C мінімуми ентальпії змішування припадають на потрійні розплави. Це обумовлено тим, що в цих концентраційних областях можуть утворюватися потрійні проміжні фази. Використовуючи «геометричні» та «аналітичну» моделі було оцінено ентальпії змішування та активності компонентів в розплавах вказаних систем із аналогічних даних для подвійних граничних підсистем. Отримані дані дозволяють передбачити поведінку сплавів при високих температурах та оптимізувати їх склад для конкретних застосувань. Особлива увага була приділена встановленню точних термодинамічних властивостей розплавів подвійних граничних підсистем Fe–Ti, Ti–Si, Mn–Ti, C – 3d-метал, використовуючи літературні дані та власні розрахунки. На основі критичного аналізу відомих ТДВ, виведено сукупність нових даних для систем Si–Ti, Fe–Ti та Mn–Ti. Для розплавів системи Fe–Mn–Si були розраховані також активності компонентів, які продемонстрували значні від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Також в роботі були розраховані активності кремнію і титану із координат ліквідуса діаграми стану за рівнянням Шредера і за моделлю регулярних розчинів в розплавах системи Si–Ti. Було показано, що обчислені нами за рівнянням Шредера a_{Si} і a_{Ti} узгоджуються із розрахованими за іншими моделями. Встановлено термодинамічні властивості розплавів систем M–C (M=3d-метал), які є недостатньо вивченими, незважаючи на важливу роль вуглецю в металургії та матеріалознавстві. Проведені розрахунки показали, що мінімуми ентальпії змішування спостерігаються у потрійних розплавах систем Fe–Mn–Si, Fe–Si–C та Mn–Si–C, що може свідчити про утворення потрійних проміжних фаз. Результати підтверджують надійність моделей, що використовуються, та відкривають нові перспективи для прогнозування термодинамічної поведінки розплавів, що використовуються у металургії та матеріалознавстві.

Ключові слова: «геометричні» та «аналітична» моделі, рівнянням Шредера, модель регулярного розчину, ентальпії змішування, активності, 3d-метали, розплави, інтерметаліди, термодинамічні властивості.

O. Baranovska, G. Bagliuk, L. Romanova, V. Sudavtsova

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MELTS IN BINARY AND TERNARY SYSTEMS CONTAINING FE, MN, SI, TI, OR C

The paper examines the application of the "analytical" Redlich-Kister-Muggianu model with a ternary contribution of -200 kJ/mol in predicting the thermodynamic properties of melts in the Fe–Mn(Ti)–Si, Fe–Mn–Ti, Mn–Si–Ti, Fe–Mn–C, Fe–Si–C, Mn–Si–C, Mn–Ti–C, Fe–Ti–C, and Si–Ti–C systems at 1873 K. It was established that in the Fe–Mn–Si, Fe–Si–C, and Mn–Si–C systems, the minima of the mixing enthalpies correspond to the ternary melts. This is explained by the potential formation of ternary intermediate phases in these concentration ranges. Using both "geometric" and "analytical" models, the mixing enthalpies and component activities in the melts of these systems were estimated, based on analogous data from their binary subsystems. The obtained data allow predicting the behavior of alloys at high temperatures and optimizing their composition for specific applications. Special attention was paid to establishing accurate thermodynamic properties for the binary subsystems Fe–Ti, Ti–Si, Mn–Ti, and C–3d metal, using both literature data and the authors' calculations. A critical analysis of existing thermodynamic data yielded a new set of data for the Si–Ti, Fe–Ti, and Mn–Ti systems. Component activities for Fe–Mn–Si melts were also calculated, revealing significant negative deviations from ideal solution behavior. Furthermore, silicon and titanium activities in the Si–Ti system melts were computed using liquidus coordinates from the phase diagram, based on Schröder's equation and the regular solution model. It was shown that the calculated values of a_{Si} and a_{Ti} derived from Schröder's equation, aligned well with those from other models. The thermodynamic properties of M–C melts (M=3d-metal) were also investigated, an area that remains underexplored despite the critical role of carbon in metallurgy and materials science. The calculations showed that the minima of the enthalpies of mixing are observed in ternary melts of Fe–Mn–Si, Fe–Si–C, and Mn–Si–C systems suggest the formation of ternary intermediate phases. These results validate the reliability of the employed models and open new avenues for predicting the thermodynamic behavior of melts in metallurgy and materials science.

Keywords: "geometric" and "analytical" models, Schröder's equation, regular solution model, mixing enthalpies, activities, 3d-metals, melts, intermetallics, thermodynamic properties

Вступ. Багатокомпонентні системи є ключовим елементом сучасних досліджень в області металургії та матеріалознавства, оскільки дозволяють створювати нові матеріали з покращеними механічними, корозійними та фізичними властивостями. Знання термодинамічних властивостей таких систем є необхідним для розуміння механізмів їх формування та поведінки при високих температурах, а також для оптимізації процесів їхнього виробництва.

Вивчення термодинамічних властивостей бінарних і потрійних систем є критичним для проектування матеріалів із визначеними характеристиками, таких як тугоплавкі сплави, жароміцні

матеріали, а також матеріали з унікальними електричними чи магнітними властивостями. Особливе значення це має для сплавів, які містять такі активні елементи, як титан, адже він має високу хімічну активність і здатний вступати в складні реакції з іншими компонентами сплаву. Це створює додаткові виклики для точного прогнозування термодинамічних властивостей таких систем, але водночас відкриває нові можливості для створення унікальних матеріалів з особливими характеристиками.

Багатокомпонентні сплави набувають дедалі більшого значення завдяки їхній здатності забезпечувати ширший діапазон властивостей порівняно з бінарними сплавами. Для їх науково обґрунтованої розробки важливо знати не лише діаграми стану, але й термодинамічні властивості всіх фаз, особливо рідкої.

Відомо, що більшість матеріалів одержують плавленням або загартовуванням. Однак термодинамічні властивості навіть потрібних розплавів досі залишаються маловивченими через складність їх дослідження, яке вимагає значних ресурсів та витрат часу. Тому, протягом десятиліть розробляються моделі, за допомогою яких можна розраховувати термодинамічні властивості рідких сплавів потрібних систем на основі даних для відповідних граничних подвійних систем. Їх розділяють на «геометричні» і «аналітичні». Перші моделі є напівемпіричними і призначені для певних класів розплавів, тому результати, отримані за їх допомогою, потребують експериментальної перевірки. Найбільш перспективною є «аналітична» модель Редліха-Кістера-Муджіану, оскільки вона дозволяє точніше оцінювати термодинамічні параметри потрібних розплавів порівняно з іншими моделями. Проте для її застосування необхідно мати дані про потрібні внески, які частіше за все залишаються невідомими, що також вимагає експериментальної перевірки отриманих результатів. термодинамічні властивості

Так, термодинамічні властивості бінарних розплавів часто досліджено в декількох роботах, і завдяки критичному аналізу ці дані зазвичай є досить достовірними. Вони складають основу баз фізико-хімічних даних і застосовуються для вирішення прикладних задач. Однак багато бінарних розплавів все ще залишаються недостатньо дослідженими з точки зору точності термодинамічних властивостей, що вимагає їх подальшого визначення для отримання надійних даних для потрібних систем. Це є необхідною умовою для проведення коректних розрахунків і одержання достовірних термодинамічних даних для тернарних розплавів.

Феросилікоманган ($\text{Fe}_{0,21}\text{Mn}_{0,62}\text{Si}_{0,14}\text{C}_{0,07}$) та силікоманган широко використовуються у металургійній та матеріалознавчій галузях завдяки їхній здатності плавитися при невисоких температурах. Так додавання до них реакційно-здатного титану може зумовити утворення різних фаз, які проявлятимуть унікальні властивості. Тому для ефективної оптимізації та вдосконалення проведення таких технологічних процесів необхідно детально вивчити термодинамічні властивості цих фаз, особливо розплавів, що є ключовим етапом у отриманні їх методом плавлення. Проте визначення цих властивостей є складним і довготривалим процесом. Тому доцільно попередньо оцінити термодинамічні властивості розплавів потрібних систем за «геометричними» і «аналітичною» Редліха-Кістера-Муджіану моделями в усьому інтервалі концентрацій, використовуючи аналогічні дані для обмежуючих подвійних систем.

Таким чином, у даній роботі особливу увагу приділено виведенню точних термодинамічних властивостей розплавів подвійних обмежуючих підсистем. Зокрема, для розплавів систем Fe-Mn, Fe-Si і Mn-Si термодинамічні властивості взяті із [1, 2], де співставлені всі експериментальні дані, більшість з яких узгоджуються між собою. Основні термодинамічні дані для них та $T_{\text{пл}}$ найбільш тугоплавких сполук наведені в таблиці 1.

Для розплавів і сполук систем Si-Ti, Fe-Ti і Mn-Ti ситуація виявилась складнішою, тому їх термодинамічні властивості розглянуті далі. Ми проаналізували всі термодинамічні властивості фаз, які наведені в [1, 2], а також ті, що були отримані після 2000 року, переважно моделюванням. З усієї сукупності цих термодинамічних даних ми вивели достовірні, що забезпечило високу ефективність подальших розрахунків за різними моделями.

Отже, метою роботи є отримання різними методами надійних термодинамічних властивостей розплавів бінарних обмежуючих підсистем для точного прогнозування аналогічних даних для потрібних розплавів, що містять Fe, Mn, Si, Ti або C. Це дозволить оптимізувати технологічні процеси в металургії та матеріалознавстві, зокрема для систем, що містять реакційноздатний титан, який має високу хімічну активність.

Матеріали та методика досліджень. З метою отримання достовірних термодинамічних характеристик розплавів у бінарних обмежуючих системах та розробки надійної моделі для прогнозування властивостей потрібних сплавів було проведено комплексне дослідження.

Табл. 1

Термодинамічні властивості розплавів подвійних обмежуючих підсистем (кДж/моль ДЖ/(моль*К) та $T_{пл}$. найбільш тугоплавких сполук

Система А-В	$-\Delta H_{min}$	$-\Delta G^{ex}$	$-\Delta S^{ex}$	Температура, К	Фаза	$T_{пл}$ °С
Fe-Mn	1,1	2,1	1,6	1823	CSSS*	-
Fe-Si	39,1	28	6,1	1873	FeSi	1410
Mn-Si	35,9	28,6	8,8	1773	Mn5Si3	1283
Si-Ti	65,5	50	8,2	1873	Ti5Si3	2130
Fe-Ti	21,1	19,0	5,8	1873	TiFe2	1427
Mn-Ti	10,5	9,2	6,0	1873	TiMn2	1325

*CSSS – утворюють неперервний ряд твердих розчинів

Для вичерпного збору експериментальних даних щодо термодинамічних властивостей бінарних систем Fe-Mn, Fe-Si, Mn-Si, Si-Ti, Fe-Ti та Mn-Ti здійснено детальний бібліографічний аналіз наукової літератури та баз даних. Для оцінки термодинамічних параметрів потрібних розплавів на основі даних про бінарні системи було застосовано геометричні моделі. З метою точнішого опису взаємодії компонентів у потрібних системах використано модель Редліха-Кістера-Муджіану. Отримані дані були оброблені за допомогою власних програм і програмного комплексу OriginLab OriginPro 2015, що дозволило провести графічний аналіз, статистичну обробку та апроксимацію експериментальних залежностей. Для перевірки адекватності розробленої моделі проведено порівняння розрахованих і експериментальних даних, на основі якого було здійснено уточнення параметрів моделі.

Результати досліджень. В [1] проаналізовано термодинамічні властивості розплавів системи Fe-Ti (залізо-титан), які було експериментально визначено на той час. Показано, що ентальпії змішування розплавів системи Fe-Ti визначені методом калориметрії при 1873-2000 К як при нескінченному розведенні, так і у інтервалі складів $0 < X_{Ti} < 0,4$. Всі вони узгоджуються між собою. Активності заліза та титану визначені ефузійним методом у поєднанні з мас-спектрометром при 1873 та 1818 К у всьому інтервалі складів. Встановлено, що всі вони практично співпадають між собою. У сплавах, збагачених залізом, активності титану визначені методом ЕРС з твердим електролітом при 1873 К теж корелюють з попередніми. Активності заліза, розраховані методом Хауффе-Вагнера, корелюють з експериментально отриманими.

В останніх дослідженнях [3] для розплавів системи Fe-Ti було експериментально методом прямого калориметричного вимірювання визначено їх ентальпії змішування при температурі 1873 К. Крім того, на основі моделі ідеального асоційованого розчину (IAP) було проведено теоретичний розрахунок активностей компонентів у цьому температурному інтервалі. Ці калориметричні дослідження розплавів системи Fe-Ti показали, що експериментально визначені ентальпії змішування узгоджуються з попередніми літературними даними. Крім того, теоретичний аналіз за допомогою моделі IAP [3] дозволив отримати значення активностей компонентів, які добре корелюють з результатами інших досліджень. Ці результати підтверджують надійність як експериментальних методів, так і теоретичних моделей, що використовуються для опису термодинамічних властивостей цієї системи.

Систематичний аналіз термодинамічних властивостей розплавів системи Fe-Ti, проведений в рамках цього та попередніх досліджень, демонструє високу ступінь узгодженості отриманих результатів. Це свідчить про надійність використаних експериментальних методів та теоретичних моделей. Висока якість проведення експериментів та обробки даних забезпечила відтворюваність результатів і дозволяє з впевненістю використовувати отримані дані для подальших теоретичних розрахунків та моделювання процесів, що відбуваються в сплавах на основі заліза та титану.

Аналіз термодинамічних властивостей розплавів системи Si-Ti виявив значно складнішу картину порівняно з системою Fe-Ti. Експериментальне визначення ентальпій змішування розплавів системи Si-Ti було проведено в роботах [4, 5] методом калориметрії при температурах 2000 і 1795-1900 К відповідно, в області концентрацій титану від 0 до 0,4 мольних часток. Результати виявились такими, що співпадають між собою в межах експериментальних похибок. Це не дивно, оскільки вказані розплави утворюються з виділенням дуже великої кількості теплоти. Ентальпії утворення силіцидів титану, визначені методом прямої реакційної калориметрії в роботах [6, 7], є також досить великими екзотермічними величинами, які незначно відрізняються від

ентальпій змішування розплавів, близьких за складом. Врахувавши це, нам вдалось проекстраполювати ΔH розплавів $\text{Si}_x\text{Ti}_{1-x}$ на весь інтервал складів. В результаті ми одержали $\Delta H_{\text{мін}} = -65$ кДж/моль при $X_{\text{Ti}} = 0,5$.

Активності кремнію (a_{Si}) в розплавах системи Si-Ti визначені лише в роботі [8] методом тиску пари Ленгмюра при $0,5 < X_{\text{Si}} < 1$ і температурі 1873 К (рис. 1). Як видно з рисунку 1, a_{Si} в цій області складів виявляють дуже великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, які починаються одразу після додавання навіть невеликих кількостей Si. Це суперечить очікуванням, згідно з якими розведені розчини мають бути майже ідеальними. Крім того, для цих даних характерний також великий розкид експериментальних даних. Все це наводить на думку, що a_{Si} цієї роботи є не дуже точними, тому що розплави системи Si-Ti є складними для експериментальних досліджень.

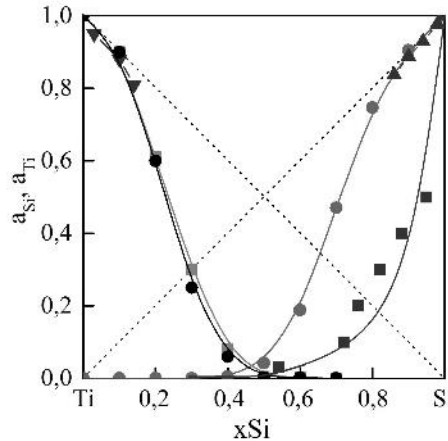


Рис. 1. Активності кремнію і титану в розплавах системи Si-Ti, згідно літературних даних [8, 10], ■ - експериментальні [8]; ● - змодельовані [10], ▲, ▼ - розраховані нами за рівнянням Шредера та ■ за моделлю регулярних розчинів

В самій новій роботі [9] за допомогою комп'ютерного квазіграткового моделювання було встановлено активності кремнію і титану в розплавах системи Si-Ti при температурах 2000, 2400 і 2473 К. Отримані результати було верифіковано шляхом порівняння з літературними даними. Виявилось, що змодельовані у всіх роботах ТДВ цих розплавів узгоджуються між собою, особливо з даними [10], в якій розраховано активності Si та Ti, парціальну та інтегральну енергію Гіббса змішування цих розплавів за допомогою ППП FactSage. Але всі вони відрізняються від даних [8] меншими відхиленнями від ідеальних розчинів (рис.1). Слід зазначити, що активності Si та Ti проявляють невеличку температурну залежність. Для порівняння на рис.1 наведено активності Si та Ti, із [10] при 2000 К.

Щоб визначити, які з встановлених активностей компонентів в розплавах системи Si-Ti є достовірними, ми розраховали їх за координатами ліній ліквідуса діаграми стану цієї системи в області рівноваг метал(твердий розчин)- розплав, використовуючи рівняння Шредера (рис. 1). Як видно з рисунку 1, обчислені нами за рівнянням Шредера a_{Si} і a_{Ti} узгоджуються із змодельованими [10]. Що стосується активностей титану, то ми їх оцінили також за моделлю регулярних розчинів ($\Delta H_{\text{Ti}} = RT \ln \gamma_{\text{Ti}}$, де γ_{Ti} - коефіцієнт активності титану). Із рис. 1 ясно, що розраховані нами за моделлю регулярних розчинів a_{Ti} узгоджуються добре із даними, змодельованими [10]. Такий результат цілком прогнозований, тому що в моделі регулярних розчинів використані надійні експериментальні результати [4, 5]. Таким чином, вдалось уточнити і розширити інформацію про термодинамічні властивості розплавів системи Si-Ti.

Термодинамічні властивості розплавів системи манган-титан (Mn-Ti) наразі не мають експериментального підтвердження, а базуються на теоретичних моделях. З цієї причини ми здійснили прогнозування середнього значення парціальної ентальпії утворення ($\Delta \bar{H}_{\text{Ti}}$) і $\Delta H_{\text{мін}}$ цих розплавів, розглядаючи їх як частину ширшого ряду систем, що включають титан та 3d-перехідні метали (рис. 2). Для цього ми використали дані про перші парціальні мольні ентальпії для титану (ΔH_{Ti}) та мінімальні ентальпії змішування ($\Delta H_{\text{мін}}$) для подвійних систем кремній-залізо (Si-Fe), кремній-кобальт (Si-Co) та кремній-нікель (Si-Ni), наведені в роботах [11, 12]. Ці дані було екстрапольовано на систему манган-титан, враховуючи, що для чистого титану ці параметри дорівнюють нулю ($\Delta H_{\text{Ti}} = 0$).

Результати екстраполяції показали, що для розплавів системи Mn-Ti мінімальне значення ентальпії змішування становить -10 кДж/моль, а перша парціальна мольна ентальпія для титану в

цій системі дорівнює -45 кДж/моль. Аналогічним чином, за даними рисунка 2, можна визначити відповідні значення для систем ванадій-титан (V-Ti) та хром-титан (Cr-Ti), які теж є складними для досліджень.

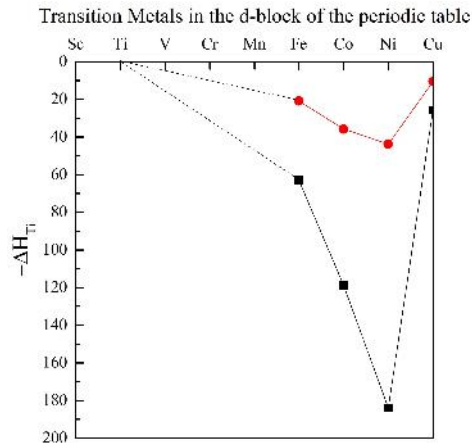


Рис. 2. Залежності термодинамічних властивостей розплавів систем Ti–3d-метал від порядкового номера 3d-металу: (●) - мінімальні значення ентальпії змішування; (■) - перші парціальні мольні ентальпії для титану

Розплави бінарних обмежуючих підсистем, що містять Fe, Mn, Si або Ti, судячи із таблиці 1, проявляють різні енергії парних взаємодій між різнойменними атомами: від малих (Fe–Mn) до дуже великих (Si–Ti). Інші займають проміжне положення між ними.

Наступним етапом нашого дослідження було проведення порівняльного аналізу різних термодинамічних моделей з метою вибору оптимальної для опису термодинамічних властивостей розплавів потрійних систем. Для цього ми використали термодинамічні властивості розплавів системи Fe–Mn–Si, тому що вони були визначені методом калориметрії при 1873 К роботі [13]. Співставлення експериментальних і прогнозованих термодинамічних властивостей розплавів системи Fe–Mn–Si показало, що найкраще узгодження спостерігається для даних, оцінених за «аналітичною» моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском – 200 кДж/моль. Застосувавши ту ж саму модель, були розраховані термодинамічні характеристики розплавів потрійних систем Fe(Mn)-Si-Ti, Fe-Mn-Ti у всьому діапазоні концентрацій. На рисунку 3 наведено ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем системах Fe–Mn–Si, Fe–Si–Ti, Fe–Mn–Ti, Mn–Si–Ti при 1873 К.

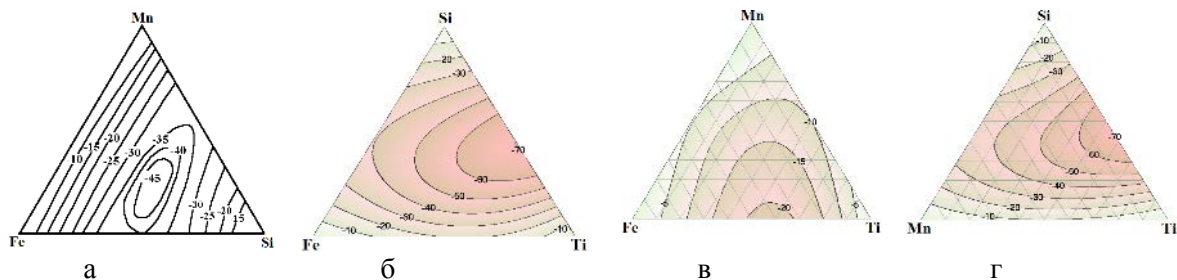


Рис. 3. Ізоентальпії змішування розплавів потрійних системах Fe–Mn–Si (а), Fe–Si–Ti (б), Fe–Mn–Ti (в), Mn–Si–Ti (г) при 1873 К

Виявлено, що мінімальні значення ентальпії змішування в цих потрійних розплавах спостерігаються в системах Si–Ti (-65 кДж/моль), Fe–Ti (-21 кДж/моль) та Fe(Mn)-Si (-39 і -36 кДж/моль), що свідчить про переважаючі парні взаємодії між атомами в цих системах. Це підтверджується результатами рентгенівського фазового аналізу (РФА) та електронно-мікроскопічних досліджень сплавів, отриманих при кристалізації розплавів системи Fe–Mn–Si–Ti [14, 15]. Тому змінюючи склад вихідних сумішей, можна керувати властивостями отриманих матеріалів.

Аналіз рисунка 3 показує, що найнижчі значення ентальпії змішування в потрійних системах зазвичай спостерігаються у розплавах, близьких до бінарних. Винятком є система Fe–Mn–Si, де мінімум ентальпії змішування досягається в області складу Fe_{0.4}Mn_{0.2}Si_{0.4} (рис. 3, а). Це обумовлено тим, що розплави двох бінарних обмежуючих підсистем системи Fe–Mn–Si

утворюються з виділенням великої кількості теплоти, тоді як для третьої ця величина близька до нуля. Тобто подвійні підсистеми Fe(Mn)–Si вносять найбільший внесок в енергію взаємодії між різноіменними атомами відповідних потрійних розплавів.

Для розплавів системи Fe–Mn–Si (рис. 3, а) вдалось також розрахувати активності компонентів, оскільки аналогічні дані для подвійних граничних підсистем наразі точно встановлено. Як і слід було очікувати, в розплавах даної потрійної системи активності компонентів проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Щодо інших потрійних розплавів, наразі не можливо більш-менш точно розрахувати активності компонентів, але з часом це стане можливим, коли будуть досліджені аналогічні дані для розплавів ряду розглянутих систем, зокрема Mn–Ti.

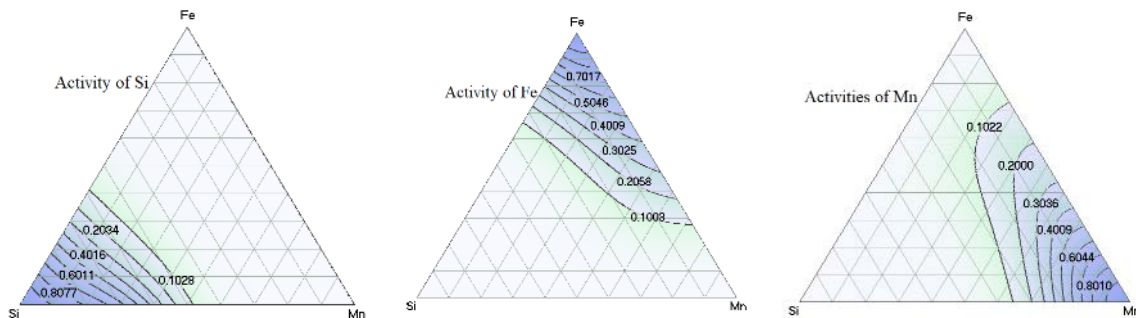


Рис. 4. Активності компонентів в розплавах системи Fe–Mn–Si при 1873 К

В даній роботі розглянуто термодинамічні властивості розплавів (ТДВ) систем М-С і М1-М2-С (де М, М1, М2 = Ti, Mn, Fe, Si). Незважаючи на важливу роль вуглецю в металургії, термодинаміка розплавів, що містять вуглець, особливо при високих температурах, залишається недостатньо вивченою.

Ентальпії утворення розплавів систем М-С (М= Ti, Mn, Fe, Co, Ni,) були досліджені методом калориметрії розчинення в роботі [16] при температурах від 1873 до 2160 К в обмеженому інтервалі складів. Незважаючи на наявність теоретичних моделей для опису термодинамічних властивостей систем М-С і М1-М2-С, їх достовірність є невисокою через недостатню кількість наявних експериментальних даних.

На даний момент ентальпії змішування розплавів системи Ti–C не вдалося дослідити через високу реакційну здатність Ti та надзвичайно високу температуру плавлення карбону. Проте ентальпії утворення багатьох подвійних карбідів визначені методом прямої реакційної калориметрії, напр., в роботі [17]. Ми спробували використати стандартні термодинамічні функції сполук, зокрема карбідів металів, які визначені методом калориметрії досить точно, для прогнозування мольних ентальпій рідких сплавів. У роботі [10] ми довели, що стандартні термодинамічні функції сполук і, зокрема карбідів, можуть бути використані для прогнозування мольних ентальпій рідких сплавів, оскільки вони не суттєво відрізняються між собою. Тому використовуючи ТДВ вивчених розплавів систем М-С із роботи [17] і стандартну ентальпію утворення карбиду титану, ми розрахували мольні ентальпії рідких сплавів потрійних систем М1-М2-С із аналогічних даних для подвійних граничних підсистем, які наведено на рис. 5.

Як видно з рис. 5, найбільша область складів з великими енергіями взаємодії характерна для розплавів системи Ti–Si–C. Згідно наших досліджень РФА, в розплавах феросилікоманган з Ti і C утворюється проміжна фаза Ti₃SiC₂, яка, ймовірно, плавиться конгруентно. Мінімуми мольних ентальпій припадають на подвійні системи Ti–C і Mn–C. Лише для систем Fe(Mn)–Si–C, вони знаходяться на потрійних розплавах. Це може свідчити про утворення потрійних фаз.

В роботі [18] побудовано ізотермічний переріз системи Ti–Si–C методом ДТА та XRD. при 1100°C та CALPHAD- методом розраховані ТДВ сполук системи Si–Ti–C. Слід зазначити, що ентальпія утворення фази Ti₃SiC₂ співпадає з оціненою нами.

Щоб обґрунтувати чому енергія взаємодії між різноіменними атомами характерна для розплавів системи Ti–C, на рисунку 6 наведено термохімічні властивості розплавів і карбідів систем С–3d-метал в залежності від порядкового номера 3d-металу за даними [16,17].

Особливо міцний зв'язок між Ti і С зумовлений переходом 3d-електронів титану на незаповнені 2p-орбіталі вуглецю, що призводить до утворення міцних донорно-акцепторних зв'язків і дозволяє досягти стабільної восьмиелектронної конфігурації для атомів вуглецю. На відміну від титану і близьких до нього 3d-металів, пізні 3d-метали, такі як манган, метали групи феруму і мідь,

мають більш заповнені d-орбіталі, які менш схильні до віддачі електронів. Це призводить до слабших взаємодій з вуглецем і меншої стабільності відповідних карбідів.

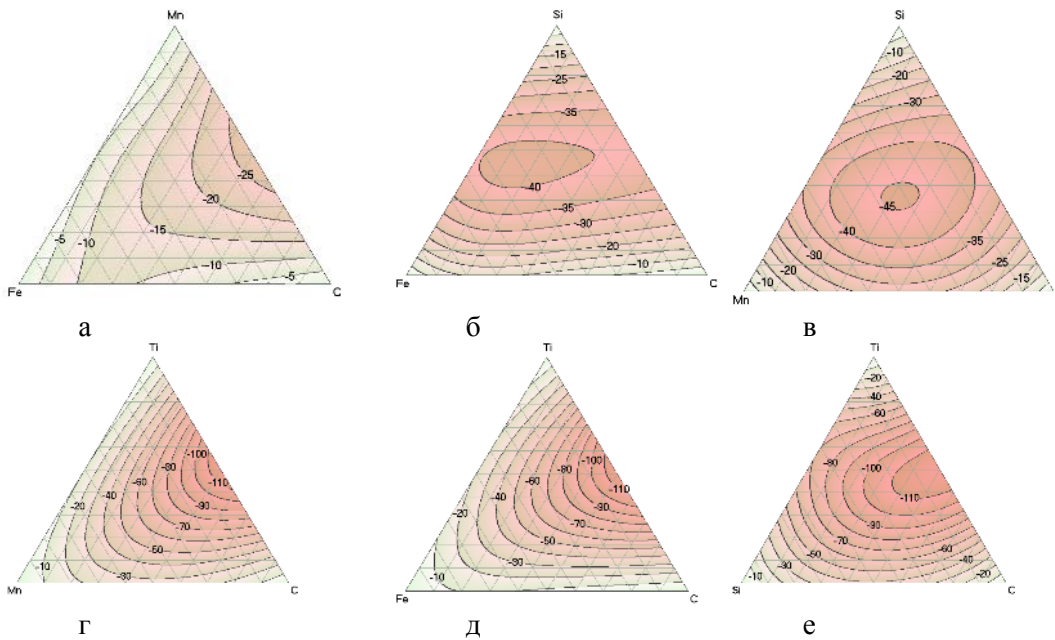


Рис 5. Ізоентальпії змішування розплавів потрійних системах Fe–Mn–C (а), Fe–Si–C (б), Mn–Si–C (в), Mn–Ti–C (г), Fe–Ti–C (д), Si–Ti–C (е) при 1873 К

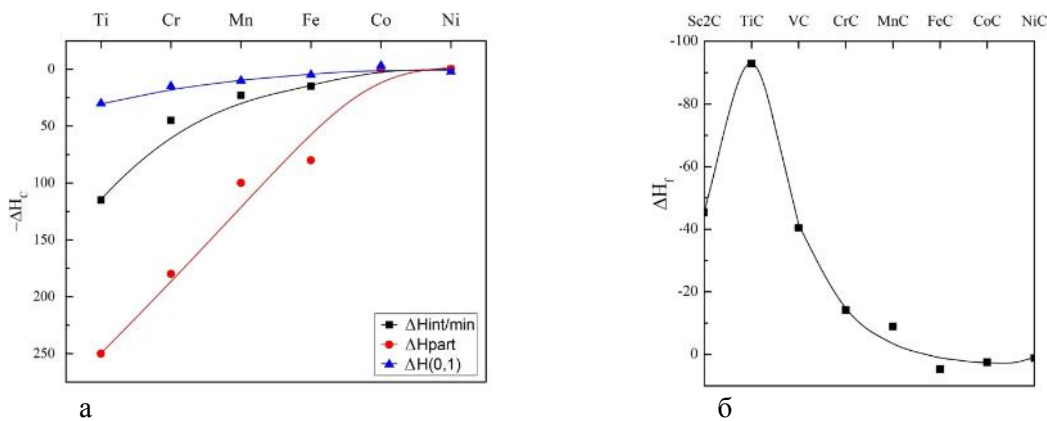


Рис. 6. Залежності термохімічних властивостей розплавів (а) і карбідів (б) систем С–3d-метал від порядкового номера 3d-металу. за даними [16,17].

Все наведене вище підтверджує надійність розрахованих результатів.

Висновки. 1. Виведено достовірні термодинамічні властивості для розплавів подвійних систем Fe–Ti, Ti–Si, Mn–Ti, С – 3d-метал використовуючи літературні дані та власні розрахунки.

2. Розраховані за моделлю Редліха–Кістера–Муджіану з потрійним внеском -200 кДж/моль ентальпії змішування рідких сплавів потрійних систем Fe–Mn(Ti)–Si, Fe–Mn–Ti, Mn–Si–Ti, Fe–Mn–C, Fe–Si–C, Mn–Si–C, Mn–Ti–C, Fe–Ti–C, Si–Ti–C при 1873 К. Встановлено, що для розплавів систем Fe–Mn–Si, Fe–Si–C, Mn–Si–C мінімуми ентальпії змішування припадають на потрійні розплави. Це обумовлено тим, що в цих концентраційних областях можуть утворюватись потрійні проміжні фази.

3. Для розплавів системи Fe–Mn–Si розраховано також активності компонентів, оскільки аналогічні дані для подвійних граничних підсистем на сьогоднішній день точно встановлено. Як і очікувалося, в розплавах цієї потрійної системи активності компонентів проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів.

Список літератури

1. Судацова В.С., Макара В.А., Галинич В.І. Термодинаміка металургійних і зварювальних процесів. Ч. 1 (сплави на основі заліза і алюмінію). К., Логос, 2005. 190 с.

2. Баталин Г.І., Бондаренко Т.П., Судацова В.С. Теплоти утворення рідких сплавів систем Si-Fe, Mn. Український хімічний журнал. 1984. Т. 50, № 2. С. 187-190.
3. Agraval P.G., Dreval L.A., Turchanin M.A. Thermodynamic properties of iron melts with titanium, zirconium and hafnium. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2017. Vol. 55. P. 707-716.
4. Есин Ю.О., Валишев М.Г., Ермаков А.Ф., Гельд П.В., Петрушевський І.О. Ентальпії утворення рідких двійкових сплавів ванадію і титану з кремнієм. Изв. Акад. Наук СССР. Металлы. 1981. № 2. С. 95-96.
5. Судацова В.С., Баталин Г.І., Тугевич В.С. Термодинамічні властивості рідких двійкових сплавів систем Si – (Ti, Zr). Изв. Акад. Наук СССР. Металлы. 1985. Т. 21, № 5. С. 779-782.
6. Topor L., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of $TiSi_2$ and VSi_2 by high-temperature calorimetry. Metallurgical Transactions A. 1986. Vol. 17., Iss. 7. P. 1217 - 1221.
7. Meschel S.V., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal silicides by high-temperature direct synthesis calorimetry. J. Alloys and Compounds. 1998. Vol. 267, № 1-2. P. 128–135.
8. Tabaian S.H., Maeda M., Ikeda T., Ogasawara Y. Thermodynamic study of molten Si-Ti binary alloys. High Temperature Material Processes. 2000. Vol. 19. P. 257.
9. Yadav S.K., Mehta U., Gohivar R.K., Dhungana A., Koirala R.P., Adhikari D. Reassessments of thermo-physical properties of Si-Ti melt at different temperatures. BIBICHANA. 2020. Vol. 17. P. 146–155.
10. Kostov A., Zivkovic D., Friedrich B. Thermodynamic prediction of Si-Me (Me = Ti, Al) binary systems, J.f Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. 2007. Vol. 43, Iss. 1. P. 29-38.
11. Судацова В.С. Термодинаміка металургійних і зварювальних процесів. Ч. 2 (сплави на основі силіцію та міді). К., Логос, 2005. 168 с.
12. Судацова В.С., Макара В.А., Кудін В.Г. Термодинаміка металургійних і зварювальних процесів. Ч. 3 (сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей). К., Логос, 2005. 216 с.
13. Бондаренко Т.П., Судацова В.С., Баталин Г.І., Ульянов В.І. Ентальпії змішування рідких сплавів Fe-Si-Mn. Изв. Акад. Наук СССР. Металлы. 1984. № 3. С. 81–82.
14. Baranovska O.V., Vykov O.I., Bagliuk G.A., Kyryliuk S.F. Influence of the Mechanical Activation of Charge on the Structure and Phase Composition of Sintered Multicomponent Composites Based on Titanium. Materials Science. 2021. Vol. 57, № 2. P. 201-208.
15. Baranovska O. Features of Phase Formation of a Sintered Multicomponent Composite from a Powder Mixture Based on the TiH₂-Fe-Si-C System. All-Ukrainian scientific and Technical Conference «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ» (Nekrasov of National Academy of Sciences of Ukraine, 22-24 November 2022). Dnipro, 2022. P. 45.
16. Witusiewicz V.T. Thermodynamics of liquid binary alloys of the 3d transition J. Alloys and Compounds 1995. Vol. 221. P. 74–85.
17. 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 and Compounds. 2001. Vol. 321, № 1. P. 183–200.
18. Du Y., Schuster J. C., Seifert H. J. & Aldinger F. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium–silicon–carbon system. J. American Ceramic Society. 2000, Vol. 83., Iss. 1. P. 197-203.