

ЛИТЕРАТУРА

1. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М.:Металлургия, 1966. 166 с.
2. Гинкул С.И., Шелудченко В.И., Кравцов В.В. Вопросы тепло- и массопереноса в материалах, нагрева и охлаждения металла. Донецк: РИА ДонНТУ, 2000. 162 с.
3. Гультаев А. Визуальное моделирование в среде MATLAB. Санкт Петербург: Питер, 2000. 430 с.
4. Лазарев Ю.Ф. MatLAB 5.x. Киев: BHV, 2000. 382 с.
5. Fast J.D. Interaction of metals and gases. Vol. 2: Kinetics and Mechanisms: Macmillan, 1975. p. 338.

© Лебедев К А Приседский В В

УДК 541.13:541.12.017

Комаров В.П. (НТЦ Реактивэлектрон НАН Украины), **Прилипко Ю.С.** (ДонНТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА Э Д С К ИЗУЧЕНИЮ АКТИВНОСТИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Отработана методика определения влияния активности порошков на процесс спекания. Показано что парциальная молярная свободная энергия кислорода μ_{O_2} является критерием эффективности спекания

Использование ячеек с твердыми электролитами для исследования термодинамических свойств различных веществ широко распространено в научной практике. Эти исследования могут включать определение активности компонентов оксидов и солей, изменение потенциала Гиббса, энтальпию и энтропию реакций образования химических соединений [1, 2].

Целью настоящей работы является отработка методики определения активности неравновесных образцов ZrO_2 , являющихся основным компонентом пьезокерамических материалов на основе ЦТС, и изучение влияния активности образцов на процесс их спекания. Для этого проведены измерения э.д.с. гальванической ячейки с твердым электролитом при высоких температурах [3, 4], удельной поверхности порошков ZrO_2 [5, 6], dilatометрические измерения усадки образцов ZrO_2 [7].

Исследования проводились на промышленных партиях ZrO_2 (№ 4, 36, 40) квалификации ч, полученных на Донецком заводе химических реактивов (ДЗХР) и промышленных образцах диоксида циркония различных месторождений (ZrO_2 – I, г.Волноваха ZrO_2 – II III – г.Вольногорск). Характер влияния условий получения на интенсивность спекания ZrO_2 проводили на дисках Ø 5мм, которые обжигались до температур 1400°C.

При исследовании мы использовали гальваническую ячейку с разделенным газовым пространством над электродами (исследуемым и стандартным), схема которой показана на рис.1. Основной деталью ячейки является чехол из ZrO_2 , стабилизированной 15 моль CaO [4]. Исследуемый образец в виде порошка находился в платиновом контейнере внутри чехла, который является рабочей камерой и твердым электролитом. Внутренний и наружный токоотводы из платиновой проволоки изолированы от боковых стенок электролита и выведены наружу. Электрод сравнения в виде смеси

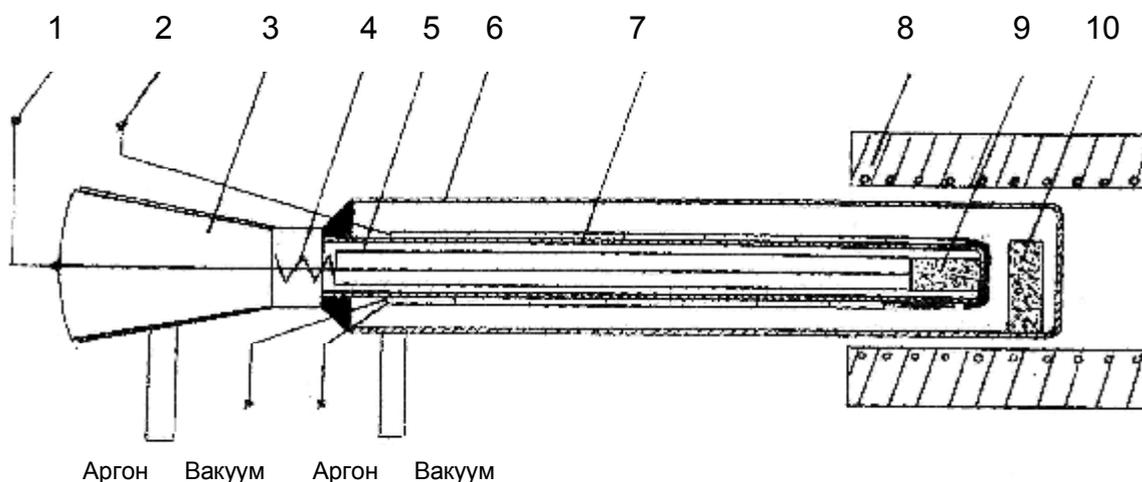
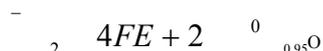


Рис. . Схема гальванической ячейки с твердым электролитом.

1 внутренний токоотвод 2 наружный токоотвод 3 шлиф 4 пружина 5 шток 6 кварцевый реактор 7 электролит 8 печь 9 платиновый контейнер с исследуемым веществом 10 электрод сравнения (Fe + Fe_{0,95}O)

(Fe+Fe_{0,95}O) помещался в газонепроницаемый кварцевый реактор, который обогревался разъемной трубчатой печью до температуры 1200°C. Температура измерялась калиброванной Pt–Pt(Rh) термопарой, горячий спай которой помещался в зоне расположения исследуемого блока. Измерение э.д.с. гальванической ячейки после двойного вакуумирования проводили в среде аргона с использованием приборов с большим входным сопротивлением (универсальные цифровые вольтметры В7-23. G-1212.10). Точность измерения э.д.с. составляла 0,01 мВ.

Для оценки активности ZrO₂ методом э.д.с. были определены парциальные молярные термодинамические свойства кислорода в диоксиде циркония промышленных марок из соотношения:



где: ΔG_{Fe} парциальная молярная свободная энергия кислорода число Фарадея, Кл E э.д.с. ячейки, В.

Полученная зависимость ΔG_{Fe} от температуры (рис. 2) показывает, что для ZrO₂ (партия №4) парциальная молярная свободная энергия кислорода (ΔG_{Fe}) плавно увеличивается в исследуемом интервале температур, тогда как для ZrO₂ (партия №36 и партия №40), наблюдается некоторое ее уменьшение, и выше 1150°C различие значений ΔG_{Fe} для ZrO₂ партии №№ 4,36,40 очень мало. Соответственно на рис.3 представлены зависимости ΔG_{Fe} от температуры для ZrO₂ различных месторождений.

Результаты спекания ZrO₂ показывают определенную закономерность между изменением ΔG_{Fe} , отражающей тенденцию кислорода к испарению, и способностью к спеканию образцов ZrO₂. На рис. 4, 5, 6 приведены данные по коэффициентам усадки (K_{yc}) и плотностям образцов ZrO₂, спеченных при температурах 1100, 1200, 1300, 1400°C.

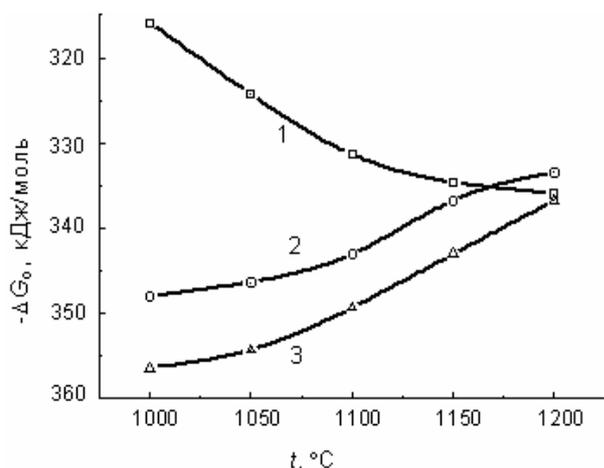


Рис. . Зависимость ² от температуры (кривая 1,2,3 – ZrO₂ – партия 4,36,40)

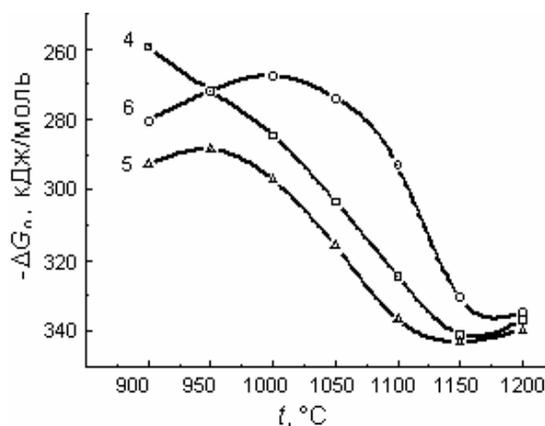


Рис. . Зависимость ² от температуры (кривая 4, 5, 6 - ZrO₂ – I, II, III)

По кривым усадки для ZrO₂ партии №№ 4, 36, 40 (рис.4) видно, что в двух последних образцах усадка велика за счет развитой удельной поверхности (16,3м²/г и 13,6м²/г при 900°С, таблица). Рис.5 показывает три участка кривой, отличающихся один от другого по скорости спекания, особенно для ZrO₂ –III.

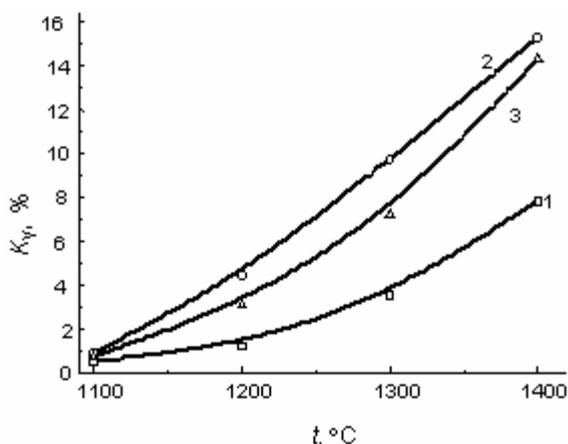


Рис.4. Зависимость коэффициента усадки от температуры (кривая 1,2,3 – ZrO₂ – партия 4, 36, 40)

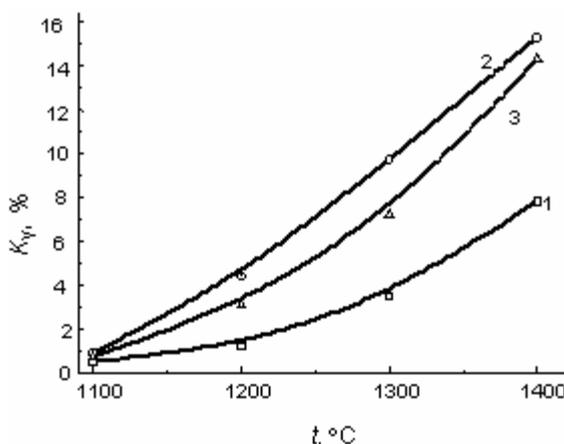


Рис.5. Зависимость коэффициента усадки от температуры (кривая 4,5,6 - ZrO₂ – I, II, III)

В интервале температур 1100–1200°С усадки почти нет (удельная поверхность порошков невелика и равна соответственно для ZrO₂ –I II III при 900°С 2,2 м²/г 3,4 м²/г 3,5 м²/г), далее в интервале температур до 1400°С наблюдается большой рост коэффициента усадки. Объемная масса образцов ZrO₂ (рис.6) при этих температурах характеризуется равномерным возрастанием.

Как видно из рис. 2, 3, 6 и таблицы, данные парциальной свободной молярной энергии кислорода хорошо согласуются с данными по изменению объемной массы во всем интервале температур. Коэффициент усадки коррелирует с данными по удельной поверхности порошков и находится с ними в прямой зависимости. Вплоть до 1100°С в образцах ZrO₂ (особенно в партиях №36, 40) уплотнение заготовок в основном определяется активностью материала, обусловленной сравнительно высокой удельной поверхностью.

Таблица. Данные по удельной поверхности исходных порошков и спеченных образцов ZrO_2

Температура спекания, °С	ZrO_2 партия 4	ZrO_2 партия 36	ZrO_2 партия 40	$ZrO_2 - I$	$ZrO_2 - II$	$ZrO_2 - III$
	Удельная поверхность, m^2/g					
Исходное состояние	12,1	16,9	17,7	2,8	4,0	4,6
900	4,9	16,3	13,6	2,2	3,4	3,5
1100	3,1	11,8	9,0	1,8	3,0	3,0
1200	2,0	7,2	5,1	1,4	2,7	2,6
1300	0,9	2,1	1,5	1,2	1,6	2,2
1400	0,7	1,7	1,3	1,1	1,4	2,0

При высоких температурах, когда подвижность структурных элементов кристаллической решетки ZrO_2 повышается и приводит к снижению удельной поверхности, решающим фактором уплотнения материала являются высокотемпературные структурные дефекты, которые играют определяющую роль в спекании твердого тела. Хорошо видно, что во всем интервале температур выше $1100^\circ C$ самые активные порошки имеют и наибольшие объемные массы ($ZrO_2 - III$ и партия №36), соответственно порошки с минимальными значениями парциальной молярной свободной энергии кислорода имеют и наименьшие объемные массы ($ZrO_2 - II$ и партия №40).

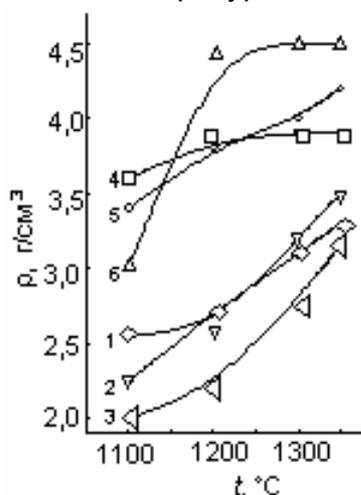


Рис. . Зависимость изменения объемной массы от температуры обжига (кривые 1-6 ZrO_2 - партии 4,36,40 и ZrO_2 - I, II, III соответственно)

Приведенные данные позволяют полагать, что при этих температурах определяющую роль в уплотнении образцов играет их высокотемпературная активность, т.е. избыточная парциальная молярная энергия кислорода ($\mu_{O_2}^{изб}$). Она является той движущей силой, которая определяет подвижность структурных элементов кристаллической решетки и способствует значительному уплотнению дисков из диоксида циркония при высоких температурах. Хорошее соответствие между парциальной молярной свободной энергией кислорода и плотностью спеченной керамики, позволяет считать $\mu_{O_2}^{изб}$ или ее избыточную величину ($\mu_{O_2}^{изб}$) критерием эффективности спекания ZrO_2 .

Литература

1. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. Под редакцией Чеботина В.Н. М.: Химия, 1978. 312 с.
2. Комаров В.П. Автореферат дис к.х.н. 02.00.01 Неорган.химия, Киев, 1983.
3. Kiukkola K., agner C. . Electrochem. Soc., 1957. Vol. 104. P. 379-382.
4. Третьяков Ю.Д. Измерение равновесного давления кислорода над твердыми фазами методом э.д.с. в ячейке с разделенным электродным пространством // Изв. АН СССР, Неорган.материалы, 1965. № 1 С. 1928-1932.

5. Богомолов В.И., Минаев Х.М., Романов И.В. Сб. Молекулярная хроматография М.: Наука, 1964.
6. Темкин М.И. Вычисление величины поверхности по данным адсорбции паров // Ж.физ-химии, 1955. Т. 29 С. 1610–1613.
7. Волков В.И., Третьяков Ю.Д., Климов В.В. Кинетика спекания закиси никеля // Изв. АН СССР, Неорган.материалы, 1969, Т. 5 С. 1717–1723.

© Комаров В П Прилипко Ю С

УДК 539.192

Висоцький Ю.Б., Муратов Д.В. (ДонНТУ)

КОНФОРМАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ МОНОМЕРІВ ТА ДИМЕРІВ

КАРБОНОВИХ КИСЛОТ У РАМКАХ НАПІВЕМПІРИЧНОГО МЕТОДУ РМЗ

У рамках напівемпіричного методу РМ проведено конформаційний аналіз мономерів і димерів жирних кислот Побудовано поверхні потенційної енергії відповідних мономерів і димерів від двох торсійних кутів Виходячи з оптимізованих структур мономерів були побудовані потенційні поверхні димерів і розраховані термодинамічні параметри ентальпії ентропії і вільні енергії різних конформацій димерів що відповідають глобальним і локальним мінімумам Показано що ці величини лінійно залежать від довжини вуглеводневого ланцюга

Вивчення молекулярних кластерів (Ван-дер-ваальсових молекул) із слабкими нековалентними взаємодіями представляє безперечний інтерес для розуміння різноманітних явищ в конденсованій і рідкій фазі, при інтерпретації ряду біохімічних процесів і ін [1, 2]. На подібних системах, якщо є відповідні експериментальні дані, часто випробовується придатність того або іншого методу розрахунку для опису міжмолекулярних взаємодій. Якнайповніші вивченими за останні роки як теоретично, так і експериментально, є малі молекули, зокрема, зв'язані водневими зв'язками кластери води, низькомолекулярних аліфатичних спиртів, і їх іонів, а також їх гетерокомплексів з бензолом, індолом і різними біомолекулами. Дослідження методами ab initio з достатньо широкими базисами локальних і глобальних мінімумів, енергій міжмолекулярного зв'язку, коливальних частот і їх інтенсивностей невеликих молекулярних комплексів (води, метанолу, етанолу, т-бутилового спирту і ін. з числом молекул в кластері від 2 до 6) показало, що розрахунки достатньо непогано узгоджуються з експериментами даними, що є, по ЯМР, мікрохвильовій і ІК-спектроскопії [3, 4].

При істотному збільшенні розміру молекули або кластера витрати машинного часу примушують використовувати менш строгі наближення. Як такі, наприклад, виступають методи молекулярної динаміки і Монте-Карло, в основі яких, як правило, лежать емпірично підібрані атом-атомні потенціали. Ці методи іноді дають дивну згоду з експериментом, (див. [5]) але відбувається це далеко не завжди і знайдені параметри потенціалів часто нетрансферабельні.

Напівемпіричні методи квантової хімії, маючи на відміну від методів молекулярної механіки строгий квантово-механічний фундамент, також знайшли достатньо широку область додатків в області міжмолекулярних взаємодій і є найперспективнішими для розрахунку систем, що складаються з декількох