

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

УДК 541.11:669.783

КОТОВА Наталія Володимирівна

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ
ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al та Ge-Mn-Gd

02.00.04 — фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ — 1995

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00778052 (T)

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

УДК 541.11:669.783

КОТОВА НАТАЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

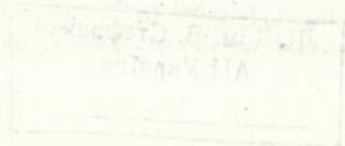
Ураїно

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ
ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al ТА Ge-Mn-Gd

02.00.04 - фізична хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук .

Київ - 1995



АВ 32.390

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної хімії Київського університету імені Тараса Шевченка.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Бєлобородова О.А. *20.12.01*

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Козін Л.Ф.
кандидат хімічних наук, ст. наук. співр.
Вітусевич В.Т.

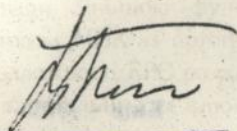
Провідна організація: Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАНУ, м. Київ

Захист відбудеться "29" травня 1995 р. о "14" год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.01.11 в Київському університеті імені Тараса Шевченка (252017, Київ, ГСП-601, вул. Володимирська, 60, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Київського університету імені Тараса Шевченка.

Автореферат розісланий "___" _____ 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



В.Ф.Горлач

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вивчення термодинамічних характеристик металічних розплавів має важливе наукове та практичне значення. В науковому плані воно необхідне для подальшого розвитку загальної теорії розчинів. Прикладне значення обумовлене тим, що із розплавів на даний час одержують як кристалічні, так і аморфні матеріали, службові характеристики яких в значній мірі залежать від властивостей вихідної рідкої фази.

Особливий інтерес являє термодинамічне дослідження сплавів германію, багато з яких проявляють ряд важливих для сучасної техніки електрофізичних та магнітних властивостей. Сплави германію з р- і d-металами є основними термоелектричними матеріалами, які працюють в широкій області температур. Перспективними для різних галузей техніки є сплави германію з рідкісноземельними металами. Цінні магнітні властивості інтерметалідів, що утворюються в системах РЗМ-Ge-Mn, забезпечують використання матеріалів на їх основі у промисловому масштабі для виготовлення магнітних хвилеводів та пристроїв збереження інформації.

Відомо, що германій входить до складу багатьох аморфних сплавів. Вивчення термодинамічних властивостей германієвих розплавів має важливе значення для з'ясування факторів, що впливають на аморфізацію, оскільки, безумовно, існує взаємозв'язок між будовою розплавів і можливістю одержання з них аморфних сплавів.

Порівняно з термодинамікою подвійних рідких сплавів германію термодинаміка потрійних розплавів на його основі вивчена в значно меншій мірі. Дослідження термодинамічних властивостей багатокомпонентних металічних розплавів необхідне у зв'язку із розробкою наукових основ створення сплавів, що можуть застосовуватись як нові матеріали.

Метою роботи є: вивчення термодинамічних властивостей розплавів потрійних систем Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al, Ge-Mn-Gd різними експериментальними методами; встановлення зв'язку концентраційних залежностей термодинамічних характеристик із особливостями будови потрійних розплавів; визначення кореляції між характером взаємодії компонентів у потрійних та відповідних подвійних граничних системах; розрахунок ентальпій змішування сплавів потрійних систем на основі ентальпій змішування граничних подвійних систем із використанням "геометричних" моделей і проведення обґрунтованої оцінки можливості передбачення властивостей потрійних сплавів за такими моделями; прогнозу-

вання схильності до аморфізації сплавів досліджених систем.

Наукова новизна роботи:

- вперше із використанням електрохімічного (1050-1250 К) та калориметричного (1275, 1383 К) методів визначено активності алюмінію, парціальні та інтегральні енергії Гіббса, ентропії і ентальпії змішування рідких сплавів потрійних систем Ge-Al-Sn та Ge-Cu-Al;
- прямим калориметричним методом вперше досліджено парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів потрійної системи Ge-Mn-Gd при температурі 1830 К;
- запропоновано методи формалізації модельних розрахунків термодинамічних характеристик потрійних систем за даними тільки для граничних подвійних систем;
- розроблено метод формалізації порівняння властивостей потрійної системи, визначених для променевого перерізів, що проходять через різні кути концентраційного трикутника;
- вперше виконано розрахунок інтегральних ентальпії змішування потрійних систем Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al, Ge-Mn-Gd за 4-ма "геометричними" моделями у всій концентраційній області;
- із використанням одержаних термодинамічних даних вперше оцінено схильність до аморфізації ряду сплавів зазначених потрійних систем та відповідних граничних подвійних систем.

Основні положення, що винесені до захисту.

1. Дані електрохімічного дослідження термодинамічних властивостей сплавів потрійних систем Ge-Al-Sn та Ge-Cu-Al при температурах 1200 та 1250 К відповідно.
2. Результати калориметричного визначення ентальпій змішування рідких сплавів потрійних систем Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al, Ge-Mn-Gd при температурах 1275, 1383, 1830 К відповідно.
3. Встановлений взаємозв'язок між термодинамічними характеристиками потрійних сплавів та термодинамічними властивостями і діаграмами стану граничних подвійних систем, який проявляється в тому, що термодинамічна поведінка розплавів досліджених потрійних систем визначається властивостями бінарної системи з найбільш сильною взаємодією компонентів.
4. Метод формалізації розрахунків властивостей потрійної системи за "геометричними" моделями Колера, Тула, Боньє-Кабо, Мугтіану із використанням матричного способу завдання координат точок потрійної системи; а також метод формалізації порівняння властивостей потрійної

системи, що визначені для променевих перерізів, які проходять через різні кути концентраційного трикутника.

5. Рекомендації щодо диференційованого використання симетричних та несиметричних моделей для передбачення властивостей потрійних систем із різним типом взаємодії в граничних подвійних системах, які зроблено на основі проведених модельних розрахунків інтегральних теплот змішування.

6. Встановлена схильність до аморфізації сплавів систем Al-Cu, Ge-Mn, Ge-Gd та Ge-Mn-Gd.

Особистий внесок автора дисертації. Аналіз літературних даних, експериментальні роботи по дослідженню термодинаміки взаємодії компонентів у вказаних потрійних системах та обговорення результатів проведені автором дисертації самостійно згідно із вказівками наукового керівника. Автором дисертації самостійно розроблено методи формалізації розрахунків за "геометричними" моделями, складено програму для ПЕОМ та проведено обчислення ентальпій змішування досліджених потрійних систем. При безпосередній участі автора дисертації створено установку для досліджень за методом ЕРС.

Практична цінність роботи. Значний експериментальний матеріал про термодинаміку сплавоутворення в досліджених потрійних системах, одержаний різними методами, може бути використаний для довідникових видань та банку термодинамічних даних.

Висновки щодо впливу граничних подвійних систем на термодинамічні властивості потрійних систем, що зроблені в дисертації, можуть бути корисними для розробки теорії металічних розчинів.

Рекомендації з приводу застосування певних "геометричних" моделей для потрійних систем з різним типом взаємодії в граничних подвійних системах дають можливість значно скоротити час і витрати на одержання інформації про термодинамічні властивості потрійних розплавів.

Дані по оцінці схильності до аморфізації розплавів граничних систем та потрійної системи Ge-Mn-Gd можуть бути використані при розробці нових аморфних матеріалів.

Нова установка для досліджень термодинамічних властивостей рідких сплавів методом ЕРС, що створена в ході виконання роботи, використовується в учбовому процесі на кафедрі фізичної хімії Київського університету імені Тараса Шевченка.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались на X і XI Конференціях молодих вчених хімічного факультету КДУ (Київ, 1989, 1990); IV Всесоюзній конференції "Термодинамика и материаловедение полупроводников" (Москва, 1989); Республіканській конференції "Физико-

химические основы производства металлических сплавов" (Алма-Ата, 1990); на III школі-семінарі "Термодинаміка металічних сплавів і розрахунки фазових рівноваг" (Київ, 1992); I Українській конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем" (Львів, 1993).

Публікації. Основний зміст дисертації викладено в 6 публікаціях.

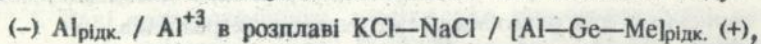
Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, шести глав, загальних висновків, списку цитованої літератури (97 найменувань), трьох додатків. Робота вміщує 246 сторінок, з них 80 рисунків, 45 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність дисертаційної роботи, сформульована мета дослідження, визначена наукова новизна і практична цінність роботи.

В першій главі наведено огляд літературних даних з термодинаміки граничних подвійних та потрійних систем Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al, Ge-Mn-Gd. Показано, що найбільш повно із застосуванням різних методів вивчено бінарні системи. Термодинамічні властивості зазначених потрійних систем або не вивчено зовсім (Ge-Cu-Al, Ge-Mn-Gd), або вивчено недостатньо (в роботі [Eslami H., Gambino M., Bros J.P. // Z. Naturforsch. -1982-37a.—P. 665-670] досліджено тільки парціальні характеристики сплавів 4-х перерізів системи Ge-Al-Sn).

В другій главі описані результати дослідження термодинамічних властивостей сплавів потрійних систем Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al методом вимірювання ЕРС концентраційних гальванічних елементів виду:



де Me - Sn або Cu. Вимірювання ЕРС виконано в інтервалі температур 1050-1250 К за звичайною компенсаційною схемою як при нагріванні, так і при охолодженні комірки. Сплави необхідної концентрації одержували з матеріалів високої чистоти безпосередньо в комірці. Досліди проведено в атмосфері очищеного аргону. Від досліду до досліду результати відтворювались з точністю 1,5-2 мВ.

Потрійні сплави досліджували у всій області концентрацій для 5-ти променевих перерізів, що відповідали сталому співвідношенню $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Me}}$ (Me — Sn або Cu). Для всіх вивчених сплавів експериментальні дані залежності ЕРС від температури апроксимували лінійною функцією $E=A+BT$. Коefіцієнти A і B знаходили за методом МНК із ортогоналізацією вихідних функцій. На основі температурної залежності ЕРС розраховували активності, коefіцієнти активності алюмінію, парціальні для алюмінію енергії Гіббса, ентальпії та ентропії, а також відповідні надлишкові характеристики. Для розрахунку використовували співвідношення: $\Delta G_{\text{Al}} = -3FT$ (1), $a_{\text{Al}} =$

$\exp\{-3FE/RT\}$ (2), $\gamma_{Al} = a_{Al}/x_{Al}$ (3), $\Delta H_{Al} = -3FA$ (4), $\Delta S_{Al} = 3FB$ (5).

Із урахуванням квадратних коренів з дисперсій E, A, B та коефіцієнту Стьюдента для довірчої ймовірності 0,95 за описаними рівняннями одержували похибки визначення парціальних термодинамічних функцій алюмінію. Інтегральні надлишкові величини ($\Delta\Phi^{надл.}$) розраховували з парціальних надлишкових характеристик алюмінію ($\overline{\Delta\Phi_{Al}^{надл.}}$) за рівнянням

$$\Delta\Phi^{надл.} = (1 - x_{Al}) \left[\Delta\Phi_{x_{Al}=0} + \int_{x_{Al}=0}^{x_{Al}} \Delta \frac{\overline{\Phi_{Al}^{надл.}}}{(1 - x_{Al})^2} dx_{Al} \right]_{x_{Ge}/x_{Sn}(Cu)}. \quad (6)$$

Похибки інтегральних величин оцінювали на основі похибок парціальних із урахуванням закону накопичування похибок.

В табл. 1, 2 наведені термодинамічні властивості рідких сплавів систем Ge-Al-Sn та Ge-Cu-Al, визначених за методом ЕРС.

Таблиця 1

Термодинамічні властивості системи Ge-Al-Sn за методом ЕРС при температурі 1200 К, розмірність ΔG_{Al} , ΔH_{Al} - кДж/моль, ΔS_{Al} - Дж/Кмоль.

$\frac{x_{Ge}}{x_{Sn}}$	x_{Al}	a_{Al}	$-\Delta G_{Al} \pm \sigma$		ΔH_{Al}	ΔS_{Al}	$\Delta G^{надл.} \pm \sigma$		ΔH	$\Delta S^{надл.}$
1/9	0.2	0.289	12.4	0.5	6.2	15.5	1.2	0.1	2.0	0.62
	0.4	0.551	5.9	0.2	6.8	10.6	1.8	0.0	3.1	1.10
	0.6	0.629	4.6	0.3	2.1	5.6	1.8	0.1	3.6	1.47
	0.8	0.906	1.0	0.5	-0.1	0.7	1.3	0.1	2.3	0.79
2/8	0.2	0.233	14.5	0.4	3.9	15.3	1.1	0.0	2.2	0.89
	0.4	0.457	7.8	0.1	6.1	11.6	1.2	0.1	2.9	1.65
	0.6	0.666	4.1	0.3	4.7	7.3	1.2	0.1	3.7	2.27
	0.8	0.781	2.5	0.2	2.9	4.4	0.8	0.1	3.8	2.54
8/2	0.2	0.087	24.4	0.4	-4.7	16.4	-1.4	0.1	1.1	1.95
	0.4	0.268	13.1	0.2	-3.2	8.3	-2.6	0.1	-0.2	1.91
	0.6	0.471	7.5	0.5	-1.0	5.5	-2.8	0.1	-0.8	1.58
	0.8	0.808	2.1	0.1	0.2	1.9	-2.0	0.2	-0.6	1.11
8.75/1.25	0.2	0.083	24.9	0.2	-5.7	16.0	-1.7	0.0	0.1	1.45
	0.4	0.239	14.3	0.1	-3.2	9.3	-3.0	0.0	-1.0	1.63
	0.6	0.470	7.5	0.2	-2.7	4.0	-3.3	0.0	-1.7	1.32
	0.8	0.733	3.1	0.1	-0.7	2.0	-2.5	0.1	-1.7	1.63
9/1	0.2	0.089	24.2	0.6	-5.9	15.2	1.2	0.1	0.1	1.12
	0.4	0.185	16.9	0.4	-4.3	8.4	-2.8	0.1	-1.5	1.16
	0.6	0.378	9.7	1.3	-6.8	4.5	-4.0	0.3	-2.9	0.95

В системі Ge-Al-Sn відносна похибка визначення ΔG_{Al} і ΔG для більшості вивчених сплавів складала від 1 до 8 %, ΔS_{Al} і ΔS - в середньому 35 %.

Для величин активності алюмінію в цій системі встановлено поступовий перехід від додатніх відхилень від ідеальних розчинів до від'ємних, а також монотонне зменшення значень $\Delta\bar{G}_{Al}$ із зростанням кількості Ge у досліджених потрійних сплавах. Дані Есламі вкладаються у встановлений хід змінювання термодинамічних характеристик потрійних сплавів від перерізу до перерізу. Одержано знакозмінні значення $\Delta G^{надл.}$ та ΔH , а також додатні для $\Delta S^{надл.}$.

Таблиця 2
Термодинамічні властивості системи Ge-Cu-Al за методом EPC при 1250 K

$\frac{x_{Ge}}{x_{Cu}}$	x_{Al}	a_{Al}	$-\Delta\bar{G}_{Al} \pm \sigma$		$-\Delta H_{Al}$	ΔS_{Al}	$\Delta G^{надл.} \pm \sigma$		$-\Delta H$	$\Delta S^{надл.}$
2/8	0.2	0.023	39.2	0.8	28.4	8.7	10.8	0.1	14.8	-2.9
	0.4	0.148	19.9	1.6	10.6	7.4	12.2	0.3	16.0	-2.8
	0.6	0.424	8.9	1.1	3.4	4.4	10.5	0.4	13.1	-2.4
	0.8	0.899	1.1	—	2.1	-0.8	5.5	—	7.9	-1.8
3/7	0.2	0.043	32.8	0.8	24.9	6.3	9.5	1.2	13.4	-2.7
	0.4	0.149	17.3	0.8	10.7	5.3	10.1	1.1	14.5	-3.2
	0.6	0.470	7.8	0.4	6.5	1.1	8.5	1.0	12.5	-3.0
	0.8	0.774	4.1	0.4	3.0	0.9	5.3	0.4	8.6	-2.5
5/5	0.2	0.048	31.6	0.7	18.6	10.4	8.1	0.1	9.1	-0.9
	0.4	0.168	18.5	0.6	9.1	7.5	9.1	0.2	10.3	-1.1
	0.6	0.447	8.4	0.3	7.0	1.1	8.0	0.2	9.5	-1.7
	0.8	0.738	3.2	0.2	2.1	0.9	5.0	0.1	7.0	-1.3
7/3	0.2	0.057	29.4	1.0	18.8	8.8	5.3	—	6.4	-1.0
	0.4	0.163	18.8	0.8	14.8	3.2	6.7	0.2	9.0	-1.8
	0.6	0.496	7.3	1.0	6.0	1.0	6.4	0.3	9.5	-2.5
	0.8	0.808	2.2	0.8	4.7	-2.0	7.9	—	0.8	-3.0
8/2	0.2	0.056	30.0	0.2	10.2	15.8	4.6	0.0	4.2	0.2
	0.4	0.210	16.2	0.4	3.1	11.3	6.0	0.1	4.9	0.9
	0.6	0.516	6.9	1.2	2.1	3.9	5.4	0.2	4.1	1.2
	0.8	0.751	2.4	0.1	0.4	1.6	3.1	0.4	2.7	0.4

Відносна похибка визначення в цій системі становить в середньому для значень: $\Delta\bar{G}_{Al}$, ΔG - 8 - 5 % відповідно, ΔH_{Al} , ΔH - близько 30 %.

В системі Ge-Cu-Al активності алюмінію характеризуються від'ємними відхиленнями від ідеальних розчинів для сплавів всіх досліджених перерізів. Значення a_{Al} , $\Delta\bar{G}_{Al}$ монотонно зменшуються із збільшенням кількості Ge у потрійних сплавах. Визначені величини $\Delta G^{надл.}$, ΔH характеризуються від'ємними значеннями, а $\Delta S^{надл.}$ - знакозмінними.

Третя глава містить дані калориметричного дослідження рідких сплавів систем Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al, Ge-Mn-Gd.

Для визначення ентальпій утворення металічних розплавів було використано ізопериметричний калориметр, сконструйований на кафедрі фізичної хімії Київського університету [Николаенко И.В., Турчанин М.А., Баталин Г.И., Белобородова Е.А. // Укр. хім. журн. -1987. -53, №8. -С.50—54]. Методика експерименту полягала в поступовому введенні в розплав вихідного подвійного сплаву з певним співвідношенням мольних часток двох металів твердих добавок третього металу, що мали кімнатну температуру, та реєстрації відповідних кривих теплообміну, пов'язаних із змінюванням теплового потоку, який витікає з комірки, за рахунок нагрівання та розчинення зразка.

Із використанням припущення, що тепловий ефект розчинення добавки можна представити у вигляді добутку числа Π молів n_{Me} на парціальну мольну ентальпію змішування даного компонента ΔH_{Me} остання при умові віднесення до середини інтервалу змінювання складу розчину за рахунок розчинення добавки може бути визначена так:

$$\Delta H_{Me} = -\Delta H_{298}^T - K/n_{Me} \int_{t_0}^{t_{\infty}} \Delta T dt,$$

де ΔH_{298}^T - ентальпія нагрівання одного молю добавки від стандартної температури до температури досліду T ; K - коефіцієнт теплообміну калориметру; t_0 та t_{∞} - час початку розчинення добавки і час повернення температури розплаву до рівноважної.

На початку і по ходу кожного досліду з метою визначення коефіцієнту K проводили калібрівку калориметра шляхом введення в тигель зразків еталонних речовин або метала-розчинника. Залежність коефіцієнту теплообміну калориметру від маси речовини в тиглі описували лінійною залежністю.

Експериментально визначали парціальні ентальпії змішування одного з компонентів потрійної системи вздовж перерізів із сталим співвідношенням двох інших. Для кожного перерізу проводили 2 паралельних експерименти. Досліди проводили із використанням металів особливої чистоти в атмосфері очищеного аргону при незначному надлишковому тиску із застосуванням тиглів із стабілізованого оксиду алюмінію. Для досліджень системи Ge-Mn-Gd тиглі було профутеровано оксидом ітрію. Для калібрування калориметру використовували вольфрам.

Сукупність експериментально одержаних значень α_{Me} - функції

$(\alpha_{Me} = \Delta H_{Me} / (1 - x_{Me})^2)$ описували ортонормованими поліномами за МНК. Процедуру наближення засновано на побудові лінійної відносно параметрів моделі. Використання ортонормованих поліномів дозволило провести коректний статистичний аналіз результатів. З метою визначення характеристик розсіювання всі одержані значення вважали незалежними та рівноточними. Ступінь поліному, що адекватно описує дані, визначали за допомогою статистичного критерію Фішера. Далі проводили перетворення ортонормованого поліному до степеневого вигляду. В результаті для кожної α_{Me} -функції одержували аналітичний вираз у формі поліному за степенями мольної частки компоненту: $\alpha_{Me} = Q_1 x_{Me} + Q_2 x_{Me}^2 + \dots + Q_j x_{Me}^j$, де j - степінь поліному; Q_j - коефіцієнт при степеню j . Потім розраховували парціальні ентальпії змішування металу з довірчим інтервалом, що дорівнює двом середньоквадратичним відхиленням апроксимуючої функції. Інтегральні ентальпії одержували з парціальних інтегруванням за методом Даркена (формула (6)).

Результати калориметричного визначення ΔH в системах Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al, Ge-Mn-Gd наведено в табл. 3, 4, 5.

Для системи Ge-Al-Sn характерні додатні значення ΔH_{Al} та невеликі знакозмінні величини ΔH потрійних розплавів. Для систем Ge-Cu-Al і Ge-Mn-Gd встановлено від'ємні значення парціальних та інтегральних теплот змішування для всього дослідженого концентраційного інтервалу.

Таблиця 3

Ентальпії змішування в системі Ge-Al-Sn при 1275 К, кДж/моль

x_{Ge}/x_{Al}	x_{Sn}	$\Delta H_{Sn} \pm 2\sigma$		$\Delta H \pm 2\sigma$		x_{Ge}/x_{Al}	x_{Sn}	$\Delta H_{Sn} \pm 2\sigma$		$\Delta H \pm 2\sigma$		
1/9	0.0	18.0	2.1	-1.1	0.2	5/5	0.4	5.0	0.6	0.6	0.4	
	0.1	13.2	1.0	0.5	0.3		0.5	3.8	0.6	1.2	0.5	
	0.2	9.3	0.7	1.7	0.3		7/3	0.0	8.3	1.5	-3.0	0.3
	0.3	6.2	0.8	2.4	0.4			0.1	7.9	0.7	-1.9	0.3
	0.4	4.0	0.9	2.8	0.5			0.2	6.7	0.7	-0.9	0.4
	0.5	2.3	0.9	2.8	0.6			0.3	5.2	0.5	0.0	0.4
3/7	0.0	11.4	0.9	-2.8	0.3	0.4	3.6	0.3	0.6	0.6		
	0.1	9.2	0.7	-0.9	0.3	9/1	0.5	2.2	0.4	1.0	0.4	
	0.2	7.3	0.6	-0.5	0.4		0.0	3.9	0.7	-1.4	0.2	
	0.3	5.6	0.4	-0.1	0.3		0.1	3.1	0.6	-0.9	0.2	
0.4	4.0	0.3	0.0	0.3	0.2		2.5	0.5	-0.5	0.3		
5/5	0.0	8.4	1.4	-3.5	0.3	0.3	1.9	0.4	-0.1	0.3		
	0.1	7.9	0.7	-2.3	0.3	0.4	1.4	0.3	0.1	0.2		
	0.2	7.1	0.5	-1.2	0.2	0.5	1.0	0.2	0.3	0.2		
	0.3	6.2	0.6	-0.2	0.4							

Таблиця 4
Ентальпії змішування в системі Ge-Cu-Al при 1383 К, кДж/моль

x_{Ge}/x_{Cu}	x_{Al}	$-\Delta H_{Al} \pm 2\sigma$		$-\Delta H \pm 2\sigma$		x_{Ge}/x_{Cu}	x_{Al}	$-\Delta H_{Al} \pm 2\sigma$		$-\Delta H \pm 2\sigma$		
1/9	0.0	61.6	103	5.4	0.4	5/5	0.5	4.0	0.5	6.8	0.6	
	0.1	35.4	4.6	9.6	0.8		0.6	2.5	0.3	6.0	0.4	
	0.2	19.2	2.8	11.4	0.9		0.7	1.3	0.2	5.0	0.3	
	0.3	9.9	2.1	11.7	0.9		7/3	0.0	18.9	4.3	2.6	0.4
	0.4	5.3	1.3	11.1	0.8			0.1	13.8	1.9	3.9	0.6
3/7	0.5	3.3	1.1	9.9	0.8	0.2	10.3	1.1	4.8	0.5		
	0.0	26.6	6.4	8.9	0.9	0.3	7.8	0.9	5.3	0.5		
	0.1	15.8	2.9	10.1	1.1	0.4	6.0	0.6	5.6	0.5		
	0.2	9.5	1.8	10.3	1.1	0.5	4.5	0.4	5.5	0.4		
	0.3	6.1	1.5	10.0	1.1	0.6	3.2	0.4	5.1	0.4		
	0.4	4.4	1.0	9.3	1.1	0.7	2.1	0.4	4.5	0.4		
	0.5	3.6	0.6	8.4	0.8	9/1	0.0	17.0	1.5	0.8	0.2	
0.6	3.0	0.6	7.4	0.7	0.1		13.8	1.2	2.2	0.3		
0.7	2.3	0.6	6.2	0.7	0.2		10.9	1.0	3.3	0.4		
5/5	0.0	18.9	1.3	4.8	0.6	0.3	8.3	0.7	4.1	0.4		
	0.1	14.9	1.1	6.0	0.7	0.4	6.1	0.5	4.5	0.3		
	0.2	11.4	0.8	6.8	0.6	0.5	4.3	0.4	4.6	0.3		
	0.3	8.4	0.6	7.2	0.6	0.6	2.7	0.2	4.4	0.3		
0.4	6.0	0.8	7.1	0.7	0.7	1.5	0.1	3.8	0.1			

Таблиця 5
Ентальпії змішування в системі Ge-Mn-Gd при 1830 К, кДж/моль

x_{Ge}/x_{Mn}	x_{Gd}	$-\Delta H_{Gd} \pm 2\sigma$		$-\Delta H \pm 2\sigma$		x_{Ge}/x_{Mn}	x_{Gd}	$-\Delta H_{Gd} \pm 2\sigma$		$-\Delta H \pm 2\sigma$	
2.5/7.5	0.0	127.8	10.6	18.7	1.3	6/4	0.0	193.8	16.3	18.3	1.3
	0.1	65.2	5.6	26.1	1.7		0.1	143.0	7.9	32.6	1.9
	0.2	30.2	4.5	28.2	2.0		0.2	130.5	5.8	44.1	2.2
	0.3	13.8	5.5	27.2	2.5		0.3	107.0	6.5	53.6	2.8
4/6	0.0	191.0	6.2	22.2	1.3	7/3	0.0	178.5	33.6	13.6	1.3
	0.1	134.6	2.9	36.0	1.4		0.1	194.5	16.5	31.3	2.8
	0.2	90.4	2.6	44.3	1.5		0.2	169.7	16.5	48.3	4.4
5/5	0.3	57.0	2.6	47.8	1.7	0.3	124.3	12.0	60.6	4.5	
	0.0	192.3	5.8	21.4	1.3	0.4	74.0	11.1	65.9	5.2	
	0.1	155.7	4.7	36.5	1.6	8/2	0.0	205.5	31.8	8.0	1.3
	0.2	123.1	3.7	47.9	1.7		0.1	197.2	19.3	27.2	3.1
	0.3	94.2	2.8	55.3	1.7		0.2	194.8	17.4	45.8	4.5
						0.3	180.0	11.1	63.9	4.2	
						0.4	148.8	8.8	78.1	4.3	

В четвертій главі представлено аналіз концентраційних залежностей термодинамічних властивостей розплавів потрійних систем Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al і Ge-Mn-Gd.

Граничні подвійні системи, що утворюють потрійну Ge-Al-Sn, відносяться до простого евтектичного типу, але характеризуються принципово різними типами взаємодії компонентів. В системах Sn-Al та Sn-Ge переважає взаємодія однойменних атомів над взаємодією різнойменних. В цих системах встановлено області мікророзшарування і для них властиві додатні відхилення від ідеальної поведінки: значні для Sn-Al ($\Delta H_{\max}=4,13$ кДж/моль) та незначні для Sn-Ge ($\Delta H_{\max}=0,64$ кДж/моль). В системі Ge-Al спостерігаються від'ємні значення ентальпії змішування ($\Delta H_{\max}=-3,45$ кДж/моль), в рідкій фазі можливе існування асоціатів GeAl.

Для розплавів потрійної системи Ge-Al-Sn величини a_{Al} , ΔG_{Al} та $\Delta G^{надл.}$ характеризуються поступовим змінюванням значень від додатніх в області концентрацій, що наближаються до граничної системи Sn-Al, через знакозмінні до від'ємних поблизу системи Sn-Ge. Поверхні $\Delta G^{надл.}$ (рис. 1) та ΔH (рис. 2) носять також знакозмінний характер: монотонно понижуються від сторони Sn-Al діаграми до сторони Ge-Al. Аналіз ходу α_{Sn} -функції показав, що розплави системи Ge-Al-Sn наближаються за своєю поведінкою до регулярних або субрегулярних розчинів.

Змішування Sn із розплавами Ge-Al відбувається із поглинанням тепла, оскільки утворення нового зв'язку Sn-Al енергетично менш вигідне, ніж існування зв'язку Ge-Al. Це призводить до зменшення сумарного екзотермічного ефекту змішування поблизу сторони Ge-Al. Збільшення вмісту Sn сприяє збільшенню ентальпії з інверсією знаку (при $x_{Sn}=0,4$), що обумовлено вирішальним внеском в сумарний енергетичний процес ендотермічних ефектів змішування Sn з Al та в меншій мірі із Ge.

Із граничних систем, що утворюють потрійну Ge-Cu-Al, тільки Ge-Al відноситься до простого евтектичного типу. Діаграми стану систем Al-Cu та Ge-Cu характеризуються наявністю цілого ряду фаз змінного складу. В системі Al-Cu ці фази розташовані переважно при $x_{Cu}=0,6-0,8$. Екстремальне значення ΔH в цій системі складає $-19,01$ кДж/моль. Для розплавів Ge-Cu при $x_{Cu}=0,75$ спостерігається екстремальне значення ΔH , яке дорівнює $-8,97$ кДж/моль. Цей склад відповідає сполуці Cu_2Ge .

Для змінювання величин a_{Al} , $\Delta G^{надл.}$ (рис. 3) в рідких сплавах системи Ge-Cu-Al є характерним поступовий перехід від помірно від'ємних відхилень від ідеальних розчинів в області концентрацій

Ізолінії надлишкових інтегральних енергій Гіббса змішування у потрійних системах

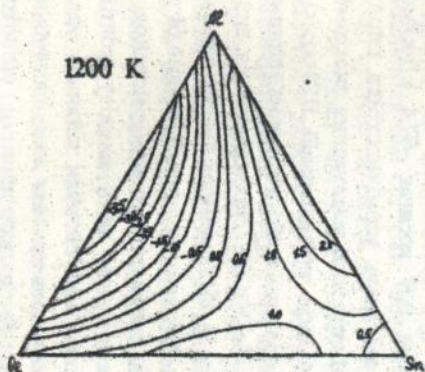


Рис. 1.

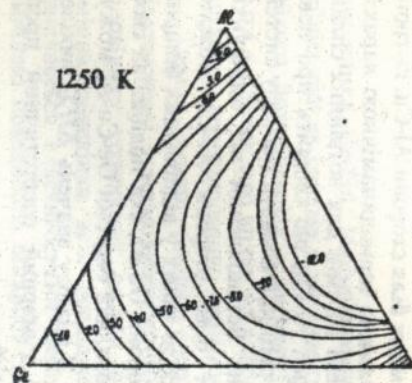


Рис. 3.

Ізолінії інтегральних ентальпій змішування у потрійних системах

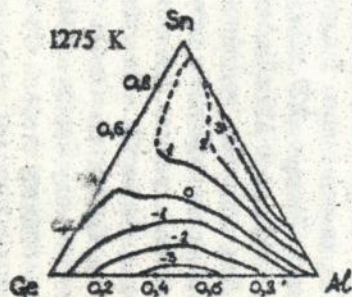


Рис. 2.

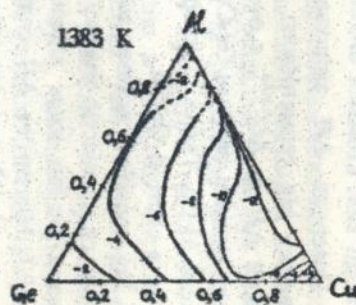


Рис. 4.

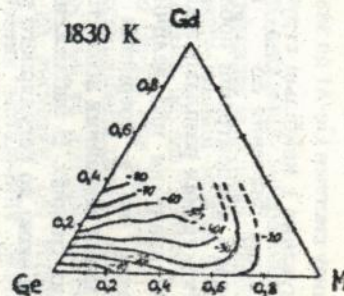


Рис. 5.

поблизу системи Ge-Al до значних від'ємних біля сторони Al-Cu. Ентропія змішування є найбільш структурночутливою термодинамічною характеристикою. Значення $\Delta S^{\text{надл}}$ в цій системі від'ємні для потрійних сплавів в області концентрацій поблизу системи Al-Cu, що свідчить про певне впорядкування розплавів в цій концентраційній області. Поблизу системи Ge-Al значення цієї величини додатні. Встановлений хід α_{Al} -функції показав, що в потрійних розплавах біля сторони Al-Cu можливе існування подвійних асоціатів, подібних до таких у відповідних бінарних рідких сплавах. Із наближенням до сторони Ge-Al, яка подібна за своєю поведінкою до регулярного розчину, розплави системи Ge-Cu-Al можуть також бути описані за цією моделлю. З аналізу значень $\Delta \bar{H}_{Al}^{\infty}$ зроблено висновок про вирішальний внесок в сумарний енергетичний процес взаємодії між атомами алюмінію та міді.

Поверхня ΔH змішування (рис. 4) монотонно зменшується у напрямку від германієвого кута до сторони Al-Cu. Із розташування ізоліній ΔH та $\Delta G^{\text{надл}}$ є очевидним домінуючий вплив на властивості рідких сплавів системи Ge-Cu-Al інтерметалідів, що існують в граничній системі Al-Cu. Також спостерігається певний вплив електронної сполуки Cu_3Ge в системі Ge-Cu.

Всі подвійні системи, що утворюють потрійну Ge-Mn-Gd, характеризуються наявністю значної кількості фаз змінного складу. В розплавах системи Ge-Mn існує впорядкування за типом хімічної сполуки при $x_{Mn}=0,7$. Максимум ΔH складає $-22,17$ кДж/моль. За діаграмою стану саме в цій області існують три хімічні сполуки. В системі Ge-Gd в області концентрацій $x_{Gd}=0,5$ максимум ΔH досягає $-97,4$ кДж/моль. Поблизу цього складу в твердому стані існує термічностійка сполука Gd_5Ge_3 та ряд інших. В системі Mn-Gd ентальпії змішування знаковмісні: від'ємні ($\Delta H_{\text{екстр.}} = -227$ кДж/моль) в області концентрацій $0,38 < x_{Gd} < 1$ та додатні ($\Delta H_{\text{екстр.}} = 3,33$ кДж/моль) в області сплавів, збагачених на марганець.

Для розплавів потрійної системи Ge-Mn-Gd спостерігається значне зростання екзотермічних величин ΔH_{Gd} із збільшенням вмісту германію в потрійних сплавах, що пояснюється зростанням енергії взаємодії між атомами Gd та Ge в потрійних сплавах при поступовому переході від сторони Gd-Mn до Ge-Gd. Це підтверджують дані аналізу концентраційного ходу α_{Gd} -функцій: рідкі сплави цієї системи тільки в області складу поблизу сторони Gd-Mn близькі за поведінкою до субрегулярних.

Поверхня ΔH змішування (рис. 5) в цій системі монотонно зменшується у напрямку від марганцевого кута діаграми до сторони

трикутника Ge-Gd. Мінімальному значенню ентальпій змішування потрійних рідких сплавів відповідає склад, що співпадає із складом найбільш стійкого інтерметаліду в системі Ge-Gd. З ходу ізоліній можна зробити також висновок про вплив на властивості розплавів, що знаходяться в куті марганцю, впорядкування, яке існує в системі Ge-Mn при $x_{Mn} > 0,7$.

Таким чином, аналіз одержаних експериментальних даних у співставленні з термодинамічними властивостями та діаграмами стану відповідних граничних систем приводить до висновку, що термодинамічна поведінка всіх досліджених потрійних металічних розчинів визначається властивостями граничних систем і, як основне, термодинамічною поведінкою бінарної системи, яка характеризується найбільш сильною взаємодією компонентів.

П'ята глава присвячена розрахункам термодинамічних властивостей потрійних систем на основі даних для граничних подвійних систем за "геометричними" моделями. Наведено огляд моделей, за якими властивості потрійної системи характеризуються за допомогою рівнянь, що оперують геометрично зваженими сумами параметрів граничних подвійних систем та не враховують взаємодію в потрійній системі. На даний час широко використовується декілька таких "геометричних" моделей, які поділяються на симетричні (методи Колера, Коліне, Муггіану) та несиметричні (Боньє-Кабо, Тупа, Хіллєрта). Значення термодинамічних функцій потрійної системи, одержані за симетричними методами, не змінюються від циклічної або попарної перестановки компонентів цієї системи. Формули несиметричних методів дають значення, що суттєво залежать від розташування компонентів потрійної системи.

За цими методами розраховують значення термодинамічних властивостей в заданих точках потрійної системи. Для проведення всередині концентраційного трикутника через ці точки ізоліній з високою точністю необхідно визначити значення функції, наприклад, ΔH , для можливо більшої кількості точок. Для автоматизації розрахунків із використанням ПЕОМ доцільно застосовувати матричний спосіб завдання точок потрійної системи: точки потрійної системи, для яких проводяться розрахунки ΔH , лежать на перетині ліній постійного вмісту компоненту 2 (ізоконцентрата, або строка) та променевого перерізу із постійним співвідношенням мольних часток компонентів 1 та 3 (стовпець). Тоді $x_2 = i/N_i$ (7) (де i -номер ізоконцентрати, N_i -число відрізків, що відсікаються на стороні трикутника заданим числом ізоконцентрат), а $x_1/x_3 = (j/N_j)/(1 - (j/n_j))$ (8) (де j -номер перерізу, N_j -число відрізків, що відсікається на стороні

трикутника заданим числом перерізів). Тобто, за матричним способом завдання точок потрібної системи $x_3 = (1 - (i/N\Delta))(1 - (j/N\Delta))$ та $x_1 = 1 - (1 - (i/N\Delta))(1 - (j/N\Delta)) - (i/N\Delta)$ (9). Такий спосіб завдання точок потрібної системи використовується у методах Боньє-Кабо та Тупа.

Для розрахунків за методами Колера та Муггіану необхідно визначити на підставі тригонометричних співвідношень рівностороннього трикутника відношення, в яких поділяє протилежну сторону трикутника променевий переріз, що проведений через задану точку потрібної системи з координатами x_1, x_2, x_3 (рис. 6), або перпендикуляр, що опущено з цієї точки відповідно. Автором дисертації виведені рівняння, що пов'язують концентрації компонентів в граничних подвійних системах із розташуванням точки відповідного потрібного сплаву при матричному способі завдання координат такої точки. Ці рівняння мають вигляд: для методу Колера

$$x_3^2 = 1 - (j/N\Delta) \quad (10), \quad x_2^2 = (i/N\Delta) / ((i/N\Delta) + (1 - (i/N\Delta))(1 - (j/N\Delta))) \quad (11),$$

$$x_1^2 = (i/N\Delta) / ((i/N\Delta) + (j/N\Delta)(1 - (i/N\Delta))) \quad (12);$$

і для методу Муггіану

$$x_1^2 = (j/N\Delta)(1 - (i/N\Delta)) + 1/2(i/N\Delta) \quad (13), \quad x_2^2 = (i/N\Delta) + 1/2(j/N\Delta)(1 - (i/N\Delta)) \quad (14),$$

$$x_3^2 = (i/N\Delta) + 1/2(1 - (i/N\Delta))(1 - (j/N\Delta)) \quad (15).$$

Із застосуванням цих формул автором розроблено програму, яка обчислює ΔH змішування потрібної системи за методами Колера, Муггіану, Боньє-Кабо та Тупа для довільної, як завгодно великої кількості точок потрібної системи із можливістю зміни дискретизації всередині будь-якої області концентраційного трикутника.

При дослідженні потрібних систем нерідко виникає необхідність порівнювати дані, одержані для променевих перерізів, що проходять через різні кути концентраційного трикутника. Якщо в потрібній системі властивості вздовж цих перерізів описано степенежими поліномами, провести коректне співставлення даних подібного

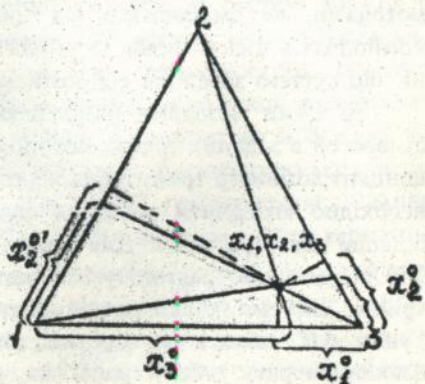


Рис. 6. Схема, яка пояснює спосіб визначення величин x_1^2, x_2^2 та x_3^2 для методів Колера (—) і Муггіану (---).

типу в точках перетину різних перерізів (на рис. 7 одну з таких точок позначено кружечком) можна також на основі певних тригонометричних співвідношень рівностороннього трикутника. Точки перетину перерізів, що співставляються, в основному не співпадають із вузлами матричного способу завдання точок потрійної системи (на рис. 7 вузли зображені хрестиками), тому їх координати залишаються нез'ясованими. Автором дисертації виведено співвідношення, які дозволяють виразити координати точок перетинів таких променевих перерізів x_3 та x_2 через мольні частки відповідних компонентів в граничних подвійних системах (x_2^0 та x_3^0): для випадків, коли

$$1) x_3^0 \neq 0,5 \text{ — } x_2 = x_2^0(1-3x_3^0+2(x_3^0)^2)/(1-x_2^0x_3^0)(1-2x_3^0) \quad (16);$$

$$2) x_3^0 = 0,5 \text{ — } x_2 = x_2^0/(2-x_2^0) \quad (17),$$

$$\text{а } x_3 = x_3^0(1-3x_2^0+2(x_2^0)^2)/(1-x_3^0x_2^0)(1-2x_2^0) \quad (18).$$

Із використанням розроблених методів формалізації обчислено значення ΔH в потрійних системах Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al, Ge-Mn-Gd для всієї концентраційної області за 4-ма методами: Колера, Муггіану, Боньє-Кабо, Тупа. Додатково для центральних перерізів кожної системи розраховано величини ентальпій за методами Коліне, Коліне лів., Коліне прав. та Хіллерта. Для несиметричних методів розрахунки проведено із варіюванням подвійної системи, котру було обрано за базис.

В результаті проведених розрахунків встановлено, що в системі Ge-Al-Sn для перерізу $x_{Ge}/x_{Al}=5/5$ відхилення (в %) розрахованих значень ΔH від експериментально одержаних за калориметричним методом зростають в такій послідовності (при базисі Ge-Al для несиметричних методів): Боньє-Кабо (36,4), Коліне прав. (45,5), Муггіану (53,8), Коліне (54,5), Колер (54,9), Коліне лів. (63,6), Хіллерт (64,6) та Туп (66,6). Ця тенденція є характерною для всієї дослідженої області концентрацій в цій системі.

Для системи Ge-Al-Sn, в котрій дві граничні системи характеризу-

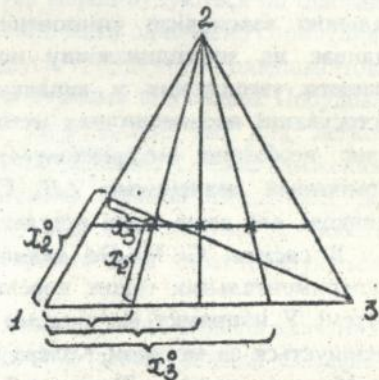


Рис. 7. Схема до визначення величин x_2 та x_3 через мольні частки x_2^0 та x_3^0 відповідних компонентів в граничних системах.

ються додатними ентальпіями змішування, а третя - від'ємними, відносно краще узгодження з експериментом забезпечує метод Боньє-Кабо при використанні як базисної системи з від'ємною ентальпією змішування.

В системі Ge-Cu-Al відповідність розрахунків за всіма методами до експерименту корелює із вмістом германію у потрійних сплавах: поблизу сторони Al-Cu спостерігаються найбільші відхилення обчислених ΔH від експериментальних (близько 50 %), із наближенням до системи Ge-Al значення відхилень становлять приблизно 10 % за всіма методами. За збільшенням величин відхилень (в %) застосовані методи для перерізу $x_{Ge}/x_{Cu}=5/5$ можна розташувати в такій послідовності (при базисі Ge-Al): Туп (28,7), Хіллерт (32,8), Боньє-Кабо (33,3), Колер (45,7), Муггіану (47,9), Коліне лів. (53,2), Коліне (55,4), Коліне прав. (57,7). Для всіх експериментально досліджених перерізів спостерігається така ж послідовність методів.

Система Ge-Cu-Al характеризується від'ємними величинами ентальпій змішування в подвійних граничних системах, які значно відрізняються за абсолютною величиною. В граничній системі з максимальною взаємодією компонентів існує упорядкування, яке значно впливає на термодинамічну поведінку потрійних сплавів. Відносно кращого узгодження у випадку такої системи можна досягти при застосуванні несиметричних методів (Тупа, Боньє-Кабо). При цьому як базис необхідно використовувати подвійну систему з менш екзотермічними значеннями ΔH . Симетричні методи дають практично однакові, але дещо гірші результати.

В системі Ge-Mn-Gd величини відхилень розрахованих ΔH від експериментальних також корелюють із вмістом германію в потрійній системі. У напрямку від системи Mn-Gd до Ge-Gd відносне відхилення зменшується за методом Колера в 9,5 разів, Муггіану - в 3, Боньє-Кабо - в 15 та за методом Тупа - в 7 разів. Причина цього полягає в тому, що в одній з трьох граничних систем (а саме Mn-Gd) теплоти змішування знакозмініні, тобто за характером взаємодії ця система значно відрізняється від двох інших. За збільшенням відхилень обчислених величин ΔH від експериментальних (в %) розрахункові методи для перерізу $x_{Ge}/x_{Mn}=5/5$ розташовуються в такій послідовності (при базисі Mn-Gd): Хіллерт (2,0), Туп (2,2), Боньє-Кабо (3,6), Муггіану (7,2), Коліне лів. (8,5), Колер (9,8), Коліне (10,1), Коліне прав. (11,9). На відміну від двох попередніх потрійних систем, закономірність, встановлена для центрального перерізу, не поширюється на всю концентраційну область: спостерігаються

практично однакові значення відхилень ΔH , одержаних як за симетричними, так і за несиметричними методами.

Для систем з таким типом взаємодії в граничних подвійних системах доцільно користуватись симетричними методами. Найкраща відповідність для несиметричних меделей досягається при застосуванні як базисної системи із знакозмінними відхиленнями від ідеальних розчинів, або тієї з двох подібних, котра має найменш від'ємну ентальпію змішування.

Шоста глава містить оцінку здатності до аморфізації сплавів досліджених потрійних систем і відповідних граничних систем.

Одна з найбільш складних теоретичних проблем полягає в з'ясуванні причин здатності певного металічного сплаву до склоутворення. Звичайно, було б бажано передбачати ці властивості на кількісному рівні на основі простих критеріїв та обчислень.

Автором зроблено спробу спрогнозувати здатність до легкого утворення скла за діаграмами $\Delta H-r/R$ та T_{LR-cer} [Гиссен Б., Уонг С. // Диаграммы фаз в сплавах. -1986. -С. 169-176]. Перші будуються на підставі того, що здатні до аморфізації сплави повинні мати одночасно сприятливі величини ΔH та відношення атомних радіусів r/R , де r, R - гольдшмідтові радіуси компонентів з меншим та більшим атомами відповідно. Побудова діаграм другого типу ґрунтується на припущенні, що для легкої аморфізації в бінарних системах необхідне достатньо сильне зниження температури плавлення та наявність досить низької схильності до утворення обмеженого твердого розчину. За проведеними в роботі розрахунками схильністю до легкого утворення скла характеризуються системи Ge-Gd, Ge-Mn та Cu-Al.

Проведено також оцінку схильності до аморфізації сплавів вивчених потрійних систем та відповідних граничних із застосуванням експериментальних даних з ентальпій змішування за методом, запропонованим Зелінським та Матія [Zielinski P.G., Matyja H. // Rapidly Quenched Metals/ Sec.Int.Conf. -Cambridge: Mit Press, 1975. -P. 237-248]. В цій роботі визначено вплив структури рідини на тенденцію до утворення скла (*GFT*). Багато подвійних сплавів мають аномальний концентраційний хід властивостей при складі, що відповідає сполуці A_mB_n . Згідно цієї моделі припускається, що в рідких сплавах деякі атоми розподілені випадково, а інші об'єднані у невеликі групи. У першому наближенні система може бути описана моделлю системи, що складається з атомів рідкого металу A та B і кластерів A_mB_n . В результаті виконаного в зазначеній роботі аналізу процесу утворення аморфної фази одержано рівняння, яке після деяких

перетворень та із урахуванням залежності ентальпії змішування від складу системи має такий вигляд: $GFT = -0,4343 [\ln(1-2\Delta H(x)/RT) + \Delta H(x)/RT] - 0,145 (c/c_m)^{(m+n)} \ln [N/(m+n)]$ (19), де $\Delta H(x)$ - концентраційна залежність ентальпії змішування; T - абсолютна температура; N - число Авогадро; c - концентрація; c_m - концентрація, при якій існує кластер складу A_mB_n .

GFT виражає тенденцію до склоутворення, яку визначають як співвідношення величин схильності до аморфізації (GFA) сплаву та відповідної величини чистого компонента. Чим більші додатні значення приймає GFT , тим більша схильність до аморфізації сплавів у порівнянні з чистими компонентами.

Для розрахунків GFT використаних граничних систем нами було прийнято такі модельні припущення: а) температура переохолодження рідкого сплаву дорівнює добутку 0,6 на температуру плавлення самого низькоплавкого компонента; б) склад можливих кластерів дорівнює складу сполуки, що плавиться конгруентно при найбільш високій температурі або утворює низькотемпературну евтектику. Встановлено, що тільки для систем Cu-Al, Ge-Mn, Ge-Gd GFA є вищою, ніж відповідна величина для чистих компонентів, причому для останньої системи ця величина найбільша. Прогнози за діаграмами легкого утворення скла та дані розрахунку за зазначеною моделлю співпадають.

На основі проведених розрахунків зроблено висновок про неможливість легкого (при швидкостях охолодження менше 10^5 — 10^6 K/c) склоутворення потрібних сплавів систем Ge-Al-Sn та Ge-Cu-Al. При розрахунках GFT сплавів системи Ge-Mn-Gd розглянуто германієвий кут, обмежений лінією, котра поєднує концентрації, які відповідають сполукам Mn_5Ge_3 та Gd_5Ge_3 в граничних подвійних системах. Розрахунки проведено для псевдобінарних систем Ge- X_5Ge_3 (де X - Mn, Gd) та Ge-(Gd_5Ge_3) $_x$ (Mn_5Ge_3) $_{1-x}$. Температура переохолодження приймалась рівною 730 K. Дані розрахунку представлено на рис. 8, з якого видно,

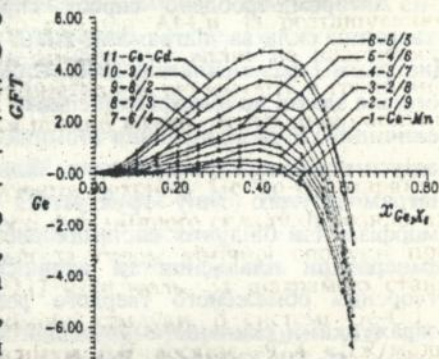


Рис. 8. Залежність GFT від складу для сплавів систем Ge-Mn, Ge-Gd та перерізів системи Ge-Mn-Gd ($x_{Gd}/x_{Mn} = \text{const}$).

що GFT найбільша для системи Ge-Gd. Із змінюванням співвідношення x_{Gd}/x_{Mn} у бік збільшення вмісту марганцю в потрійній системі GFT монотонно знижується до мінімальної для системи Ge-Mn. В області концентрацій від чистого германію до 0,6 мол. часток Ge можна констатувати більш легке склоутворення в потрійних сплавах Ge-Mn-Gd в порівнянні з чистим германієм.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Методом вимірювання ЕРС концентраційних елементів виду $(-) Al_{\text{рідк.}}/Al^{+3}$ в розплаві $KCl-NaCl/[Al-Ge-Me]_{\text{рідк.}} (+)$, де Me - Sn або Cu, досліджено термодинамічні властивості рідких сплавів в системах Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al в широкому інтервалі концентрацій при температурах 1050-1250 К. Для системи Ge-Cu-Al таке визначення проведено вперше.
2. Для сплавів вивчених променевих перерізів в цих системах обчислені активності і коефіцієнти активності алюмінію, парціальні та інтегральні енергії Гіббса, ентальпії та ентропії змішування. Визначено також надлишкові парціальні та інтегральні термодинамічні характеристики.
3. Методом високотемпературної калориметрії вперше вивчено ентальпії змішування сплавів потрійних систем Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al та Ge-Mn-Gd в широкій області концентрацій при температурах 1275, 1383 та 1830 К відповідно.
4. Проведено сумісний аналіз концентраційних залежностей активності алюмінію (в системах Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al) і надлишкових парціальних та інтегральних функцій змішування у потрійних розплавах всіх досліджених систем з діаграмами стану і характером міжатомної взаємодії компонентів у відповідних граничних системах.
5. Встановлено, що для сплавів потрійної системи Ge-Al-Sn має місце поступовий перехід від помірно від'ємних, характерних для системи Al-Ge, до значних додатніх відхилень від ідеальних розчинів, які спостерігаються у випадку системи Al-Sn.
6. Показано, що розплави системи Ge-Cu-Al у всій дослідженій області концентрацій характеризуються значними від'ємними відхиленнями від ідеальних розчинів, які монотонно зменшуються у напрямку від германієвого кута діаграми до сторони Al-Cu. По мірі переходу від сторони Al-Cu до сторони Al-Ge рідкі потрійні сплави цієї системи за властивостями наближаються до регулярних розчинів. Значний вплив на термодинаміку сплавоутворення в системі Ge-Cu-Al мають інтерметаліди, що утворюються в подвійних системах Al-Cu та Ge-Cu.

7. Встановлено, що в системі Ge-Mn-Gd в усій дослідженій області концентрацій розплави характеризуються значними екзотермічними ефектами змішування, які збільшуються по мірі переходу від сторони Gd-Mn до сторони Gd-Ge. Вирішальний вплив на хід ізоліній ΔH змішування в системі Ge-Mn-Gd має взаємодія компонентів в подвійних системах Ge-Gd та Ge-Mn.

8. Запропоновано методи формалізації розрахунків по оцінці термодинамічних властивостей потрійних сплавів за "геометричними" моделями та порівняння властивостей сплавів, що відносяться до променевих перерізів потрійної системи, які проходять через різні кути концентраційного трикутника. Розроблено програму для автоматизації цих розрахунків на ПЕОМ.

9. Із використанням "геометричних" моделей Колера, Муггіану, Боньє-Кабо, Тупа вперше проведено розрахунок ентальпій змішування в системах Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al, Ge-Mn-Gd; для центральних перерізів кожної потрійної системи проведено також обчислення за моделями Коліне та П різновидностями і Хіллерта.

10. Встановлено, що для систем Ge-Al-Sn і Ge-Cu-Al несиметричні моделі (Боньє-Кабо та Тупа відповідно) при правильно обраному базисі забезпечують краще узгодження результатів розрахунків із експериментом, ніж симетричні. Для системи Ge-Mn-Gd краще узгодження розрахунків з експериментальними даними досягається при застосуванні симетричних моделей.

11. Вперше для систем Ge-Al, Cu-Ge, Cu-Al, Gd-Mn, Mn-Ge, Ge-Gd та Ge-Mn-Gd проведено розрахунок величин здатності розплавів до аморфізації при гартуванні з рідкого стану. Показано, що найбільшою величиною схильності до аморфізації характеризується система Ge-Gd, а також сплави потрійної системи Ge-Mn-Gd, що знаходяться всередині трикутника Ge-Mn₃Ge₃-Gd₅Ge₂.

Основні матеріали дисертації опубліковано в таких роботах.

1. Котова Н.В., Белобородова Е.А. Калориметрическое определение энтальпий смешения в тройной системе Al-Ge-Sn // Укр. хим. журн. -1992. -58, №1. -С. 21-23.

2. Котова Н.В., Белобородова Е.А. Энтальпии смешения компонентов тройной системы Ge-Al-Cu // Укр. хим. журн. -1993. -59, №9. -С. 947-950.

3. Белобородова Е.А., Маркив В.Я., Котова Н.В., Зиневич Т.Н., Белявина Н.Н., Головатая Н.В. Термодинамические свойства жидких сплавов и характер фазовых равновесий в тройных системах Al-Ge-Sn, Al-Ge-Cu и Gd-Ge-Mn// В сб. научн. труд. "Термодинамика металлических

сплавов", ИПМ НАНУ, Киев.-1994.-С.121-134.

4. Білобородова О.А., Котова Н.В., Зіневич Т.М. Калориметричне визначення ентальпій змішування в потрійній системі Ge-Mn-Gd // Тез. доп. I Укр. конф. "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем", ч. 1. -Львів, 1993. -С. 123.

5. Котова Н.В.; Белобородова Е.А. Формализация сравнения физико-химических свойств, относящихся к различным сечениям тройной системы // Деп. 13.03.90, №484 -Ук90.

6. Котова Н.В., Белобородова Е.А. Формализация расчетов по оценке термодинамических свойств тройных систем по данным о граничных двойных системах // Деп. 13.03.90, №485 -Ук90.

Kotova N.V. Thermodynamic Properties of Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al and Ge-Mn-Gd Ternary Liquid Alloys. Manuscript.

Ph. D. Thesis on specialized field 02.00.04 - physical chemistry, Taras Shevchenko University, Kyiv, 1995.

Six scientific works which contain the results of the thermodynamic study of Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al and Ge-Mn-Gd ternary liquid alloys as well as the results of prediction of their thermodynamic properties on the basis of limiting binary systems are defended. For their first time the concentration dependence of partial and integral thermodynamic functions of mixing in Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al, Ge-Mn-Gd systems was established by EMF (1050-1250 K) and high-temperature calorimetry (1275, 1383, 1830 K) measurements. Heats of mixing were also calculated using Kohler, Muggianu, Bonnier-Cabo and Toop methods. The special formalization methods were developed for the calculations.

It is shown that the thermodynamic properties of these ternary liquid alloys are determined by thermodynamic behaviour of limiting binary systems. Glass forming tendency of some binary and ternary alloys was evaluated using experimental heats of mixing.

Котова Н.В. Термодинамические свойства расплавов тройных систем Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al и Ge-Mn-Gd. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия, Киевский университет имени Тараса Шевченко, Киев, 1995 г.

Защищается 6 научных работ, которые содержат результаты термодинамического изучения расплавов тройных систем Ge-Al-Sn,

Ge-Cu-Al и Ge-Mn-Gd, а также результаты прогнозирования термодинамических свойств тройных сплавов на основе данных для граничных двойных систем.

Впервые установлена концентрационная зависимость парциальных и интегральных термодинамических функций смешения тройных сплавов Ge-Al-Sn, Ge-Cu-Al и Ge-Mn-Gd с использованием метода ЭДС (1050-1250 К) и высокотемпературной калориметрии (1275, 1383, 1830 К).

Теплоты смешения тройных сплавов вычислены также с использованием методов Колера, Муггиану, Бонье-Кабо и Тупа. Для автоматизации этих расчетов разработаны специальные методы формализации. Показано, что термодинамические свойства тройных расплавов определяются термодинамическим поведением бинарных систем. С использованием экспериментально определенных энтальпий смешения проведена оценка склонности к аморфизации ряда бинарных и тройных сплавов.

Ключові слова: термодинамічні властивості, германійвмісні сплави, ентальпія змішування, аморфізація, термодинамічна активність.

Підп. до друку 24.04.95. Друк офс. Папір друк.

Обсяг др. арк. 1.375. Зам. 540. Тир. 100пр.

Друкарня ПЗЗ. Київ, Лисенко, 6

448106

AB 32.390

AMERICAN ADAPT

AB 32.390

THE SPARK SYSTEM
BY WILLIAM WALKER

NOTICE: This is a preliminary proof

THE SPARK SYSTEM

BY WILLIAM WALKER

THE SPARK SYSTEM

THE SPARK SYSTEM
BY WILLIAM WALKER