

*XIV Российская ежегодная конференция
молодых научных сотрудников и аспирантов
"Физико-химия и технология
неорганических материалов"
(с международным участием)*

**СБОРНИК ТРУДОВ
конференции**

17-20 октября 2017 г.

ИМЕТ РАН
Москва 2017

УДК 539.3/.6+ 544+ 546.03

ББК 24,1+ 24.5

P76

Ф50 XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 17-20 октября 2017 г. / Сборник трудов. – М:ИМЕТ РАН, 2017, 530.

ISBN 978-5- 9500763-3-6

В сборнике материалов опубликованы доклады XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», содержащие результаты фундаментальных исследований в области наук о материалах, включающих разработку физико-химических основ создания металлических и композиционных наноматериалов и нанотехнологий, керамики, интерметаллидов. В конференции приняли участие молодые научные сотрудники и аспиранты академических институтов, Государственных научных центров, а также студенты Высших учебных заведений России. Сборник предназначен для научных работников, специалистов, аспирантов, работающих в области наук о материалах, а также может быть полезен студентам старших курсов Высших учебных заведений.

Материалы опубликованы в авторской редакции.

Сборник материалов доступен на сайте www.m.imetran.ru

Проведение конференции поддержано фондом РФФИ (грант 17-38-10303 мол_г).

Организаторы конференции:

Федеральное агентство научных организаций,
Российская академия наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова,
Совет молодых ученых РАН,
Совет молодых ученых ИМЕТ РАН

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ Fe₂O₃–Y₂O₃.

Саенко И.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ivan.s.s@bk.ru

Высоколегированные ферритные стали имеют широкую область применения и высокую технологическую ценность. Внедрение дисперсных частиц оксида иттрия в ОЦК – матрицу железо–хромовой стали улучшает механические свойства данной стали и препятствует увеличению размеров зерен матрицы при работе сплава в интервале высоких температур, равных 0,5-0,6 от температуры плавления. Разработка таких композитных материалов требует полного понимания термодинамических свойств оксидной системы Fe₂O₃–Y₂O₃. Поэтому, цели настоящей работы состояли в разработке модели, позволяющей наиболее полно описать термодинамику и фазовые равновесия системы Fe₂O₃–Y₂O₃, на основе эмпирических и теоретических данных. Термодинамическое описание квази-бинарной системы Fe₂O₃–Y₂O₃ также играть важную роль в качестве подсистемы для исследований и моделирования систем высокого порядка.

В рамках данной работы, было проведено экспериментальное исследование фазовых равновесий системы Fe₂O₃–Y₂O₃. Для проведения тестовых экспериментов были получены 4 образца FY-1, FY-2, FY-3 и FY-4 составов 75, 25, 30 и 39 ат.% Fe₂O₃. Порошки оксидов Fe₂O₃ (99.99%, Alfa Aesar) и Y₂O₃ (99.99%, Alfa Aesar) были использованы в качестве исходных реагентов. Порошки оксидов были смешаны согласно требуемым пропорциям в агатовой ступке при добавлении диэтиленгликоля. Анализ состава приготовленных образцов проведенный на РЭМ методом РФА показал, что отклонения от состава лежат в районе ±1 ат.%. Для каждого образца был проведен дифференциально термический анализ (ДТА) используя SETSYS EVOLUTION 2400 (материал тигля: W, атмосфера: He, скорость нагрева: 10 К/мин; скорость охлаждения: 30 К/мин). Анализ ДТА-ТГА (термогравиметрический анализ) был проведен для образцов состава 75 и 39 ат.% Fe₂O₃ используя SETSYS EVOLUTION 1750 (материал тигля: PtRh10%, атмосфера: He, скорость нагрева: 10 К/мин; скорость охлаждения: 30 К/мин). Образцы после ДТА/ДТА-ТГ анализа были исследованы на растровом электронном микроскопе совместно рентгеноспектральным анализом.

Оценка термодинамических параметров и расчетов фазовой диаграммы системы Fe₂O₃–Y₂O₃ были выполнены с использованием программы Thermo-Calc с использованием модулей PARROT и POLY-3. С целью уменьшить расхождение между расчетными и экспериментальными данными, был использован метод наименьших квадратов с помощью модуля PARROT программы Thermo-Calc. Индивидуальные стат-веса были заданы для каждого типа экспериментальных данных с учетом возможных отклонений и точность каждого экспериментального метода.

Увеличение числа избыточных параметров взаимодействия и усложнения термодинамического описания температурной зависимости не всегда приводят к лучшему схождению между экспериментальными данными и результатами расчетов. Таким образом, стратегия оптимизации была направлена на получение наилучшей сходимости термодинамического описания с собранными данными литературы о фазовых отношениях и термодинамических свойств, используя минимум параметров. Обобщенный критерий " χ^2 " был использован в процессе оптимизации в качестве метода поиска минимума для зависимости сходимости модели от числа оптимизируемых параметров модели:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \left[\frac{\alpha_{i.cal.} - \alpha_{i.exp.}}{\delta \alpha_{i.exp.}} \right]^2 \cdot (N - p - 1)^{-1} \quad (1)$$

где: $\alpha_{i.exp.}$ - экспериментальное значение с погрешностью $\delta \alpha_{i.exp.}$; $\alpha_{i.cal.}$ - расчетные значения составов равновесных фаз или термодинамического потенциала Гиббса раствора или химического стехиометрического соединения; p - число независимых оптимизируемых параметров; N - общее число экспериментальных значений (узлов).

По результатам ДТА для образцов FY-2, FY-3 и FY-4 составов 25, 30 и 39 ат.% Fe₂O₃ было установлено, что граница растворимости лежит ближе к Y₂O₃ и составляет порядка 2 ат.%, что противоречит литературным данным. Результаты по температуре эвтектического равновесия хорошо согласуются друг с другом. Согласно литературным данным, температура эвтектического превращения L ↔ Y₂O₃ + YFeO₃ равна 1685 °С, согласно результатам ДТА в атмосфере гелия значение равно 1660 °С. Также, были проведен ДТА анализ для образца FY-1 состава 75 ат.% Fe₂O₃. Результаты ДТА для образца FY-1. Результаты по зафиксированным на кривой ДТА фазовым переходам воспроизводят данные по ранее опубликованной диаграмме (температура эвтектического превращения L ↔ Fe₃O₄ + Y₃Fe₅O₁₂ равна 1473 °С; отклонения от литературных данных не больше

10-12 °С). Микроструктурный анализ образцов FY-1 и FY-4, закристаллизовавшихся из расплава после ДТА, показал эвтектическую структуры составов 84 моль% и 42 моль% Fe_2O_3 соответствующие реакциям $L \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $L \leftrightarrow \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{YFeO}_3$. На основе полученных в настоящей работе и литературных экспериментальных данных, была проведена оптимизация термодинамического описания системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. Обобщенный метод " χ^2 " был использован в процессе оптимизации в качестве метода поиска минимума для зависимости сходимости модели от количество оптимизируемых параметров модели. Для поиска глобального минимума были использованы следующие модели: 1 оптимизируемый параметр (ОП) – модель регулярных растворов для описания жидкой фазы, 2 ОП – модель регулярных растворов для описания жидкой фазы и границы растворимости Fe_2O_3 в Y_2O_3 , 3 ОП – модель суб-регулярных растворов для описания жидкой фазы и модель регулярных растворов для описания энергии смещения Fe_2O_3 и Y_2O_3 и 4 ОП – модель суб-регулярных растворов для описания жидкой фазы, учитывая возможную температурную зависимость параметра смещения и модель регулярных растворов для описания энергии смещения Fe_2O_3 и Y_2O_3 . Результаты оптимизации данных моделей представлена на Рисунке 2. Как видно из представленной на Рисунке 2 зависимости, использование 4-ех ОП не приводит к улучшению сходимости модели. Таким образом, можно сделать вывод, что модель суб-регулярных растворов для описания жидкой фазы и модель регулярных растворов для описания энергии смещения Fe_2O_3 и Y_2O_3 отвечает глобальному минимуму термодинамического описания данной системы.

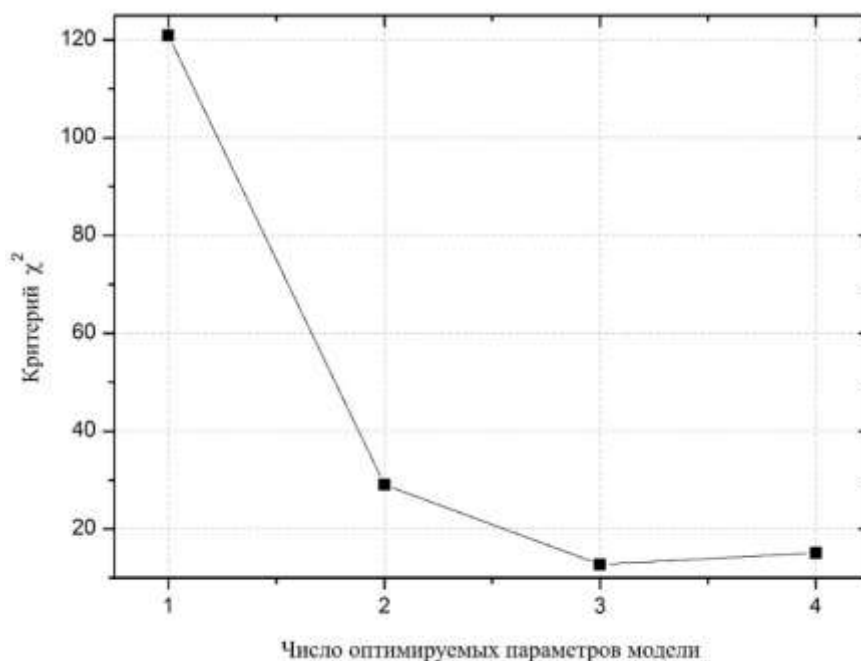


Рисунок 1 - Зависимости сходимости модели от количество оптимизируемых параметров модели

Выводы по данной работе: 1) Проведен критический обзор научной периодике на тему фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в квази-бинарной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. 2) Фазовые равновесия в данной системе уточнены экспериментально используя методы рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и дифференциально термического анализа (ДТА). 3) Термодинамические параметры были оптимизированы с использованием метода CALPHAD. 4) Для поиска глобального минимума был использован обобщенный метод " χ^2 ", учитывающий зависимость сходимости модели от числа оптимизируемых параметров модели. Получено самосогласованное термодинамическое описание системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, отвечающее условиям глобального минимума.

Автор выражает благодарность профессору, д.ф.-м.н. А.Л. Удовскому, и к.х.н. О.Б. Фабричной за помощь в проведении работы и обсуждении ее результатов.
