

На правах рукописи

ШУБИН Алексей Борисович

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ,
СОДЕРЖАЩИХ СКАНДИЙ, И СПЛАВОВ СКАНДИЯ С АЛЮМИНИЕМ,
МЕДЬЮ И СВИНЦОМ**

Специальность 02.00.04 - Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Бухтояров Олег Иванович,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Курганский государственный
университет», профессор кафедры
физической и прикладной химии

Ватолин Анатолий Николаевич,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой
теории металлургических процессов

Шевченко Владимир Григорьевич,
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии
наук, заведующий лабораторией физико-
химии дисперсных систем

Ведущая организация

ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук

Защита состоится 30 ноября 2012 г. в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан « » октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук

Дмитриев
Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Исследование физико-химических свойств редкоземельных металлов (РЗМ, R) и их сплавов предъявляет специфичные и достаточно жесткие требования к экспериментальному оборудованию, подготовке образцов и проведению исследовательских работ. Это связано с высокой химической активностью РЗМ, активным взаимодействием их соединений с большинством известных материалов. Во многом данными факторами обусловлена серьезная ограниченность экспериментальной информации по термодинамическим свойствам РЗМ (и, в частности, скандия). Сказанное относится как к свойствам сплавов редкоземельных металлов, так и, в особенности, к характеристикам солевых расплавов, содержащих РЗМ.

Полученные в диссертации экспериментальные данные позволяют сформировать массив термодинамической информации об энергиях Гиббса образования трихлорида скандия в эвтектическом расплаве LiCl-KCl, а также в эквимольной смеси NaCl-KCl в заданных температурных интервалах. Сами по себе (впервые выполненные) эти исследования представляются актуальными с фундаментальной точки зрения. Закономерности изменения условных стандартных потенциалов и термодинамических функций многовалентных катионов в расплавах этих и других щелочных галогенидов позволяют прогнозировать указанные свойства (в зависимости от состава солевого фона) на основе сравнительно простых (часто линейных) зависимостей - например, как функции от радиуса катионов щелочных металлов. Физико-химическая основа подобных количественных соотношений часто не вполне ясна. Это делает актуальным создание обоснованных моделей, связывающих термодинамику многовалентных катионов и основных структурных свойств, определяющих структуру фоновых расплавов (например, эффективных ионных зарядов). В данном случае нами был применен нестандартный подход – использование физически строгой теоремы вириала для «нестрогих» полуэмпирических разложений энергии связи.

Получение экспериментальной информации о термодинамике скандия в его сплавах с алюминием имеет большую значимость с фундаментальной точки зрения, поскольку литературные данные в этой области весьма ограничены. Методологические особенности метода электродвижущих сил (использованного в данной работе) предполагают существование временной последовательности двухфазных областей на поверхности образца после осаждения начального слоя скандия. Поэтому, наряду с термодинамической интерпретацией полученных данных, важную информацию должно дать исследование микроструктуры контактной области алюминий-скандий, возникающей при непосредственном взаимодействии этих металлов. Особенности строения двухфазных областей

сплавов системы Al-Sc, полученных различными способами, также изучены недостаточно; особенно это касается зависимости морфологии выделений интерметаллидов (например, при специально заданных нестандартных условиях кристаллизации).

Недостаток фундаментальных термодинамических данных ранее не позволял произвести достаточно корректное термодинамическое моделирование (на основе строгих алгоритмов) как сплавообразования в системе алюминий-скандий, так и взаимодействия этой системы с солевыми расплавами, содержащими галогениды скандия (в частности, трихлорид ScCl_3). Поэтому одной из основных целей работы было именно комплексное исследование термодинамических свойств скандия как в ряде широко используемых солевых расплавов, так и в наиболее важных интерметаллидах (таких, как триалюминид Al_3Sc).

Сплавы скандия и меди пока не нашли столь же существенного применения, как система алюминий-скандий. В связи с этим, объем имеющейся информации о физико-химических, структурных и других характеристиках интерметаллидов Cu-Sc существенно меньше, чем для алюминидов скандия. Структура первого интерметаллида (со стороны меди) Cu_4Sc в этой системе до сих пор до конца не выяснена. Безусловно, систематические исследования термодинамических характеристик, а также структуры сплавов (в том числе мультифазных) системы медь-скандий, представляют большой фундаментальный интерес.

Сведения о строении и свойствах бинарной системы свинец-скандий крайне ограничены. То же можно сказать и о термодинамике богатых легкоплавким компонентом жидких двухфазных сплавов скандия со свинцом (которые могут быть использованы в качестве электродов в ряде электрохимических процессов с участием скандий-содержащих солевых расплавов).

Поскольку расчеты термодинамических свойств сплавов из первых принципов развиты пока недостаточно (хотя в этой области достигнуты значительные успехи), получение экспериментальных данных, их полуэмпирическое изучение и обобщение долгое время будут играть весьма значительную роль. Это касается, в частности, интерметаллических соединений (ИМС), и жидких сплавов скандия и других редкоземельных металлов (иттрия, лантана, лантаноидов) с рядом легкоплавких металлов (Me). Одной из основных идей данной работы было построение специфичной «неэмпирической» модели для данной группы сплавов, в которой не использовались бы напрямую экспериментальные данные (которые часто расходятся для различных научных групп). В такой «гибридной» модели термодинамическое свойство (например, энтальпия смешения) было бы функцией априорной концентрационной зависимости и некоторого ограниченного набора энергетических параметров взаимодействующих элементов (в идеале-одного), при вычислении которого использовались бы не экспериментальные данные, а результаты другой модели (например, подхода Миедема) для той же бинарной системы Me-R.

Таким образом, диссертация посвящена важным и актуальным научным вопросам, получению фундаментальных данных и закономерностей,

описывающих термодинамику скандия в солевых и металлических расплавах. Указанные закономерности являются, во многом, общими как для скандиевых сплавов, так и для других систем Me-R.

Выполненная работа соответствует:

«Основным направлениям фундаментальных исследований Программы фундаментальных научных исследований РАН на период 2007-2011 гг.»; «Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 гг.»; «Перечню приоритетных направлений развития науки и техники», утвержденному Президентом РФ. Работа осуществлялась также в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Госконтракт 02.740.11.0641), была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 08-03-00941-а, 09-03-00473-а).

Цель работы

Фундаментальные экспериментальные исследования термодинамических свойств скандия в солевых расплавах и металлических сплавах. Создание теоретических моделей, позволяющих объяснить полученные результаты и прогнозировать свойства еще не исследованных систем. Анализ и обобщение полученных данных во взаимосвязи с термохимией других РЗМ.

Научная новизна

Научная новизна работы может быть сформулирована в виде следующих (основных) положений, которые и выносятся на защиту. В работе впервые:

1. Выполнено экспериментальное исследование равновесных потенциалов скандия в хлоридных расплавах. Получены температурные зависимости условных стандартных потенциалов скандия (Sc^{3+}) в эвтектическом расплаве хлоридов лития и калия, а также в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия. Показано, что в равновесии с металлическим скандием и его сплавами с легкоплавкими металлами находятся практически только ионы трехвалентного скандия.

2. Создана оригинальная теоретическая модель для расчета эффективных зарядов ионов солевого фона, а также эффективных зарядов ионов в галогенидах трехвалентных РЗМ и актиноидов. Она позволяет объяснить закономерности изменения энергетики взаимодействия хлоридов RCl_3 и солевого фона, образованного галогенидами щелочных металлов. Термодинамические свойства ионов скандия при заданной температуре могут быть приближенно рассчитаны после вычисления степени ионности связи для системы, образующей солевой фон.

3. Определены термодинамические свойства скандия в его твердых сплавах с алюминием методом электродвижущих сил (ЭДС) в его динамическом варианте (хронопотенциометрия) в интервале 680-870 К. Далее, на основе

полученных данных, с использованием методологии ИРПВ (идеального раствора продуктов взаимодействия) было проведено термодинамическое моделирование бинарной системы алюминий-скандий в температурном интервале 1600-2200 К. Найдены все избыточные термодинамические функции (в том числе теплоты смешения) для жидких растворов алюминий-скандий во всей области составов диаграммы состояния.

4. На основе полученных в работе фундаментальных данных о термодинамических свойствах сплавов Al-Sc, получены результаты термодинамического моделирования взаимодействия компонентов в технологически важных системах, содержащих алюминий и галогениды скандия (Al-ScF₃, Al-ScCl₃). Найден ряд важных зависимостей параметров реакций восстановления скандия алюминием в зависимости от температуры и давления.

5. В результате комплекса микроструктурных исследований кристаллизации сплавов Al-Sc(Ti) в специальных условиях обнаружено образование крупных сферических частиц интерметаллидов Al-Sc, содержащих примесь титана, при затвердевании в жидкой фазе. Указанные сфероиды имеют достаточно большой линейный размер (10-20 мкм), что позволило провести изучение их внутренней структуры обычными методами сканирующей электронной микроскопии в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА).

6. С использованием динамического варианта метода ЭДС (хронопотенциометрия) было проведено экспериментальное исследование термодинамических свойств твердых сплавов медь-скандий в широком интервале температур (650-1040 К) и составов. Эксперименты по прямому взаимодействию твердого скандия с ванной из жидкой меди позволили получить в одном макроскопическом образце последовательность двухфазных областей фазовой диаграммы, подтвержденную сканирующей электронной микроскопией и РСМА. На основе метода ИРПВ было проведено термодинамическое моделирование бинарной системы медь-скандий в температурном интервале 1600-2200 К. Определены избыточные термодинамические функции (в том числе энергии Гиббса и энтальпии смешения) для жидких растворов медь-скандий во всей области составов диаграммы состояния.

7. Методом ЭДС (в динамическом варианте) найдены энергии Гиббса образования жидких двухфазных сплавов свинец-скандий в температурном интервале 650-1040 К. Результаты экспериментального исследования термодинамических свойств бинарной системы свинец-скандий хорошо согласуются с данными, полученными в рамках «классического» метода ЭДС.

8. Созданы полуэмпирические модели, описывающие концентрационные зависимости энтальпий образования сплавов Me-R, где Me – металл из группы Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi; R – редкоземельный металл. На основе этих результатов была разработана оригинальная «неэмпирическая» модель для расчета теплот смешения указанных сплавов во всей области составов фазовых диаграмм. Данная модель не использует напрямую опытные

данные и позволяет найти энтальпии смешения с точностью, близкой к точности экспериментальных результатов (с учетом разброса измерений различных научных групп).

Практическая значимость работы

1. Полученные экспериментальные данные о термодинамических свойствах скандия в ряде солевых расплавов, могут быть использованы при расчете и моделировании металлургических и электрохимических процессов с участием галогенидов скандия (и других его соединений) и жидкометаллических электродов. Кроме того, эти результаты имеют существенное фундаментальное значение и могут быть использованы как справочные данные.

2. Разработанный оригинальный теоретический подход, связывающий стандартные потенциалы РЗМ в солевых расплавах и степень ионности солевого фона, может быть применен для полуэмпирического прогноза термодинамических свойств солевых расплавов, содержащих скандий и другие РЗМ.

3. Термодинамические свойства сплавов алюминий-скандий, медь-скандий, свинец-скандий могут быть применены как для наполнения справочных баз данных, так и в качестве исходных значений для программ термодинамического моделирования. Их использование в этом качестве позволяет рассчитать весь комплекс термодинамических характеристик указанных бинарных систем во всей области составов диаграмм состояния, в широком интервале температур.

4. Комплекс данных о термохимии скандия как в расплавленных хлоридах, так и в его сплавах с алюминием, дает возможность провести более точное термодинамическое обоснование как уже известных, так и перспективных методов получения алюминиевых сплавов, содержащих скандий в качестве модификатора, а также алюмоскандиевых лигатур.

5. Данные по неравновесному прямому взаимодействию компонентов в системах алюминий-скандий, а также медь-скандий имеют существенную методическую значимость при получении набора фаз и двухфазных областей фазовых диаграмм на одном образце (для последующего рентгенографического и электронно-микроскопического исследования).

6. Получение некогерентных с матрицей сферических частиц интерметаллидов большого размера (десятки микрометров) является достаточно интересным явлением фундаментального характера. Оно важно для понимания особенностей внутренней структуры и закономерностей формирования дисперсоидов интерметаллических соединений в матрице алюмоскандиевых сплавов.

7. Разработанная «неэмпирическая» модель расчета энтальпий смешения сплавов скандия и других РЗМ с рядом легкоплавких металлов дает возможность рассчитать теплоты смешения во всей области составов диаграмм состояния. Эти данные могут быть использованы для термодинамического

обоснования химических реакций и физико-химических процессов с участием указанных сплавов.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований, методологическом обосновании путей реализации, их экспериментальном решении, интерпретации и обобщении полученных результатов. Экспериментальные работы выполнены автором совместно с д.х.н. Ямщиковым Л.Ф., д.х.н. Шуняевым К.Ю., к.х.н. Поповой Э.А. и рядом сотрудников ИМЕТ УрО РАН и других учреждений и организаций.

Апробация работы

Основные результаты, включенные в диссертацию, докладывались и обсуждались на конференциях различного уровня – от региональных до международных, в том числе: VII Всесоюзной конференции по электрохимии (Черновцы, 1988); Республиканской конференции “Физико-химические основы производства металлических сплавов” (Алма-Ата, 1990); VII Всесоюзной конференции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” (Челябинск, 1990); V Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии (Свердловск, 1989); International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics (Москва, 1991); X Всероссийской конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. (Екатеринбург, 1992); Всероссийской конференции “Химия твердого тела и новые материалы” (Екатеринбург, 1996); XI Всероссийской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 1998); научно-технической конференции «Техноген-98» (Екатеринбург, 1998); III, IV научно-технической конференции «Алюминий Урала» (Красноурьинск, 1998); IV Bilateral Russian-German Symposium on “Physic and chemistry of novel materials” (Ekaterinburg, 1999); XVIII Российской школе по проблемам проектирования неоднородных конструкций (Миасс, 1999); II Международном семинаре «Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы, наносистемы)» (Нальчик, 2006); XVI International Conference on Chemical Thermodynamics (RCCT 2007, Суздаль, 2007); XIII International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM 13, Ekaterinburg, 2007); Международном симпозиуме «Плавление и кристаллизация металлов и оксидов» (Ростов-на-Дону – Лоо, 2007, 2009); 3-ей Научно-практической Конференции «Аналитическое обеспечение в химической, нефтегазовой, горнодобывающей, металлургической, строительной и машиностроительной промышленности» (Екатеринбург, 2007); Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys TOFA-2008 (Poland, Krakow, 2008); XII и XIII Всероссийских конференциях “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” (Екатеринбург, 2009-2011); XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Казань, 2009); Российской научно-практической конференции «Физические свойства

металлов и сплавов» ФСМиС-V (Екатеринбург, 2009); научно-практической конференции ЦКП «Рациональное природопользование и передовые технологии материалов» (Екатеринбург, 2009); Всероссийской конференции «Современные проблемы термодинамики и теплофизики»(Новосибирск, 2009); VI International Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL 2010 (Paris, France, 2010); VI International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies: MMT 2010 (Ariel, Israel, 2010); VII International Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL 2011 (Algarve, Portugal, 2011); X Israeli-Russian Bi-National Workshop 2011 “The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials” (Israel, Jerusalem, 2011).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 44 работы, в том числе 19 статей в отечественных и зарубежных журналах, 9 статей в Российских и международных сборниках научных трудов, 15 тезисов докладов Российских и международных конференций. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Содержание работы изложено на 289 страницах, содержит 46 рисунков, 51 таблицу, включает список литературы из 242 наименований. Приложения составляют 20 страниц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, основные цели, объекты и методы исследования. Дана краткая характеристика научной новизны и практической значимости.

В первой главе представлено краткое описание используемых методик измерений термодинамических свойств, квалификации используемых материалов, основных методов обработки и интерпретации результатов измерений.

Измерения проводили в ячейке традиционной конструкции, детально описанной, например в монографиях (Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. - М.: Наука, 1973; Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. - Челябинск: Металлургия, 1989).

Все детали ячеек, контактировавшие с солевыми и металлическими расплавами, были выполнены из спеченной окиси бериллия, а токоподводы - из молибдена.

В качестве газовой среды использовали гелий, подвергнутый дополнительной очистке пропусканием через нагретую до 1073-1173 К стружку металлического циркония.

Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Аттестацию термопар проводили в метрологической службе.

Электродвижущие силы гальванических элементов и термопары измеряли универсальным прибором Щ 68003 с точностью до 0,01 мВ, также прошедшим метрологическую аттестацию.

Подготовка к опыту заключалась в следующем: ячейку собирали и сушили вакуумированием при 573-623 К. Затем после охлаждения загружали электролит, вакуумировали при комнатной температуре 1,5-2 часа, нагревали до плавления солей, заполняли очищенным гелием. Металлические электроды, термодинамические свойства которых исследовались, опускали из шлюза в холодной зоне ячейки после расплавления электролита. Необходимую концентрацию скандия в расплаве солей создавали либо анодным растворением металла, либо путем смешивания с электролитом соли с большим содержанием хлорида скандия. Последнюю готовили путем проведения обменной реакции между расплавом LiCl-KCl (NaCl-KCl), содержащим заданное количество хлорида свинца PbCl₂ и жидким сплавом (L + Pb₅Sc₆), содержащим заданное количество скандия (с некоторым избытком против стехиометрии реакции). Способ приготовления хлоридного электролита, содержащего ScCl₃, не оказывал влияния на результаты измерения ЭДС.

Сплавы получали либо сплавлением навесок чистых металлов под слоем электролита (Pb-Sc), либо электролитическим осаждением РЗМ на твердом металле непосредственно в ячейке (Al-Sc, Cu-Sc).

Содержание редкоземельного элемента в жидком сплаве заведомо превышало величину его растворимости и отвечало двухфазной области: насыщенный раствор + соединение (например, L + Pb₅Sc₆).

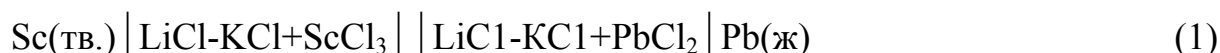
В качестве электролитов использовали эвтектику предварительно обезвоженных хлоридов калия и лития, а также эквимольную смесь хлоридов натрия и калия. Приготовленный по стандартной методике электролит хранили в стеклянных запаянных ампулах (LiCl-KCl), либо в эксикаторе с гидроксидом калия или серной кислотой в качестве осушителя (NaCl-KCl). Продолжительность одного опыта составляла от 1-2 суток (при измерении равновесных потенциалов скандия) до 4-5 суток (при изучении термодинамических свойств скандиевых сплавов).

Химический анализ сплавов и электролитов на скандий проводили на квантометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP) «Jobin Yvon», а также с помощью комплексонометрического титрования.

В работе использовали металлы следующих марок: скандий - СкДМ-1 (99,87%); алюминий особой чистоты А999 (99,999%); медь ОСЧ-11-4 (99,996%); свинец С-0000 (99,999%). Использовались также соли щелочных металлов следующей квалификации: LiCl - марки "ХЧ"; NaCl - марки "ХЧ", KCl - марки «ОСЧ».

Во второй главе диссертации представлены полученные впервые результаты измерений равновесных потенциалов скандия в ряде хлоридных расплавов.

Равновесные потенциалы металлического скандия в эвтектическом расплаве хлоридов лития и калия (58 мол.% LiCl; 42 мол.% KCl) изучали в температурном интервале 650-875 К. Были измерены ЭДС гальванического элемента (1). Измерения производили относительно свинцового электрода сравнения, потенциалы которого относительно хлорного электрода известны (уравнение (2)).



$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -(1,738 \pm 0,03) + (4,36 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} T, \text{ В} \quad (2)$$

Относительно низкая активность скандия по сравнению с другими РЗМ, а также ограничение верхней границы рабочего интервала температур величиной 875 К позволяют использовать в качестве электрода чистый металлический скандий. Стандартное состояние скандия - твердый металл, кристаллизующийся в г.п.у. решетке (α -фаза, которая является устойчивой в интервале 298-1609 К).

Некоторые изотермические сечения политерм (при температурах 700 и 850 К), пересчитанные (с учетом стандартной поправки на термо-ЭДС) относительно хлорного электрода сравнения, показаны на рис.1.

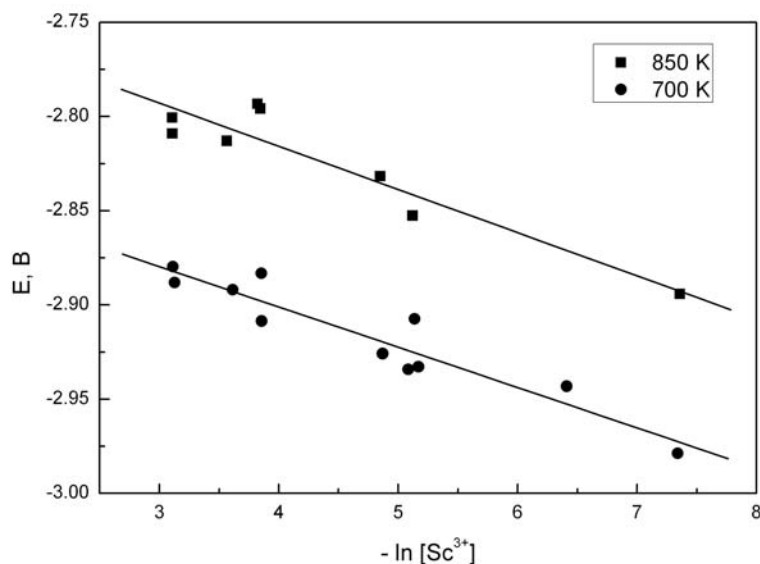


Рис.1. Изотермы равновесного потенциала скандия в эвтектическом расплаве LiCl-KCl (пересчитано относительно хлорного электрода сравнения) при 700К и 850К.

Линейная обработка 10 изотерм позволила оценить валентное состояние (n) скандия в эвтектическом расплаве LiCl-KCl в изученном интервале температур (в равновесии с металлическим скандием). Средний результат (n=2,98) хорошо

согласуется с данными по стехиометрии полного вытеснения свинца из расплава LiCl-KCl-PbCl_2 металлическим скандием, полученными в специальных опытах. Величина $n=3$ оказывается в пределах доверительного интервала для всех уравнений изотерм.

Таким образом, выводы настоящей работы подтверждают представления о том, что в расплаве хлоридов лития и калия в равновесии с металлом находятся ионы трехвалентного скандия. Это заключение имеет принципиальное значение для результатов измерений всех термодинамических свойств сплавов скандия, выполненных методом ЭДС.

Согласно более поздним данным Кононова, Полякова и Стангрита, в хлоридных расплавах разряд катионов скандия происходит в одну стадию, и скандий в солевом расплаве находится в трехвалентном состоянии, что подтверждает сделанные нами выводы. Величину валентности скандия в хлоридном расплаве при дальнейших расчетах принимали точно равной 3.

Полученная температурная зависимость условного стандартного потенциала описывается линейным уравнением

$$E^*_{\text{sc}^{3+}/\text{sc}} = -(3,341 \pm 0,04) + (7,43 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}T, \text{ В.} \quad (3)$$

Параметры компактной формы представления экспериментальных данных (КФПЭД) для этого уравнения составляют: $\langle T \rangle = 784,3 \text{ К}$; $\langle E^* \rangle = -2,758 \text{ В}$; $l = 56$; $V = 245922 \text{ К}^2$; $S_0^2 = 1,67 \cdot 10^{-4} \text{ Вольт}^2$. Здесь $\langle T \rangle$ - средняя температура для всех измерений; $\langle E^* \rangle$ - усредненный условный стандартный потенциал; l - число измерений; $V = \sum_i (T_i - \langle T \rangle)^2$, где T_i - температура для i -того измерения; S_0^2 - дисперсия измерений. Коэффициент линейной корреляции для регрессионной зависимости (3) составляет $r = 0,968$. Более подробное описание параметров КФПЭД и их применения в методе ЭДС можно найти, например, в известной монографии (Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. - Челябинск: Металлургия, 1989).

Соотношение (3) позволяет непосредственно определить энтальпию и энтропию образования трихлорида скандия в его разбавленном растворе в эвтектической смеси хлоридов лития и калия:

$$\Delta G = nFE^* = \Delta H - \Delta S \cdot T = -(967 \pm 12) + (215 \pm 15) \cdot 10^{-3}T, \text{ кДж/моль.} \quad (4)$$

Погрешность определения самой величины ΔG в температурном интервале 650-875 К существенно меньше, чем погрешность определения ΔH и ΔS . Для концов и середины заданного температурного интервала имеем:

$$\Delta G(650 \text{ К}) = -827,3 \pm 2,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G(760 \text{ К}) = -803,6 \pm 1,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G(875 \text{ К}) = -778,9 \pm 1,7 \text{ кДж/моль}.$$

Равновесные потенциалы скандия в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия (50 мол.% NaCl; 50 мол.% KCl) были также изучены в данной работе впервые.

В настоящей работе измеряли ЭДС гальванического элемента



в температурном интервале 950-1080 К, при концентрациях скандия 0,028-1,29 мол.%. Термодинамические свойства жидкого сплава, состав которого отвечает двухфазной области (L + Pb₅Sc₆) диаграммы состояния, известны из литературных данных. Потенциал чистого скандия относительно сплава (L + Pb₅Sc₆) описывается уравнением:

$$E_{Sc} = 312,45 - 0,0213 T, \text{ мВ}. \quad (6)$$

Это уравнение имеет следующие параметры КФПЭД:

$b = -0,0213$ мВ/К; $\langle T \rangle = 867,8$ К; $\langle E \rangle = 294,0$ мВ; $S_0^2 = 13,37$ мВ²; $l = 48$; $V = 995200$ К². Термодинамические характеристики жидкого сплава (L + Pb₅Sc₆) были изучены также в настоящей работе (глава 6); они полностью совместимы с уравнением (6), что позволяет рекомендовать жидкий скандий-свинцовый сплав в качестве достаточно надежного электрода сравнения при изучении термодинамики Sc и его сплавов.

В работе использовали хлорный электрод, конструкция которого детально описана в литературе. Это позволило также избежать пересчетов значений ЭДС, вносящих дополнительную погрешность. В качестве токоподвода к сплаву использовали молибден.

В результате экспериментов были получены уравнения политерм равновесных потенциалов скандий-свинцового сплава относительно хлорного электрода.

По аналогии с другими расплавленными хлоридами, в частности, LiCl-KCl (см. выше), можно считать вполне обоснованным, что в солевой фазе скандий находится в трехвалентном состоянии. Это тем более верно, поскольку активность скандия в его сплаве со свинцом понижена на несколько порядков; как известно, в расплавленных электролитах, контактирующих с поверхностью сплава, активность электроотрицательного элемента в котором понижена, соотношение концентраций ионов различной валентности сдвинуто в сторону значительного преобладания ионов высшей валентности.

Однако, учитывая принципиальное значение точного определения валентного состояния при измерениях методом ЭДС, провели отдельные опыты по непосредственному определению величины n . С этой целью осуществляли реакцию обмена между ванной из жидкого сплава скандий-свинец и расплавом NaCl-KCl, содержащим хлорид свинца, по прямой реакции. Данные опыты подтвердили, что скандий в расплаве NaCl-KCl в равновесии с жидким сплавом (L + Pb₅Sc₆) находится в виде ионов Sc³⁺.

Эти данные согласуются с выводами, сделанными выше и позволяют воспользоваться известной методикой, где условные стандартные потенциалы вычисляются непосредственно по экспериментальным точкам равновесных потенциалов (при $n = 3$, и известных T и $[Me]$).

Температурная зависимость условного стандартного потенциала описывается линейным уравнением:

$$E_{Sc^{3+}/Sc} = -(3,437 \pm 0,06) + (7,54 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} T, \text{ В.} \quad (9)$$

Параметры КФПЭД для этого уравнения составляют: $\langle T \rangle = 1016,3 \text{ К}$; $\langle E^* \rangle = -2,671 \text{ В}$; $l = 47$; $B = 56045 \text{ К}^2$; $S_0^2 = 4,68 \cdot 10^{-5} \text{ Вольт}^2$. Коэффициент линейной корреляции для регрессионной зависимости (9) равен 0,969.

Соотношение (9) позволяет определить энергию Гиббса, энтальпию и энтропию образования трихлорида скандия в его разбавленном растворе в эквимольной смеси хлоридов натрия и калия:

$$\Delta G = nFE^* = \Delta H - \Delta S \cdot T = -(995 \pm 18) + (218 \pm 17) \cdot 10^{-3} T, \text{ кДж/моль.} \quad (10)$$

Дисперсия определения самой величины ΔG в температурном интервале 950-1080 К определяется выражением:

$$S^2(\Delta G(T)) = S_0^2 [l^{-1} + (T - \langle T \rangle)^2 \cdot B^{-1}]. \quad (11)$$

Найденная далее погрешность для концов и середины заданного температурного интервала представлена в следующих выражениях:

$$\Delta G(950 \text{ К}) = -787,9 \pm 1,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G(1015 \text{ К}) = -773,7 \pm 0,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G(1080 \text{ К}) = -759,6 \pm 1,2 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, экспериментальные результаты по изучению равновесных потенциалов скандия в хлоридных расплавах, описанные в главе 2, позволяют определить термодинамические свойства трихлорида скандия в наиболее часто применяемых бинарных хлоридных системах:

$$\Delta G_{ScCl_3}(\text{LiCl-KCl}) = -(967 \pm 12) + (215 \pm 15) \cdot 10^{-3} T, \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G_{ScCl_3}(\text{NaCl-KCl}) = -(995 \pm 18) + (218 \pm 17) \cdot 10^{-3} T, \text{ кДж/моль.}$$

Полученные уравнения характеризуют энтальпию и энтропию образования $ScCl_3$ в расплавах $LiCl-KCl$ и $NaCl-KCl$ в температурных интервалах соответственно 650-875 К и 950-1080 К.

Принятое значение энтальпии образования чистого трихлорида скандия ($\Delta_f H^\circ(ScCl_3, 298,15 \text{ К})$) составляет -944,8 кДж/моль.

Несмотря на то, что измерения для расплавов $LiCl-KCl$ и $NaCl-KCl$ были выполнены в разных (хотя и близких) температурных интервалах, можно

сделать качественный вывод об увеличении энергии взаимодействия ScCl_3 и расплава с увеличением среднего радиуса катионов соли-растворителя. Условный стандартный потенциал Sc возрастает по абсолютной величине при переходе от системы $\text{LiCl} - \text{KCl}$ к $\text{NaCl} - \text{KCl}$. Этот факт находится в хорошем согласии с результатами экспериментального изучения других солевых систем и с теоретическими выводами (Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. - М.: Наука, 1973).

В данной работе (в главе 3) отмеченное явление связывается с термодимическими и структурными характеристиками соли-растворителя.

Третья глава диссертационной работы посвящена исследованию и анализу взаимосвязей эффективных зарядов ионов в солевых системах с их термодимическими характеристиками в солевых расплавах.

Известно, что природа катионов солевых расплавов оказывает существенное влияние на равновесные потенциалы многовалентных металлов в них. Этот эффект связывается с образованием комплексов, вследствие чего меняются коэффициенты активности потенциалопределяющих ионов в солевой среде.

Поэтому представляется важным изучение взаимосвязи эффективных зарядов ионов с фундаментальными характеристиками соединений, в частности, с термодимическими константами.

В данной главе диссертации был разработан оригинальный и последовательный подход, который позволяет рассчитать эффективные заряды (или ионности связи ϵ_p) для всех кристаллов щелочных галогенидов. Полученные соотношения, связывающие энергию атомизации кристаллов и величину ϵ_p , учитывают ковалентный и ионный вклады в энергию связи щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК). Кроме того, оригинальный прием, основанный на применении физически строгой теоремы вириала к полуэмпирическим разложениям энергии связи, приводит к появлению еще одного вклада, учитывающего отличие формы ионов от сферической.

Нами было получено простое выражение, связывающее энергию атомизации кристалла АВ (при одновалентных А и В) со степенью ионности связи в состоянии равновесия

$$E_p = D_0(1 - \epsilon_p^2)^{1/2} + 1/2 [U\epsilon_p^2 + K \alpha_R \epsilon_p \{ \beta - 2\epsilon_p \}]. \quad (12)$$

После исключения константы β путем введения условия $(\partial E_p / \partial \epsilon_p) = 0$ в точке равновесия, было найдено, что величина эффективного заряда связана с термодимическими характеристиками ЩГК следующим образом:

$$\epsilon_p = (1 - (a + b)^2)^{1/2}, \quad (13)$$

где

$$a = (D_0/2Q + ((D_0/2Q)^2 + ((E_p - Q)/3Q)^3)^{1/2})^{1/3}, \quad (14)$$

$$b = (D_0/2Q - ((D_0/2Q)^2 + ((E_p - Q)/3Q)^3)^{1/2})^{1/3},$$

$$Q = K\alpha_R - (1/2) U.$$

В выражениях (12)-(14) E_p – энергия атомизации кристалла; U – предельная энергия ионной решетки, которая может быть вычислена, например, по уравнению Борна-Майера; D_0 – предельный ковалентный вклад, найденный по обобщенному постулату Полинга о среднем арифметическом.

$K = -N_0 e^2 / 4\pi\epsilon_0 d$, где N_0 – число Авогадро; e – элементарный заряд; d – кратчайшее межъядерное расстояние в структуре;

α_R – приведенная парциальная константа Маделунга, отнесенная к кратчайшему межатомному расстоянию R в структуре (принимается приближенное равенство этих величин для катионов и анионов).

Значения эффективных зарядов для ЩГК, вычисленные с использованием только фундаментальных характеристик этих кристаллов (т.е. без использования подгоночных расчетов), приведены в табл.1. Видно, что для всех ЩГК (за исключением LiI) они очень близки к экспериментальным величинам, полученным из данных о диэлектрических свойствах (эффективные заряды по Сцигети).

Используем разложение для энергии атомизации кристалла на ковалентный, ионный вклад и вклад «несферичности» ионов (аналогично тому, как это было сделано выше для ЩГК) в общем случае бинарного ионного соединения $A_x^m B_y^n$, где m и n – формальные валентности соответственно катиона и аниона; x и y – формульные индексы ($x + y = c$ – число атомов в формульной единице соединения).

В этом случае получаем следующее обобщенное выражение для молярной энергии атомизации:

$$E_p = D_0(1 - \epsilon_p^2)^{1/2} + (1/2) \cdot [U\epsilon_p^2 + Kc (mn/(m+n) \epsilon_p) \cdot \{\beta' - (m\alpha_R(A) + n\alpha_R(B)) \epsilon_p\}], \quad (15)$$

где β' – константа для данного соединения. Применимость формулы (15) ограничена случаем, когда все атомы одного компонента (А или В) приблизительно равноценны между собой в кристаллической решетке. Величина β' может быть исключена аналогично тому, как это было сделано выше: введением условия $(\partial E_p / \partial \epsilon_p) = 0$ в точке равновесия.

Так как общая формула (15) содержит только термодинамические и кристаллохимические характеристики, она позволяет, в принципе, оценить эффективный заряд любого кристаллического соединения с известными термодинамическими и структурными свойствами.

В частности, для всех трихлоридов РЗМ и актиноидов расчетная ионность связи лежит в пределах 0,515-0,573, а эффективный заряд катиона соответственно в пределах 1,545-1,719.

Таблица 1

Термохимические и кристаллохимические характеристики щелочно-галогидных кристаллов

ЩГК	$-D_0$, кДж/моль	$-U$, кДж/ моль	$-E_p$, кДж/ моль	d , нм	ϵ_p , расч.	ϵ_p , эксп.
LiF	239	1044	853	0,2009	0,809	0,81
LiCl	281	862	689	0,2566	0,733	0,79
LiBr	271	819	622	0,2747	0,709	0,73
LiI	266	764	536	0,3025	0,660	0,54
NaF	187	926	760	0,2307	0,841	0,83
NaCl	229	788	640	0,2814	0,773	0,77
NaBr	219	753	581	0,2981	0,754	0,74
NaI	214	706	502	0,3231	0,708	0,73
KF	168	823	734	0,2664	0,878	0,91
KCl	210	718	647	0,3139	0,822	0,81
KBr	201	689	594	0,3293	0,806	0,78
KI	196	649	523	0,3526	0,771	0,74
RbF	160	790	716	0,2815	0,889	0,95
RbCl	202	692	637	0,3285	0,833	0,83
RbBr	193	667	587	0,3434	0,820	0,80
RbI	188	630	520	0,3663	0,789	0,77
CsF	156	755	710	0,3005	0,902	0,95
CsCl	198	669	641	0,3560	0,856	0,85
CsBr	189	647	594	0,3713	0,846	0,82
CsI	184	613	530	0,3950	0,819	0,78

В литературе были найдены корреляции между термодинамическими свойствами ионов металлов в расплаве и характеристиками солевого фона, в частности, с обратными величинами эффективных радиусов катионов, номинальными и эффективными величинами ионных моментов. Последние напрямую связаны со степенью ионности связи (эффективными зарядами) ионов солевого фона.

Согласно полученным в рамках нашего подхода зависимостям, энергия атомизации, а также и энтальпия образования хлорида RCl_n (при его

относительно малом содержании – порядка единиц мольных процентов) линейно возрастает в расплаве щелочных хлоридов с ростом среднего эффективного заряда (ионности) солевого фона (щелочных хлоридов или их смесей).

Наиболее полные экспериментальные данные по термодинамическим свойствам трихлоридов RCl_3 (где R – лантаноид или актиноид) в расплавах хлоридов щелочных металлов известны из литературы практически только для урана и плутония. Так как свойства и поведение трихлоридов актиноидов в расплавах во многом аналогичны поведению трихлоридов РЗМ, то теоретические зависимости $E_p(\epsilon_p)$ строили для UCl_3 и $PuCl_3$, а также для $ScCl_3$, который является предметом исследования в данной работе.

Экспериментальные данные по условным стандартным потенциалам U , Pu (Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. - Челябинск: Metallurgia, 1989), а также скандия (полученные в настоящей работе) позволяют построить указанные зависимости (рис.2).

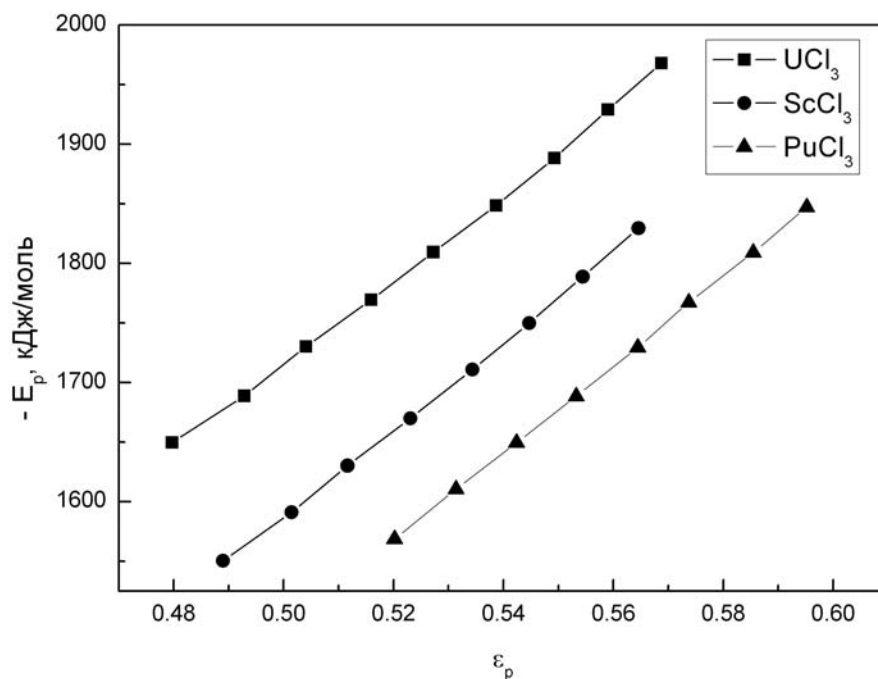


Рис.2. Взаимосвязь энергии атомизации и степени ионности для трихлоридов U , Pu и Sc по соотношению (15).

Можно видеть, что они действительно близки к линейным, с положительным угловым коэффициентом.

Согласно данным об энтальпиях образования UCl_3 , $PuCl_3$, $ScCl_3$ в различных солевых средах (рис.3), зависимости $\Delta_f H(\epsilon_p$ фона) также практически параллельны, что говорит о близости свойств этих соединений в хлоридных расплавах. Средний угловой коэффициент составляет +950,0 кДж/моль.

Разумеется, для скандия (две точки) наиболее вероятное предположение о линейности базируется, строго говоря, на аналогии с ураном и плутонием.

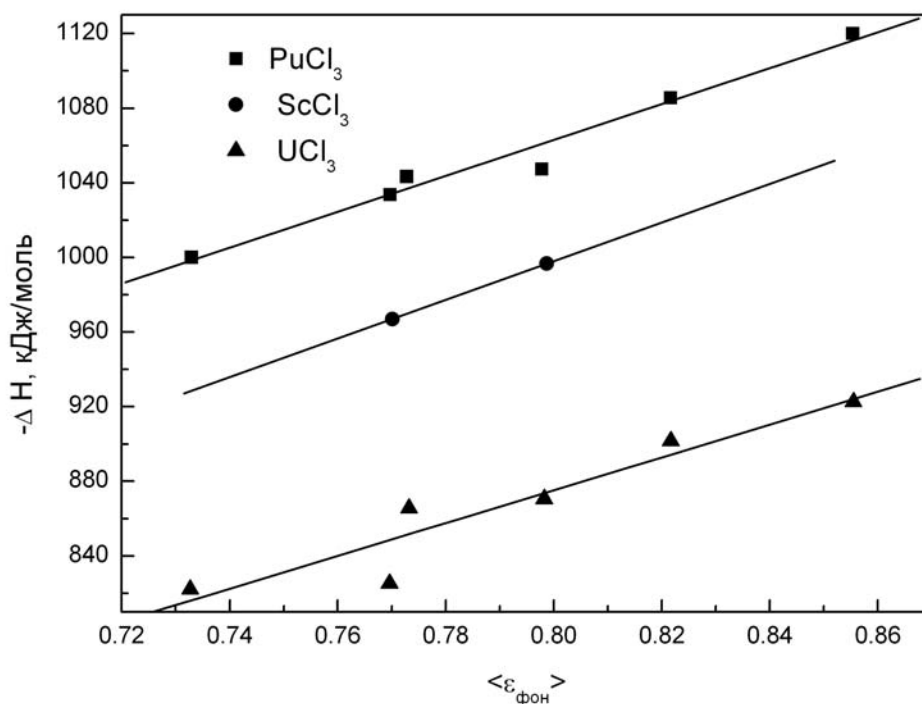


Рис.3. Взаимосвязь энтальпий образования трихлоридов U, Pu и Sc и средней ионности солевого фона $\langle \epsilon_{\text{фон}} \rangle$

Расчеты взаимозависимостей энергий атомизации и эффективных зарядов для трихлоридов Sc, U и Pu в расплавах хлоридов щелочных металлов позволили объяснить рост абсолютных значений энтальпий образования MeCl_3 в ряду солевых растворителей $\text{LiCl} \rightarrow \text{CsCl}$. Полученные выводы согласуются с известными эмпирическими и теоретическими представлениями. Построенная модель дает возможность на основе имеющегося массива экспериментальных данных (глава 2) прогнозировать энтальпии образования трихлорида скандия в тех расплавах щелочных хлоридов, где они не были измерены.

В четвертой главе изучены термодинамические свойства системы алюминий-скандий в широкой области температур и составов. Часть главы посвящена особенностям строения указанных сплавов, полученных при различных условиях. Термодинамическое моделирование позволило найти ряд важных закономерностей как для самой системы Al-Sc, так и для ее взаимодействия с галогенидами скандия.

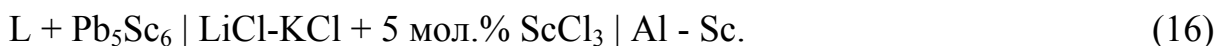
Согласно литературным данным, в системе Al-Sc обнаружено четыре ИМС (Al_3Sc , Al_2Sc , AlSc и AlSc_2). Al_2Sc и AlSc конгруэнтно плавятся при 1693 и около 1573 К соответственно. Интерметаллиды Al_3Sc и AlSc_2 образуются по перитектическим реакциям соответственно при 1593 ± 7 К и 1468 ± 5 К. Имеются три эвтектические точки: 1218 ± 5 К при ≈ 87 % мол. Sc, 1423 ± 7 К

при ≈ 43 мол.% Sc и 928 ± 2 К при 0,28-0,38 мол.% Sc. Максимальная растворимость α -скандия в твердом алюминии достигает 0,24 мол.% Sc. Растворимость алюминия в твердом скандии при комнатной температуре составляет 4 мол.% Al.

Основным ИМС, структуре выделений которого, термодинамическим свойствам и моделированию получения было уделено наибольшее внимание, является триалюминид Al_3Sc (в ряде случаев с изоморфными добавками титана).

Модификация метода электродвижущих сил, использованная в данной работе, была основана на хронопотенциометрических измерениях, подробно описанных в литературе. Тонкий слой скандия катодно осаждали на алюминиевую пластину, помещенную в расплавленный солевой электролит (эвтектика LiCl-KCl, содержащая до 5 мол.% $ScCl_3$). Плотность тока соответствовала интервалу 50-150 мА/см², время осаждения – 1-10 мин. Размер пластины составлял около 0,5 см в ширину и примерно 4 см в длину при толщине 1,5-2 мм. После отключения тока временная зависимость ЭДС E (τ) регистрировалась при заданной температуре.

Таким образом, измерялась ЭДС гальванического элемента:



Первая область стабилизации потенциала на кривых E (τ) соответствовала разности электродвижущих сил между электродом сравнения и твердым металлическим скандием ($Sc(c)$). Другие регионы стабильности ЭДС соответствуют, последовательно, двухфазным областям, которые присутствуют на фазовой диаграмме бинарной системы Al-Sc. Обширный набор кривых E (τ) был получен для различных температур в диапазоне 680-870 К.

Состав поверхностного слоя образца постепенно изменялся от 100% Sc до почти 100% Al за время от нескольких минут до 1 часа (в зависимости от величины тока осаждения, времени и температуры). Согласно экспериментальным данным, расчетная толщина начального скандиевого покрытия должна составлять 1,5-15 мкм. Типичная хронопотенциограмма показана на рис.4. Электрод сравнения представлял собой жидкий двухфазный сплав ($L+Pb_5Sc_6$). Двухфазные области на фазовой диаграмме соответствуют областям стабилизации потенциала на кривой E (τ).

Динамический вариант метода ЭДС широко использовался для изучения термодинамики многих сплавов алюминий-редкоземельный металл (РЗМ). Сравнивая между собой калориметрический метод, а также «классический» метод ЭДС и его динамический вариант с точки зрения полученных термодинамических данных, можно видеть удовлетворительное согласие для ИМС, богатых алюминием, таких как Al_3Sc или Al_2Sc . Взаимное согласие данных для ИМС, богатых скандием, часто менее удовлетворительно. Несмотря на этот факт, электрохимические свойства первоначального скандиевого покрытия показывают хорошее согласование с литературными данными.

Термохимические характеристики твердых соединений системы Al-Sc определяли путем измерений их потенциалов в расплаве LiCl-KCl-ScCl₃ относительно электрода сравнения (гальванический элемент (16)).

Во время снятия хронопотенциограммы температура поддерживалась постоянной с точностью до ± 1 К. В общей сложности было получено около 100 хронопотенциограмм для различных температур в интервале 680-870 К.

Как было отмечено выше, участки стабилизации потенциала (УСП) - площадки II-V соответствуют двухфазным областям фазовой диаграммы. Площадка I отвечает потенциалу чистого скандия относительно сплава (L + Pb₅Sc₆). Площадка V соответствует двухфазной области Al + Al₃Sc, что было подтверждено отдельными опытами по измерению потенциала жидкого сплава (L + Al₃Sc) относительно того же электрода сравнения. Таким образом, возможно легко идентифицировать УСП I-V со следующими областями диаграммы состояния: I - Sc + AlSc₂; II - AlSc₂ + AlSc; III- AlSc + Al₂Sc; IV- AlSc + Al₃Sc; V - Al₃Sc + Al.

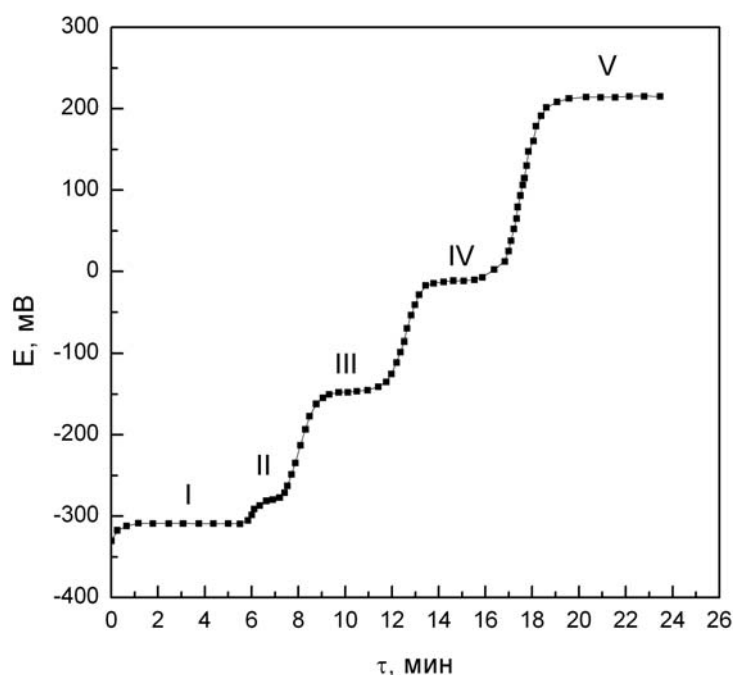


Рис.4. Типичная хронопотенциограмма (T = 768 К)

Следует отметить, что УСП II имел, как правило, небольшую протяженность во времени; поэтому не на всех полученных хронопотенциограммах он мог быть идентифицирован с требуемой точностью. Так как общий объем выборки данных достаточно велик (около 100 хронопотенциограмм), для идентификации площадки II были отобраны графики, где она выражена наиболее четко.

Так как каждая хронопотенциограмма снималась в изотермических условиях, значения ЭДС площадок I-V для нее соответствуют определенной заданной температуре. Полученные данные для E_I(T), E_{II}(T) ... E_V(T) были сгруппированы в выборки. Таким образом, были получены 5 массивов данных (для каждого

УСП) в виде пар значений потенциал - температура. Зависимости потенциалов площадок от температуры линейны и не обнаруживают никаких значимых особенностей. Линейная обработка данных позволяет получить параметры КФПЭД для соответствующих прямых, которые приведены в табл.2. В этой же таблице приводятся литературные данные для потенциала чистого скандия относительно сплава (L + Pb₅Sc₆). Статистический анализ параметров КФПЭД для потенциала Sc/(L + Pb₅Sc₆) показал, что полученные данные и известные результаты совместимы при 5% уровне значимости и могут быть описаны одной зависимостью.

В табл.3 приведены парциальные термодинамические величины скандия для соответствующих областей диаграммы состояния. Значения энергии Гиббса взяты для середины изученного температурного интервала (780 К).

Интегральные термохимические характеристики интерметаллидов системы алюминий-скандий приведены в табл.4.

Таблица 2

Параметры КФПЭД для температурных зависимостей потенциалов площадок I-V

№	E = a + bT		<T>, К	<E>, мВ	S ₀ ² мВ ²	B, К ²	l
	a, мВ	b, мВ/К					
*	-312,45	0,0213	867,8	-294,0	13,37	995200	48
I	-311,74	0,0023	783,7	-309,9	108,26	334512	94
II	-290,28	0,0158	777,4	-278,0	105,47	66916	20
III	121,19	-0,3341	794,0	-144,1	375,52	290512	87
IV	26,34	-0,0305	801,3	1,9	307,01	239387	76
V	258,80	-0,0569	774,0	214,8	104,20	276378	83

* Литературные данные, соответствующие площадке I.

Эти характеристики получены для температурного интервала 680-870 К. Поэтому значения энтальпии образования (табл.4) соответствуют Δ_fH(298 К) в приближении Неймана-Коппа. Видно, что случайная погрешность энтальпии и, особенно, энтропии образования ИМС, относительно велики; в то же время, изменение энергии Гиббса(Δ_fG) в заданном температурном интервале определено со значительно более высокой точностью.

Таблица 3

Парциальные термодинамические функции скандия в системе Al-Sc

Фазовая область	ΔH_{Sc} , кДж/моль	ΔS_{Sc} , Дж/моль·К	ΔG_{Sc} , (780 К), кДж/моль
Al ₃ Sc + Al	-165,4 ± 9	-22,6 ± 12	-147,71 ± 0,7
Al ₂ Sc + Al ₃ Sc	-98,1 ± 17	-15,0 ± 21	-86,38 ± 1,3
AlSc + Al ₂ Sc	-125,5 ± 17	-102,9 ± 21	-45,28 ± 1,3
AlSc ₂ + AlSc	-6,4 ± 18	-1,6 ± 23	-5,18 ± 1,5

Таблица 4

Интегральные термодинамические свойства ИМС в системе Al – Sc

ИМС	$\Delta_f H$, кДж/г·ат	$\Delta_f S$, Дж/г·ат·К	$\Delta_f G$ (780 К), кДж/г·ат
Al ₃ Sc	-41,34 ± 2,3	-5,7 ± 3	-36,93 ± 0,2
Al ₂ Sc	-47,64 ± 2,8	-6,7 ± 4	-42,42 ± 0,2
AlSc	-67,11 ± 4,7	-30,7 ± 6	-43,14 ± 0,4
AlSc ₂	-42,60 ± 6,7	-21,0 ± 9	-30,48 ± 0,6

В следующем подразделе гл.4 были изучены закономерности роста фазы Al₃Sc как при медленном затвердевании жидкого бинарного расплава Al-Sc (содержащего от 0,1 до 2,0 масс. % скандия), так и при последующем распаде пересыщенных твердых растворов скандия в алюминии.

Распад пересыщенного жидкого раствора скандия в алюминии приводит к росту сравнительно крупных частиц интерметаллического соединения (ИМС) Al₃Sc, которые в дальнейшем образуют скопления в твердой фазе. Указанные частицы вначале могут иметь кубическую форму (в соответствии с кристаллической решеткой L1₂). При дальнейшем росте (1-10 мкм и более) начинает преобладать дендритный рост с характерной «звездчатой» формой кристаллов. Параметр решетки для триалюминида скандия равен 0,4103 нм. Данная фаза образует упорядоченную структуру, основанную на гранецентрированной решетке алюминия, в которой атомы Sc замещают алюминий в центрах граней куба. Параметр решетки Al составляет 0,4049 нм, что лишь на 1,6 % меньше, чем параметр решетки Al₃Sc.

Распад пересыщенного твердого раствора скандия в алюминии приводит к образованию большого количества частиц (дисперсоидов) интерметаллидной

фазы, форма которых близка к сферической, а сами частицы когерентны с алюминиевой матрицей. Строго говоря, первоначально морфология выделяющихся в процессе преципитации частиц отвечает сложному многограннику (ромбокубооктаэдру), форма которого очень близка к сферической. При дальнейшем росте сферических дисперсоидов они теряют когерентность с матрицей при некотором критическом диаметре. Последний, по данным многих авторов, составляет около 40-50 нм. Тем не менее, дисперсоиды могут сохранять округлую форму, близкую к сферической, и после потери когерентности с матрицей.

В данной работе в специальных условиях (в частности, с использованием удлиненных тиглей небольшого сечения) были получены достаточно крупноразмерные сферические частицы триалюминида скандия. Эти сфероиды выделялись при кристаллизации расплава Al-Sc, содержащего примесь переходного металла (титана). Нами было проведено исследование их внутреннего строения, распределения металлических компонентов по объему частицы (дисперсоида), выявлена внутренняя структура дисперсоидов, отвечающая типу «ядро-оболочка».

Химический состав полученного сплава был достаточно равномерным по высоте слитка (масс. %: Sc $0,52 \pm 0,03$; Ti – $0,06 \pm 0,02$).

Полученные металлографические образцы исследовали на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 во вторичных и «обратных» электронах. Приставка для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) INCA X-Act фирмы «Oxford Instruments» была применена для определения химического состава полированных образцов, а также непосредственно включений интерметаллидов.

Электронно-микроскопическое исследование шлифов, отобранных от верхней и средней части слитка, показало наличие зернистой структуры матрицы (размер зерна 100-300 мкм), а также округлых или сферических преципитатов второй фазы (Al_3Sc) размером 50-300 нм.

Изучение строения шлифов, отобранных от нижней части слитка полученного сплава, показало ряд особенностей. Доля мелких округлых дисперсоидов (50 нм и менее) оказалась меньше за счет увеличения доли более крупных (размером до 300 нм). В то же время, появилось существенное количество частиц эллипсоидной или круглой (в сечении) формы, линейные размеры которых довольно однородны и составили (на плоскости) 10-20 мкм. Эти дисперсоиды представляют собой частицы интерметаллида Al_3Sc , с примесью триалюминида титана. Как правило, они имеют окружающий их пояс «сателлитных» кристаллитов небольшого размера (рис.5).

Представляется наиболее вероятным, что такие дисперсоиды образовались в результате медленной первичной кристаллизации исходного расплава Al-Sc-Ti, что хорошо согласуется с литературными результатами. В то же время, размер сферических частиц интерметаллида по литературным данным не превышал 1 мкм. В данной работе были получены дисперсоиды диаметром до 20 мкм, что позволило провести исследование внутренней структуры частиц, их

химического состава с помощью обычного сканирующего электронного микроскопа (при разрешении приставки РСМА 1-5 мкм).

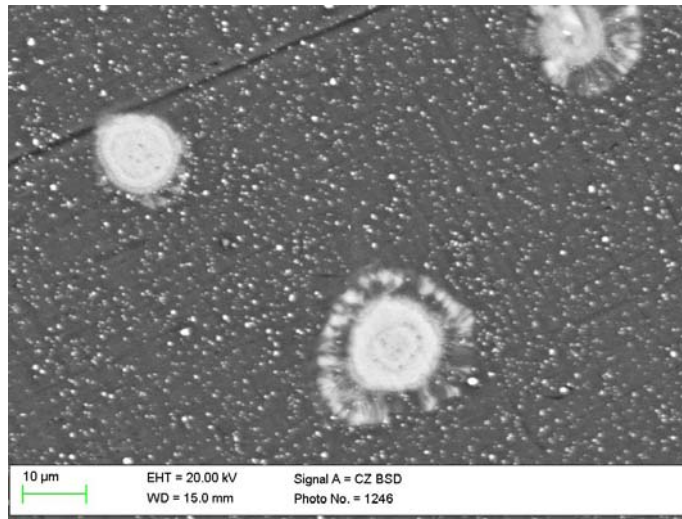


Рис.5. Частицы интерметаллического соединения Al_3Sc в нижней части слитка, снятые на сканирующем электронном микроскопе в «обратных» электронах (контраст по атомному номеру).

С целью найти распределение элементов по линии диаметрального сечения частицы было произведено линейное сканирование химического состава (рис.6).

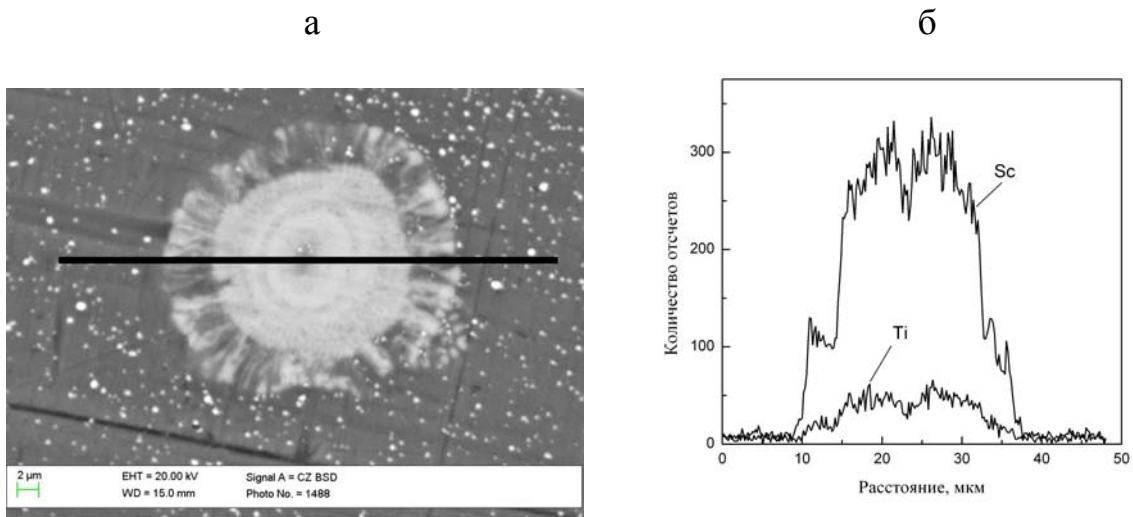


Рис.6. а-сечение отдельного крупного дисперсоида триалюминида скандия, включающего добавку титана. Отрезок, проходящий через центр частицы-линия сканирования РСМА; б- относительные интенсивности спектров скандия и титана в сечении частицы триалюминида вдоль линии сканирования.

Изображение линии сканирования приведено на рис.6а. Результаты определения относительного содержания скандия и титана вдоль линии (от 0 (левая граница) до 48 мкм (правая граница) показаны на рис.6б. По оси абсцисс на данном рисунке отложено расстояние от начала до конца линии

сканирования. По оси ординат – количество отсчетов (в импульсах) спектра элементов, накопленное по мере сканирования, и пропорциональное относительному содержанию скандия и титана. Видно, что изменения химического состава, определяемые рис.6б, соответствуют кольцевому контрасту, присутствующему на рис.6а.

Исследование брутто-состава методом РСМА для 10 случайно выбранных крупных частиц дало следующие (усредненные) результаты (масс.%): скандий-31,72; титан – 1,75; алюминий-остальное. Никаких других примесей внутри частиц обнаружено не было. В пересчете на атомные проценты состав можно записать: Sc – 21,99; Ti – 1,14, Al – остальное. Таким образом, состав интерметаллида (с учетом погрешности метода РСМА) близок к стехиометрии Al_3Me (где Me – скандий или титан). На изображении (рис.5,6) хорошо видна структура core-shell (ядро-оболочка).

В следующем подразделе гл.4 нами была проведена оценка и согласование термодинамических данных различных работ для всех интерметаллических соединений системы Al-Sc, а также изучение термодинамики жидких растворов во всей области составов на основе модели ИРПВ (идеальных растворов продуктов взаимодействия).

Используемый при расчетах программный комплекс «Тетра» (автор – проф. Б.Г.Трусов), являющийся дальнейшим развитием известного пакета программ «АСТРА», содержит в своей базе данных (БД) термодинамические свойства наиболее распространенных веществ в виде полиномов, описывающих температурную зависимость приведенной энергии Гиббса.

При моделировании состава и термодинамических характеристик расплавов использовали модель идеальных растворов продуктов взаимодействия. Моделирование производилось в исходной среде аргона при общем давлении 10^5 Па во всей области составов диаграммы состояния. При термодинамическом моделировании (ТМ) учитывали термодинамические функции следующих элементов и соединений: газообразных Al, Al_2 , Sc, Ag и конденсированных: Sc, Al, Al_3Sc , Al_2Sc , AlSc, AlSc₂. В состав идеального раствора были включены только атомы Sc и Al. Согласно модели ИРПВ, состав ассоциатов, входящих в раствор, тождествен составу реально существующих соединений в соответствии с диаграммой состояния. Поэтому, наряду с атомами Sc и Al, в число составляющих раствора были включены ассоциаты, соответствующие по составу интерметаллическим соединениям системы Al-Sc. Температурный интервал соответствовал 1600-2100 К для всей области составов диаграммы состояния.

Представительный массив расчетных данных об избыточных функциях системы Al-Sc показан в табл.5. Здесь приведены значения интегральных энтальпий и интегральных избыточных энергий Гиббса образования жидких сплавов при температурах 1873 и 2073 К. Легко видеть, что энтальпии смешения закономерно уменьшаются по абсолютному значению с ростом температуры.

Таблица 5

Зависимость избыточных интегральных термодинамических функций от состава и температуры в системе Al-Sc

X_{Sc}	1873 К		2073 К	
	$-\Delta H^{изб}$, Дж/моль*	$-\Delta G^{изб}$, Дж/моль	$-\Delta H^{изб}$, Дж/моль	$-\Delta G^{изб}$, Дж/моль
0,1	14468	14668	14226	14703
0,2	28340	27544	27806	27487
0,3	38507	36223	37817	36015
0,4	43650	39991	42885	39640
0,5	45553	40645	44751	40163
0,6	43520	38427	42957	37912
0,7	36012	32433	35378	32065
0,8	24737	23101	24643	22932
0,9	12495	12019	12470	11969

*Размерность относится к 1 молю атомов в сплаве

В следующем подразделе 4й главы нами было выполнено термодинамическое моделирование взаимодействия сплавов системы алюминий-скандий с фторидом и хлоридом скандия.

Для трифторида скандия моделирование производили в температурном диапазоне 1100-1400 К в интервале давлений 1-10⁶ Па. Согласно данным модельных равновесных расчетов, не учитывающих кинетику реакций, восстановление трифторида скандия избытком алюминия до триалюминида (Al₃Sc) термодинамически выгодно во всем рассмотренном интервале температур и давлений. В табл.6 приведены равновесные составы смесей в рассмотренном температурном интервале при нормальном давлении (0,1 МПа). Вещества, мольная доля которых пренебрежимо мала, не показаны в таблице. Можно видеть, что доля монофторида алюминия с ростом температуры непрерывно растет.

В то же время, из литературных данных известно, что прямое восстановление трифторида скандия алюминием с получением сплава проводят ступенчато при температурах 865-1300⁰С (1138-1573 К). Это объясняют низким давлением паров фторидов алюминия (в том числе субфторида AlF) при сравнительно небольших температурах. Наряду с этой причиной использования высокотемпературных процессов, следует назвать и обычные кинетические затруднения для реакций таких химически устойчивых соединений, как ScF₃ ($\Delta_f H^0 = -1629$ кДж/моль), особенно до расплавления металлического алюминия.

Так или иначе, этот вариант изготовления лигатур алюминий-скандий работает с заметной скоростью (общее время процесса – от нескольких минут до нескольких часов) лишь при температурах, лежащих в верхней части интервала, взятого нами для моделирования.

Таблица 6

Равновесный состав основных продуктов восстановления чистого трифторида скандия избытком алюминия при давлении 0,1 МПа

Продукты взаимодействия. мольные доли*								
Т. К	Al (с)	AlF (g)	AlF ₂ (g)	AlF ₃ (g)	Al ₂ F ₆ (g)	AlF ₃ (с)	ScF ₃ (g)	Al ₃ Sc(с)
1100	0,727	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	0	0,121	0	0,121
1200	0,727	0,0005	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	0,121	0	0,121
1300	0,725	0,0026	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,0005	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,119	0	0,121
1400	0,716	0,0170	0,0003	0,0050	0,0002	0,110	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,121

*обозначение (с) описывает конденсированную (твердую или жидкую) фазу; обозначение (g) описывает газовую фазу.

На рис.7 приведена расчетная зависимость мольной доли газообразного субфторида алюминия (AlF) от давления в реакционной среде при температуре начала процесса 1138 К.

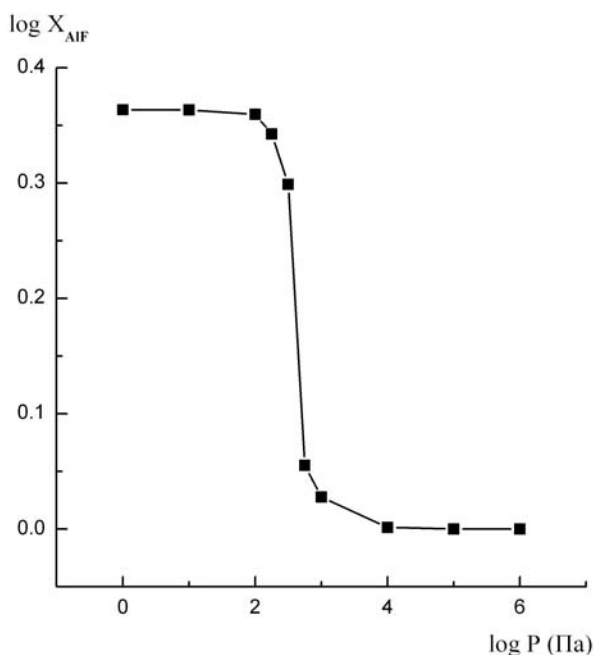


Рис.7. Зависимость мольной доли газообразного монофторида алюминия (AlF) от давления при взаимодействии алюминия и ScF₃ (для температуры 1138 К).

Можно видеть, что практически весь субфторид находится в газовой фазе при давлениях ниже 100 Па. При повышении общего давления доля газообразного субфторида резко падает, что замедляет протекание процесса. Не случайно одним из условий наиболее быстрого и полного проведения процесса восстановления является осуществление его в вакууме (Скороваров Д.И., Голобородов В.Н., Ласкорин Б.Н. и др. Способ получения лигатур алюминий-скандий. А.с. СССР 873692. Опубл. 30.11.1983).

Основной процесс восстановления трихлорида скандия алюминием при обычном давлении протекает в температурном интервале 1000-1100 К, т.е. задолго до достижения температуры плавления и температуры кипения ScCl_3 , которые весьма близки друг к другу.

На рис.8 показаны графические данные по равновесному содержанию основных реагирующих компонентов: ScCl_3 и Al_3Sc при давлении 0,1 МПа в изученном температурном интервале.

Легко видеть, что мольная доля трихлорида скандия в системе уменьшается практически до 0 при температуре около 1100 К. В то же время, мольная доля Al_3Sc возрастает и при этой же температуре достигает величины, близкой к постоянной. Численное неравенство мольных долей трихлорида и триалюминида объясняется израсходованием части алюминия с образованием двухфазного сплава ($\text{L}+\text{Al}_3\text{Sc}$), где L – насыщенный раствор скандия в жидком алюминии.

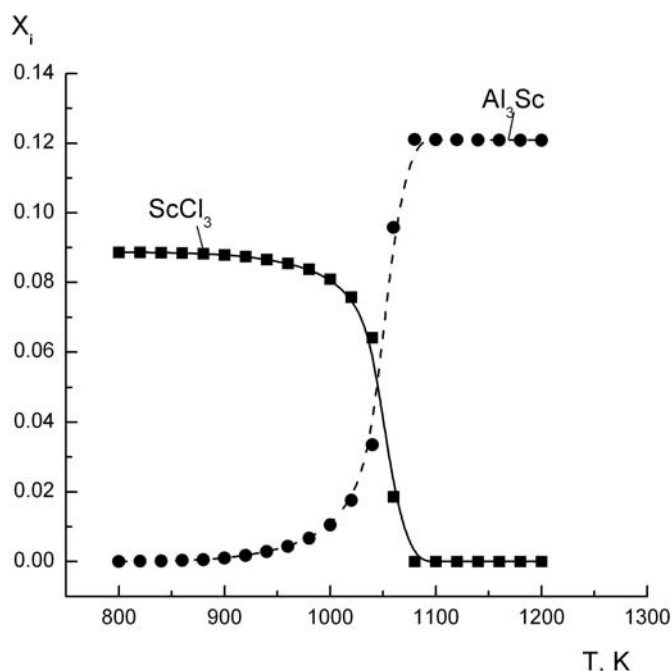


Рис.8. Восстановление трихлорида скандия алюминием при возрастании температуры при обычном давлении (10^5 Па). Квадраты, сплошная линия — мольная доля ScCl_3 (конденсированного); круги, пунктир — мольная доля триалюминида скандия.

Пятая глава диссертации посвящена изучению термодинамических свойств скандия в его бинарных сплавах с медью.

Энтальпии образования жидких сплавов системы медь - скандий из жидкой меди и твердого скандия при 1373 К были определены Ватанабе и Клеппа в высокотемпературном калориметре Кальве. Были получены следующие значения $\Delta_f H$ образования интерметаллидов из твердых компонентов при 298 К (кДж/г-ат): Cu_4Sc : $-14,0 \pm 0,4$; Cu_2Sc : $-17,4 \pm 1,1$; CuSc : $-20,9 \pm 1,3$.

Термодинамические свойства твердых сплавов Cu-Sc были изучены классическим методом ЭДС в работах Гончарука с соавторами и в динамическом варианте метода электродвижущих сил – в данной работе. Несмотря на хорошее согласие полученных значений энтальпий образования, энтропии ИМС в указанных работах согласуются не так хорошо.

В целом, термодинамическая информация для системы Cu-Sc крайне ограничена. Модельные расчеты с использованием подхода Миедема дают следующие (иногда различные в разных работах) величины теплот образования сплавов (кДж/г-ат): Cu_4Sc : -22,1; Cu_2Sc : -33,3; -41; CuSc : -35,6; -44.

Отдельно в специальном подразделе гл. 5 было исследовано прямое взаимодействие металлического скандия с жидкой медью с целью получения мультифазной системы Cu-Sc, содержащей в объеме слитка различные ИМС (двухфазные области). Цель ряда этих промежуточных экспериментов состояла в том, чтобы на одном или нескольких металлографических образцах наблюдать весь набор фаз системы на электронно-микроскопических изображениях, и, возможно, уточнить их структурные характеристики.

Пластина из металлического скандия, имеющая форму параллелепипеда сечением 3x5 мм и длиной 40 мм, погружалась в расплав металлической меди, имеющий температуру 1200°C. Данный расплав был предварительно разлит в предварительно подогретый графитовый тигель с внутренним диаметром 24 мм и высотой внутренней цилиндрической полости 50 мм. Скандиевая пластина полностью помещалась в залитую медью полость до начала затвердевания расплава меди. В результате происходило интенсивное взаимодействие скандия с медью, сопровождающееся заметным экзотермическим эффектом. Весь расплав затвердевал через короткое время (менее 1 мин).

Изготовленный металлографический шлиф, взятый на расстоянии 1,5 см от верхней части цилиндрического слитка, состоял из чистой меди (в радиальной части) и сплава медь-скандий в центральной части. При этом условия эксперимента были подобраны таким образом, чтобы получить «слоистую» структуру с наибольшим содержанием скандия в центре слитка и уменьшением по концентрации Sc по радиусу. Эта задача была успешно решена.

На рис. 9 показана слоистая структура в окрестности центральной части слитка.

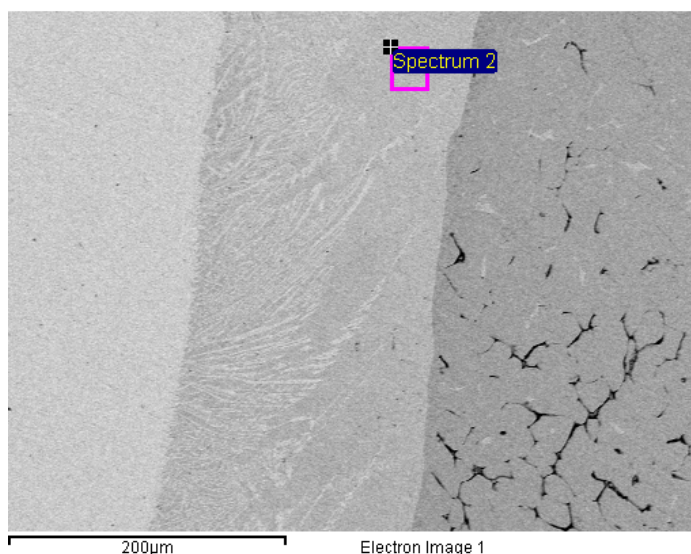


Рис.9. Слоистая структура вблизи центра слитка (электронное изображение, детектор обратных электронов).

Как это характерно для сканирующей электронной микроскопии (SEM) с детектором обратных электронов (BSD), контраст на фотографии соответствует среднему атомному номеру. Таким образом, в данном случае более светлый объект отвечает области с относительно большим содержанием меди, и наоборот.

В целом, состав областей на поверхности шлифов (от наиболее светлой до наиболее темной в обратных электронах) отвечал следующим содержаниям элементов, измеренным методом РСМА (ат.%): 1 – Cu – 100; 2 – Sc – $19,0 \pm 2,2$, медь – остальное; 3 – Sc – $34,5 \pm 1,2$, медь – остальное; 4 – Sc – $51,2 \pm 1,0$, медь – остальное; 5 – Sc – $71,4 \pm 1,4$, медь – остальное.

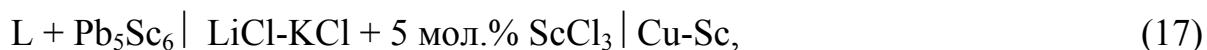
Полученные результаты говорят о том, что металлический скандий в данных (специально подобранных) условиях успевает полностью провзаимодействовать с жидкой медью. В то же время, затвердевание расплава приводит к фиксации геометрической картины растворения скандия в определенной заданной области. Это позволяет исследовать полученную мультифазную систему и определить состав областей практически для всей фазовой диаграммы медь-скандий.

Составы контрастных областей (при заданном разрешении РСМА) близки стехиометрии интерметаллидов, имеющих в бинарной системе медь-скандий. Это Cu_4Sc ($19,0 \pm 2,2$ ат.% Sc), Cu_2Sc ($34,5 \pm 1,2$ ат.% Sc), а также CuSc ($51,2 \pm 1,0$ ат.% Sc). Лишь наиболее богатый скандием регион соответствует области, получившейся в результате распада эвтектики Sc-CuSc, состав которой отвечает приблизительно 71 ат.% Sc.

Рентгеноструктурные исследования многофазного образца (дифрактометр Shimadzu XRD 7000C) четко подтверждают наличие в нем известных фаз Cu_2Sc и CuSc . Пики фазы Cu_4Sc либо сильно размыты, либо накладываются на

рефлексы от других интерметаллидов. Это не позволяет четко идентифицировать данную фазу по рентгенографическим таблицам. Однако, ее наличие на фазовой диаграмме подтверждено и хорошо обосновано различными группами исследователей путем термического анализа. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие в образце металлического скандия и наличие большого количества чистой меди. Это полностью подтверждает наши результаты, полученные методом РСМА.

В следующем подразделе гл. 5 было проведено детальное экспериментальное исследование термодинамических характеристик интерметаллидов системы Cu-Sc. В этих опытах (как и для алюминий-скандиевых сплавов) использовали хронопотенциометрический вариант метода ЭДС. Электродвижущие силы гальванического элемента:



были измерены в температурном интервале 650-1040 К.

Медный электрод в виде прямоугольной пластинки, погруженный в расплав электролита, подвергали катодной поляризации (плотность тока $i = 50-150$ мА/см², $\tau = 1-3$ мин). После отключения тока регистрировали изменение ЭДС гальванического элемента (17) во времени. Хронопотенциометрическая кривая характеризуется пятью участками стабилизации потенциала E (УСП I-V).

Анализ хронопотенциограмм, снятых при различных температурах, дает возможность определить зависимости $E = f(T)$ для всех площадок. Линейная обработка указанных зависимостей (в виде $E = a + bT$) позволяет получить для них параметры КФПЭД (табл. 7). Полученный экспериментальный материал дает возможность проанализировать фазовые равновесия во всей области составов системы Cu-Sc.

Первый (I) участок стабилизации соответствует потенциалу чистого скандия относительно сплава $L + Pb_5Sc_6$. Полученная в данной работе зависимость $E_1(T)$ (уравнение (18)) согласуется с литературными данными работы (E_1' , уравнение (19)):

$$- E_1 = 317,56 - 0,0266 \cdot T, \text{ мВ} \quad (18)$$

$$- E_1' = 312,45 - 0,0213 \cdot T, \text{ мВ} \quad (19)$$

Статистический анализ уравнений (18) и (19), показал, что они совместимы при 5% уровне значимости и могут быть описаны одной линейной зависимостью. Тем не менее, при пересчете значений потенциалов УСП II-V (табл.7) относительно чистого скандия использовали уравнение (19), как характеризующееся меньшей погрешностью. Это уравнение имеет следующие параметры КФПЭД: $a = 312,45$ мВ; $b = -0,0213$ мВ/К; $\langle T \rangle = 867,8$ К; $\langle E \rangle = 294,0$ мВ; $S_0^2 = 13,37$ мВ²; $l = 48$; $V = 995200$ К².

Таблица 7

Параметры КФПЭД для УСП I-V гальванического элемента (17)

№	E = a + bT		<T>, К	<E>, мВ	S ₀₂ , мВ ²	B, К ²	l
	a, мВ	b, мВ/К					
I	-317,56	0,0266	827,2	-295,5	43,64	846193	88
II	-162,28	-0,0158	846,8	-175,6	49,46	817832	91
III	-30,91	-0,1193	846,9	-132,0	61,69	918802	85
IV	85,90	-0,1376	851,4	-31,3	46,30	820577	101
V	45,65	-0,0382	855,3	13,0	86,42	1188247	124

Сопоставление площадок (I-V) с фазовой диаграммой системы скандий-медь позволяет идентифицировать их со следующими двухфазными областями: I - Sc+CuSc; II - CuSc+Cu₂Sc; III – Cu₂Sc+Cu₄Sc; IV – Cu₄Sc + Cu (твердый раствор Sc в Cu). Пятая область стабилизации характеризовалась, как правило, большей протяженностью во времени и плавным переходом к потенциалам, характерным для чистой меди. Поэтому при анализе термодинамических данных она была интерпретирована как соответствующая однофазному твердому раствору на основе меди.

С использованием данных табл.7, а также известных термодинамических характеристик электрода сравнения (L + Pb₅Sc₆) (уравнение (19)) были рассчитаны парциальные термодинамические функции скандия в его сплавах с медью, которые приведены в табл.8.

Таблица 8

Парциальные термодинамические характеристики скандия в его сплавах с медью

Область	- Δ H _{Sc} , кДж/моль	- Δ S _{Sc} , Дж/моль·К	- Δ G _{Sc} (850К), кДж/моль
CuSc + Cu ₂ Sc	43,47 ± 4,3	10,74 ± 5,1	34,34 ± 0,5
Cu ₂ Sc + Cu ₄ Sc	81,49 ± 4,5	40,70 ± 5,2	46,90 ± 0,6
Cu ₄ Sc + Cu	115,30 ± 4,2	45,99 ± 5,0	76,21 ± 0,4

Данные табл.8 дают возможность найти интегральные термодинамические характеристики ИМС в системе Cu-Sc в температурном интервале 650-1049 К (кДж/г-ат):

$$\Delta_f G (\text{Cu}_4\text{Sc}) = - (23,1 \pm 0,8) + (9,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-3} T, \quad (20)$$

$$\Delta_f G (\text{Cu}_2\text{Sc}) = - (32,8 \pm 1,0) + (14,5 \pm 1,2) 10^{-3} T, \quad (21)$$

$$\Delta_f G (\text{CuSc}) = - (35,5 \pm 1,3) + (13,5 \pm 1,6) 10^{-3} T. \quad (22)$$

Массив термодинамических результатов, полученный в данной работе, в сочетании с литературными данными, позволил провести термодинамическое моделирование системы Cu-Sc методом идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) во всей области составов для температур 1600-2200 К.

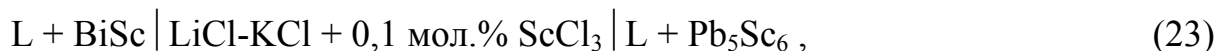
Эти расчеты позволили определить термодинамические активности компонентов, оценить особенности кластерного строения расплава в модели ИРПВ.

Глава 6 диссертационной работы посвящена экспериментальному изучению термодинамических свойств бинарных сплавов скандия со свинцом методом электродвижущих сил.

Двухфазный жидкий сплав скандия со свинцом ($x_{\text{Sc}} \approx 5-10$ ат.%), активность скандия в котором существенно понижена, является удобным электродом сравнения, который был широко использован в данной работе. Жидкий свинец может быть применен также в качестве катода при выделении скандия из солевых расплавов. В экспериментальной работе (Palenzona и Manfrinetti, J. Alloys and Compounds. 1995. V.220. P.157-160) авторы изучали фазовую диаграмму Pb-Sc в области составов, богатой свинцом (35-100 масс.%). Область, богатая скандием, до настоящего времени не исследована. В изученной области составов были обнаружены два интерметаллических соединения (ИМС) - Pb_3Sc_5 и Pb_5Sc_6 . Эти интерметаллиды имеют структуры типа Si_3Mn_5 и Ge_5Ti_6 , соответственно.

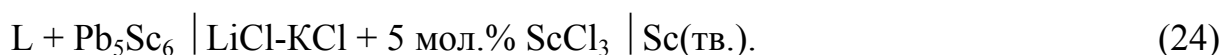
Термодинамика системы Pb-Sc была исследована независимо в «классическом» и динамическом («хронопотенциометрическом») варианте метода ЭДС.

В классическом («равновесном») варианте (Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. - Челябинск: Металлургия, 1989) измеряли ЭДС гальванического элемента



При этом содержание скандия (ат.%) в сплавах (L+ИМС) составляло от 12,3 до 24,7. Эти величины заведомо превосходят растворимость скандия в жидком свинце. Поэтому от состава ИМС будут зависеть лишь результаты пересчета экспериментальных данных в интегральные термодинамические свойства интерметаллида. Сами опытные данные не зависят от состава ИМС, наиболее богатого легкоплавким компонентом. Измерения производили в температурном интервале 610-1140 К.

В динамическом варианте (данная работа) определяли ЭДС для следующего гальванического элемента



На электрод, представляющий собой медную пластинку, погруженную в солевой расплав, электролитически осаждали тонкий слой скандия (плотность тока 50-100 мА/см², время осаждения 1-3 мин). После отключения тока регистрировали изменение ЭДС во времени при фиксированной температуре.

На кривых отключения медного катода, покрытого металлическим скандием, первая область стабилизации потенциала отвечает разности ЭДС между электродом сравнения (сплав L + Pb₅Sc₆) и металлическим скандием. Всего было получено около 100 кривых отключения (хронопотенциограмм) при различных температурах в интервале 650-1040 К, что позволило построить температурные зависимости ЭДС гальванического элемента (24).

Для сопоставления результатов различных работ в табл. 9 приведены ЭДС расплавов (L + Pb₅Sc₆), пересчитанные относительно металлического скандия.

Статистический анализ, выполненный по стандартным методикам, показал, что результаты работ совместимы при уровне значимости q=0,05. Они принадлежат одной генеральной совокупности.

Объединенная прямая описывается уравнением:

$$E = (314,14 \pm 7,2) - (0,023 \pm 0,008) \cdot T, \text{ мВ.} \quad (25)$$

Таблица 9
Электродвижущие силы сплавов (L+Pb₅Sc₆)

ЭДС, мВ					$\Delta T,$ К	Источник
650 К	750 К	850 К	950 К	1050 К		
298,6±2,0	296,5±1,4	294,3±1,1	292,2±1,3	290,1±1,8	608÷1111	Литерат.
300,3±2,9	297,6±1,8	295,0±1,4	292,3±1,8	289,6±3,5	650÷1040	Данная работа

Параметры КФПЭД для этого уравнения составляют: $b = -22,97 \cdot 10^{-3}$ мВ/К; $\langle E \rangle = 294,54$ мВ; $\langle T \rangle = 853,2$ К; $S_0^2 = 32,96$ мВ²; $V = 1911125$ К²; $l = 136$.

Выражение (25) позволяет определить энтальпию и энтропию образования ИМС Pb₅Sc₆ из твердого скандия и жидкого свинца:

$$\Delta_f H (\text{Pb}_5\text{Sc}_6) = - (49,60 \pm 1,2) + (3,65 \pm 1,3) \cdot 10^{-3} T, \text{ кДж/г-ат.}$$

Учет термодинамических характеристик плавления свинца дает возможность найти стандартные термодинамические функции образования ИМС Pb₅Sc₆ (при 298,15 К) в приближении Неймана-Коппа: $\Delta_f H^0 = -47,41 \pm 1,2$ (кДж/г-ат), $\Delta_f S^0 = 0,0 \pm 1,3$ (Дж/(г-ат)·К).

В седьмой главе обсуждается построение теоретических моделей (главным образом, полуэмпирических), позволяющих с достаточной точностью рассчитывать энтальпии образования твердых ИМС, а также жидких сплавов в системах Me-R.

Рассмотрена сравнительно однородная группа сплавов с сильным взаимодействием (где Me = легкоплавкие p-металлы: Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi; R = Sc, Y, La, лантаноиды).

При этом за основу модели принимается соотношение, в котором закладываются определенные допущения о виде концентрационной зависимости, а "энергетические параметры" металлов (изначально) вычисляются по опытным данным.

В диссертационной работе автором была предложена оригинальная модель для описания энтальпий смешения ($\Delta_{\text{mix}}H$) компонентов в жидких бинарных сплавах выбранной группы (Me-R).

Первая часть выражения для $\Delta_{\text{mix}}H$ представляет собой энергетическую константу $C_{\text{Me-R}}$, а вторая – концентрационную функцию, которая совершенно не зависит от энергетических параметров взаимодействия. Полученная формула для расчета энтальпии смешения применительно к сплавам Me-R может быть переписана следующим образом:

$$\Delta_{\text{mix}}H(x_R) = C_{\text{Me-R}} \cdot x_R (1 - x_R) / (1 + x_R (g - 1)), \quad (26)$$

где x_R – концентрация редкоземельного металла; $g = (r_R/r_{\text{Me}})^3$. Величины r_R и r_{Me} представляют собой кристаллохимические «металлические» радиусы атомов, которые были взяты непосредственно из справочных данных.

Для расчета концентрационной зависимости по формуле (26) никакие подгоночные параметры не используются. Однако, вычисление энергетической константы требует привлечения либо экспериментальных данных по описываемой бинарной системе, либо другой модели, которая содержит необходимую информацию. В данной работе в качестве такой модели использовали описанный выше подход Миедема с оптимизированными модельными параметрами.

Вычислительная процедура включала расчет оценочных значений энтальпий смешения по Миедема и, далее, определение величин $C_{\text{Me-R}}$ для бинарных сплавов алюминий-РЗМ. Значения $C_{\text{Me-R}}$ вычислялись с использованием соотношения (26) как среднее по всей концентрационной зависимости. Таким образом, были получены наиболее точные аппроксимации $\Delta_{\text{mix}}H(x_R)$ на основе формулы (26), привязанные не к экспериментальным данным, а к данным модели Миедема.

Примеры результата расчетов энтальпий смешения для бинарных систем Al-R приведены на рис.10 (сплавы алюминия со скандием и иттрием) В табл. 10 приведены вычисленные нами значения энтальпий смешения (формула (26)) для систем алюминий-РЗМ (кроме Al-Pm) во всей области составов.

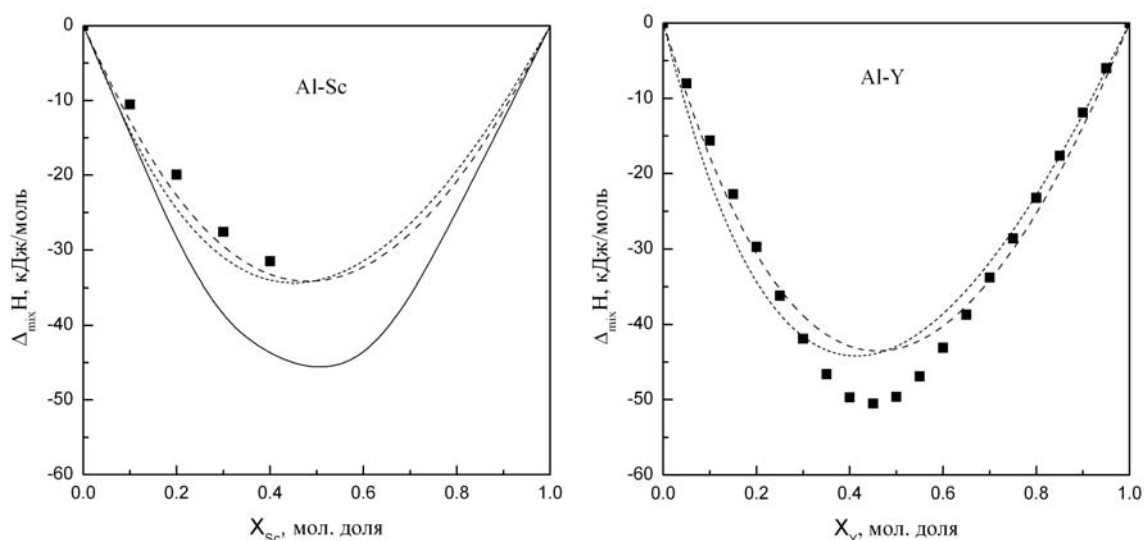


Рис.10. Энтальпии смешения для систем Al-Sc и Al-Y; сплошная линия – расчет по модели ИРПВ, 1873 К; длинный пунктир – расчет по модели Миедема, короткий пунктир – аппроксимация по формуле (26); точки – эксперимент, 1873 К.

Таблица 10

Энергетические константы и вычисленные интегральные энтальпии смешения для жидких бинарных сплавов алюминий-РЗМ.

Me-R	$-C_{Me-R}$, кДж/моль	Величины $-\Delta_{mix}H$ (кДж/моль) для мольной доли РЗМ (x_R)				
		0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
Al-Sc	173,1	14,8	30,0	34,6	26,8	10,7
Al-Y	260,5	21,3	41,8	43,0	31,8	12,2
Al-La	342,6	27,4	52,5	52,9	38,6	14,6
Al-Ce	332,6	27,0	52,6	53,7	39,5	15,1
Al-Pr	326,9	26,7	52,1	53,4	39,4	15,0
Al-Nd	329,4	26,8	52,5	53,8	39,7	15,2
Al-Sm	285,7	23,3	45,9	47,2	34,9	13,4
Al-Eu	260,4	19,8	35,4	34,1	24,1	8,9
Al-Gd	259,1	21,3	42,2	43,8	32,5	12,5
Al-Tb	269,4	22,2	44,6	46,5	34,8	13,4
Al-Dy	233,2	19,3	38,6	40,3	30,1	11,6
Al-Ho	246,7	20,4	41,1	43,1	32,3	12,5
Al-Er	241,3	20,1	40,6	43,0	32,0	12,4
Al-Tm	224,6	18,7	38,0	40,1	30,2	11,7
Al-Yb	225,8	17,7	33,0	32,6	23,5	8,8
Al-Lu	157,3	11,5	25,1	28,2	22,5	9,2

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследованы равновесные потенциалы скандия в эвтектическом расплаве LiCl-KCl в температурном интервале 650-875 К. Полученные значения позволили определить валентное состояние скандия в хлоридном расплаве, найти условные стандартные потенциалы скандия в данной солевой системе.

2. В результате серии опытов изучены равновесные потенциалы скандия в эквимольном расплаве NaCl-KCl в температурном интервале 950-1080 К. Специально проведенные эксперименты позволили доказать наличие в исследуемом расплаве только одной валентной формы скандия - Sc^{3+} , что впоследствии полностью подтвердили исследования независимых авторов.

3. Найдено, что закономерности изменения условных стандартных потенциалов, а также теплот растворения твердого хлорида скандия в исследованных расплавах, подтверждают положения, сформулированные ранее в литературных источниках.

4. Разработан оригинальный теоретический подход, включающий применение математически строгой теоремы вириала к полуэмпирическим выражениям для энергии атомизации соединений; количественно найдены степени ионности связи и эффективные заряды ионов во всех галогенидах щелочных металлов; они находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. С помощью разработанной модели определены степени ионности связи и эффективные заряды ионов в хлоридах редкоземельных металлов (в том числе скандия), а также урана и плутония.

5. Проведенные расчеты взаимозависимостей энергий атомизации и эффективных зарядов для трихлоридов Sc, U и Pu в расплавах хлоридов щелочных металлов позволили объяснить и прогнозировать рост абсолютных значений энтальпий образования $MeCl_3$ в ряду растворителей LiCl \rightarrow CsCl.

6. Экспериментально изучены особенности поведения мультифазных систем, содержащих алюминий и скандий, в различных условиях. В частности, такие системы получали путем электроосаждения скандия на алюминий из солевого расплава. Кроме того, в отдельных опытах исследовали системы Al-Sc, содержащие последовательность двухфазных областей, полученные путем прямого взаимодействия жидкого алюминия и скандия. Электронно-микроскопическое, РСМА, а также рентгенофазовое исследование образцов показало, что электрохимический метод наиболее пригоден для получения послойной мультифазной структуры. В то же время, прямое взаимодействие алюминий-скандий в условиях проведенных экспериментов позволило получить только последовательность Sc-Al₃Sc-(твердый раствор скандия в Al+Al₃Sc).

7. Проведено исследование особенностей кристаллизации двухфазного сплава (L + Al₃Sc) в условиях медленного затвердевания, при специально заданной геометрии тиглей. Показано, что в данных условиях малые добавки определенных металлов (например, титана) позволяют получить особые

структуры, содержащие некогерентные сферические частицы интерметаллида Al_3Sc (Ti) большого размера (10-20 мкм и более). При этом титан изоморфно замещает скандий в структуре интерметаллического соединения ($L1_2$). Размеры частиц интерметаллидов (дисперсоидов) позволили исследовать их структуру методом обычной сканирующей электронной микроскопии с РСМА. Оказалось, что сферические дисперсоиды имеют структуру ядро-оболочка (core-shell). При этом практически весь титан оказывается сосредоточен в интерметаллидах, и не обнаруживается в матрице сплава. Дальнейшие исследования сегрегации при медленном затвердевании сплавов Al-Sc, содержащего до 1,2 масс.% Sc и до 0,6 масс.% Ti, показали наличие в структуре слитков областей с различным содержанием компонентов. Нами было обнаружено одновременное существование двух типов интерметаллидов в матрице сплава (Al_3Sc с изоморфным включением титана, 1 тип), а также игольчатых кристаллов Al_3Ti , содержащих известную долю скандия (2 тип). Сфероидальные частицы размером 10-20 мкм были обнаружены только для интерметаллидов 1 типа. Дальнейший их рост приводит к плавному переходу к гранной, а затем и дендритной форме.

8. Исследованы термодинамические свойства твердых бинарных сплавов Al-Sc во всей области составов, в интервале температур 680-870 К.

9. Сформирован массив термохимической информации на основе полученных экспериментальных результатов, внесенный в базу данных (БД) программного комплекса "Terra". Проведено термодинамическое моделирование поведения бинарных сплавов Al-Sc в широкой области составов, в интервале температур 1873-2073 К. Это позволило определить избыточные термодинамические свойства жидких сплавов Al-Sc, найти теплоты смешения сплавов.

10. Произведено термодинамическое моделирование взаимодействия алюминия с трифторидом и трихлоридом скандия. Получен ряд зависимостей, связывающих степень восстановления скандия с давлением, температурой и концентрацией. Эти зависимости имеют как существенное фундаментальное, так и важное прикладное значение.

11. Специальными экспериментальными методами получены мультифазные системы медь-скандий, изучены особенности их поведения в различных условиях. Подобные системы получали путем электроосаждения скандия на медь из солевого расплава при различных температурах, плотностях тока и других параметрах процесса. В отдельных экспериментах исследовали системы Cu-Sc, содержащие последовательность эвтектик и двухфазных областей, полученные путем прямого взаимодействия жидкой меди и скандия в условиях, специально подобранных эмпирически. Известно, что для получения послойной мультифазной структуры наиболее пригоден электрохимический метод. В то же время, прямое взаимодействие медь-скандий в условиях проведенных экспериментов позволило получить всю известную по диаграмме состояния последовательность двухфазных областей, что было подтверждено РСМА и рентгенодифракционными исследованиями.

12. В условиях электроосаждения скандия на медный катод методом электродвижущих сил (хронопотенциометрический вариант) были исследованы термодинамические свойства твердых бинарных сплавов Cu-Sc во всей области составов, в интервале температур 650-1040 К.

13. Был сформирован массив информации по системе медь-скандий, внесенный в базу данных (БД) программного комплекса "Терга", описанного выше. Далее было проведено термодинамическое моделирование поведения бинарных сплавов Cu-Sc в широкой области составов, в интервале температур 1873-2073 К. Это позволило определить избыточные термодинамические свойства жидких сплавов Cu-Sc, найти энтальпии смешения сплавов, получить весь комплекс термохимических данных, которые необходимы для расчета взаимодействия скандий-содержащих солевых расплавов с твердой и жидкой медью.

14. Термохимические свойства жидких двухфазных сплавов скандия со свинцом были изучены в двух различных сериях экспериментов с помощью разных модификаций метода ЭДС в солевых расплавах. В результате были получены взаимно согласующиеся данные, что позволило более точно определить парциальную энергию Гиббса для скандия в его жидком двухфазном сплаве со свинцом: $\Delta G_{Sc} = - (90,93 \pm 2,1) + (6,7 \pm 2,3) \cdot 10^{-3} T$, кДж/моль Sc. Эти результаты в сочетании с исследованиями по составу и структуре интерметаллидов в системе Pb-Sc дали возможность найти интегральные термодинамические характеристики ИМС Pb_5Sc_6 в данной системе.

15. Разработаны нетривиальные полуэмпирические модели энтальпии образования сплавов, включающие два основных вклада - концентрационную зависимость (не содержащую энергетических параметров) и "энергетическую константу", содержащую всю информацию об интенсивности взаимодействия компонентов.

16. Разработана и развита оригинальная схема "неэмпирических" расчетов энтальпий образования жидких сплавов Me-R, в которой в явном виде не используются опытные данные. "Энергетические константы" вычисляются на основе адаптированного модельного подхода Миедема, а концентрационная зависимость интегральной теплоты смешения определяется с помощью предложенного автором соотношения, в котором параметрами являются металлические радиусы компонентов, взятые из справочных данных. Предложенный в работе подход дал возможность рассчитать теплоты смешения сплавов Me-R (включая скандиевые сплавы) во всей области составов. Эти результаты могут быть использованы как для фундаментальных исследований, так и для расчета технологических процессов, связанных с химическим и электрохимическим взаимодействием металлических и солевых расплавов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

Статьи в журналах:

1. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Распопин С.П. Оценка теплот образования сплавов редкоземельных и актиноидных элементов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1986, № 4. С.73-76.

2. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Распопин С.П. Расчет энтальпий образования сплавов редкоземельных металлов. 1. Общие принципы подхода // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1987, № 3. С. 59-62.

3. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Распопин С.П. Расчет энтальпий образования сплавов редкоземельных металлов. 2. Определение модельных параметров // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1987, № 4. С.109-111.

4. Шубин А.Б. О расчете ионности связи в кристаллах по термохимическим данным // Журнал структурной химии, 1990, т.31, № 2. С. 34-39.

5. Шубин А.Б. Аналитическое выражение для описания энтальпий смешения жидких металлических сплавов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1990, № 2. С.33-37.

6. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Распопин С.П., Бретцер-Портнов И.В. Равновесные потенциалы скандия в эвтектическом расплаве хлоридов калия и лития // Расплавы, 1991, № 6. С. 102-104.

7. Ямщиков Л.Ф., Шубин А.Б., Распопин С.П., Смирнов А.Г. Термодинамические свойства интерметаллидов в системе Sc-Cu // Известия АН СССР. Металлы, 1992, № 3. С. 204-206.

8. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Яценко С.П., Зобнин С.С., Яковлев О.Б. Термодинамические свойства интерметаллидов в системе Sc-Al // Металлы, 1999, № 6. С.121-122.

9. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Яценко С.П. Равновесные потенциалы скандия в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия // Расплавы, 2000, № 5. С.67-69.

10. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю., Куликова Т.В. К вопросу о термодинамических свойствах жидких сплавов алюминия со скандием // Металлы, 2008, № 5. С. 9-14.

11. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. Система медь-скандий: термодинамические свойства интерметаллидов и жидких сплавов // Расплавы, 2009, № 6. С. 11-18.

12. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. Энтальпии смешения редкоземельных металлов с алюминием: модельные расчеты // Расплавы, 2010, № 1. С.44-50.

13. Куликова Т.В., Шубин А.Б., Быков В.А., Шуняев К.Ю. Термодинамические исследования состава газовой фазы над расплавами системы алюминий-скандий // Известия РАН. Серия физическая, 2010, т.74, № 8. С. 1212-1213.

14. Шубин А.Б., Попова Э.А., Шуняев К.Ю., Пастухов Э.А. Сферические частицы интерметаллидов большого радиуса со структурой ядро-оболочка в сплавах алюминия со скандием // Расплавы, 2010, № 4. С. 11-17.

15. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. Термодинамические расчеты взаимодействия галогенидов скандия с алюминием // Журнал физ. химии, 2010, т.84, № 12. С. 2205-2210.

16. Попова Э.А., Шубин А.Б., Котенков П.В., Бодрова Л.Е., Долматов А.В., Пастухов Э.А., Ватолин Н.А. Лигатура Al-Sc-Zr и оценка ее модифицирующей способности // Расплавы, 2011, № 1. С.11-15.

17. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. Thermodynamic properties of liquid Sc-Al alloys: model calculations and experimental data // J. of Physics: Conference Series, 2008, V.98. P.032017.

18. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu., Yamshchikov L.F Thermodynamic Properties of Intermetallic Compounds in Al-Sc, Cu-Sc and Pb-Sc Systems // Archives of Metallurgy and Materials, 2008, V.53, Issue 4. P.1119-1125.

19. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu., Yamshchikov L.F. Thin Scandium Layer on Solid Aluminium: Thermodynamic Investigation // Defect and Diffusion Forum, 2011, Vols.312-315. P.211-216.

Статьи в книгах и сборниках:

1. Зобнин С.С., Шубин А.Б., Петреев Д.А., Яценко С.П. Термодинамическое обеспечение и создание новых технологий получения и переработки алюминиевых сплавов, содержащих РЗМ // В сб.: Химия твердого тела. Структура, свойства и применение новых неорганических материалов. II. Екатеринбург. УрО РАН. 1998. С.100-106.

2. Шубин А.Б., Зобнин С.С., Ардашев М.А., Яценко С.П. Бестоковое получение алюминий-скандиевой лигатуры // IV Региональная научно-практическая конференция «Алюминий Урала-99». Краснотурьинск, 1999. С. 76-77.

3. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю., Куликова Т.В. Расчет термодинамических свойств жидких сплавов скандия с алюминием // Труды II Международного семинара «Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы, наносистемы)». – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2006. С. 17-20.

4. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. Расчет концентрационной зависимости энтальпий смешения бинарных металлических сплавов // Труды XII Российской Конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Екатеринбург, 2008. С. 315-318.

5. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. Heats of Formation of Rare-Earth Metals Alloys: Semi-Empirical Calculations and Experimental Data // Fifth International Conference on Mathematical Modelling and Computer Simulation of Material Technologies MMT-2008. Ariel, Israel, 2008. Vol.1. P.1_172-1_177.

6. Шубин А.Б., Попова Э.А., Бодрова Л.Е., Долматов А.В., Шуняев К.Ю., Пастухов Э.А. Исследование структурных свойств двухфазного сплава

алюминий-скандий // В сб. трудов ЦКП «Рациональное природопользование и передовые технологии материалов». Екатеринбург, УрО РАН, 2009. С.46-48.

7.Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. Aluminium-Rare Earth Metal Alloys: Hybrid Model of Enthalpies of Mixing // Proceedings of the Sixth International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies: MMT 2010. Ariel, Israel, 2010. P.1-321-1-328.

8.Pastukhov E.A., Popova E.A., Shubin A.B., Kotenkov P.V. Structural Peculiarities of Al-Ti-Zr Modifying Ligatures // Proceedings of the 10th Israeli-Russian Bi-National Workshop 2011 “The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials”. Israel, Jerusalem, 2011. P.149-155.

9.Шубин А.Б., Попова Э.А., Шуняев К.Ю., Пастухов Э.А. Формы роста интерметаллических соединений при медленном затвердевании расплавов Al-Sc, содержащих добавку титана // Труды 13 Российской Конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Екатеринбург, 2011, Т.2. С.74-77.

Патенты

1. Пат. 2124574 РФ, МПК⁶ С22С1/03. Способ получения лигатуры скандий-алюминий (его варианты) / Шубин А.Б., Зобнин С.С., Яценко С.П. - Опубл. 10.01.99.

Кроме того, опубликовано 15 наименований **тезисов научных докладов и сообщений** на конференциях.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. К.Ю.Шуняеву, профессору Л.Ф.Ямщикову, профессору С.П.Распопину за поддержку, дискуссии и ценные рекомендации. Особая благодарность к.х.н. Э.А.Поповой, к.х.н. Л.Е.Бодровой, н.с. С.И.Норицыну, н.с. Н.Б.Романовой за помощь в проведении экспериментальных работ. Автор признателен всем соавторам публикаций за участие в исследованиях и ценные советы, полученные при обсуждении результатов.