

## Термодинамические свойства расплавов тройных систем Ga—Si—Ni(Mn)

Л. А. Романова, М. А. Шевченко, В. Г. Кудин\*,  
Н. Г. Кобылинская\*

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины  
Киев, e-mail: dir@ipms.kiev.ua

\*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко Украина

*Исследованы энтальпии смешения расплавов системы Ga—Si—Ni вдоль сечения  $x_{Ga}/x_{Si} = 0,6/0,4$ , а также установлено значение первой парциальной энтальпии смешения кремния для сечения  $x_{Ga}/x_{Mn} = 0,4/0,6$  расплавов системы Ga—Si—Mn. Сопоставлены экспериментальные и рассчитанные с помощью метода Бонье—Кабо термодинамические свойства. Показано, что рассчитанные и экспериментальные данные согласуются между собой.*

**Ключевые слова:** термодинамические свойства, калориметрия, жидкие сплавы, Ga, Si, Ni, Mn.

Галлий и сплавы на его основе имеют низкие температуры плавления, поэтому могут найти применение в качестве охлаждающих жидкостей, а также в полупроводниковой технике. Для научно-обоснованного получения легкоплавких сплавов и полупроводниковых материалов необходимы сведения о термодинамических свойствах галлийсодержащих систем.

Методом высокотемпературной изопериболической калориметрии нами изучены энтальпии смешения расплавов тройной системы Ga—Si—Mn вдоль трех лучевых сечений при 1790 К, а системы Ga—Si—Ni — с помощью одного сечения при 1782 К. Энтальпии смешения металлических расплавов определяли с помощью изопериболического калориметра. Методика эксперимента заключалась в постепенном введении в металл-растворитель или двойной сплав (с заданным соотношением мольных долей компонентов) твердых навесок второго и третьего компонентов [1]. Непосредственно перед сбросом в калориметрическую ванну образцы находились при комнатной температуре. При добавлении образца в расплав регистрировали соответствующие кривые теплообмена, полученные при нагреве его до температуры опыта и растворении в расплаве. Парциальные энтальпии растворения металла рассчитывали по формуле

$$\Delta \bar{H}_i = KS_i / n_i - \Delta H_{298}^{T_d},$$

где  $K$  — коэффициент теплообмена калориметра;  $S_i$  — площадь пика на термической кривой;  $\Delta H_{298}^{T_d}$  — энтальпия нагрева одного моля добавки от 298 К до температуры опыта  $T_{оп}$ ;  $n_i$  — число молей добавки. В каждом опыте калориметр калибровали — сбрасывали в тигель образцы металл-растворителя (в начале опыта) и эталонного вещества — вольфрама (в конце). Использованы следующие материалы: кремний марки КПС-3 (99,999%), никель (99,9%) и марганец (99,99%) электролитические, галлий

марки ГЛ 000 (99,99%). Как эталонное вещество применяли вольфрам класса А2 (99,96%). Исследования проводили в атмосфере аргона высокой чистоты. Методики эксперимента и обработки результатов подробно описаны ранее [1]. Погрешность в определении парциальных энтальпий смешения компонентов  $\Delta \bar{H}_i$  составляла  $\pm 10\%$ , интегральных  $\Delta_m H$  —  $\pm 2\%$ .

В данной работе исследованы энтальпии смешения расплавов системы Ga—Si—Ni вдоль сечения  $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Si}} = 0,6/0,4$  при температуре  $1782 \pm 5$  К до мольной доли никеля  $\approx 0,6$ . С использованием литературных данных для системы Ga—Si [2] получены парциальные энтальпии смешения никеля расплавов изучаемой системы, которые описаны степенным полиномом (рис. 1). Из этих данных рассчитаны интегральные энтальпии смешения. Усредненные значения энтальпий представлены в таблице.

Исследование термодинамических свойств расплавов тройных систем является сложным экспериментальным заданием, поэтому применены модели, по которым можно их оценить. Для расчетов энтальпий смешения расплавов тройных систем, состоящих из двух двойных с сильным взаимодействием между компонентами и третьей, близкой по свойствам к идеальной или описываемой моделью регулярного раствора, лучшее согласование с экспериментально полученными термодинамическими величинами нередко обеспечивает уравнение Бонье—Кабо. Используя литературные данные для граничных двойных систем [1—3], рассчитывали поверхности парциальных и интегральных энтальпий смешения расплавов системы Ga—Si—Ni (рис. 2).

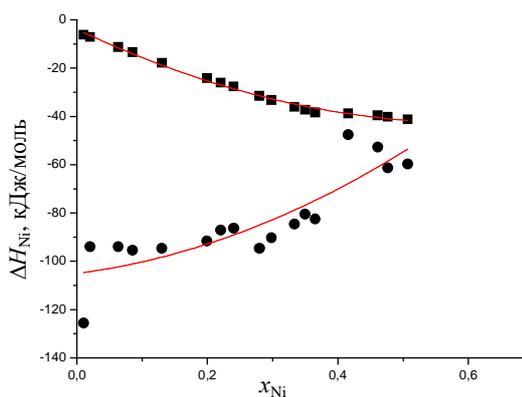


Рис. 1. Парциальные для никеля и интегральные энтальпии смешения расплавов тройной системы Ga—Si—Ni, а также полиномы, что описывают эти данные при 1782 К:  
 $\Delta \bar{H}_{\text{Ni}} = -105,0 + 34,5x_{\text{Ni}} + 132,3x_{\text{Ni}}^2$ ;  
 $\Delta H = -3,88 - 128,3x_{\text{Ni}} + 106,0x_{\text{Ni}}^2$ .

**Энтальпии смешения расплавов тройной системы Ga—Si—Ni вдоль сечения  $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Si}} = 0,6/0,4$**

$x_{\text{Ni}}$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Ni}}$
0	5,2	105
0,1	15,7	100
0,2	$25,4 \pm 0,2$	$93 \pm 4$
0,3	32,9	83
0,4	38,3	70
0,5	41,5	54
0,6		

Следует заметить, что значение первой парциальной энтальпии смешения кремния для сечения  $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Mn}} = 0,4/0,6$  расплавов системы Ga—Si—Mn равно  $-61$  кДж/моль. Это значительно меньше аналогичной величины для сечения  $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Ni}} = 0,36/0,64$  системы Ga—Si—Ni ( $\overline{\Delta H}_{\text{Si}}^{\infty}$  составляет  $-142$  кДж/моль).

На основании более экзотермических интегральных энтальпий смешения расплавов системы Ga—Si—Ni по сравнению с Ga—Si—Mn можно сделать вывод о больших энергиях взаимодействия между разноименными атомами в первой. На рис. 2 видно, что наибольшее взаимодействие наблюдается в граничных двойных системах Si—Ni и Si—Mn, потому что изолинии интегральных теплот смешения ориентированы в направлении этих двойных систем в них. Это свидетельствует об отсутствии тугоплавких тройных соединений. Такое поведение термодимических свойств изученных расплавов можно объяснить различием в заполненности  $3d$ -орбиталей марганца и никеля.

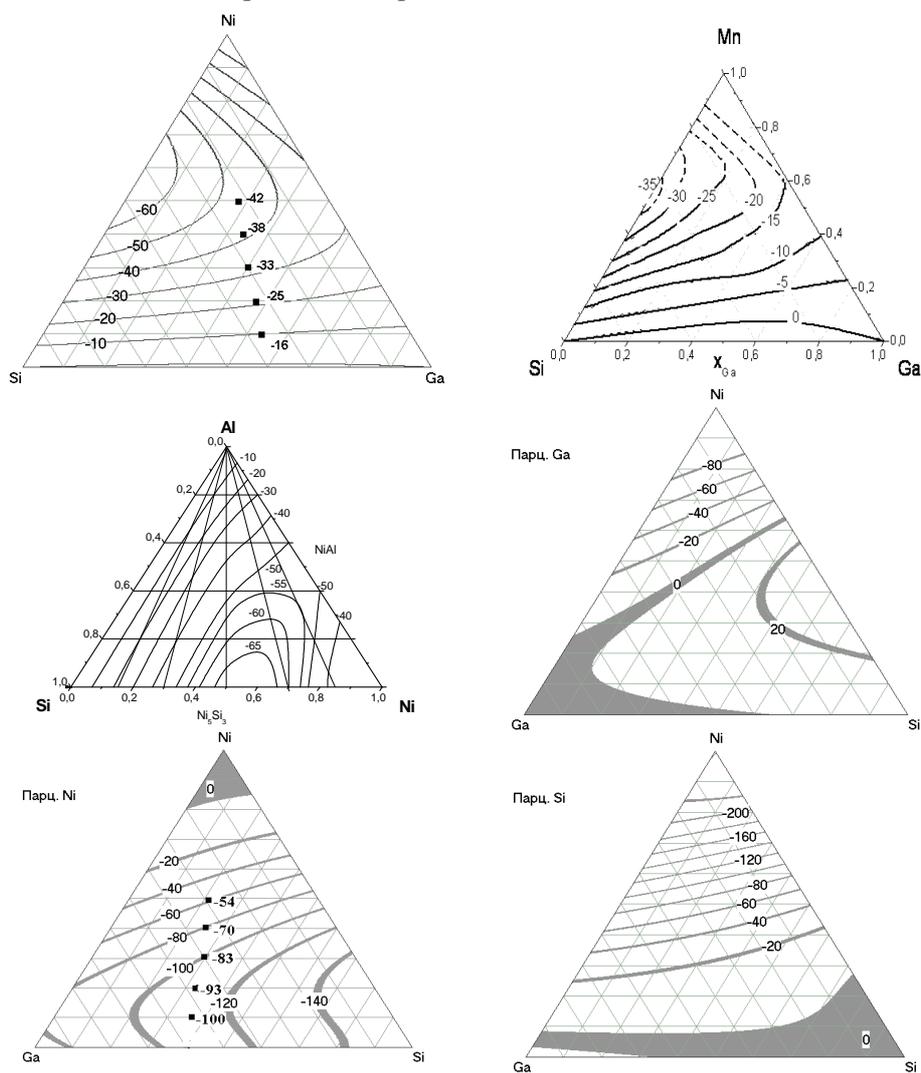


Рис. 2. Изоэнтальпии смешения расплавов тройных систем Ga(Al)—Si—Ni(Mn): --- — экстраполяция; ■ — экспериментальные данные.

Наиболее экзотермические энтальпии смешения характерны для сплавов системы Al—Ni—Si [3]. Максимальное взаимодействие между компонентами этих тройных расплавов наблюдается вдоль сечения NiAl—Ni<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, на что указывают наибольшие по величине экзотермические  $\Delta H$  возле никелевого угла концентрационного треугольника.

1. *Судаццова В. С.* Термодинамические характеристики образования сплавов в тройных системах Ge—Ga—Mn и Si—Ni—Al / [В. С. Судаццова, Л. А. Романова, Н. В. Котова, Т. Н. Зиневич] // Журн. физ. химии. — 2007. — **81**, № 10. — С. 1758—1764.
2. *Судаццова В. С.* Термодинамические свойства расплавов систем Ga—Si (Ge, Sn, Pb) / [В. С. Судаццова, Т. Н. Зиневич, Н. В. Котова, Е. А. Белобородова] // Там же. — 2004. — **78**, № 5. — С. 957—960.
3. *Судаццова В. С.* Термохімічні властивості рідких сплавів системи Si—Ni—Al / [В. С. Судаццова, Л. О. Романова, Н. В. Котова, Т. Н. Зиневич] // Порошковая металлургия. — 2007. — № 3/4. — С. 79—85.

### Термодинамічні властивості розплавів потрійних систем Ga—Si—Ni(Mn)

Л. О. Романова, М. О. Шевченко, В. Г. Кудин, П. М. Суботенко,  
В. С. Судаццова

*Досліджено ентальпії змішування розплавів системи Ga—Si—Ni уздовж перерізу  $x_{Ga} / x_{Si} = 0,6 / 0,4$ , а також встановлено значення першої парціальної ентальпії змішування кремнію для перерізу  $x_{Ga} / x_{Mn} = 0,4 / 0,6$  розплавів системи Ga—Si—Mn. Зіставлено експериментальні та розраховані за допомогою методу Бонье—Кабо термохімічні властивості. Показано, що розраховані та експериментальні дані узгоджуються між собою.*

**Ключові слова:** термодинамічні властивості, калориметрія, рідкі сплави, Ga, Si, Ni, Mn.

### Thermodynamic properties of melts of the ternary Ga—Si—Ni(Mn)

L. O. Romanova, M. O. Shevchenko, V. G. Kudin, P. M. Subotenko,  
V. S. Sudavtsova

*Investigated the enthalpy of mixing melts Ga—Si—Ni-section along  $x_{Ga} / x_{Si} = 0,6 / 0,4$ , and is set to the enthalpy of mixing of the first partial cross section silica  $x_{Ga} / x_{Mn} = 0,4 / 0,6$  melts Ga—Mn—Si. Compared eksperementalnye and computed using the method of Bonnier — Cabo thermochemical properties. It is shown that the calculated and experimental data are consistent with each other.*

**Keywords:** thermodynamic properties, calorimetry, liquid alloys, Ga, Si, Ni, Mn.