Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Термодинамічні властивості розплавів і температури плавлення сполук систем Al–Lu, Cu– Lu, Al–Cu –Lu

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента четвертого року навчання
Миколи КЛЕНІНА

Науковий керівник
канд. фіз.-мат. наук,
доцент кафедри фізики металів
Кудін Володимир Григорович

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №11 від «15» червня 2023 р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2023

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент Кленін Микола виконала та захистив кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«____» _____ 2023 р.

АНОТАЦІЯ

Микола Кленін. Термодинамічні властивості розплавів і температури плавлення сполук систем Al–Lu, Cu– Lu і Al–Lu–Cu *Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ –2022.*

Науковий керівник: канд. фіз.-мат. наук, доц. Кудін Володимир Григорович.

Методом калориметрії вперше визначено термодинамічні властивості розплавів системи Al–Lu і чотирьох променевих перерізів Al–Lu–Cu при 1780±3 К в широкому інтервалі складів. Використовуючи ентальпії змішування подвійних розплавів граничних підсистем Al–Lu, Cu– Lu і Al–Cu, розраховано аналогічні параметри для рідких сплавів потрійної системи Al–Lu–Cu за різними «геометричними» та «аналітичною» моделлю для розплавів системи Al–Lu–Cu. Встановлено, що найкраще узгоджуються з експериментальними ентальпіями змішування розплавів системи Al–Lu–Cu ті, які розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском–200.

Методом ВДТА визначені температури плавлення ряду сплавів систем Al–Ln.

Ключові слова : метод калориметрії,, ентальпії змішування, активності, алюміній, лютецій, розплави, інтерметаліди, термодинамічні властивості, Al–Lu–Cu, модель ідеальних асоційованих розчинів, моделі «геометричні» та Редліха-Кістера-Муджіану, ДТА, фазові рівноваги.

SUMMARY

Mykola Klenin *Thermodynamic properties of melts and melting temperatures of compounds of the Al–Lu, Cu–Lu, Al–Cu–Lu systems Bachelor qualification work on the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2023.*

Research supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor Volodymyr KUDIN.

The thermodynamic properties of melts of the Al–Lu system and four Al–Lu–Cu radial sections at 1780±3 K in a wide range of compositions were determined for the first time by the method of calorimetry. Using the enthalpies of mixing of double melts of the boundary subsystems Al–Lu, Cu–Lu and Al–Cu, similar parameters were calculated for liquid alloys of the ternary system Al–Lu–Cu according to different "geometric" and "analytical" models for melts of the Al system –Lu–Cu. It was established that the best agreement with the experimental mixing enthalpies of melts of the Al–Lu–Cu system are those calculated by the Redlich-Kister-Mujianu model with a triple contribution–200. The melting temperatures of a number of alloys of Al–Ln systems were determined by the VDTA method. Key words: calorimetry method, enthalpy of mixing, activity, aluminum, lutetium, melts, intermetallics, thermodynamic properties, Al–Lu–Cu, model of ideal associated solutions, "geometric" and Radley-HaKister-Mujianu models, DTA, phase balance

ЗМІСТ

ЗМІСТ 5
Вступ 6
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ і ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-U-Cu ТА ГРАНИЧНИХ ПОДВІЙНИХ 8
1.1. Система Al–Lu 8
1.2. Система Al–Cu 9
2.3 Система Cu–Lu 10
1.4 Система Al–Cu–Lu 12
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ 14
2.1. Методика експериментів на ізопериболічному калориметрі 14
2.2. Метод ДТА для дослідження температур фазових перетворень зразків . 16
2.3 Моделювання термодинамічних властивостей подвійних і потрійних розплавів 17
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Lu НА ВДТА І МЕТОДОМ КАЛОРИМЕТРІЇ 24
3.1. Результати дослідження сплавів системи Al-Lu на ВДТА 24
3.2. Результати дослідження сплавів системи Al-Lu на калориметрі 25
РОЗДІЛ 4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Lu- Cu 32
4.1 Експериментальні результати 32
4.2 МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Lu-Cu. 33
РОЗДІЛ 5. ОБГОВОРЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ 37
5.1. Зміна термодинамічних властивостей розплавів і сполук $LnAl_2$ систем Al-Ln від природи лантаноїду. 37
5.2. Залежність $T_{ПЛ.}$ сполук $LnAl_2$ від порядкового номера Ln 39
5.3. Залежність ентальпій змішування розплавів систем Al–Ln–Cu від порядкового номера Ln 40
Висновки 42
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 43
Додаток 47

ВСТУП

Актуальність проблеми Подвійні і потрійні сплави Al з 3d- і 4f-металами схильні до аморфізації, вони можуть знижувать вміст розчинених в рідкій сталі оксигену, сульфуру і фосфору, а також покращують корозійну стійкість матеріалів [1]. Тому для розробки оптимальних умов проведення технологічних процесів, в яких їх одержують і використовують, доцільно знати як діаграми стану, так і тісно пов'язані з ними термодинамічні властивості фаз систем Al–Lu, Cu–Lu і Al–Lu–Cu.

Для розробки інноваційних технологій ядерного паливного циклу досліджено електрохімічну поведінку лютецію як в евтектичній суміші LiCl–KCl за допомогою інертного (W) і реактивного (Al) електродів в діапазоні температур від 673 до 823 К, так і для інших систем в неводних розчинах [2]. Залежно від обраного потенціалу, отримували проміжні фази $LuAl_3$ або суміші $LuAl_3$ з $LuAl_2$. Розраховано енергії Гіббса утворення $LuAl_3$ з цих вимірювань. Енергія активації для дифузії іонів Lu рівна 31,5 ± 1,3 кДж/ моль.

Додавання невеликих кількостей рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у вигляді лігатур до міді та сплавів на її основі можуть допомогти досягти високого рівня міцності при збереженні їх високої провідності, тому що РЗЕ мають дуже високу спорідненість до оксигену і знижують вміст розчиненого оксигену в розплавах міді та її сплавів майже до нуля. В результаті одержують безкисневу мідь, яка має значно кращі властивості, ніж звичайна.

В останні десятиріччя збільшився інтерес різних наукових груп до сплавів, що містять алюміній, перехідні та рідкісноземельні метали (Ln) – основи для матеріалів з особливими фізико-хімічними властивостями (аморфних, нанокристалічних). Багато властивостей цих систем, особливо термодинамічних, для їх розплавів у широкому температурному інтервалі дотепер не вивчено. При високих температурах дослідження таких сплавів ускладнене їх високою хімічною активністю. Це пояснює переважаючу кількість розрахункових робіт у цій галузі. Це робить актуальним подальше дослідження даних об'єктів, у тому числі з метою

встановлення фізично обґрунтованих залежностей термодинамічних властивостей сплавів Al-Ln від атомного номера лантаноїду.

Багато сплавів, що використовують на практиці, є тугоплавкими і характеризуються сильними міжчастинковими взаємодіями, тому обчислення основних фізико-хімічних властивостей такого типу систем є важливим завданням. Розробка методів моделювання і прогнозування фізико-хімічних властивостей різних об’єктів суттєво зменшить витрати для встановлення цієї важливої інформації.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ І ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ СИСТЕМИ AL-U-CU ТА ГРАНИЧНИХ ПОДВІЙНИХ

1.1. Система Al–Lu

Діаграма стану системи Al–Lu побудована орієнтовно [3].

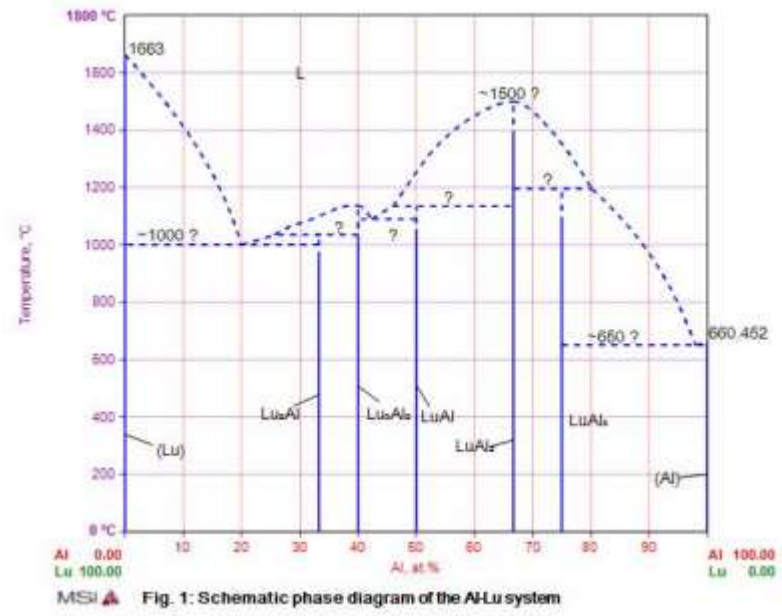


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Al–Lu із [3].

А температура плавлення $LuAl_2$ прийнята як 1823 К. В довіднику [4] зазначено існування в даній системі інтерметалідів $LuAl_2$ та $LuAl_3$. Обидва вони кристалізуються в кубічній структурі. Перший утворює гратку типу $MgCu_2$ (a=0.7742 нм), другий — $AuCu_3$ з параметром a=0.4186 нм. В роботі [5] встановлено утворення алюмінідів LuAl і Lu_3Al_2. Пізніше знайдено ще і фазу Lu_2Al [6].

Серед термодинамічних характеристик сплавів відома лише перша парціальна ентальпія розчинення твердого лютецію в рідкому алюмінії ($\Delta\overline{H}_{Lu}$), яка дорівнює -139.3 кДж/моль, що була визначена у роботі [7] методом високотемпературної калориметрії розчинення при 991 К. В якості стандартного стану рідкісноземельного металу обраний твердий лютецій, гексагональна гратка якого залишається стійкою до температури плавлення. Віднявши від значення першої парціальної ентальпії розчинення твердого лютецію ентальпію його теплоту плавлення

(18.8 кДж/моль), одержимо відповідну ентальпію змішування для переохолодженого розплаву (–159,9 кДж/моль).

Методом прямої реакційної калориметрії визначена ентальпія утворення диалюмініду лютецію при 298 К. Встановлено, що $\Delta_f H$($LuAl_2$)=-52.6 кДж/моль[8], що корелює з аналогічними даними для подібних сполук інших систем Al–РЗМ

Що стосується інших термодинамічних даних для розплавів цієї системи, то вони відсутні. Таку обмежену кількість термодинамічних властивостей фаз системи Al–Lu можна пояснити тугоплавкістю Lu ($T_{пл.}$=1933К).

1.2. Система Al–Cu

Діаграма стану системи Al–Cu уточнена в [9].

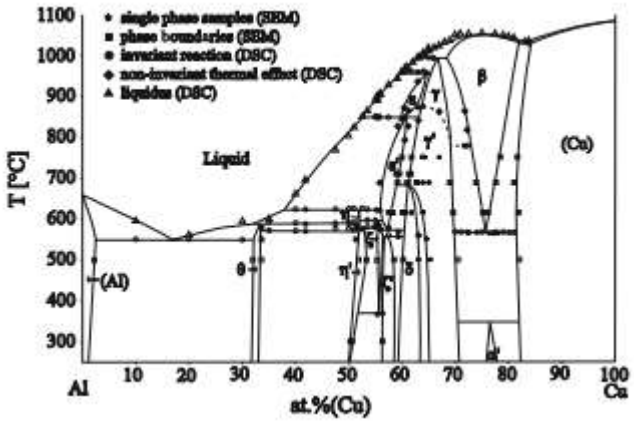


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Al–Cu із [9].

Термодинамічні властивості цієї системи досліджені різними експериментальними методами, критичний огляд яких проведено в монографії [10]. В останні роки методом калориметрії були вивчені термохімічні властивості розплавів алюмінію з міддю при 1473 К [11], 1590±5 К [12], 1450±5 К [13] та 1373 К [14]. Дані цих робіт узгоджуються з термохімічними властивостями розплавів цієї системи, виведеними [10].

В [13] термохімічні властивості розплавів системи Al-Cu при 1450 К апроксимовані для всього концентраційного інтервалу залежностями виду (кДж/моль):

$$\Delta_m \overline{H}_{Cu} = x_{Al}^2 \cdot (-11.7 - 591.3x_{Al} + 1087.0x_{Al}^2 - 522{,}4x_{Al}^3),$$

$$\Delta_m \overline{H}_{Al} = (1 - x_{Al}^2)(-75{,}6 - 127{,}6x_{Al} + 695{,}4x_{Al}^2 - 522{,}4x_{Al}^3),$$

$$\Delta_m H_{Cu-Al} = x_{Al}(1-x_{Al})(-75{,}6-63{,}8x_{Al}-231{,}8x_{Al}^2-130{,}6x_{Al}^3).$$

Згідно цих залежностей, граничні парціальні ентальпії змішування алюмінію в міді та міді в алюмінії дорівнюють –75,6 і -38,4 кДж/моль, а мінімум інтегральної ентальпії змішування –17,4 кДж/моль припадає на сплав з x_{Al} =0,4.

В [12] інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al-Cu при 1590 К апроксимовані поліномом для інтервалу концентрацій $0 < x_{Cu} < 0{,}7$:

$$\Delta_m H = x_{Al}(1-x_{Al})(-2{,}85-72{,}01x_{Al}+78{,}17x_{Al}^2).$$

За цим поліномом мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування складає –17,0±1,1 при x_{Al} =0,4, а перша парціальна ентальпія змішування для міді дорівнює –38±7 кДж/моль. Тобто, отримані в [12] дані практично повністю збігаються з результатами [13]. Таким чином, встановлені [12, 13] термохімічні властивості розплавів системи Al-Cu можна вважати достовірними для інтервалу температур1450-1590 К.

Велика кількість робіт присвячена дослідженню термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Al–Cu, останні серед яких [15–22]. Найбільш повна термодинамічна оцінка фаз подвійної системи Al–Cu зроблена [18]. Так для інтегральної ентальпії змішування розплавів Al–Cu спостерігаються значні від'ємні значення ентальпії змішування, які в мінімумі дорівнюють –17,4 кДж/моль при x_{Al} = 0,4.

2.3 Система Cu–Lu

Діаграма стану системи Cu–Lu побудована орієнтовно [23].

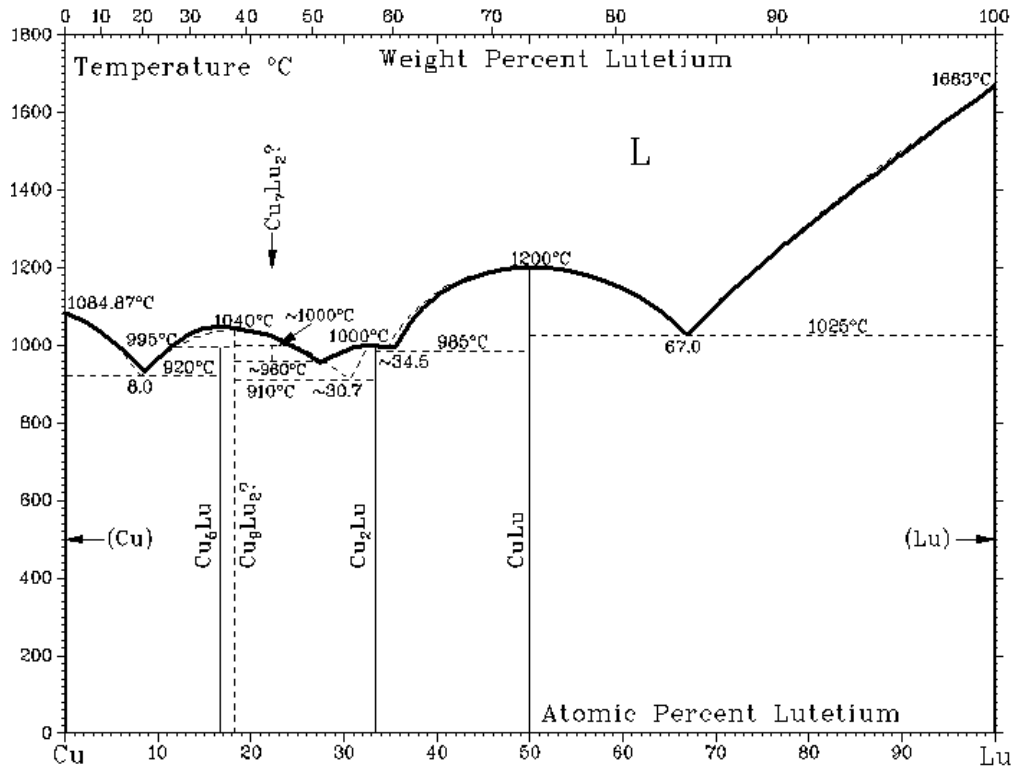


Рис. 1.3. Діаграма стану системи Cu–Lu із [23].

До цього часу було отримано чимало експериментальних результатів для рідких сплавів лютецію з міддю. Вимірювання методом калориметрії ентальпій змішування в бінарних рідких сплавах системи Cu–Lu виконувалися раніще в області складів, збагачених на Cu. Вони вказують на досить великі екзотермічні ентальпії змішування розплавів [23, 24], граничну ентальпію змішування Lu в рідкій Cu визначено як (–123,7 ± 5,9) кДж/моль при 1523 К у [13] та (–120) кДж/ моль при 1373 К у [24]. Лише в одній роботі [25] визначено термодинамічні активності Cu і Lu методом Кнудсена при 1623 К у розплавах системи Cu–Lu (від чистої міді до 70 ат.% Lu). Встановлені достатньо великі від'ємні відхилення активностей Cu і Lu від ідеальних розчинів, з яких отримано молярні енергії Гіббса (-27 кДж/моль при x_{Lu} =0.5)[25].

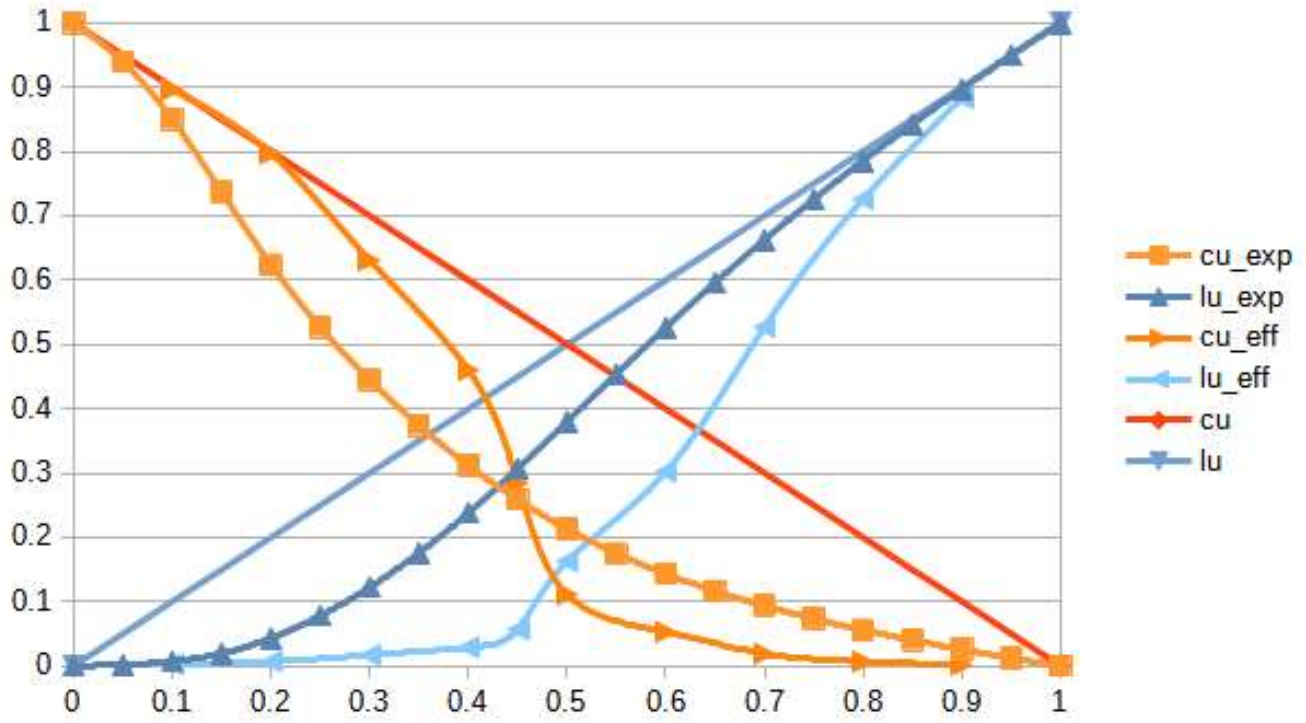


Рис. 1.4. Активності Cu і Lu розплавів системи Cu-Lu визначено методом Кнудсена при 1623 К у [25].

Термохімічні властивості розплавів системи Cu-Lu недавно досліджено методом калориметрії при 1480-1947 К в усьому інтервалі складів [26]. Ентальпії утворення сполук системи Cu–Lu визначено експериментально методом калориметрії [27]. Встановлено, що $\Delta_f H$($LuCu_2$)=-21.7± 5.3; $\Delta_f H$(LuCu)=-27.6 ± 2.3кДж/моль. Діаграма стану системи Cu–Lu не побудована, але прогнозована в [19, 28]. Згідно з діаграмою стану Cu-Lu [19], її компоненти утворюють три сполуки $LuCu_2$ LuCu, ,Lu_5Cu з $T_{пл}$ 1273, 1473 і 1313К, які плавляться конгруентно і дві, які плавляться інконгруентно, а саме Lu_2Cu_7, $LuCu_5$ з $T_{пл}$ 1273, 1268 К

1.4 Система Al–Cu–Lu

Фазові рівноваги в сплавах цієї системи встановлені [29] при 870 К в повній області складів. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al–Cu–Lu при 870 К приведено на рис. 1.5. Згідно даних [29], компоненти системи Al–Cu–Lu утворюють 6 сполук.

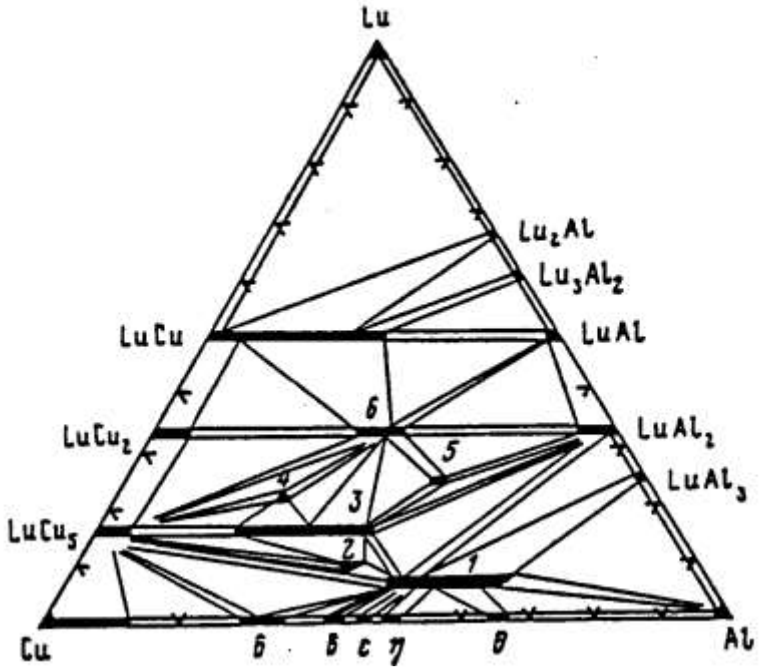


Рис. 1.5. Ізотермічний переріз системи Al–Cu–Lu при 870 К.

Тому мета даної роботи – дослідження парціальних ентальпій змішування компонентів розплавів систем Al–Lu і Al–Lu–Cu при 1780±3 К методом ізопериболічної калориметрії, розрахунок термодинамічних властивостей розплавів і сполук Cu з Lu, положення кривої ліквідуса діаграми стану системи Cu–Lu за моделлю ідеального асоційованого розчину (ІАР), а також ентальпій змішування за різними «геометричними» та «аналітичною» моделлю для розплавів системи Al—Lu—Cu, використовуючи аналогічні дані для подвійних обмежуючих підсистем.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Методика експериментів на ізопериболічному калориметрі

Центральна частина калориметра має вигляд як на рис. 2.1.

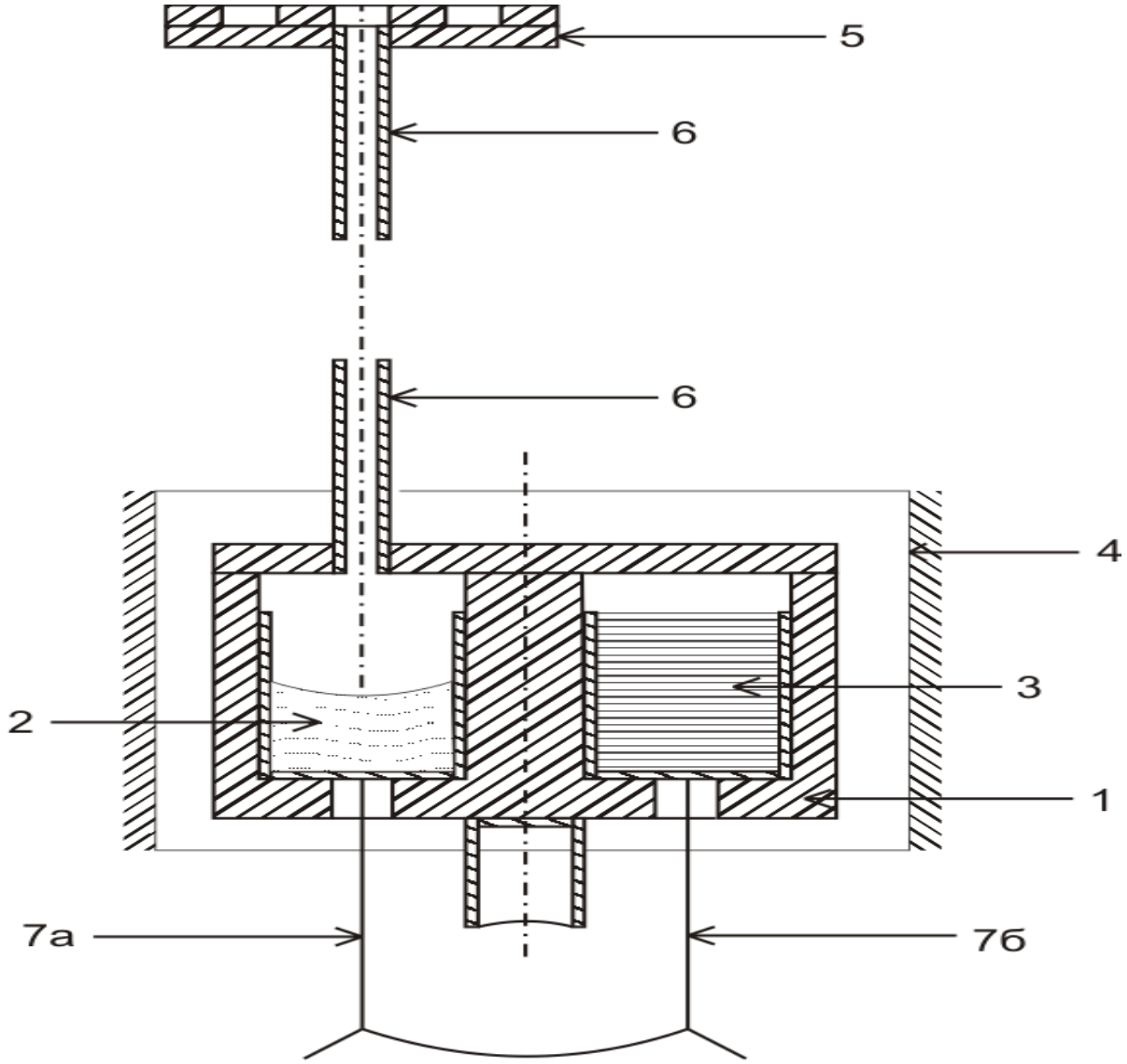


Рис. 2.1. Схема ядра калориметричної установки.

. 1 – блок з Mo, 2 – досліджуваний розплав,

3 – еталон (W), 4 — екрани, 5 — барабанний дозатор, 6 — трубка подачі зразків, 7 а, б — диференційна термопара з W і W-Re(20%).В даній роботі методом калориметрії вперше досліджено ентальпії змішування розплавів системи Al–Lu в усьому інтервалі концентрацій, а також чотирьох перерізів системи Al–Lu–Cu при 1780±3 К. Було проведено по чотири серії дослідів для розплавів систем Al–Lu і Al–Lu–Cu. Дослідження розплавів потрійної системи Al–Lu–Cu починали із подвійних сплавів з постійним відношенням двох компонентів: x_{Cu} /x_{Lu} = 0,35/0,65,

0,7/0,3 і з $x_{Al\ i}/x_{Lu}$ = 0,42/0,58, 0,76/0,2.

Для проведення дослідів використано такі метали: лютецій (99,9%), алюміній (99,9999%), мідь (99,9999%) та молібден (99,6%). Зразки масою 0,013–0,047 г у твердому стані з T = 298 К вводили в досліджуваний розплав, який на початку експериментів мав масу 1,1–1,9 г. Досліди з розплавами, багатими на алюміній, проводили в корундових тиглях, футерованих оксидом ітрію, а на основі лютецію– у молібденових.

В дослідах для системи Al–Lu калориметр калібрували зразками того металу, що на початку дослідів містився у тиглі в надлишку та завдяки цьому мав близьку до нуля парціальну ентальпію змішування в розплаві, а в середині і в кінці всіх дослідів – молібденом. Калібрування калориметру в дослідах для системи Al–Lu–Cu проводили на початку, всередині і в кінці всіх дослідів молібденом, який не взаємодіяв з розплавами впродовж 3-4 год. Такі калібрування дозволили простежити зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його ефективної теплоємності), який протягом всієї серії плавно зростав в 1,2-1,4 рази завдяки збільшенню маси сплаву в тиглі.

Для розрахунку парціальних ентальпій змішування першого компонента використовували рівняння теплового балансу Тіана:

$$K\int_0^{\tau_\infty}(T-T_0)dt = \Delta H_T + n_i\Delta H_{298}^T; \qquad (2.1)$$

де ΔH_{298}^T — ентальпія нагрівання 1 моль зразка від 298 К до температури досліду, розрахована за рівняннями з [4]; K — коефіцієнт теплообміну калориметра; n_i — кількість моль; τ_∞ — час зміни температури розплаву за рахунок розчинення зразків в калориметричній ванні; $T - T_0 = \Delta T$ — різни ця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра; ΔH_T – ентальпія розчинення зразка; t — час.

За парціальними ентальпіями змішування Al або Lu обчислювали аналогічні параметри для іншого компоненту шляхом інтегрування рівняння Гіббса–Дюгема.

Інтегральні ентальпії змішування розраховували за рекурсивним рівнянням:

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^{n} + \left(\Delta \overline{H}_i^{n+1} - \Delta H^{n} \right) \left(x_i^{n+1} - x_i^{n} \right) \Big/ \left(1 - x_i^{n} \right) \quad (2.2),$$

яке виконується у випадку малої зміни концентрації компонента i від x_i^n до x_i^{n+1} при додаванні $(n+1)$-го зразка.

2.2. Метод ДТА для дослідження температур фазових перетворень зразків

Щоб визначити $T_{пл.}$ сполуки $LuAl_{2,}$, яка відома приблизно, в даній роботі досліджено температури фазових перетворень в сплаві системи Al–Lu при нагріванні і охолодженні в програмованому режимі із швидкістю 20К/хв. на високотемпературному диференціальному термічному аналізаторі (ВДТА). Для цього в корундовий тигель, футерований оксидом ітрію, розміщували 0.1232 г Al і 0.3781г Lu (x_{Lu}=0.67 в суміші).

Диференційний термічний аналіз (ДТА) проведено на установці ВДТА-1. Криві нагрівання та охолодження записували для сплавів, які розміщували в тиглі з оксиду цирконію або гафнію. Нагрівання та охолодження сплавів проводили в середовищі очищеного гелію. Одночасно з температурною кривою записували диференційно - термічну криву нагрівання-охолодження досліджуваного сплаву відносно температури еталонної речовини (вольфраму), яка в досліджуваному інтервалі температур не зазнає фазових перетворень. ДТА – це найбільш точний метод визначення температур фазових перетворень у сплавах Приклад термічної кривої, одержаної методом ДТА, наведено на рис. 2.2.

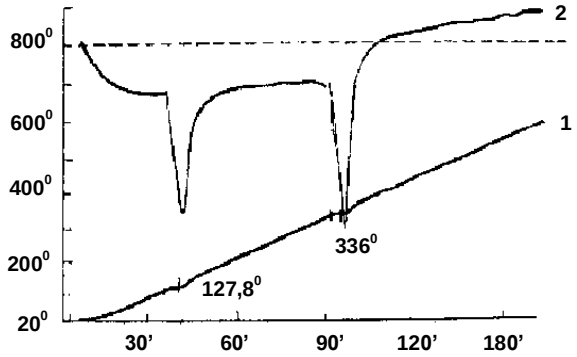


Рис. 2.2. Приклад термічних кривих, одержаних методом ДТА

Щоб визначити температуру дослідження і відпалювання сплавів, ми дослідили їх на ВДТА при нагріванні з швидкістю 20К/хв. в атмосфері Не. Схема цент-

ральної частини ВДТА (блок виготовлений із Мо, а диференційну термопару – із W і сплаву W-20% Re дротів) приведено на рис.2.2. Центральна частина ВДТА-приладу - це молібденовий блок. В ньому зроблено 2 заглибини, в які поміщали корундові тиглі із досліджуваним сплавом і еталоном (W).

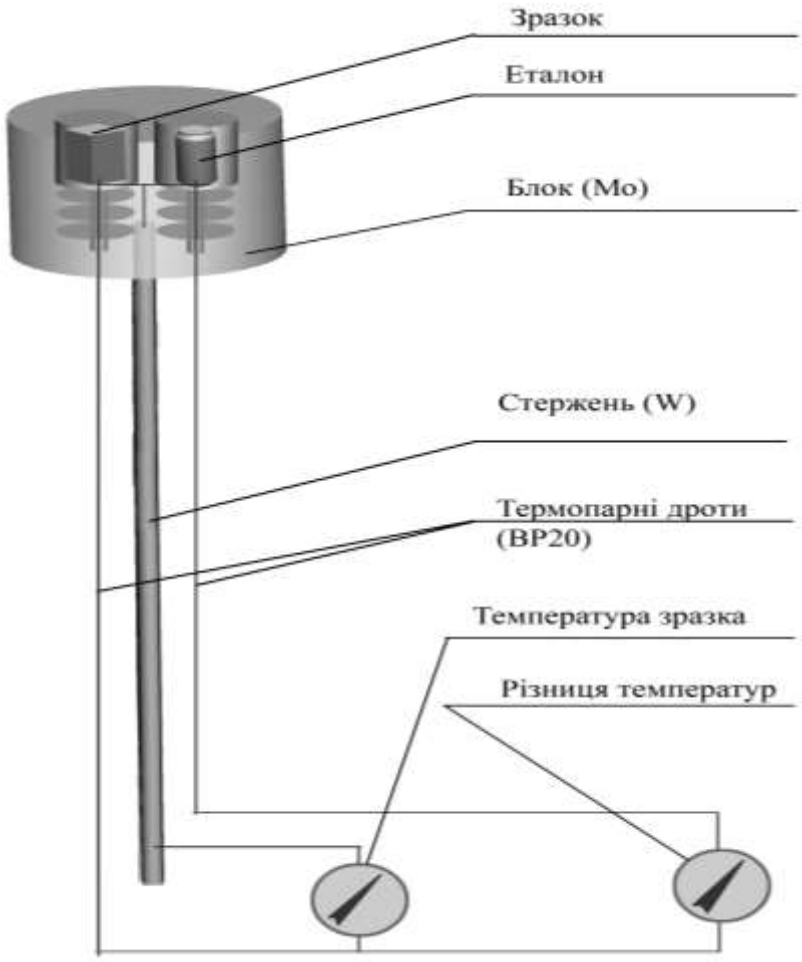


Рис.2.3. Схема центральної частини ВДТА

2.3 Моделювання термодинамічних властивостей подвійних і потрійних розплавів

Моделювання термодинамічних властивостей розплавів подвійних і потрійних систем– важливий інструмент для їх прогнозування і розширення інформацію про енергію взаємодії між різнойменними атомами.

Дослідження термодинамічних властивостей сплавів в рідкому стані є складним завданням, особливо для тугоплавких, летких; хімічно активних. Тому на даний час визначено в основному термохімічні властивості розплавів і інтерметалідів подвійних систем,. В зв’язку з цим, для визначення всіх термодинаміч-

них властивостей використовують модель ідеального асоційованого розчину (ІАР), в якій рідкий розчин складається із самоасоціатів (A_n, B_m) і асоціатів (A_1,B_1). Склади асоціатів близькі до складів сполук, які утворюються в системі, а термохімічні властивості останніх визначено в спеціальних дослідженнях. Встановлено що при наявності достовірних ТХВ за моделлю ІАР можна оцінить важливі термодинамічні дані як для рідких сплавів, так і для сполук. Із температурно- концентраційних залежностей мольних енергій Гіббса всіх фаз системи, можна розрахувати координати лінії ліквідуса, а також інші елементи фазової діаграми. Крім того, одержані дані можна використати для оцінки термодинамічних властивостей розплавів, що містять три і більше компоненти.

Модель ІАР пов'язує від'ємні відхилення від ідеальних розчинів термодинамічних властивостей розплавів з утворенням у ньому асоціатів різнойменних атомів A_iB_j . При цьому розчин А – В розглядають як суміш мономерів A_1,B_1 і асоціатів A_iB_j, що утворюються з них. Рівноважний склад такого розчину характеризується перебігом N реакцій

$$i_n A_1 + j_n B_1 \Leftrightarrow A_{i_n} B_{j_n} \ (n = 1...N). \tag{2.3}$$

і може бути знайдений розв'язуванням системи, складеної з N рівнянь, складених за законом діючих мас

$$K_n = \frac{x_n}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}}, \tag{2.4}$$

де K_n – константа рівноваги реакції утворення n-ого асоціату; x_n – мольна частка (активність) n-ого асоціату; x_{A_1}, x_{B_1} – мольні частки (активності) мономерів у розплаві.

Температурна залежність константи рівноваги відповідної реакції асоціації зв'язана з термодинамічними характеристиками асоціатів

$$K_n = e^{\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}}, \tag{2.5}$$

де ΔS_n - ентропія утворення n-ого асоціату; ΔH_n - ентальпія утворення n-ого асоціату; R - універсальна газова стала; T - температура.

У цьому випадку модель термодинамічних властивостей розплаву являє собою систему нелінійних рівнянь, параметрами якої є число і склад асоціатів, ΔS_n і ΔH_n :

$$x_n = exp(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}) a_A^{i_n} a_B^{j_n}, \quad (2.6)$$

$$a_A = x_A [1 + \sum_{n=1}^{N} (i_n + j_n - 1) x_n] - \sum_{n=1}^{N} i_n x_n, \quad (2.7)$$

$$a_B = x_B [1 + \sum_{n=1}^{N} (i_n + j_n - 1) x_n] - \sum_{n=1}^{N} j_n x_n, \quad (2.8)$$

$$a_A + a_B + \sum_{n=1}^{N} x_n = 1, \quad (2.9)$$

$$\Delta H = \frac{\sum_{n=1}^{N} \Delta H_n x_n}{1 + \sum_{n=1}^{N} (i_n + j_n - 1) x_n}, \quad (2.10)$$

де $a_A \equiv x_{A_1}$, $a_B \equiv x_{B_1}$ – активності компонентів у розплаві, еквівалентні мольним часткам відповідних мономерів; x_A, x_B – мольні частки компонентів; ΔH – інтегральна ентальпія змішування.

Останнім часом приділяється велика увага з'ясуванню можливостей розрахунку термодинамічних властивостей потрійних систем на основі даних про граничні подвійні системи. Це пов'язано з тим, що експериментальне дослідження термодинамічних властивостей розплавів потрійних металічних систем зазвичай потребує значних витрат праці та часу. Кількість можливих багатокомпонентних систем на порядки більша за кількість подвійних. Останні на теперішній час переважно досліджені, принаймні частково. Крім того, не для всіх потрійних систем можна підібрати достатньо надійний метод дослідження, особливо в широких інтервалах концентрацій та у випадку металів зі значною різницею температур плавлення.

Тому значний практичний інтерес представляє можливість оцінки термодинамічних властивостей розплавів потрійної системи на основі даних про граничні

подвійні системи. На сьогодні розроблено ряд методів, які дозволяють певною мірою розв’язувати це завдання.

“Геометричні” моделі дозволяють обчислити певну надлишкову термодинамічну властивість потрійного розплаву (ентальпію, ентропію, енергію Гіббса змішування) як комбінацію аналогічних властивостей подвійних граничних систем із вмістом компонентів, що знаходиться проведенням певних ліній на концентраційному трикутнику (які, зазвичай, паралельні його сторонам або проходять через вершину, рис. 2.4, 2.5).

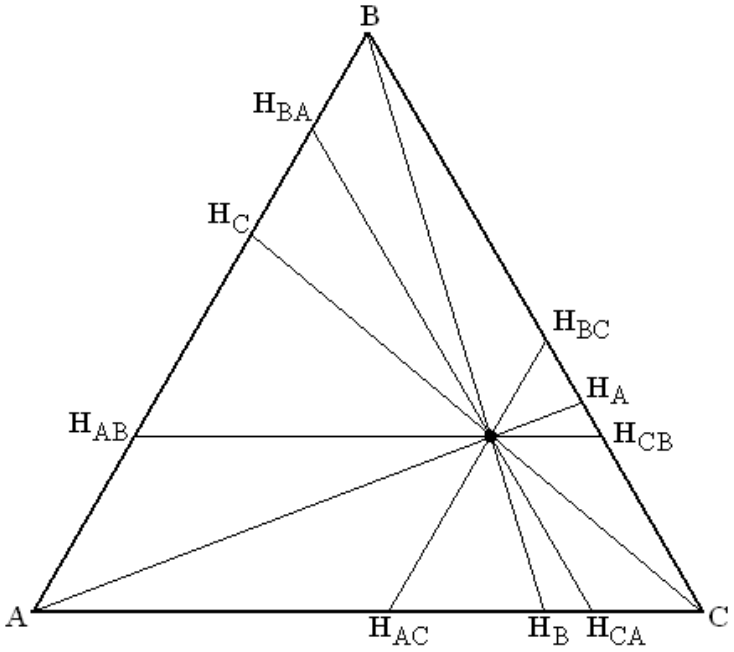
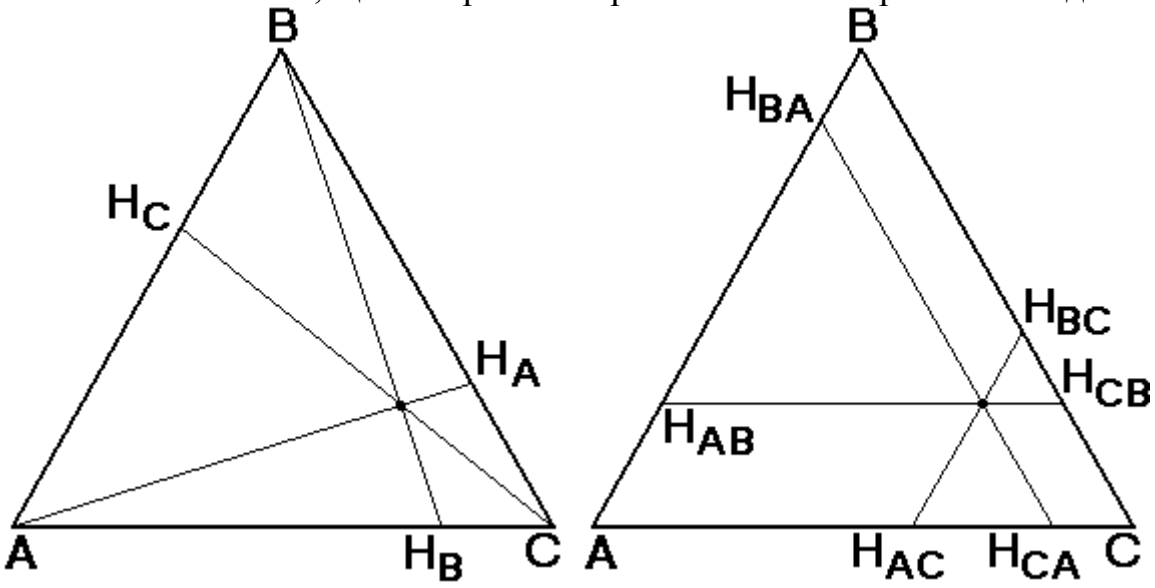


Рис. 2.4. Позначення, що використані при описі «геометричних» моделей.



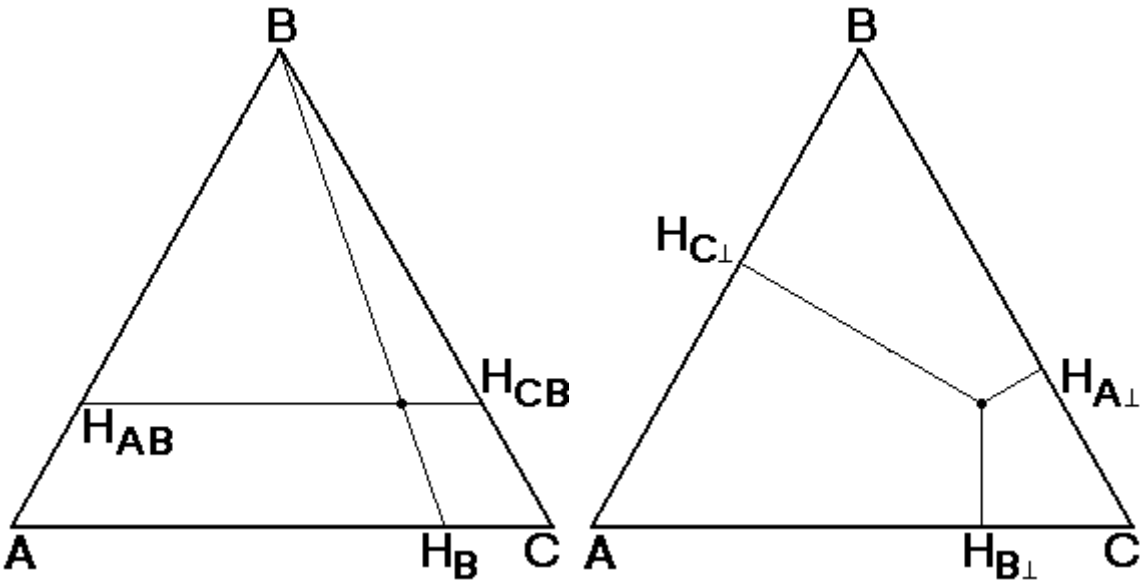


Рис. . 2.5. Позначення, що використовуються у моделях Колера (а), Коліне (б), Боньє-Кабо і Тупа (в), Муджіану (г).

Моделі Боньє-Кабо (Bonnier-Caboz [30]) і Тупа [31] відносяться до класу несиметричних. Обидві моделі розглядають міжкомпонентну взаємодію в розплавах подвійних систем A-B і B-C як визначальну для оцінки термодинамічних властивостей потрійного розплаву. Моделі використовують значення ентальпій змішування подвійних розплавів A-B і B-C, що знаходяться вздовж ізоконцентрати компонента B – H_{AB} і H_{CB}. Для успішного використання двох даних моделей необхідно, щоб взаємодія у третій системі (A-C), що розташована в основі трикутника, була слабкою (близькою до ідеального розчину). Але оскільки систем, що утворюють абсолютно ідеальні розчини, дуже мало, необхідно мати метод розповсюджувати даний метод на будь-які системи. Для цього моделі Боньє-Кабо (2.1) і Тупа (2.2) використовують значення H_B ентальпії змішування подвійного розплаву A-C, що знаходиться на продовженні променя, проведеного з точки B через потрійний сплав (що зберігає стале відношення мольних часток компонентів A і C). Різниця між моделями полягає в коефіцієнті, що стоїть перед H_B:

$$H = \frac{H_{AB}x_A + H_{CB}x_C}{1 - x_B} + H_B x_B \tag{2.11}$$

$$H = \frac{H_{AB}x_A + H_{CB}x_C}{1 - x_B} + H_B x_B^2 \tag{2.12}$$

Вони відрізняються лише множником x_B. Для систем з екзотермічними ефектами змішування рівняння Боньє-Кабо завжди дає більш від'ємні значення, однак для сплавів, що містять багато компоненту В, результати, отримані за ним, є не зовсім коректними, особливо парціальні ентальпії змішування компонентів А і С. У крайньому випадку, коли гранична подвійна система АС утворює ідеальний розчин (H_B=0), рівняння Боньє-Кабо (2.1) і Тупа (2.2) дають однакові значення.

Модель Муджіану [32] визначає ентальпію змішування потрійного розплаву як комбінацію ентальпій змішування трьох розплавів подвійних підсистем, склади яких визначаються перпендикулярами, проведеними з даної точки на три сторони рівнобічного трикутника. При цьому зберігаються різниці $x_C - x_B$, $x_C - x_A$ та $x_B - x_A$ для перпендикулярів, проведених на сторони ВС, АС, АВ у точки $H_{A\perp}$, $H_{B\perp}$, $H_{C\perp}$ відповідно. Модель Муджіану – симетрична. Ентальпії змішування у цих точках на трьох сторонах трикутника комбінуються наступним чином:

$$H = \frac{4x_B x_C H_{A\perp}}{(1+x_B-x_C)(1+x_C-x_B)} + \frac{4x_A x_C H_{B\perp}}{(1+x_A-x_C)(1+x_C-x_A)} + \frac{4x_A x_B H_{C\perp}}{(1+x_A-x_B)(1+x_B-x_A)} \quad (2.13).$$

Існують також геометричні моделі Колера [33] , Хіллерта та ін., а Wang показав можливість кількох десятків подібних моделей, симетричних та несиметричних, для потрійних та багатокомпонентних розчинів.

Нажаль, жодна з розглянутих моделей не дає точного опису термодинамічних властивостей, наприклад, у такому випадку, коли два компоненти є хімічно тотожними (як ізотопи одного металу). Лише рівняння Боньє-Кабо і Тупа в цій ситуації здатні правильно описати властивості системи, однак необхідно задати в якості цих компонентів саме А і С, що робить розрахунок неавтоматичним, а отже, лише частковим випадком точного обчислення.

Крім "геометричних" моделей, у даний час широко застосовуються поліноміальні вирази для термодинамічних функцій (метод Редліха-Кістера [34]). Якщо для подвійних граничних систем знайдено поліноміальні вирази ентальпії змішування у вигляді

$$H(\text{A-B})=x\text{A}x\text{B}(\text{P1}+\text{P2}(x\text{B}-x\text{A})+\text{P3}(x\text{B}-x\text{A})2+\text{P4}(x\text{B}-x\text{A})3\ldots),$$

$$\text{H}(\text{A-C})=x\text{A}x\text{C}(\text{Q1}+\text{Q2}(x\text{C}-x\text{A})+\text{Q3}(x\text{C}-x\text{A})2+\text{Q4}(x\text{C}-x\text{A})3\ldots),$$

$$H(\text{B-C})=x_B x_C(R_1+R_2(x_C-x_B)+R_3(x_C-x_B)^2+R_4(x_C-x_B)^3\ldots),$$

де P_i, Q_i, R_i – коефіцієнти, то для потрійної системи

$$H=H(\text{A-B})+H(\text{A-C})+H(\text{B-C})+x_A x_B x_C(L_1+L_2 x_A+L_3 x_B\ldots).$$

Зазвичай обмежуються лише одним параметром потрійного внеску L_1, який знаходиться з експериментальної інформації для потрійної системи, а при її відсутності може вважатися нульовим.

Зазвичай обмежуються лише одним параметром потрійного внеску L_1, який знаходиться з експериментальної інформації для потрійної системи, а при її відсутності може вважатися нульовим.

У промисловості найчастіше використовуються багатокомпонентні сплави. Тому доцільно було визначити термохімічні властивості розплавів системи Al-Cu-Lu, повна діаграма стану і термохімічні властивості фаз якої, в тому числі і рідкої, не досліджені. Але дослідження їх є складним експериментальним завданням, тому ще з кінця 50-х рр. минулого століття почали розроблятися методики їх розрахунку з аналогічних даних для подвійних граничних підсистем. У зв'язку з цим ми використовували відомі "геометричні" Бонье-Кабо, Тупа, Колера [30, 31, 33] і "аналітичну модель Редліха-Кістера-Муджіану [34], щоб прогнозувати термодинамічні властивості розплавів системи Al- Cu-Lu.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Lu НА ВДТА І МЕТОДОМ КАЛОРИМЕТРІЇ

3.1. Результати дослідження сплавів системи Al-Lu на ВДТА

Одержана диференційна термічна крива для вивченого зразка наведена на рис. 3.1.

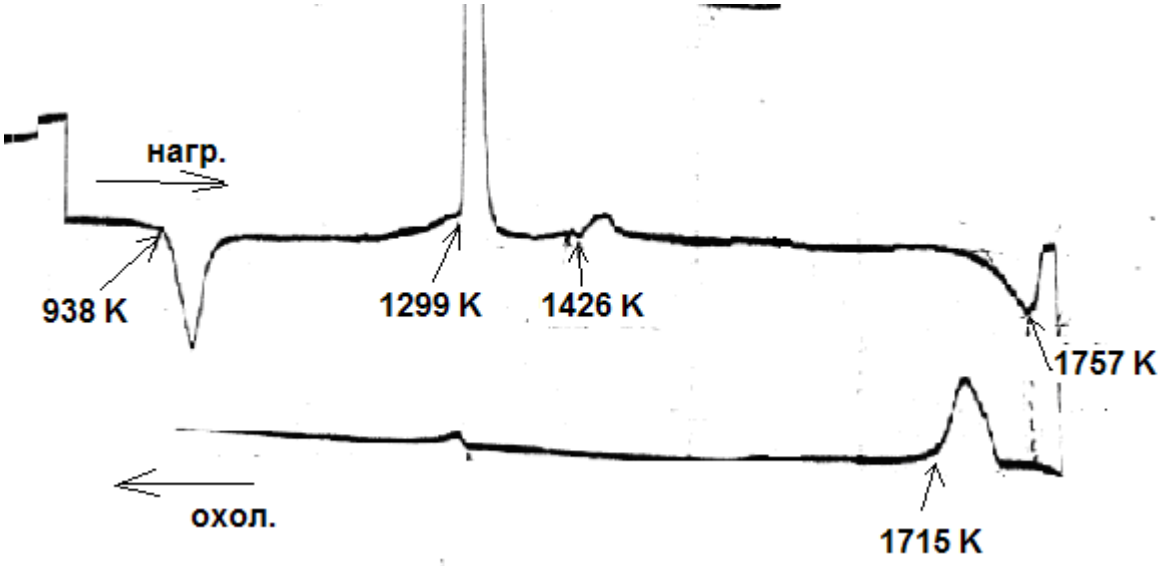


Рис. 3.1. Диференційна термічна крива для вивченого зразка.

Видно, що при нагріванні вивченої суміші спочатку записувався «ендотермічний пік» при 938 К($T_{пл}$ Al), а при 1300 К–великий і гострий «екзотермічний пік». Останній, ймовірніше за все, обумовлений розчиненням твердого Lu в рідкому Al. При подальшому нагріванні суміші записалося 2 невеликі «екзотермічні піки» при 1426 і 1431 К. І лише при 1710 К почав записуватися «ендотермічний пік», мінімум якого припадає на 1757 К. Це, ймовірніше за все, відповідає $T_{пл}$ LuAl2. При охолодженні «екзотермічний пік» почав записуватися при 1715 К, що обумовлено початком кристалізації $LuAl_2$, тобто $T_{кр}$, виявилась нижчою за $T_{пл.}$ $LuAl_2$ і за прогнозовану [3]. Це свідчить про схильність цього розплаву до переохолодження. При подальшому охолодженні почав записуватися «екзотермічний пік» при 1311 К, що, можливо, обумовлено кристалізацією фази $LuAl_3$. Вихідна суміш містила Lu менше, ніж потрібно для утворення чистої фази $LuAl_2$. Підтвердження достовірності встановленої на ВДТА $T_{пл}$ $LuAl_2$. буде показано в кінці статті.

3.2. Результати дослідження сплавів системи Al-Lu на калориметрі

Одержані експериментальні значення інтегральних і парціальних ентальпій змішування розплавів системи Al–Lu у вивченій області складів при 1780 К. представлено в табл. 3.2. Термохімічні властивості розплавів системи Al–Lu по отриманим в даній роботі експериментальним результатам наведено на рис.3.1.

Таблиця 3.1

Експериментально отримані парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al–Lu, в кДж/моль.

Дослід 1			Дослід 2			Дослід 3			Дослід 4		
x_{Lu}	$\Delta\overline{H}_{Lu}$	ΔH	x_{Lu}	$\Delta\overline{H}_{Lu}$	ΔH	x_{Al}	$\Delta\overline{H}_{Al}$	ΔH	x_{Al}	$\Delta\overline{H}_{Al}$	ΔH
0,014	-147,8	-2,07	0,267	-90,3	-30,3	0,321	-76,3	-24,5	0,489	-49,1	-32,5
0,02	-151,4	-2,98	0,271	-88,5	-30,6	0,324	-78,2	-24,7	0,492	-50,9	-32,6
0,025	-153,6	-3,75	0,274	-96,4	-30,8	0,329	-70,1	-25,1	0,496	-51,4	-32,7
0,031	-155,7	-4,68	0,28	-90,2	-31,3	0,333	-71,4	-25,3	0,499	-40,6	-32,8
0,037	-144,4	-5,55	0,287	-87,6	-31,9	0,337	-74,5	-25,6	0,502	-54,5	-32,9
0,044	-143,8	-6,55	0,292	-73,4	-32,2	0,341	-70,8	-25,9	0,505	-50,1	-33
0,049	-140,1	-7,25	0,299	-79,8	-32,6	0,345	-68,2	-26,2	0,509	-51,5	-33,2
0,055	-133,8	-8,05	0,306	-82	-33,1	0,35	-73,5	-26,5	0,511	-43,8	-33,2
0,06	-147,2	-8,78	0,311	-81,3	-33,5	0,353	-71,6	-26,7	0,514	-39,3	-33,2
0,065	-140,5	-9,49	0,315	-70,2	-33,7	0,357	-65,9	-27	0,518	-46,1	-33,3
0,071	-137,6	-10,3	0,32	-60,4	-33,9	0,36	-68,6	-27,2	0,521	-40,4	-33,4
0,078	-141,4	-11,3	0,324	-61,2	-34,1	0,364	-74	-27,5	0,524	-48,2	-33,5
0,083	-142,3	-12	0,329	-62,5	-34,3	0,367	-70,1	-27,7	0,528	-41,5	-33,6
0,089	-136,5	-12,8	0,333	-54,4	-34,4	0,37	-64,8	-27,8	0,531	-43,8	-33,6
0,094	-134,4	-13,5	0,339	-56,8	-34,6	0,374	-66,9	-28,1	0,535	-36,7	-33,6
0,099	-135,5	-14,2	0,345	-50,1	-34,7	0,377	-64,1	-28,3	0,54	-33,4	-33,6
0,104	-139,7	-14,9	0,351	-56,7	-34,9	0,38	-70,6	-28,5	0,544	-38,5	-33,7
0,11	-130,1	-15,6	0,355	-62,5	-35,1	0,382	-62,4	-28,6	0,548	-42,3	-33,8
0,116	-126,6	-16,4	0,359	-60,1	-35,3	0,385	-63,6	-28,7	0,553	-36,5	-33,8
0,123	-125,5	-17,2	0,365	-52	-35,4	0,389	-71,8	-29	0,558	-31,9	-33,8

0,127	-129,8	-17,8	0,369	-59,3	-35,6	0,393	-70,2	-29,3	0,567	-37,3	-33,8
0,132	-133,6	-18,4	0,373	-48,6	-35,6	0,396	-60,8	-29,5	0,572	-34,2	-33,8
0,137	-131,1	-19,1	0,377	-52,8	-35,8				0,576	-30,8	-33,8
0,141	-120,8	-19,5	0,382	-54,1	-35,9				0,58	-33,5	-33,8
0,146	-119,6	-20,1	0,386	-43,3	-35,9				0,583	-31,4	-33,8
0,152	-122,2	-20,8	0,391	-45,7	-36				0,588	-32,3	-33,8
			0,394	-41,8	-36,1				0,594	-30,9	-33,7
			0,397	-42,6	-36,1				0,598	-33,6	-33,7
									0,603	-32,4	-33,7
									0,608	-30,5	-33,7

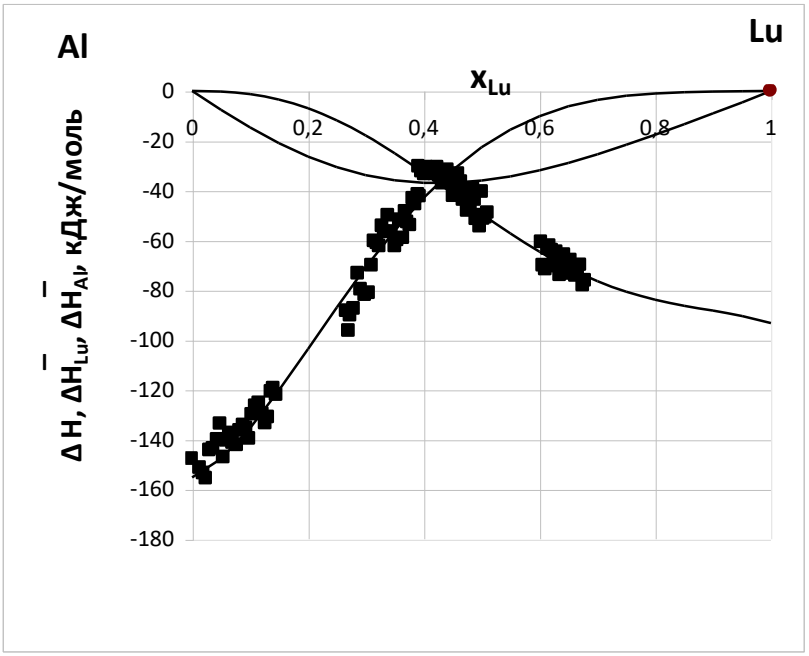


Рис. 3.2 Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Al–Lu за нашими даними при 1780 ±3 К: точки—експериментальні.; лінії-апроксимовані криві.

Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Al–Lu при 1780 K, розраховані нами при округлених концентраціях, наведено в табл. 3.2 які наведено у табл. 2 з довірчими інтервалами рівними двом середньоквадратичним

похибкам апроксимації відповідних експериментальних даних, тобто за правилом 2σ.

Таблиця 3.2

Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Al– Lu при 1780 K, розраховані нами при округлених концентраціях, кДж/моль

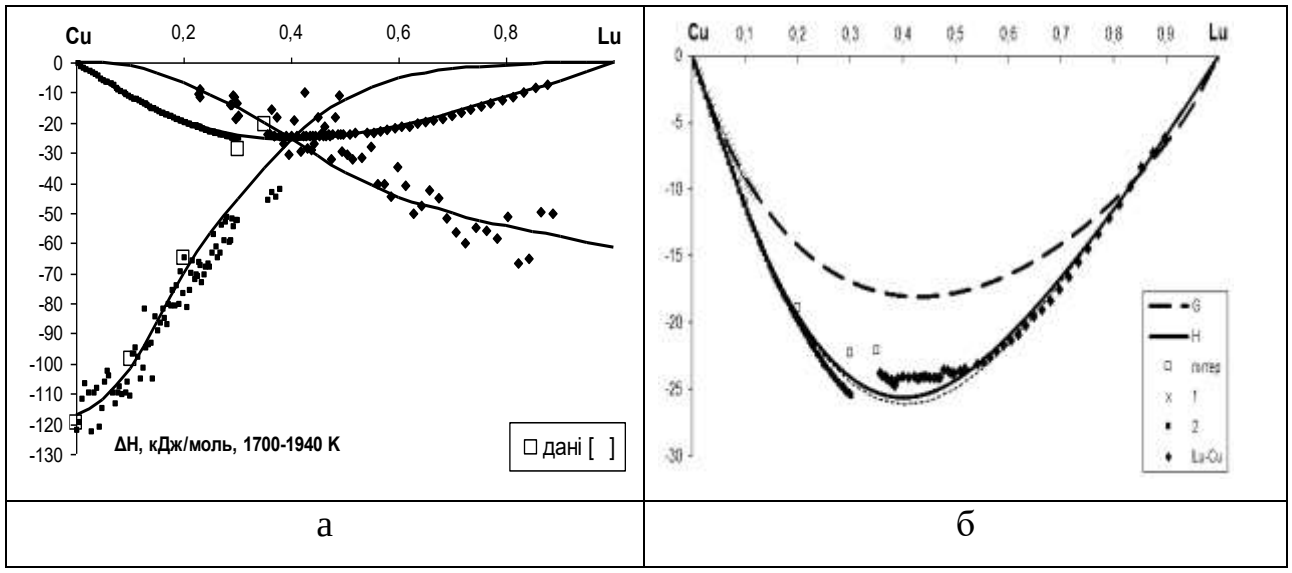
x_{Al}	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta H_{Lu} \pm 2\sigma$	$\Delta H_{Al} \pm 2\sigma$
0	0	0	-93,3±7,1
0,1	-9,04±1,0	-0,24±0,02	-88,3±6,7
0,2	-17,6±2,0	-1,04±0,08	-83,9±6,4
0,3	-25,4±2,8	-3,621±0,27	-76,4±5,8
0,4	-31,9±3,5	-10,09±0,8	-64,5±4,9
0,5	-36±4,0	-22,69±1,7	-49,3±3,8
0,6	-36,9±4,1	-42,94±3,2	-32,9±2,5
0,7	-33,8±3,8	-70,8±5,3	-17,9±1,4
0,8	-26,3±2,9	-103,7±7,8	-6,95±0,53
0,9	-14,7±1,6	-135,4±10,1	-1,24±0,09
1	0	-155,2±11,6	0

** σ – середня квадратична похибка апроксимації експериментальних даних*

Видно, що мінімальне значення ентальпії змішування вивчених розплавів (ΔH_{min}) дорівнює –36,9±4,1 при x_{Al} = 0,6, а $\Delta\overline{H}^{\infty}_{Al}$ =-93,3±7,1; $\Delta\overline{H}^{\infty}_{Lu}$ = -155,2±11,6 кДж/моль. Зсув мінімуму ΔH на розчин, збагачений алюмінієм, корелює з поведінкою сплавів цієї і подібних систем в твердому стані. Так, згідно прогнозованоою діаграми стану системи Al–Lu [3], Al і Lu утворюють декілька інтерметалідів, серед яких $LuAl_2$ є найбільш тугоплавким і таким, що плавиться конгруентно.

3.3. Результати моделювання термодинамічних властивостей всіх фаз системи Cu -Lu

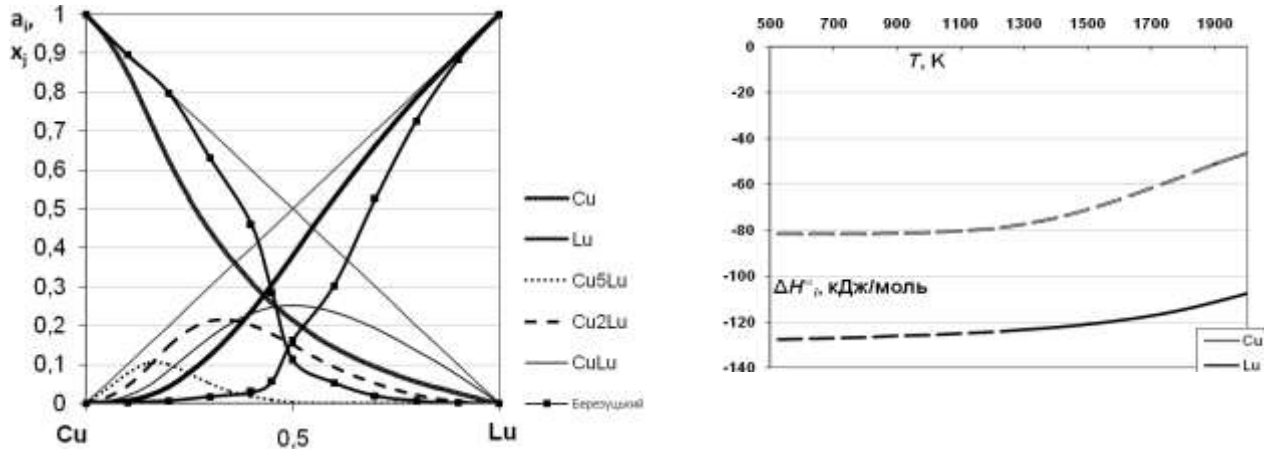
Для системи Cu-Lu нами із ентальпій утворення розплавів і сполук, визначених [25, 26], розраховано термодинамічні властивості всіх фаз за моделлю IAP, яку ми вже неодноразово застосовували для цього. Визначені термохімічні властивості цих розплавів в [16] та оптимізовані нами (рис.4в), вказують на їх досить великі за абсолютною величиною значення (ΔH_{min}=–24.66 ± 1.55 кДж/моль при 1947 К). Ентальпії та енергій Гіббса змішування цих розплавів оптимізовані нами за моделлю IAP співставлено на рис. 3. 4б.. Видно, що мінімальне значення енергій Гіббса змішування -18 кДж/моль, що відрізняється від визначено експериментально[15](-27 кДж/моль). Ця величина в [15] визначена методом ефузії з великою похибкою.



а б

Рис. 3.4. а: Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Cu-Lu, отримані експериментально [16] при 1947 К(▲, ■) та розраховані нами за моделлю IAP(—); б: Ентальпії (—) та енергій Гіббса (−−−) змішування розплавів, оптимізовані нами за моделлю IAP.

Розраховані нами за моделлю IAP активності компонентів і мольні частки асоціатів в розплавах системи Cu– Lu приведено на рис. 3. 5а.



а б

Рис. 3.5. а: Активності компонентів і мольні частки асоціатів в розплавах системи Cu–Lu при 1480 K; оранж. лінії- дані [15]; б: Температурні залежності перших парціальних мольних ентальпій Lu (——) і Cu (− −) системи Cu– Lu.

Активності лютецію в цих розплавах, згідно нашого моделювання, проявляють помірні, а для міді досить великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів (рис. 3.5а), що корелює із термохімічними властивостями. Але вони відрізняються від визначених [15], що обумовлено великими похибками методу ефузії. Як і слід було очікувати, у вивчених розплавах утворюється не дуже велика кількість асоціатів, особливо $LuCu_5$. Максимальна мольна частка асоціату LuCu досягає значення 0,25, а двох інших($LuCu_2$, $LuCu_5$) – 0,21 і 0,10 відповідно. Це означає, що в досліджених розплавах є як асоціатіи, так і самоасоціати Cu і Lu. Все це свідчить про середню енергію взаємодії між різнойменними атомами в розплавах системи Cu–Lu, тому що 3d-орбіталь міді і 4f-орбіталь лютецію повністю заповнені електронами. Це все вказує на те, що дуже великої енергії взаємодії між Cu та Lu не повинно бути.

Температурні залежності перших парціальних мольних ентальпій Lu і Cu, розраховані нами за моделлю IAP, наведено на рис. 3.5б. Видно, що значення перших парціальних мольних ентальпій Lu і Cu в розплавах системи Cu–Lu не суттєво зростають із збільшенням температури. Це викликано не великим зменьшен-

ням енергії взаємодії між Cu і Lu із збільшенням температури за рахунок коливального внеску.

Оптимізовані за моделлю IAP інтегральні та парціальні ентальпії (кДж/моль) та ентропії (Дж/моль/К) змішування розплавів системи Cu-Lu при 1400 К можна апроксимувати такими поліноміальними залежностями:

$$\Delta H = x_{Lu}(1-x_{Lu})(-119{,}79-52{,}35x_{Lu}+272{,}74x_{Lu}^2-164{,}02x_{Lu}^3),$$

$$\Delta\overline{H}_{Cu} = x_{Lu}^2(-67{,}44-650{,}18x_{Lu}+1310{,}28x_{Lu}^2-656{,}08x_{Lu}^3),$$

$$\Delta\overline{H}_{Lu} = (1-x_{Lu})^2(-119{,}79-104{,}7x_{Lu}+818{,}22x_{Lu}^2-656{,}08x_{Lu}^3),$$

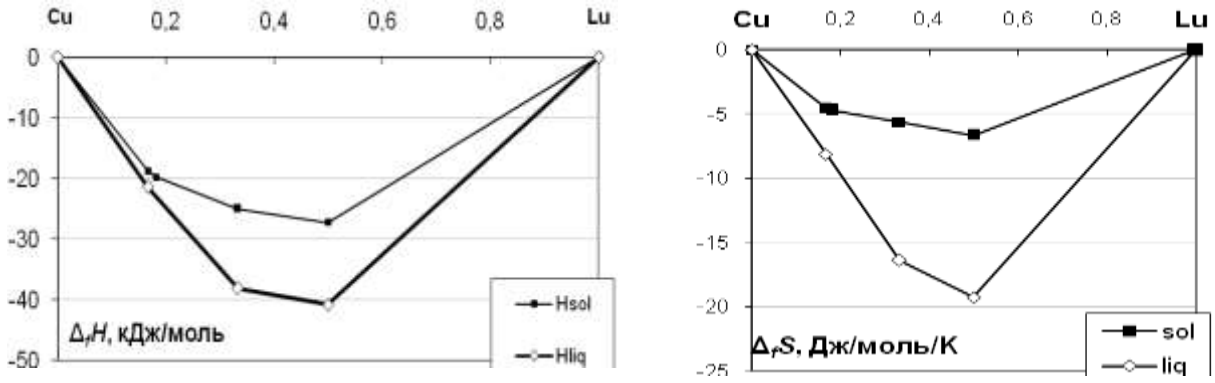
$$\Delta S^{ex} = x_{Lu}(1-x_{Lu})(-39{,}9-53{,}44x_{Lu}+153{,}93x_{Lu}^2-85{,}82x_{Lu}^3),$$

$$\Delta\overline{S}_{Cu}^{ex} = x_{Lu}^2(13{,}54-414{,}74x_{Lu}+719{,}25x_{Lu}^2-343{,}28x_{Lu}^3),$$

$$\Delta\overline{S}_{Lu}^{ex} = (1-x_{Lu})^2(-39{,}9-106{,}88x_{Lu}+461{,}79x_{Lu}^2-343{,}28x_{Lu}^3).$$

за якими можна розрахувати їх значення при округлених складах .

Ентальпії та ентропії утворення ($\Delta_f H$, $\Delta_f S$) асоціатів у розплавах (liq) та сполук (sol) системи Cu- Lu, оптимізовані нами за моделлю IAP і є її параметрами, наведено на рис. 3. 6 і в табл. 3.



а б

Рис. 3. 6. Ентальпії (а) та ентропії (б) утворення асоціатів у розплавах (liq) та сполук (sol) системи Cu–Lu, оптимізовані нами за моделлю IAP

Таблиця 3.

Ентальпії $\Delta_f H$ (кДж/моль) та ентропії $\Delta_f S$ (Дж/моль/К) утворення асоціатів у розплавах (liq) та твердих сполук (sol) у системі Cu-Lu, оптимізовані за моделлю IAP:

Сполука	$\Delta_f H^{liq}$	$\Delta_f S^{liq}$	$\Delta_f H^{sol}$	$\Delta_f H^{sol}$ [17]	$\Delta_f S^{sol}$
Lu_2Cu_9			-18,7		-4,5
Lu Cu_5	-21,4	-8,2	-19,7		-4,7
Lu Cu_2	-38,1	-16,4	-25,0	-21.7± 5.3	-5,7
Lu Cu	-40,8	-19,3	-27,2	-27.6 ± 2.3	-6,7

Видно, що $\Delta_f H$ сполук, розраховані нами за моделлю IAP корелюють з аналогічними експериментальними даними з урахуванням їх похибок [17].

За моделлю IAP також обчислено температурно-концентраційні залежності енергій Гіббса, ентальпій і ентропій утворення розплавів і температурні для інтерметалідів, а із них – положення кривої ліквідуса на діаграмі стану вивченої системи. Крива ліквідуса системи Cu–Lu, розрахована нами в результаті оптимізації з використанням описаної вище термодинамічної моделі, разом з даними [18] представлена на рис. 3. 7.

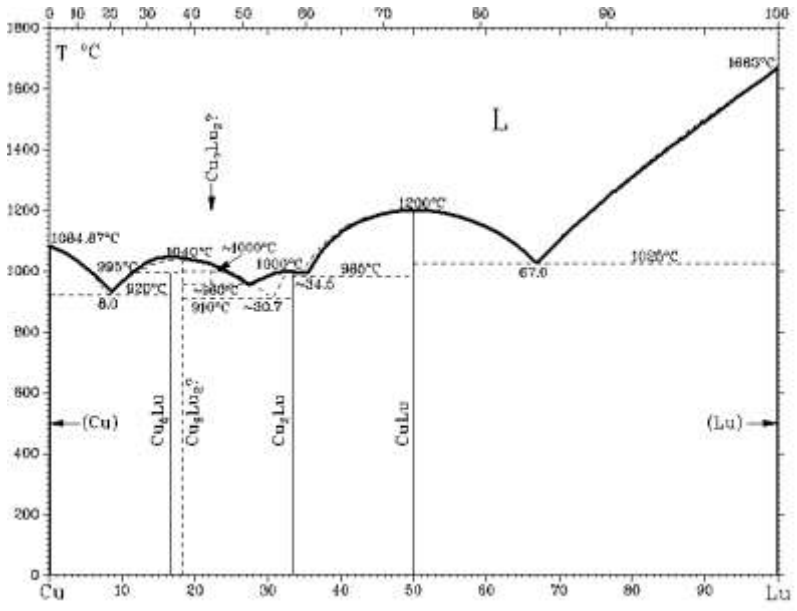


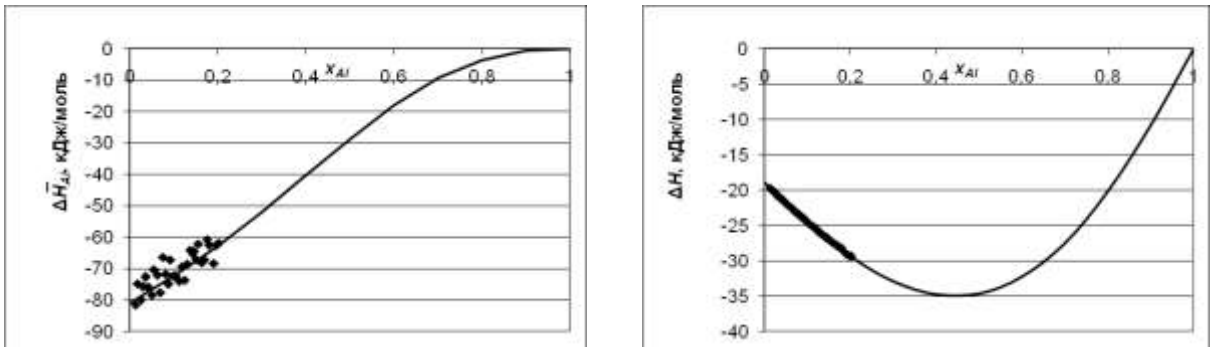
Рис. 3. 7. Діаграма стану системи Cu–Lu розрахована нами. Жирна і тонкі лінії – розраховані нами за моделлю IAP і прогнозовані [28] відповідно.

Ясно, що розраховані нами і [28] криві ліквідуса добре узгоджуються між собою. Це підтверджує достовірність розрахованих нами термодинамічних властивостей розплавів системи Cu–Lu.

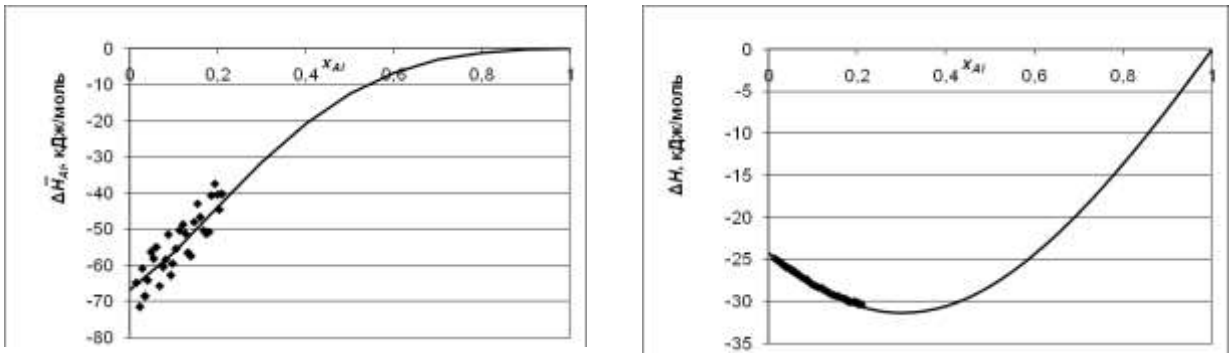
РОЗДІЛ 4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ AL-LU- CU

4.1 Експериментальні результати

Значення парціальних та інтегральних ентальпій змішування компонентів вивчених розплавів системи Al–Cu–Lu, одержаних безпосередньо в дослідженнях, наведено в табл. 1(додатку) і на рис. 4.1. Із рис. 4.1 видно, що парціальні та інтегральні ентальпії змішування вивчених розплавів екзотермічні. Причому, при додаванні у розплави Cu_x Lu_{1-x}, зразків алюмінію, тепловий ефект розчинення останнього зростає. Це обумовлено утворенням більш сильних зв'язків між Al і Lu. В двох інших перерізах, навпаки, відбувається розрив сильних зв'язків між Al і Lu при додаванні зразків Cu у розплави Al_xLu_{1-x}. Тому інтегральні ентальпії змішування цих розплавів до $x_{Cu} = 0.4$ майже не змінюються.



А



Б

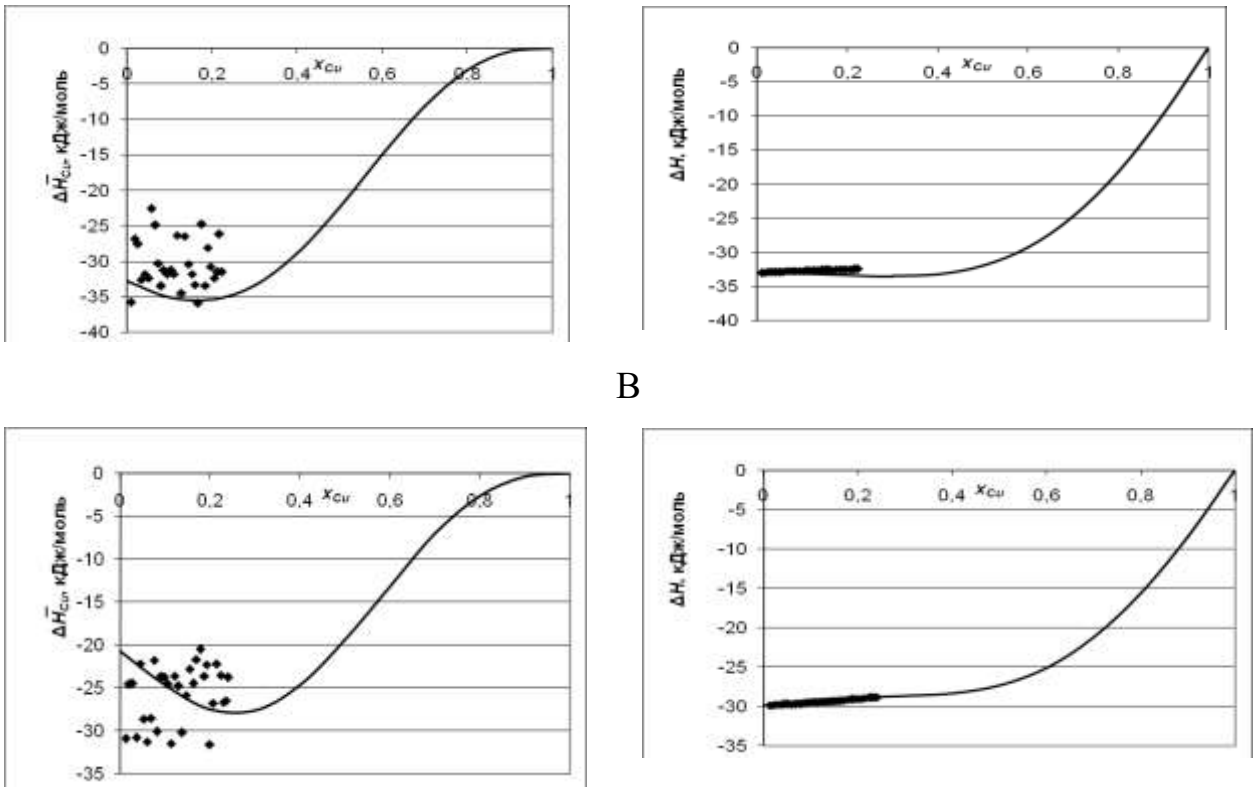


Рис. 4.1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al–Cu–Lu для перерізів із x_{Cu} /x_{Lu} = 0,35/0,65 (а), 0,7/0,3 і (б) та з $x_{Al\ i}$/x_{Lu} = 0,42/0,58 (в) і 0,76/0,24 (г) системи Al-Lu-Cu при 1780±1К: експериментально визначені (♦), розраховані за моделлю Редліха –Кістера –Муджіану (——)

4.2 МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Lu-Cu.

Термохімічні властивості розплавів даної потрійної системи можна розраховувати за відомими моделями, щоб визначити, яка із них найкраще описує наші експериментальні дані. Для цього на першому етапі критично проаналізовано термодинамічні властивості розплавів бінарних обмежуючих підсистем Cu– Lu і Al–Cu і виведено достовірні дані для них.

Для розплавів системи Al–Cu, як вказувалось вище, ентальпії змішування розплавів, визначені в роботах [19-22], узгоджуються між собою. Тому для розрахунків взято їх. Для системи Cu-Lu нами із ентальпій утворення розплавів і сполук,

визначених [25, 26], розраховано термодинамічні властивості всіх фаз за моделлю IAP, яку ми вже неодноразово застосовували для цього. Визначені термохімічні властивості цих розплавів в [26] та оптимізовані нами (рис.4в), вказують на їх досить великі за абсолютною величиною значення (ΔH_{min}=–24.66 ± 1.55 кДж/моль при 1947 К). Ентальпії та енергій Гіббса змішування цих розплавів оптимізовані нами за моделлю IAP співставлено на рис. 3.4б.. Видно, що мінімальне значення енергій Гіббса змішування -18 кДж/моль, що відрізняється від визначено експериментально[25](-27 кДж/моль). Ця величина в [25] визначена методом ефузії з великою похибкою.

У зв'язку з цим ми використовували відомі "геометричні" Бонье-Кабо, Тупа, Колера [30-33] і "аналітичну модель Редліха-Кістера-Муджіану [34], щоб прогнозувати термодинамічні властивості розплавів системи Al-Lu-Cu. Отримані результати за цими моделями відрізняються, але згідно всіх моделей мінімальні ентальпії змішування зазначених потрійних розплавів припадають на розплав $Al_{0.6}Lu_{0.4}$. Це не дивно, тому що він близький до самої тугоплавкої фази з усіх трьох обмежують підсистем. Для прикладу, на рис. 4.2 наведені інтегральні ізоентальпіі змішування розплавів системи Al-Lu-Cu при 1873 K, розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану [34].

Слід зазначити, що досліджені нами експериментально і розраховані по моделі Редліха-Кістера-Муджіану [34] з потрійним внеском L = -200 кДж / моль задовільно узгоджуються між собою (рис.4.2), тому в подальшому ми можемо останню модель використовувати для розрахунків ентальпій змішування розплавів подібних систем.

Результати експериментальних досліджень та оцінених за моделлю IAP ентальпій змішування у обмежуючих подвійних розплавах можуть розглядатись як надійні, тому вони були використані для визначення аналогічних даних для розплавів потрійної системи Al–Lu–Cu за різними відомими “геометричними” (БоньєКабо, Тупа, Колера) і “аналітичною” моделлю. Співставлення експериментальних і обчислених ентальпій змішування розплавів показало, що наші дані та розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском –200 узгоджу-

ються між собою в межах експериментальних похибок. Розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском –200 термохімічні властивості розплавів системи Al–Lu–Cu наведено на рис. 4.2.

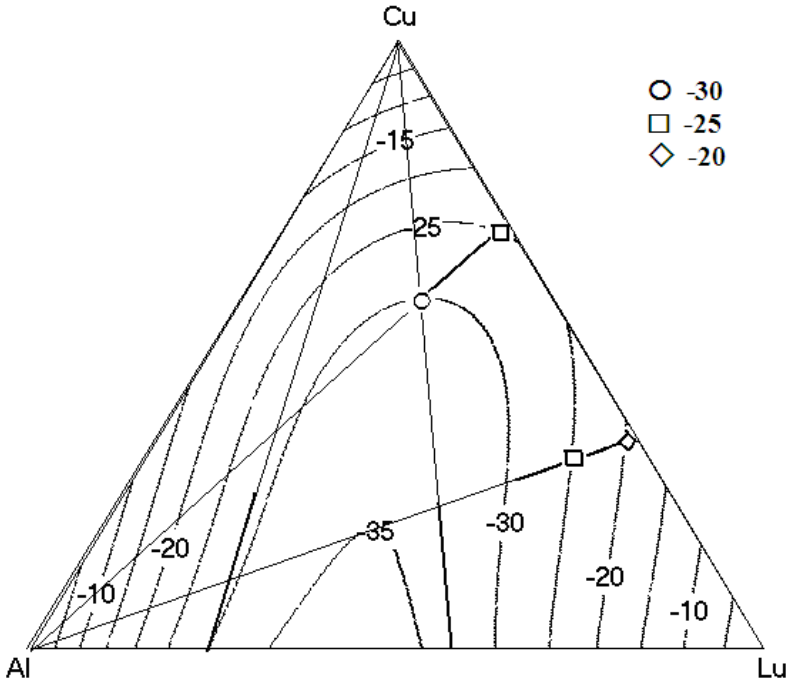


Рис. 4.2. Ізоентальпії змішування вивчених розплавів системи Al–Lu–Cu при 1780 К, розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском –200. (точки- наші експериментальні дані в кДж/моль).

Ентальпії змішування розплавів системи Al–Lu–Cu вказують на досить значні екзотермічні ефекти сплавоутворення в області складів поблизу підсистеми Al–Lu, що корелює з відповідними величинами для ентальпій змішування розплавів подвійних граничних підсистем.

Видно, що розраховані і експериментально визначені ентальпії змішування вивчених розплавів дуже добре узгоджуються між собою. Це свідчить про те, що врахування потрійної взаємодії дозволило одержати добре співпадання з експериментальними результатами, які визначені при температурі 1780 К. Показано, що мінімум ΔH даних для потрійних розплавів припадає на область концентрацій сплавів, що знаходяться поблизу сполуки $LuAl_2$.

Одержані результати за різними моделями відрізняються, але згідно всіх моделей мінімальні ентальпії змішування вивчених потрійних розплавів припадають на сполуку $LuAl_2$. Це вказує на утворення в цій області складів тугоплавкої сполуки. Видно, що між розрахованими і експериментальними даними є непогане узгодження.

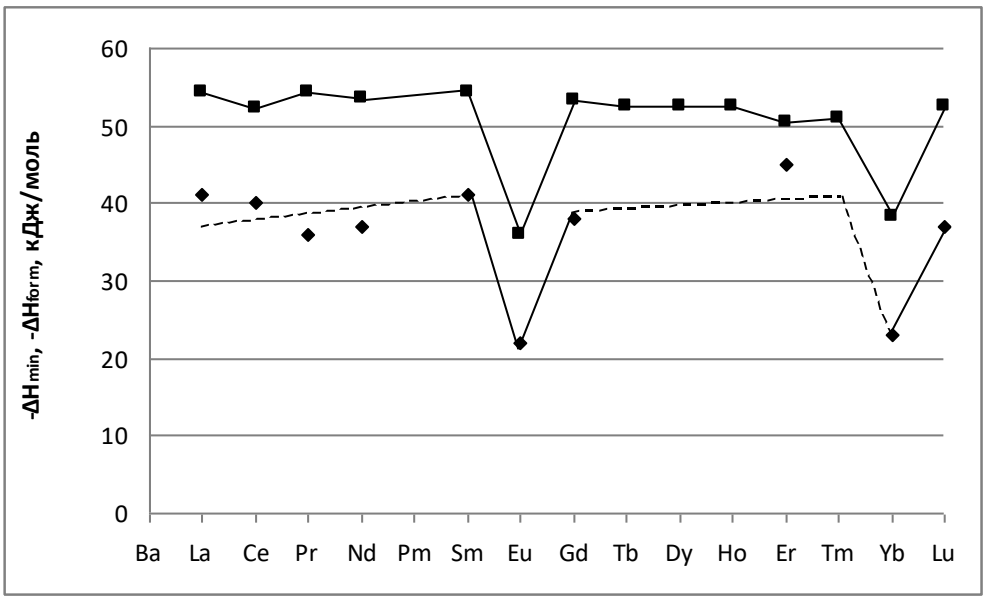
РОЗДІЛ 5. ОБГОВОРЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

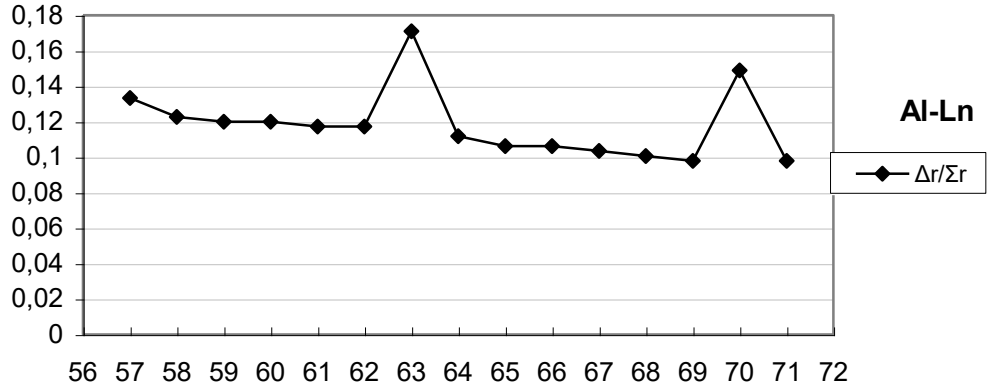
5.1. Зміна термодинамічних властивостей розплавів і сполук $LnAl_2$ систем Al-Ln від природи лантаноїду.

Порівняння одержаної нами першої парціальної ентальпії змішування Lu у рідкому алюмінії, яка дорівнює -155.2 ±11,6 кДж/моль при 1780±3 К з аналогічною, визначеною при 991 К у роботі [7], з якої відняли теплоту плавлення Lu, показало, що вони практично співпадають. Це може свідчить про відсутність температурної залежності для термохімічних властивостей розплавів системи Al-Lu.

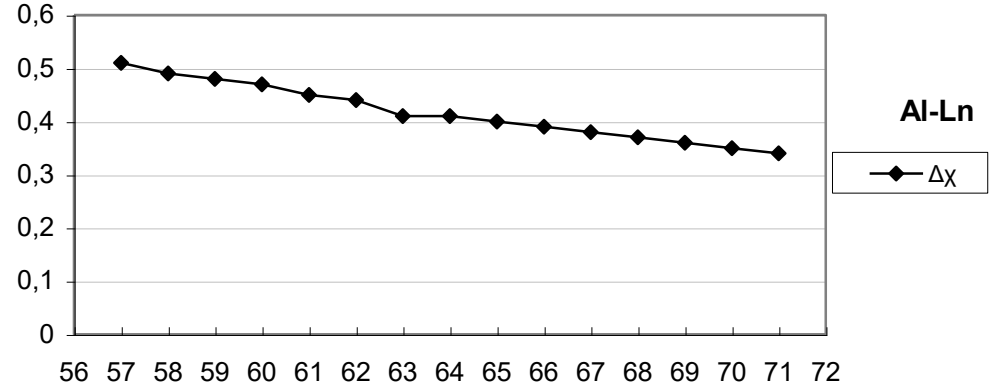
Щоб показати, як ентальпії утворення сполук $LnAl_2$ корелюють з ΔH_{min} розплавів систем Al-Ln ми співставили їх на рис.5.1. Значення ентальпій утворення ($\Delta_f H$) сполук $LnAl_2$ і ΔH_{min} розплавів систем Al-Ln при 1800 К взято із [8, 35–37]. Всі ці дані визначено різними варіантами методу калориметрії. Як і слід було очікувать, ΔH_{min} розплавів систем Al-Ln є менш екзотермічними. Видно, що залежності ентальпій утворення ($\Delta_f H$) сполук $LnAl_2$ систем Al-Ln, визначені методом калориметрії розчинення і прямої реакційної в [8, 35,36], та ΔH_{min} розплавів систем Al –Ln [37] від порядкового номера Ln є симбатними. Ці обидві монотонні залежності мають відхилення для сполук і розплавів систем, що містять Al, Eu, Yb. Це пов'язано з тим, що Eu і Yb можуть проявляти валентність два, тому що Eu і Yb мають наполовину і повністю заповнені 4f-орбіталі і їх розміри значно більші, ніж інших Ln.

Провівши лінії тренду через наведені дані для фаз систем Al–Ln, крім подвійних систем Al – Eu(Yb) показали, що вони майже паралельні (рис. 5.1а). Для пояснення одержаних результатів ми побудували залежність відносних різниць радіусів компонентів цих систем від порядкового номеру Ln (рис. 5.1б). Радіуси компонентів взято із [38].


-ΔHmin, -ΔHform, кДж/моль
60
50
40
30
20
10
0
Ba La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu


0,18
0,16
0,14
0,12
0,1
0,08
0,06
0,04
0,02
0
56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72
Al-Ln
Δr/Σr

б


0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72
Al-Ln
Δχ

в

Рис. 5.1. Залежності: а, ентальпій утворення ($\Delta_f H$) сполук $LnAl_2$ ()та ΔH_{min} розплавів систем Al -Ln від порядкового номера Ln (■– експер. дані для $\Delta_f H$ сполук $LnAl_2$ [8, 35,36] і ◊ - ΔH_{min} (із [37]); суцільні і штрихові лінії – наш прогноз) б, в. Залежність відносних різниць мольних радіусів і електронегативностей компонентів систем Al –Ln від порядкового номеру Ln.

Видно, що наведені на рис. 5.1а,б, в залежності, крім електронегативностей, є симбатними. Так із рис. 5.1а,б можна прогнозувати і уточнювати $\Delta_f H$ сполук $LnAl_2$ і ΔH_{min} розплавів систем Al –Ln, які дотепер мало або зовсім не досліджені, а також таких, що відхиляються від встановленої залежності. Хоча в подальшому сподіваємось, що ці дані будуть одержані експериментально.

В [39] були також порівняли $\Delta_f H$ сполук $LnCu_5$ або Ln_2Cu_9 та ΔH_{min} розплавів систем Cu-Ln від порядкового номера Ln. Як і слід було очікувать, монотонні залежності мають відхилення для сполук і розплавів систем, що містять Cu, Eu, Yb.

5.2. Залежність $T_{ПЛ.}$ сполук $LnAl_2$ від порядкового номера Ln.

Зараз відомі $T_{пл.}$ сполук систем Al–Ln за довідниковими даними [40] та визначені нами методом ДТА, як описано вище (рис.5.2). Видно, що спостерігається великий розкид в $T_{пл}$ діалюмінідів Ln, тому ми провели лінію тренду, яка найкраще враховувала б найбільш достовірні дані, а також була симбатною до встановлених попередніх залежностей. Відхилення від монотонної залежності для $T_{пл}$ $YbAl_2$ є очікуваним. Врахувавши всі попередні залежності від порядкового номеру Ln ми прогнозували Тпл. фази $EuAl_2$(1300К). Це корелює з даними рис.9,10. Тому вважаємо, що із цієї залежності можна більш-меньш точно прогнозувати $T_{пл}$ не досліджених сполук $LnAl_2$.

Для $T_{пл.}$ сполук $LnAl_2$ вдалось вивести залежності від порядкового номеру Ln, великий розкид на якій, ймовірніше за все, викликано експериментальними неточностями у визначенні через хімічну агресивність або високі $T_{пл.}$ Ln.

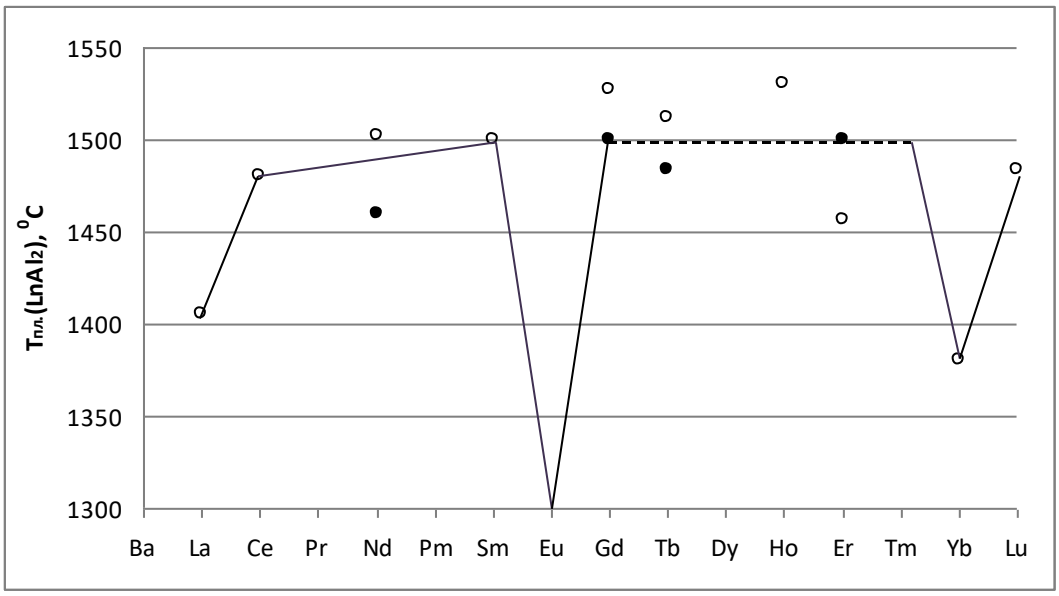


Рис. 5.3. Залежність $T_{пл.}$ сполук $LnAl_2$ від порядкового номеру Ln: ○, ●– за даними [40] та визначеними нами методом ДТА

5.3. Залежність ентальпій змішування розплавів систем Al–Ln–Cu від порядкового номера Ln

.

Зараз досліджено лише фазові рівноваги в сплавах потрійних систем Al–Ln–Cu . Але термодинамічні властивості розплавів цих систем не вивчено. Тому нами розраховано ентальпії змішування розплавів ряду систем Al–Ln–Cu по моделі Редліха-Кістера-Муджіану [34] з потрійним внеском L= -200 кДж / моль, які наведено на рис. 5.4.

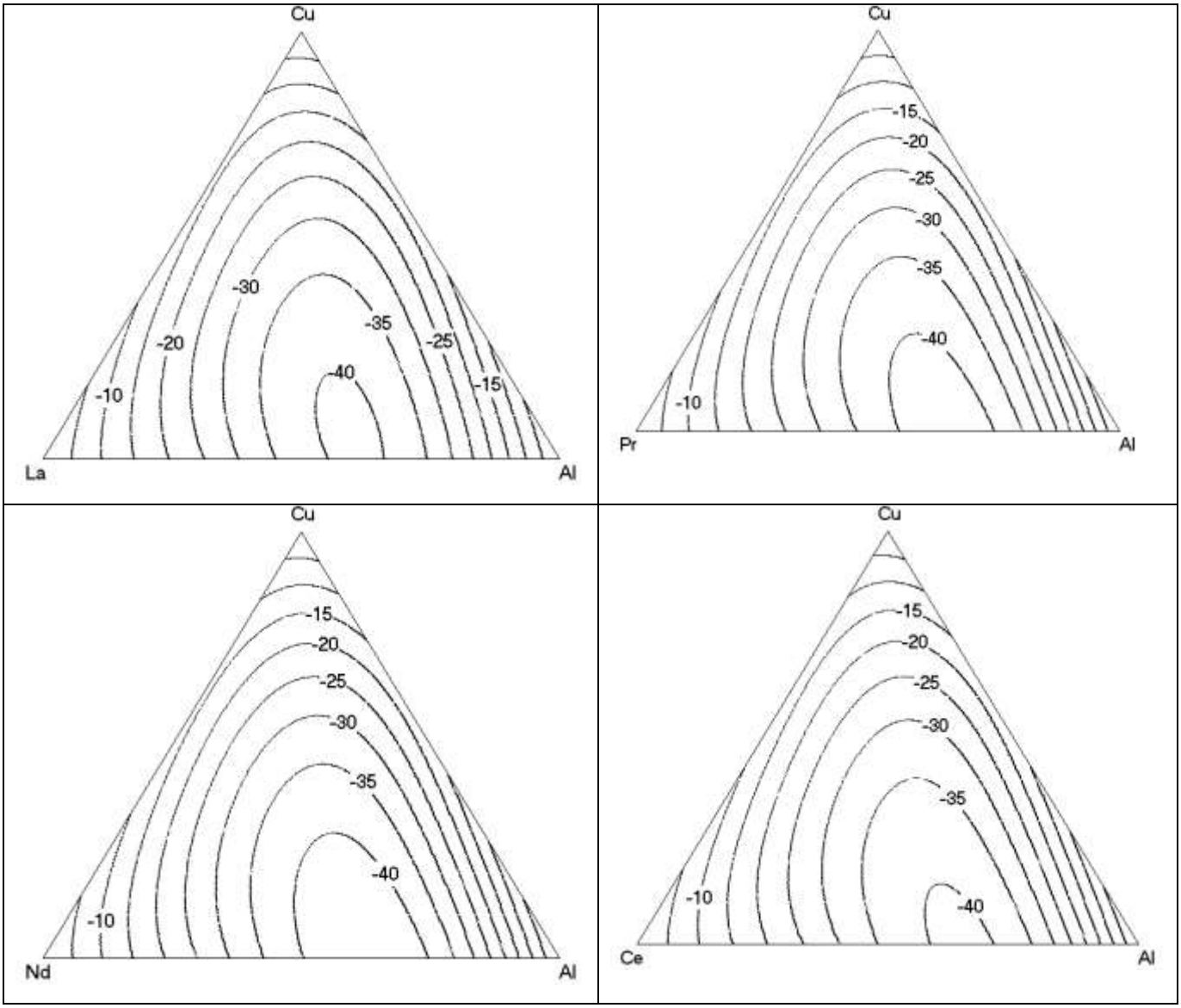


Рис. 5.4. Ентальпії змішування розплавів систем Al–Ln–Cu(Ln= La, Ce, Pr, Nd), розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском L= -200 кДж / моль при 1780 К.

Видно, що ці дані подібні між собою(мінімуми припадають на розплави систем Al–Ln, як і слід було очікувать). Це обумовлено близькими властивостями La, Ce, Pr, Nd. Тому в подальшому можна останню модель використовувати для розрахунків ентальпій змішування розплавів подібних систем.

Таким чином, вдалось вперше одержати інформацію про термодинамічні властивості розплавів і проміжних фаз систем Al-Lu, Al-Lu–Cu і Al–Ln, а також положення кривої ліквідуса на діаграмі стану системи Cu– Lu

ВИСНОВКИ

1. Із визначених вперше при 1780±3 К термохімічних властивостей розплавів системи Al-Lu встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування складає -36,9±4,1 кДж/моль при x_{Al} = 0,6, а $\Delta\overline{H}^{\infty}_{Yb\,Al}$=-93,3±7,1; $\Delta\overline{H}^{\infty}_{Cu\,Lu}$= -155,2±11,6 кДж/моль.

2.На основі літературних термохімічних властивостей розплавів і проміжних фаз системи Cu-Lu, розраховані всі їх термодинамічні властивості в широкому інтервалі температур за моделлю IAP, а із них –координати кривої ліквідуса діаграми стану. Показано, що прогнозована і розрахована нами крива ліквідуса узгоджуються між собою.

3. Досліджені методом калориметрії парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів чотирьох перерізів потрійної системи Al–Lu–Cu при 1780±3 К демонструють великі екзотермічні теплові ефекти і корелюють з відомими літературними даними по фазовим рівновагам.

4. Термохімічні властивості досліджених потрійних розплавів системи Al–Lu–Cu, змодельовані з достовірних значень ентальпій змішування відповідних подвійних граничних підсистем, добре корелюють між собою, але найкраще наші експериментальні дані описуються моделлю Редліха– Кістера-Муджіану з потрійним внеском –200. Показано, що мінімальні ентальпії змішування вказаних потрійних розплавів припадають на сполуку $LuAl_2$

5. Для підтвердження достовірності отриманих даних та пошуку загальних закономірностей термодинамічних характеристик сплавоутворення системи Al-Lu, її розглянуто як член ряду Al–Ln, і побудовані залежності термодинамічних властивостей розплавів і сполук $LuAl_2$, а також $T_{пл.}$ сполук від порядкового номеру Ln. Встановлено, що всі вони симбатні між собою. Показано, що це обумовлено розмірним фактором.

6. Ентальпії змішування розплавів систем Al–Ln–Cu(Ln= La, Ce, Pr, Nd), розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском –200 при 1780 К подібні між собою. Це обумовлено близькими властивостями La, Ce, Pr, Nd.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Tang C., Pan W. , Zhang B., Wang J., Zhou H. Investigation of glass forming ability in Ce–Al–Co (Cu) alloys //J. of Non-Crystalline Solids. 2014. Vol. 383, P. 6–12

2. Bermejo R., Barrado E., Martínez A.M., Castrillejo Y. Electrodeposition of Lu on W and Al electrodes: Electrochemical formation of Lu–Al alloys and oxoacidity reactions of Lu(III) in the eutectic LiCl–KCl//J.of Electroanalytical Chemistry/ 2008.-Vol. 617, №1, P. 85-100

3. Grytsiv A. and MSIT2002 Report ID: 20.14308.1.5 Al-Lu Binary Phase Diagram Evaluation Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data

4. Физика и химия редкоземельных элементов : Справочник \ Под ред. К.Гшнайдера и Л.Айринга — М.: Металлургия , 1982 — 336с.

5. Кузьма Ю. Б., Стельмахович Б.М., Галамушка Л.І. Рентгеноструктурне дослідження взаємодії лютецію з алюмінієм та міддю// Доп.АН УРСР. Сер. Б,

1989. №10. стр. 39-42.

6. Ерошенкова П.Г., Захаров А.М., Оленичева В. Г.Диаграммы состояния металлических систем за 1982-1983 гг.Ч.1 М: ВИНИТИ. 1985. Цитовано по 5.

7. Pasturel A., C. Chatillon-Colinet, Percheron-Guegan A., J.C. Achard, Thermodynamic study of the valence state of ytterbium in $YbAl_2$ and $YbAl_3$ compounds J. Less-Common Met., 1983.-Vol. 90, P. 17-21.C

8. Meschel S.V., Kleppa O.J., “Standard Enthalpies of Formation of Some Lutetium Alloys by High-TemperatureDirect Synthesis Calorimetry”, J. Alloys Compd., 224(5), 345-350 (1995).

9. Zobac O., Kroupa A., Zemanova A., K. Richter Experimental Description of the Al-Cu Binary Phase Diagram//Metallurgical and materials transactions a 2019. Vol. 50A, №8. p. 3805-3815.

10**.** Судавцова В.С., Галинич В.І., Макара В.А. Термодинаміка иеталургійних і зварювальних розплавів.-Київ. Вид Логос. 2005. 190 с.

11. Stolz, U.K., Arpshofen, I., Sommer, F., Predel, B. Determination of the Enthalpy of Mixing of Liquid AlloysUsing a High-Temperature Mixing Calorimeter. J. Phase Equilib., 14(4), 473-478 (1993 DOI:10.1007/BF02671966

12. Saunders N., in: Ansara I., Dinsdale A.T., Rand M.H. (Eds.), EUR 18171 – COST 507. Thermochemical database for light metal alloys (Vol. 2), Luxemburg (1998) 28.

13. Witusiewicz V.T., Stolz U.K., Arpshofen I., Sommer F. Thermodynamics of liquid Al-Cu-Zr alloys // Z. Metallkd. – 1998. – Vol. 89, №10. – P. 704-713 Z. Metallkd. 89 (1998) 704 –713.

14. Kanibolotsky D.S., Bieloborodova O.A., Kotova N.V. Lishyak V.V. Thermodynamic properties of liquid Al-Si and Al-Cu alloys // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2002. - Vol. 70. – P. 975-983.

15. Witusiewicz, V.T. Hecht, U. Fries S.G., Rex S. The Ag–Al–Cu system Part I: Reassessment of the constituent binaries on the basis of new experimental data// J. Alloys Compd. 2004. Vol. 385 . p. 133–143. DOI:10.1016/j. jallcom.2004.04.126

16. Zhang L., Dong H., Huang G., Shan J., Liu L., Jin Z. Thermodynamic assessment of the Al–Cu–Gd system // CALPHAD: 2009. V.33. – P. 664–672

17. Liang S., Schmid-Fetzer R. Thermodynamic assessment of the Al–Cu–Zn system, part II: Al–Cu binary system // CALPHAD. 2015. V. 51. – P. 252–260

18. Ivanov M, Usenko N, Kotova N. Enthalpies of mixing in binary Cu-Eu and ternary Al-Cu-Eu liquid alloys. Int. J. Mat. Res. 2020; 111(4): 273-282.

19. Golovata N., Kotova N., Usenko N.I. Modelling thermodynamic properties of binary Cu–Eu and ternary Al–Cu–Eu melts / French-ukrainian journal of chemistry 2020, V. 08, ISSUE 02) 73-82.

20. Сандаков, В.М. ,Есин Ю.0., Гельд П.В., Шантарин, В.Д. Энтальпии образования жидких сплавов алюминия с медью // Журн. физ. химии. - 1979. - Т. 53, № 9. - С. 2380-2381.

21. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Изд. Наука, Сибирское отделение, Новосибирск.-1966.-510 с.

22. Witusiewicz, V.T. Hecht, U. Fries S.G., Rex S. The Ag–Al–Cu system Part I: Reassessment of the constituent binaries on the basis of new experimental data// J. Alloys Compd. 2004. Vol. 385 . p. 133–143.

23. Nikolaenko I.V. Some regularities in the thermochemistry of alloying earths with late 3d-transition metalsJ Alloys Compd 225 (1995) 474--479

24. Watanabe, S., Kleppa, O.J., Thermochemistry of Alloys of Transition Metals: Part IV. Alloys of Copper with Scandium, Yttrium, Lanthanum, and Lutetium, Metall. Trans. B, 15B, 357-368 (1984)

25. Березуцький В.В., Лукашенко Г.М. Термодинамические свойства жидких сплавов меди с лютецием// Расплавы 1988. т.2. №.3, с.115–116

26. Ivanov M. , Berezutski V., Usenko N., Kotova N. Enthalpies of mixing in binary liquid alloys of lutetium with 3d- metals// Int. J. Mater. Res. — 2017. —Vol.108, №.1. — P. 29–35. — doi:10.3139/146.111445.

27. Fitzner, K., Kleppa, O.J., Thermochemistry of Binary Alloys of Transition Metals: The Systems Me-Gd, Me-Ho, and Me-Lu (Me = Cu, Ag, and Au), Metall. Mater. Trans. A, 28A, 187-190 (1997)

28. Subramanian, P.R., Laughlin, D.E., “The Cu-Lu (Copper-Lutetium) System”, Bull. Alloy Phase Diagrams, 9(3a), 358-361 (1988)

29. Кузьма Ю. Б., Стельмахович Б.М., Галамушка Л.И. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системах Lu–Al и Lu–Al–Cu Металлы. 1992. №1, стр. 216-221.

30. Bonnier E., Caboz R. Sur l'estimation de l'enthalpie libre de mélange de certains alliages métalliques liquides ternaires. Comptes rendus Académie Sciences. Paris, 1960. Vol. 250, № 3. P. 527–529.

31. Toop G. W. Predicting ternary activities using binary data. Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1965. Vol. 233. P. 850.

32. Muggianu Y. M., Gambino M., Bros J.P. Enthalpies of formation of liquid bismuth–gallium–tin alloys at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing. J. de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique. 1975. Vol. 72. P. 83–88.

33. Kohler F., Findenegg G.H. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen. Monatshefte für Chemie. 1965. Vol. 96, Iss. 4. P. 1228–1251. Doi: 10.1007/BF00904272

34. Redlich O, Kister A. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. Ind Eng Chem. 1948;40:345–8

35. Colinet C., Pasturel A., Buschow K.H.J., Molar Enthalpies of Formation of $LnAl_2$ Compounds / J. Chem. Thermodynamics,- 1985. -V. 17.- p. 1133–1139.

36. Colinet C. The thermodynamic properties of rare earth metallic systems // J. All. Comp. – 1995. – Vol. 225. – P. 409–422.

37. Судавцова В.С., Шевченко М.О., Іванов М.І., Кудін В.Г. Термодинамічні властивості сплавів подвійних і потрійних систем, утворених алюмінієм, перехідними та рідкісноземельними металами. – Київ : Наук. думка,2021. 200.

38. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Часть 1. М.: Изд.“Мир”– 1977.– С. 419.

39. Дудник А.С., Судавцова В. С , Романова Л. О., Кудін В.Г., Іванов М.І., Шевченко М.О. Термодинамічні властивості сплавів та фазові рівноваги у системі Cu–Yb. / Порошкова металургія,.–2022.–№5/6.– ст.102-108.

40. Massalski, T. B. (Ed.), Binary Alloy Phase Diagrams, 2'nd edition, ASM International, Metals Park, Ohio, 1990

ДОДАТОК

Таблиця

Експериментально отримані парціальні ентальпії змішування розплавів системи Al-Cu-Lu, в кДж/моль.

$Cu_{35}Lu_{65}$		$Cu_{70}Lu_{30}$		$Al_{42}Lu_{58}$		$Al_{76}Lu_{24}$	
x_{Al}	$\Delta\overline{H}_{Al}$	x_{Al}	$\Delta\overline{H}_{Al}$	x_{Cu}	$\Delta\overline{H}_{Cu}$	x_{Cu}	$\Delta\overline{H}_{Cu}$
0		0		0		0	
0,013	-81,6	0,016	-64,8	0,01	-35,8	0,012	-30,9
0,018	-74,9	0,023	-71,6	0,018	-26,9	0,019	-24,6
0,025	-80,1	0,029	-60,9	0,026	-27,6	0,027	-24,5
0,031	-75,8	0,035	-68,6	0,034	-32,6	0,036	-30,8
0,037	-72,7	0,041	-64,1	0,043	-31,8	0,045	-22,2
0,043	-76,1	0,048	-56,4	0,051	-32,4	0,053	-28,6
0,05	-78,5	0,054	-58,2	0,058	-22,6	0,06	-31,3
0,055	-70,3	0,061	-54,9	0,067	-24,9	0,069	-28,5
0,063	-72,2	0,068	-65,7	0,074	-30,3	0,076	-21,8
0,07	-77,6	0,075	-60,5	0,08	-33,5	0,082	-30,1
0,076	-66,4	0,081	-58,4	0,087	-31,3	0,089	-23,6
0,082	-71,8	0,087	-51,6	0,096	-31,8	0,098	-23,8
0,088	-75	0,093	-62,8	0,104	-31,3	0,106	-24,6
0,092	-67,3	0,098	-59,5	0,111	-31,8	0,113	-31,5
0,098	-72,3	0,106	-55,3	0,119	-26,4	0,121	-23,6
0,105	-72,5	0,113	-50,3	0,128	-34,5	0,13	-24,8
0,112	-74,2	0,12	-48,8	0,136	-26,5	0,138	-30,2
0,118	-69,6	0,126	-51,2	0,145	-30,4	0,147	-25,9
0,125	-73,8	0,133	-56,6	0,153	-31,8	0,155	-22,8
0,131	-68,8	0,139	-57,4	0,16	-33,3	0,162	-24,5
0,137	-64,2	0,146	-48	0,167	-35,9	0,169	-21,7
0,143	-65,4	0,154	-42,9	0,176	-24,8	0,178	-20,5

0,151	-67,3	0,16	-46,7	0,185	-33,4	0,187	-23,6
0,156	-62,2	0,168	-50,3	0,19	-28,1	0,192	-22,3
0,164	-68,1	0,173	-51,3	0,197	-30,8	0,199	-31,6
0,17	-67,3	0,18	-50,8	0,205	-32,4	0,207	-26,8
0,175	-60,8	0,186	-40,6	0,213	-31,5	0,215	-22,2
0,18	-62,6	0,193	-37,5	0,217	-26,2	0,224	-23,5
0,146	-64,5	0,199	-40,4	0,223	-31,5	0,23	-26,7
0,191	-68,4	0,204	-44,5			0,236	-26,5
0,196	-62,6	0,21	-40,3			0,24	-23,8
0,202	-61,9						