

stable regions is build.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США. -Заявл. 01.11.82, № 438224.
2. Пат. Япония. -Заявл. 21.12.81, № 56-207661.
3. Заявка 646083, Япония, МКИ. С09К 5/06. -Опубл. 10.01.89.
4. Заявка № 59-213789, Япония. -Заявл. 19.05.83.
5. Пат. 4603003, США. -Опубл. 29.07.86.
6. Kimura Hiroshi // Ind. and Eng. Chem. Fundam. -1980. -19, № 3. -Р. 251—253.
7. Пат. США 4508632. -Заявл. 15.06.83, № 504601.
8. Александров В.Д., Соболев О.В., Савенков М.В. //

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка

- Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -№ 4. -С. 1—5.
9. Александров В.Д., Соболев О.В., Постников В.А. // Там же. -2008. -№ 6. -С. 1—5.
 10. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. // Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. -Л.: Химия, 1972.
 11. Александров В.Д., Соболев О.Ю., Фролова С.А. та ін. // Вісн. Донбас. націон. академії буд-ва і архітектури. -2009. -Вип. 1 (75). -С. 100—103
 12. Александров В.Д., Соболев О.В. // VI конф. по росту кристаллов. -М., 2010. -С. 132.
 13. Коулсон Ч. // Валентность. -М.: Мир, 1965.

Поступила 25.05.2011

УДК 536.7

В.Г.Кудин, Н.Г.Кобылинская, М.А.Шевченко, В.С.Судацова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ Y—B (Al, Ga, In)

Методом калориметрии при 1775 ± 5 К определены энтальпии смешения жидких сплавов двойных систем Y—Al(Ga), прогнозированы аналогичные данные для Y—B(In, Tl) из энтальпий образования промежуточных фаз и диаграмм состояния этих систем. Термодинамические свойства жидких сплавов двойных систем Y—Al(Ga) рассчитаны в полном концентрационном интервале с использованием модели идеального ассоциированного раствора (ИАР). Показано, что термодинамические активности компонентов расплавов двойных систем Y—Al(Ga) проявляют отрицательные отклонения от идеального поведения, а энтальпии смешения указывают на значительные экзотермические эффекты. Минимумы энтальпии смешения двойных систем Y—Al(Ga) составляют -40.8 ± 2.2 и -70.0 ± 3.2 кДж/моль.

ВВЕДЕНИЕ. Поскольку иттрий имеет сильное сродство к кислороду, сере, углероду и другим элементам, его можно применять как раскислитель, десульфуратор и т.п. Но из-за высокой агрессивности и химической активности его чаще всего используют в виде лигатур. Состав лигатур научно обоснованно находят с помощью диаграмм состояния иттрийсодержащих систем и их физико-химических свойств, среди которых важнейшими являются термодинамические.

Цель данной работы — определение термодинамических свойств жидких сплавов двойных систем Y—Al(Ga) и прогнозирование аналогичных данных для Y—B(In, Tl) по энтальпиям образования промежуточных фаз и диаграммам состояния систем, а также расчет термодинамических свойств по модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследования проводили методом высокотемпературной изопериболической калориметрии при температуре 1775 ± 5 К в концентрационном интервале $0 < x_Y < 0.6$. Используемые материалы: алюминий марки АВ00, дистиллят иттрия ИтМД-2 (99.999 %) и галлий марки Гл 000 (99.99 %); эталонное вещество — вольфрам класса А2 (99.96 %). Исследование выполняли в атмосфере аргона высокой чистоты. Методика проведения экспериментов и обработки результатов подробно описаны в работах [1, 2]. Погрешность в определении парциальных энтальпий смешения компонентов ($\Delta \bar{H}_i$) составляла ± 10 %, интегральных (ΔH) — ± 1 %.

Вначале подробно опишем данные, полученные при исследовании жидких сплавов двойной системы Y—Al. Наиболее современная оптими-

© В.Г.Кудин, Н.Г.Кобылинская, М.А.Шевченко, В.С.Судацова, 2012

зированная диаграмма состояния с представлением экспериментальных данных о фазовых равновесиях этой системы приведена в работе [3]. Показано, что алюминий с иттрием образует пять стехиометрических соединений: YAl_3 , YAl_2 , YAl , Y_3Al_2 , Y_2Al , причем интерметаллиды YAl_2 и Y_3Al_2 плавятся конгруэнтно при температурах 1764 и 1377 К соответственно.

Т а б л и ц а 1

Парциальные энтальпии смешения иттрия при бесконечном разведении в расплавах системы $Al-Y$ (кДж/моль)

$-\overline{\Delta H}_Y^\infty$	T, K	Литература	$-\overline{\Delta H}_Y^\infty$	T, K	Литература
160.2	1873	[4]	153.7	1213	[7]
158.0	1100	[5]	182.9	1123	[8]
169.5	1000	[6]	168.0	1775	Наши данные

Термодинамические свойства расплавов системы $Al-Y$ исследованы методом калориметрии при 1873 К в широком концентрационном интервале [4]. Парциальные энтальпии смешения иттрия в жидком алюминии при бесконечном разведении ($\overline{\Delta H}_Y^\infty$) определены авторами работ [5–8] также методом калориметрии при различных температурах (табл. 1). Это свидетельствует о незначительной температурной зависимости энергии связи между Al и Y в расплавах этой системы.

По приведенным в таблице первым парциальным энтальпиям иттрия видно, что они согласуются в пределах ошибки калориметрического эксперимента (но с данными работы [8] — несколько хуже), хотя и получены при различных температурах.

Полученные нами парциальные энтальпии смешения иттрия в расплавах системы $Al-Y$ в интервале концентраций $0 < x_Y < 0.6$ при 1775 ± 5 К представлены на рис. 1. Видно, что образование расплавов иттрия с алюминием сопровождается значительным выделением теплоты, которое существенно уменьшается с ростом концентрации иттрия в жидком сплаве. При $x_Y > 0.62$ $\overline{\Delta H}_Y \rightarrow 0$, поэтому можно экстраполировать $\overline{\Delta H}_Y$ на всю область концентраций и аппроксимировать их функцией вида:

$$\overline{\Delta H}_Y = -167.7 + 56.1x_Y + 1611.7x_Y^2 -$$

$$- 3398.6x_Y^3 + 2574.7x_Y^4 - 676.5x_Y^5.$$

На рис. 2 приведены наши и литературные первые парциальные энтальпии смешения Y ; интегральные и парциальные энтальпии смешения, рассчитанные из полученных нами парциальных энтальпий смешения Y ; энтальпии образования твердых соединений Al_2Y и Al_2Y_3 .

Интегральная энтальпия смешения расплавов $Al-Y$, по нашим данным, может быть описа-

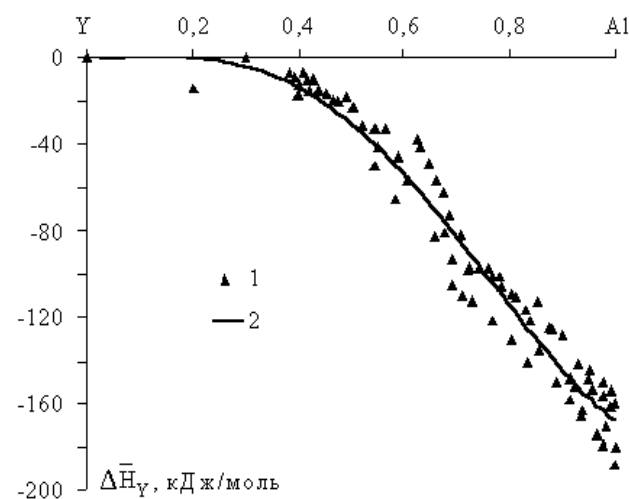


Рис. 1. Парциальные энтальпии смешения Y ($\overline{\Delta H}_Y$) в расплавах системы $Al-Y$ при 1775 ± 5 К: 1 — экспериментальные данные; 2 — аппроксимирующая кривая.

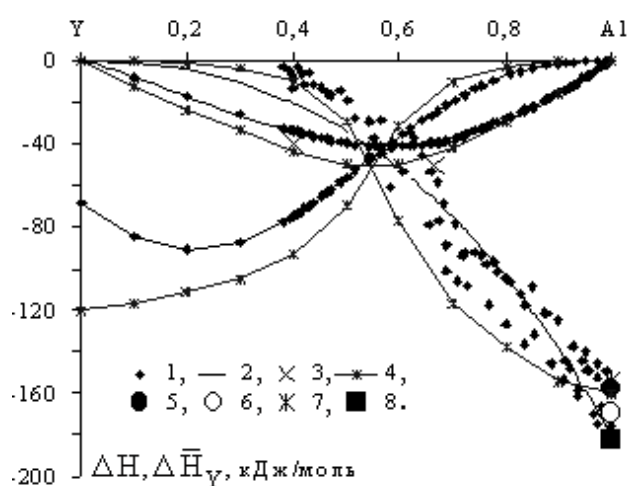


Рис. 2. Энтальпии образования жидких сплавов и интерметаллидов в системе $Al-Y$: 1 — наши данные (1775 ± 5 К); 2 — $\overline{\Delta H}_Y$ (рассчитанная из диаграммы состояния); 3 — $\Delta_f H(YAl_2, Y_3Al_2)$ [9]; 4 — данные [4]; 5–8 — $\overline{\Delta H}_Y^\infty$ (данные [5]–[8] соответственно).

на следующей функции:

$$\Delta H = -167.7x_Y + 28.0x_Y^2 + 546.6x_Y^3 - 576.4x_Y^4 + 169.1x_Y^5.$$

Как видно из рис. 2, согласно нашим данным, интегральная энтальпия смешения расплавов системы Al—Y имеет минимум -41 кДж/моль при $x_Y = 0.4$, то есть он смещен в сторону наиболее тугоплавкого соединения YAl_2 . Однако энтальпии образования соединений YAl_2 и Y_3Al_2 существенно больше по абсолютному значению (-50 и -40 кДж/моль соответственно), что можно объяснить значительной диссоциацией этих соединений при температуре опыта. Очевидно, что результаты работы [4], полученные при 1873 К, являются более экзотермичными, чем полученные нами. Для объяснения этих расхождений мы сопоставили интегральные энтальпии смешения, разности молярных объемов и энтальпий атомизации компонентов расплавов систем Al—Шб—металл (табл. 2). Очевидно, что ΔH расплавов, разности молярных объемов и энтальпий атомизации компонентов двойных систем Al—Y(La,Sc,Ce) подобны. Это подтверждает достоверность установленных нами энтальпий смешения расплавов Al—Y, которые, в отличие от приведенных в работе [4], менее экзотермичны.

С целью дополнительного анализа термодинамических свойств расплавов Al—Y и сравнения их со свойствами расплавов Al—Sc(La,Ce) мы использовали полуэмпирическую модель Миедымы, приведенную и подробно проанализированную в работе [10]:

$$\Delta_m H = \frac{2f(x)(x_1 V_1^{2/3} + x_2 V_2^{2/3})}{n_1^{-1/3} + n_2^{-1/3}}$$

$$\cdot P \left\{ -(k_1 - k_2)^2 + Q(n_1^{1/3} - n_2^{1/3})^2 - \alpha R \right\},$$

где функция $f(x)$ для жидких сплавов имеет вид: $f(x) = x_1^S x_2^S$, $x_i^S = x_i V_i^{2/3} / (x_1 V_1^{2/3} + x_2 V_2^{2/3})$ — поверхностная молярная концентрация компонента i . Вкладом R учитываются эффекты гибридизации p - и d -электронов, коэффициент $\alpha = 0.73$ (для расплавов). Параметр P принимался равным 12.3, коэффициент Q — 9.4. Для расчетов были использованы параметры теплот образования рас-

Т а б л и ц а 2

Первые парциальные РЗМ и минимумы интегральных энтальпий смешения, разности молярных объемов и энтальпий атомизации компонентов расплавов систем Al—Y(La,Sc,Ce), $D_f H$ соединений YAl_2 (La,Sc,Ce) ([9])

Сис-тема	$\overline{\Delta H}_Y^\infty$	$-\Delta H_{min}$	$\Delta_f H(Al_2M)$	ΔV , см ³ /моль	$\Delta(\Delta H_{ат.})$, кДж/моль
	кДж/моль				
Al—Sc	107.1	30.5	48.0	4.84	52
Al—Y	160.2 (165*)	50.5 (41*)	50.4	9.80	99
Al—La	135.5	43.0	49.0	12.55	105
Al—Ce	218.5	40.5		10.7	97

* Наши данные.

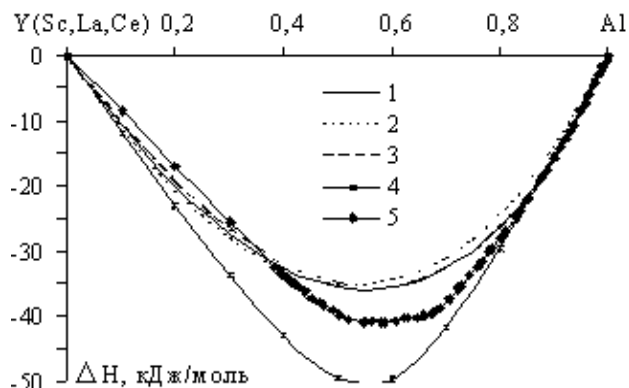


Рис. 3. Интегральные энтальпии смешения расплавов Al—Y(Sc,La,Ce), рассчитанные по методу Миедымы: 1 — Al—Y; 2 — Al—Sc; 3 — Al—La(Ce); 4 — Al—Y, данные [4]; 5 — Al—Y, наши данные.

плавов, полученные методом Миедымы и приведенные в работе [10]. Полученные интегральные энтальпии смешения этих расплавов представлены на рис. 3.

Рассчитанные по методу Миедымы интегральные энтальпии смешения расплавов Al—Y имеют минимум (-36 кДж/моль) при $x_Y = 0.44$, Al—Sc — -35.5 кДж/моль при $x_{Sc} = 0.47$, а Al—La и Al—Ce — -35.8 кДж/моль при $x_{Sc} = 0.43$. Видно, что предсказанные ΔH для этих систем очень близки. Известно, что метод Миедымы дает невысокую точность результатов ($\pm 20\%$), но, тем не менее, он подтверждает скорее наши результаты, чем данные работы [4].

В настоящее время для расплавов системы

Т а б л и ц а 3

Термодинамические характеристики сплавов Al—Y при 1233 и 1333 К [12]

Al, % мол.	a_{Al}		a_Y		-ΔG		-ΔG ^{изб}		-ΔH _{Al} ⁰ , Дж/моль
	Дж/моль								
	1233 К	1333 К	1233 К	1333 К	1233 К	1333 К	1233 К	1333 К	
94.70	0.4732	0.5684	0.8·10 ⁻¹⁴	0.8·10 ⁻¹⁴	23682	21830	22810	19530	25046
78.59	0.0357	0.0735	0.00034	0.00045	44397	41058	39055	35300	98422
68.09	0.0144	0.0294	0.0058	0.0075	46781	43924	40069	36968	97982
59.66	0.0037	0.0049	0.2762	0.2867	39566	40760	32644	32277	38182
46.01	0.0040	0.0048	0.2688	0.3084	33260	30884	26179	26585	24069

Al—Y имеется очень мало экспериментально определённых активностей компонентов. Термодинамические свойства расплавов на основе алюминия установлены методом ЭДС [11]. В работе [12] приведены результаты давления насыщенного пара над сплавами системы Al—Y, полученные интегральным вариантом метода Кнудсена в интервале температур 1220—1470 К. На основе значений давления паров алюминия рассчитаны активности компонентов, а также некоторые термодинамические функции сплавов (табл 3).

Ясно, что ΔH_{Al} этих авторов менее экзотермичны, чем установленные нами, и определены с большой погрешностью, так как применяемый метод не является прямым, а температурный интервал слишком узкий.

Термодинамические свойства расплавов Al—Y в работе [13] определены методом распределения иттрия между Al и Bi при 972 К. Установлено, что активности компонентов характеризуются большими отрицательными отклонениями от идеальных растворов, что коррелирует с данными работ [11, 12] и термохимическими свойствами, определёнными в [4—8] и нами.

Таким образом, несмотря на большое количество исследований, термодинамические свойства расплавов системы Al—Y нуждаются в дополнительном изучении. Активности Al и Y установлены в узком концентрационном интервале при невысоких температурах (1220—1330 К).

Поскольку термодинамические свойства сплавов и диаграммы состояния систем тесно связаны между собой, поэтому для оценки активностей компонентов расплава целесообразно использовать координаты линии ликвидуса, которые для

большинства двойных систем и некоторых тройных надёжно определены.

Нами разработан следующий метод расчета активностей компонентов и энергий Гиббса смешения расплавов из координат линии ликвидуса диаграммы состояния для системы Al—Y.

Для участков концентраций 0 < x_Y < 0.03 и 0.75 < x_Y < 1, в которых имеется равновесие расплав — чистый твердый металл, справедливо уравнение μ_i¹ = μ_i^{So} (химические потенциалы первого компонента в жидкой фазе и стандартном состоянии). Подставив выражения для μ_i, получим такие уравнения:

$$\mu_1^{1o} + RT_p \ln a_1^1 = \left(\mu_1^{So} \right)_{T_p};$$

$$RT_p \ln \gamma_1^1 = (-\Delta G_{пл})_{1,T_p} - RT_p \ln x_1^1;$$

$$\Delta G_i = \Delta S_{пл}(T_{лиq} - T_{пл}); \quad a_i = e^{\frac{\Delta S_{пл}(T_{лиq} - T_{пл})}{T_{лиq}}}.$$

Ясно, что вывод этого уравнения строгий, поэтому из хорошо изученных координат линии ликвидуса диаграммы состояния можно вычислить точные значения активности компонента.

Иттрий имеет аллотропный переход при 1478 °С, который можно учесть, используя ΔS_{пл} + ΔS_{перех} вместо ΔS_{пл}. По описанной выше методике рассчитаны активности Al и Y в интервалах составов 0 < x_Y < 0.03 и 0.75 < x_Y < 1 соответственно.

Для центральной части диаграммы, где имеется равновесие расплава с интерметаллическими соединениями, которые плавятся конгруэнтно (0.03 < x_Y < 0.53, 0.58 < x_Y < 0.7), использовали уравнение Хауффе–Вагнера:

$$\Delta\mu_1(T, x_2) = \Delta S_{\text{пл}} \left\{ -\frac{x_2}{x_2 - y_2} \Delta T - y_2 \int_{y_2}^{x_2} \frac{\Delta T}{(x_2 - y_2)^2} dx_2 \right\}$$

где $\Delta\mu_1(T, x_2)$ — изменение химического потенциала компонента 1 при температуре T и концентрации второго компонента в расплаве состава x_2 (стандартное состояние — компонент в интерметаллиде; пересчет на чистый компонент выполняли по данным, полученным на предыдущем этапе); $\Delta S_{\text{пл}}$, $T_{\text{пл}}$ — энтропия и температура плавления интерметаллида; y_2 — мольная доля компонента 2 в интерметаллиде; $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{лиq}}$. Для соединений, которые плавятся инконгруэнтно ($0.53 < x_Y < 0.58$, $0.7 < x_{Al} < 0.75$), мы использовали такую экстраполяцию, чтобы на этих участках зависимость активности компонентов описывалась плавной кривой и коррелировала с данными для интервалов, в которых соединения, плавящиеся конгруэнтно, находятся в равновесии с расплавом.

Наконец, для участков с $0 < x_Y < 0.03$ и $0.75 < x_{Al} < 1$ активности Y и Al соответственно находим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема, используя активности другого компонента, полученные на первом этапе расчетов:

$$x_{Al} d \ln(a_{Al}) + x_Y d \ln(a_Y) = 0.$$

Активности компонентов, полученные для температуры ликвидуса, можно пересчитать на другую температуру, используя модифицированное уравнение Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_i}{RT^2}.$$

Но точность почти не потеряется, если предположить, что $\Delta \bar{H}_i(T) \approx \text{const}$, а при увеличении температуры от $T_{\text{лиq}}$ до T активности компонентов в расплаве вычисляются по уравнениям:

$$\ln a_i(T) = \ln a_i(T_{\text{лиq}}) + \int_{T_{\text{лиq}}}^T \frac{\Delta \bar{H}_i}{RT^2} dT;$$

$$\ln a_i(T) = \ln a_i(T_{\text{лиq}}) + \frac{\Delta \bar{H}_i}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{лиq}}} - \frac{1}{T} \right).$$

Проверка этой методики на различных системах в работе [14] показала, что рассчитанные активности компонентов расплавов всегда совпадают с известными достоверными литературными данными. Ясно, что погрешность определения

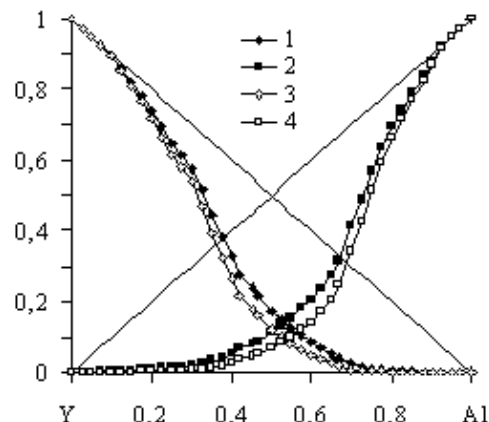


Рис. 4. Активности Y (1, 3) и Al (2, 4) при температуре 1770 (1, 2) и 1333 К (3, 4).

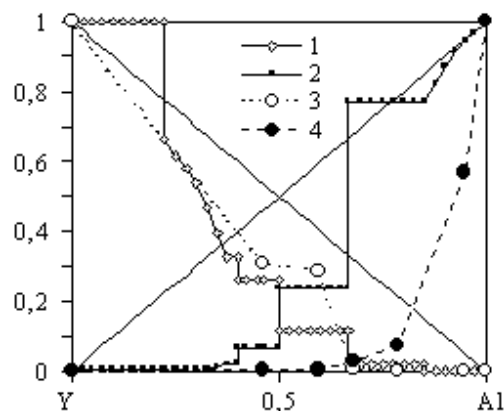


Рис. 5. Активности Y и Al, рассчитанные нами (1, 2) и измеренные методом эффузии при температуре 1333 К в работе [12] (3, 4).

активностей компонентов расплавов по описанной методике зависит от точности температур линии ликвидуса диаграммы состояния. Но для большинства исследованных систем диаграммы состояния построены настолько хорошо, что по ним активности компонентов и энергии Гиббса расплавов можно рассчитать с погрешностью не более 5–7 %.

На рис. 4 приведены активности компонентов расплавов системы Al–Y при температурах 1770 К и для переохлажденного расплава — при 1333 К, рассчитанные из диаграммы состояния.

Минимальное значение интегральной энергии Гиббса при 1770 К, по нашим расчетам, равно -30 кДж/моль при $x_Y = 0.46$.

Активности компонентов, определенные методом эффузии в работе [12] и рассчитанные нами

из диаграммы состояния для температуры 1333 К (с учетом областей гетерогенности), представлены на рис. 5.

Видно, что определенные методом эффузии активности Al при 1333 К имеют значительно большие отрицательные отклонения (особенно при $0.7 < x_{Al} < 1$), чем рассчитанные нами. В средней области концентраций два значения a_Y , полученные из a_{Al} интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема в работе [12], почти одинаковы, что соответствует наличию гетерогенной области в твердом состоянии при 1333 К. Активности Y в расплавах системы Al–Y также определены методом распределения Y между Al и Bi при 930 К в работе [13]. Они проявляют очень большие отрицательные отклонения от идеальности. Это обусловлено тем, что исследование проведено вблизи температуры плавления Al.

Полученные значения молярных интегральных и парциальных энтальпий и энергий Гиббса позволяют вычислить энтропии смешения расплавов. Избыточные парциальные и интегральные энтропии смешения расплавов в изученной системе приведены на рис. 6.

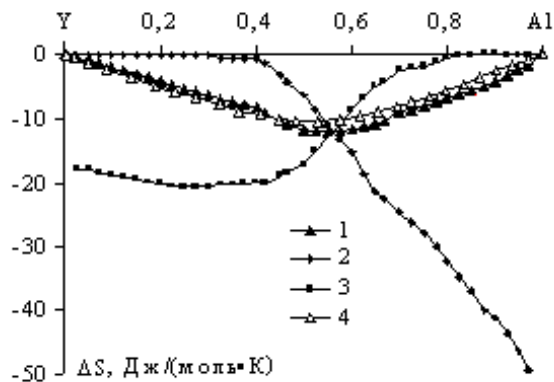


Рис. 6. Парциальные и интегральные избыточные энтропии смешения расплавов Al–Y, рассчитанные нами для температуры 1775 К и приведенные в работе [3]: 1 — $\Delta S^{изб}$; 2 — $\Delta S_Y^{изб}$; 3 — $\Delta S_{Al}^{изб}$; 4 — $\Delta S^{изб}$ [3].

Видно, что они отрицательны, а интегральная избыточная энтропия достигает минимума -12 Дж/(моль·К) при $x_Y = 0.45$. Это неплохо согласуется с литературными данными [3], согласно которым $\Delta S_{min}^{изб} = -10.5$ Дж/(моль·К) при $x_Y = 0.47$ (получены путем оптимизации термодинамических свойств этой системы).

Мы также рассчитали термодинамические

Т а б л и ц а 4

Рассчитанные на основе ИАР свойства ассоциатов в системе Al–Y

Ассоциат	Жидкий сплав		Твердый сплав		Плавление	
	$-\Delta_f H_i^{liq}$	$-\Delta_f S_i^{liq}$	$-\Delta_f H_i^S$	$-\Delta_f S_i^S$	$\Delta_m H_i$	$\Delta_m S_i$
YAl ₃	43.9	14.6	42.8	8.3	11.1	4.7
YAl ₂	52.0	18.4	57.1	12.7	17.8	5.1
YAl	49.1	12.9	43.1	6.3	7.7	3.8
Y ₃ Al ₂	34.8	8.7	34.5	3.4	13.9	4.7
Y ₂ Al	17.8	2.6	28.7	2.8	25.4	10.1

П р и м е ч а н и е. Энтальпии смешения даны в кДж/моль, а энтропии — в Дж/(моль·К); все значения приведены к 1 моль сплава (Al+Y).

свойства системы Al–Y по модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР). В качестве ассоциатов были выбраны все 5 соединений, присутствующие на диаграмме состояния. Это связано с тем, что специальная программа, по которой проводился расчет, подтвердила наличие всех этих ассоциатов в расплаве, так как их молярные доли достаточно велики (достигают нескольких процентов). Это обусловлено также тем, что выбранные ассоциаты содержат небольшое количество (не более 5) атомов обоих компонентов. Параметрами модели ИАР были энтальпии, энтропии образования и плавления ассоциатов. Оптимизацией (выполненной по специальной программе) были найдены следующие значения этих параметров (табл. 4), поскольку при их использовании наблюдается наиболее адекватное соответствие рассчитанных термодинамических свойств как с экспериментально найденными интегральными энтальпиями смешения, так и с диаграммой состояния.

Смоделированные активности ассоциатов и чистых компонентов представлены на рис. 7. Видно, что активности Al и Y практически совпадают с рассчитанными нами ранее другим методом (рис. 4, 1770 К). Наименьшего значения достигают активности ассоциата Y₃Al₂, состоящего из наибольшего (5) числа атомов, так как его образование сопровождается существенным уменьшением энтропии смешения расплава. Однако мы решили оставить его в совокупности используемых для расчета ассоциатов, потому что соот-

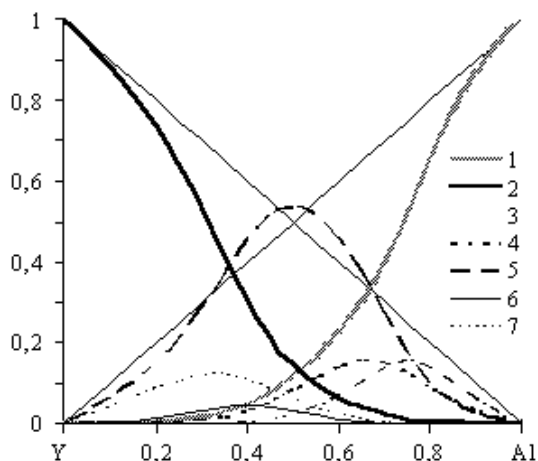


Рис. 7. Мольные доли ассоциатов и чистых компонентов в расплавах системы Al—Y при 1800 К: 1 — Al; 2 — Y; 3 — YAl₃; 4 — YAl₂; 5 — YAl; 6 — Y₃Al₂; 7 — Y₂Al.

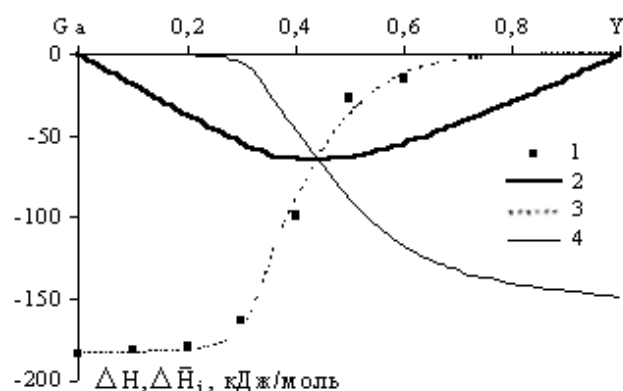


Рис. 8. ΔH и $\Delta \bar{H}_i$ расплавов системы Ga—Y при 1775 К: 1 — ΔH_Y , эксперимент; 2 — ΔH , расчет; 3 — $\Delta \bar{H}_Y$, расчет; 4 — $\Delta \bar{H}_{AlY}$, расчет.

ветствующий интерметаллид плавится конгруэнтно.

Исходя из этой модели, экстремальное значение интегральной энтальпии смешения должно равняться -41 кДж/моль при 1800 К и -38 кДж/моль при 2000 К, но для проверки этой температурной зависимости известных экспериментальных данных пока недостаточно.

Полученные нами данные для расплавов системы Ga—Y приведены на рис. 8. Следует отметить, что полученные нами ΔH и $\Delta \bar{H}_i$ сплавов системы Ga—Y практически совпадают с результатами, приведенными в

работе [15], что не удивительно, поскольку исследования выполнены по близким методикам. Полученные термодинамические величины образования ассоциатов (табл. 5) близки к таковым для соответствующих интерметаллидов.

Рассчитанные по ИАР энергии Гиббса и энтропии смешения расплавов системы Ga—Y при 1750 К равны -45.4 кДж/моль и -12.1 Дж/(моль·К). Эти величины коррелируют с установленными термохимическими свойствами расплавов данной системы.

Ясно, что процесс образования расплавов галлия с иттрием является термодинамически очень выгодным. Кроме того, согласно проведенным нами рентгеноструктурным исследованиям литых сплавов двойных систем Y—Al(Ga), установлено, что в них образуются интерметаллиды. Это свидетельствует о легкости образования соответствующих соединений.

Чтобы проанализировать, какие различия в свойствах компонентов вносят существенный вклад в энергетику сплавообразования двойных систем Y—IIIa-элемент, мы в табл. 6 приводим температуры плавления и энтальпии образования

Т а б л и ц а 5

Термодинамические функции образования ассоциатов галлия с иттрием при 1775 К

Ассоциат	T , К	$-\Delta_f H$, кДж/моль	$-\Delta_f S$, Дж/(моль·К)
YGa ₂	4012	185.9	37.2
YGa	198.234	149.5	41.5

Т а б л и ц а 6

Температуры плавления и энтальпии образования наиболее тугоплавких интерметаллидов, минимумы ΔH , разности мольных объемов и электроотрицательностей

Система	Соединение	$T_{пл.}$, К	$-\Delta_f H$	$-\Delta H_{min}$	ΔV , см ³ /моль	$\Delta \epsilon$
			кДж/моль			
B—Y	YB ₄	2800	28	(25)*	15.23	0.71
Al—Y	YAl ₂	1485	50	40	9.85	0.39
Ga—Y	YGa	1385	71	70	8.150	0.59
In—Y	YIn ₃	1100	40.8	(40)	4.24	0.56
Tl—Y	Y ₅ Tl ₃	1470	(52)	(48)	2.6	0.82

* В скобках — прогнозируемые значения.

наиболее тугоплавких интерметаллидов, минимумы ΔH , разности мольных объемов и электроотрицательностей компонентов.

Видно, что $\Delta_f H(YGa)$ и ΔH близкого к нему расплава приблизительно одинаковы. Такие же данные для YAl_2 и соответствующего жидкого сплава отличаются, но данных недостаточно, поэтому дальнейшие исследования могут опровергнуть этот факт. Итак, по усилению энергии взаимодействия между разноразными атомами рассмотренные нами системы можно расположить в ряд: $B-Y \rightarrow Al-Y \approx In-Y \rightarrow Tl-Y \rightarrow Ga-Y$.

Учитывая не слишком большое различие энтальпий образования твердых и жидких фаз, на основании одних данных можно прогнозировать другие. Так как $\Delta_f H$ определены для достаточно большого количества интерметаллидов, то целесообразно использовать их для предсказания ΔH соответствующих жидких сплавов, что и сделано нами для двойных расплавов $Y-B(In)$. Попробуем это обосновать значениями ΔV и $\Delta \epsilon$. Из табл. 6 ясно, что для расплавов $Y-B$ самый большой вклад имеет размерный фактор; что же касается $\Delta \epsilon$, то его значение ненамного превосходит такие же данные для других рассмотренных систем. Поэтому очень вероятно, что величина минимальной энтальпии смешения может быть близка к -25 кДж/моль. Но экспериментально это вряд ли будет подтверждено в ближайшее время из-за тугоплавкости бора и агрессивности иттрия.

Для расплавов системы $In-Y$ значение ΔV является наименьшим среди всех рассмотренных в данной работе (не считая $Tl-Y$), а $\Delta \epsilon$ занимает промежуточное положение между наибольшим и наименьшим. Поэтому вполне вероятно, что $\Delta H_{min} \approx -40$ кДж/моль. Что касается сплавов системы $Tl-Y$, то для них не определены энтальпии образования твердых и жидких фаз. В связи с этим, учитывая самый малый вклад ΔV и наибольшее значение $\Delta \epsilon$, мы считаем, что тепловые эффекты сплавообразования должны быть довольно большими (-52 и -48 кДж/моль).

Таким образом, зная ΔV и $\Delta \epsilon$, а также электронное строение компонентов, можно прогнозировать термодимические свойства двойных сплавов.

РЕЗЮМЕ. Методом калориметрії при 1775 ± 5 К визначено ентальпії змішування рідких сплавів подвійних систем $Y-Al(Ga)$, прогнозовано аналогічні дані

для $Y-B(In,Tl)$ з ентальпій утворення проміжних фаз і діаграм стану цих систем. Термодинамічні властивості рідких сплавів подвійних систем $Y-Al(Ga)$ розраховано в повному концентраційному інтервалі з використанням моделі ідеального асоційованого розчину. Показано, що термодинамічні активності компонентів расплавів подвійних систем $Y-Al(Ga)$ виявляють від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, а ентальпії змішування вказують на значні екзотермічні ефекти. Мінімуми ентальпій змішування подвійних систем $Y-Al(Ga)$ складають -40.8 ± 2.2 і -70.0 ± 3.2 кДж/моль.

SUMMARY. Enthalpies of mixing of the liquid alloys of the binary $Y-Al(Ga)$ systems were determined by the calorimetry method at 1775 ± 5 K. Analogous data for the $Y-B(In, Tl)$ were forecasted using the enthalpies of forming intermediate phases and the phase diagrams of these systems. Thermodynamic properties of liquid alloys of the binary $Y-Al(Ga)$ systems were calculated in the whole concentration interval using the theory of ideal associated solution. It was demonstrated that the thermodynamic activities of components of the binary $Y-Al(Ga)$ systems show negative deviations from the ideal behaviour, and the mixing enthalpies indicate significant exothermic effects. Minimum values of mixing enthalpies of the $Y-Al(Ga)$ binary systems are -40.8 ± 2.2 and -70.0 ± 3.2 kJ/mole.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Судацова В.С., Кудин В.Г.* // Неорг. материалы. -2001. -**37**, № 4. -С. 396—398.
2. *Судацова В.С., Кудин В.Г.* // Металлы. -2001. -№ 1. -С. 29—31.
3. *Kang Y.-B., Pelton A.D., Chartrand P., Fuerst C.D.* // Calphad. -2008. -**32**, № 2. -P. 413—422.
4. *Рысс Г.М., Есин Ю.О., Строганов А.И., Гельд П.В.* // Журн. физ. химии. -1976. -**50**, № 4. -С. 985—986.
5. *Pasturel A., Hicter P., Cyrot-Lackmann F.* // J. Less-Common Metals. -1983. -**92**. -P. 105—109.
6. *Colinet C., Pasturel A.A.* // Phys. Stat. Solidi (a). -1983. -**A. 80**. -K75—K79.
7. *Lee J.-J., Sommer F.* // Z. Metallkde. -1985. -**76**, № 11. -S. 750—754.
8. *Pisch A., Hodaj F., Chaudout P., Colinet C.* // J. Alloys Comp. -2001. -**319**. -P. 210—213.
9. *Meschel S.V., Kleppa O.J.* // J. Alloys. Comp. -2001. -**321**, № 1. -P. 183—200.
10. *Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарёв А.Ф.* Свойства металлических расплавов. -М.: Металлургия, 1988.
11. *Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., Науменко В.Н.* // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1979. -№ 5. -С. 99.
12. *Кулифеев В. К., Капленков В.Н.* // Науч. тр. Москов. ин-та стали и сплавов. -1981. -№ 131. -С. 110—112.

13. Петрашкевич С. Е., Дегтярь В. А., Внучкова Л. А., Серебренников В. В. Физико-химические исследования металлургических процессов. -Вып. 2. -Свердловск: Свердлов. ЦПИ, 1974.
14. Судацова В.С., Макара В.А., Кудин В.Г. Термо-

динамика металлургических и сварочных расплавов. -Київ: Логос, 2005. -Ч. 3.

15. Zinevich T.M., Bieloborodova O.A., Kotova N.V., Dubyna V.M. // J. Alloys. Comp. -2003. -367, № 1-2. -Р. 36—40.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 21.07.2011

УДК 546.43-46'162

В.Ф.Зінченко, Є.В.Тімухін, С.О.Тарасенко, О.В.Мозкова, Б.А.Горштейн, К.О.Вітюкова ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ BaF_2-MgF_2 ТА ЇЇ ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ *

Досліджено характер твердофазної взаємодії між фторидами барію та магнію. Методами РФА та ІЧ-спектроскопії встановлено утворення нових фаз нез'ясованої структури. Виявлено факт зменшення вмісту кристалізаційної води у них порівняно з вихідними компонентами завдяки донорно-акцепторній взаємодії. Тонкоплівкові покриття, одержані термічним випаровуванням матеріалів у вакуумі, мають недостатню кліматичну стійкість. У той же час за оптичними та механічними властивостями покриття відповідають поставленим вимогам.

ВСТУП. Фториди металів (MgF_2 , YF_3 та ін.) є основою створення матеріалів для отримання тонкоплівкових покриттів в інтерференційній оптиці, що функціонує в широкій спектральній області – від ультрафіолетового до середнього інфрачервоного діапазону [1—3]. Головним недоліком фторидних матеріалів є їх недостатня механічна міцність та кліматична стійкість. Це обумовлено наявністю оксигенвмісних домішок (оксиди, карбонати) через гігроскопічність та гідроліз у вологому повітрі. Застосування фториду барію, який є перспективним матеріалом завдяки високій прозорості в ІЧ-діапазоні (аж до 13 мкм) є обмеженим через достатньо високу розчинність у воді.

Отже, зниження гігроскопічності та розчинності матеріалів на основі фторидів металів, зокрема, BaF_2 та MgF_2 є актуальною задачею. Вибір саме цих фторидів як компонентів складних фторидних матеріалів обумовлений тим, що вони мають дуже близькі умовні температури, тобто температури ефективного випаровування у вакуумі (1449 та 1439 К для BaF_2 та MgF_2 відпо-

відно [4]), що дозволяє сподіватися на конгруентний характер випаровування їх композицій. Крім того, утворення низки сполук між ними має суттєво знизити гігроскопічність і тим самим покращити експлуатаційні властивості покриттів з них.

ПРОГНОЗУВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ BaF_2-MgF_2 . У відповідності з концепцією електростатичної кислотності-основності [5] сполука з оптимальним співвідношенням („збалансованістю”) кислотних й основних параметрів, тобто амфотерна за суттю, повинна мати найнижчу гігроскопічність і розчинність у воді. У ряді фторидів лужно-земельних металів $MgF_2-CaF_2-SrF_2-BaF_2$ фторид магнію має переважно кислотні, а фторид барію — основні властивості. Звідси випливає, що CaF_2 має кислотно-основні властивості, близькі до амфотерних. На жаль, механічні властивості фториду кальцію, особливо у покриттях, залишають бажати кращого, що й обмежує його застосування.

Слід очікувати, що відмінні за своїми кислот-

* Роботу виконано за рахунок бюджетних коштів, наданих як грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених на 2011 рік (GP/F32/051).