

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Вплив Ge на енергію взаємодії в розплавах системи Al-Mg

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

Кваліфікаційна робота магістра
студента 2 року навчання
Миколи КЛЕНІНА

Науковий керівник:
кандидат фізико-математичних наук,
доцент, доцент кафедри фізики металів
Володимир КУДІН

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №12 від «22» травня 2025 р.

Завідувач кафедри фізики металів



Василь КУРИЛЮК

Київ – 2025

Микола КЛЕНІН. Вплив Ge на енергію взаємодії в розплавах системи Al-Mg. Кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика наносистем». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2025.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент Володимир КУДІН, доцент кафедри фізики металів.

АНОТАЦІЯ

За координатами лінії ліквідуса діаграми стану системи Mg–Ge в області рівноваги германій – розплав розраховані активності германію в розплавах і їх термодинамічних властивостей. Показано, що розраховані властивості узгоджуються із літературними даними. Вперше методом калориметрії досліджені парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів трьох променевих перерізів з $x_{Al}/x_{Mg}=\text{const}$ системи Al–Mg–Ge при $1278\text{--}1319\pm 2$ К. Встановлено, що вони утворюються з великими екзотермічними ефектами, близькими між собою. Встановлено, що середнє $\Delta \bar{H}_{ce} = -100\pm 16$ кДж/моль, а мінімальна ентальпія змішування цих розплавів, визначена екстраполяцією, дорівнює $-19,1\pm 0,6$. і припадає на сплав з $x_{Ge}=0,4$.

Визначені ентальпії змішування розплавів системи Al-Mg–Ge найкраще узгоджуються із розрахованими за «аналітичною» моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрібним внеском -150 кДж/моль із аналогічних даних для граничних бінарних систем. За вказаною моделлю розраховували також активності компонентів, енергії Гіббса і ентропії змішування розплавів даної системи.. Доведено, що визначальний вплив на екзотермічні ефекти сплавоутворення у вивченій потрібній системі, який створюють, в основному, парні взаємодії Mg і Ge, виникає внаслідок великої різниці їх електронегативностей ($\Delta\chi$) і малої ΔV_m . При 1350 К мінімальна енергія Гіббса дорівнює $-18,1$ кДж/моль, а $\Delta S_{\min} = -2,2$ Дж/моль·К, За цією «аналітичною» моделлю розраховані ТДВ розплавів

потрійних систем Al–Mg–Si(Sn, Pb). Визначено, що мінімуми їх ТДВ також знаходяться на розплавах, поблизу подвійних інтерметалідів $\text{Mg}_2\text{Si}(\text{Sn}, \text{Pb})$, але їх значення менш екзотермічні (-21, -16, -13 кДж/моль відповідно). Це обумовлено менш сприятливими металохімічними характеристиками цих розплавів, порівняно з системою. Mg–Ge.

Ключові слова: метод калориметрії, термодинамічні властивості, розплав, обчислення, діаграми стану системи Al–Mg–Ge, Al–Mg–Si(Sn, Pb), модель Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском.

SUMMARY

Mykola KLENIN. *The effect of Ge on the interaction energy in melts of the Al-Mg system.*

Master's qualification in specialty 104 Physics and astronomy, educational program «physics of nanosystems». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2025.

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

ABSTRACT The activities of germanium in melts and their TCHs are calculated according to the coordinates of the liquid line of the state diagram of the Mg-Ge system in the region of equilibrium of germanium - melt. It is shown that the calculated properties agree with the literature data. For the first time, the partial and integral enthalpies of mixing of melts of three radial sections with $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}}=\text{const}$ of the Al-Mg-Ge system at $1278\text{--}1319\pm 2$ K were investigated by calorimetry. It was established that they are formed with large exothermic effects, close to each other. It was established that the average $\Delta H_{\text{mix}} = -100 \pm 16$ kJ/mol, and the minimum enthalpy of mixing of these melts, determined by extrapolation, is -19.1 ± 0.6 kJ/mol and falls on the alloy with $x_{\text{Ge}}=0.4$.

The determined enthalpies of mixing of melts of the Al-Mg–Ge system are in the best agreement with those calculated by the “analytical” Redlich-Kister-Mujianu model with a triple contribution of -150 kJ/mol from analogous data for limit binary systems. The

activities of the components, Gibbs energy and entropy of mixing of melts of this system were also calculated using the specified model. It is proved that the determining influence on the exothermic effects of alloy formation in the studied ternary system, which is mainly created by pair interactions of Mg and Ge, arises due to the large difference in their electronegativities ($\Delta\chi$) and small ΔV_m . At 1350 K, the minimum Gibbs energy is -18.1 kJ/mol, and $S_{\min} = -2.2$ J/mol·K. The TDEs of melts of the ternary systems Al-Mg-Si(Sn, Pb) were calculated using this “analytical” model. It was determined that the minima of their TDEs are also located in melts near the binary intermetallics Mg_2Si (Sn, Pb), but their values are less exothermic (-21 , -16 , -13 kJ/mol, respectively). This is due to the less favorable metallochemical characteristics of these melts, compared to the system. Mg-Ge.

Keywords: calorimetry method, thermodynamic properties, melt, calculations, phase diagrams of the system Al-Mg-Ge, Al-Mg-Si(Sn, Pb), Redlich-Kister-Mujianu model with a triple contribution

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ДІАГРАМИ СТАНУ і ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al– Mg–Ge І ПОДВІЙНИХ ОБМЕЖУЮЧИХ ПІДСИСТЕМ.....	8
1.1 Система Mg–Ge.....	8
1.2 Система Al –Ge	10
1.3. Система Al–Mg.....	13
1.4. Потрійна система Al–Mg–Ge	16
2. Експериментальні методики.....	19
2.1. Розрахунки термодинамічних властивостей розплавів із ДСС.....	19
2.2. Визначення парціальних ентальпій розчинення і змішування	20
2.3. Конструкція калориметричної установки	21
2.3. Проведення експериментів і методика обробки результатів	25
3 Методи моделювання і прогнозу діаграм стану термодинамічних властивостей рідких сплавів потрійних систем	27
4. Результати досліджень і розрахунків	31
4.2. Ентальпії змішування розплавів системи Al–Mg–Ge.....	34
5. Обговорення результатів	39
5.1. Термохімічні властивості потрійних розплавів системи Al–Mg–Ge і фактори, що на них впливають	39
5.2. Закономірності в термодинамічних властивостях розплавів потрійних систем, що містять Al, Mg, Ge, Si.....	41
5.2.1 ТДВ розплавів системи Al–Mg–Si	42
5.2.3. Ізоентальпії змішування розплавів системи Al–Mg–Sn.	43
ВИСНОВКИ	46
ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА	48

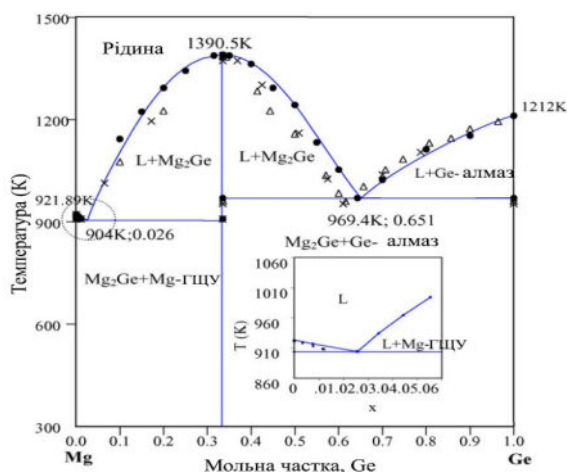
ВСТУП

Високоміцні алюмінієві сплави містять декілька легуючих елементів. Щоб удосконалити методи обробки для виробництва цих сплавів, а також для розробки процесів з метою покращення їхніх властивостей, бажано мати термодинамічні властивості для проміжних фаз і розплавів ряду дво- і багатокомпонентних систем, що містять алюміній. Магній є одним з найлегших конструкційних матеріалів (густина $1,741 \text{ г/см}^3$). Це робить магнієві сплави перспективними для досліджень. Було проведено для аналогічної системи Mg–Al–Si, яка широко використовується в аерокосмічній та автомобільній промисловості. Ці дослідження показують, що є великий потенціал для системи Al–Mg–Ge, оскільки важко визначити положення атомів в елементарній комірці через подібність атомної маси і коефіцієнтів розсіювання Si і Mg. Отже, заміна Si на Ge може вирішити цю проблему. Ge і Si є гомологами, але Ge має більшу атомну масу. Крім того, алюміній, механічно легований Mg і Ge демонструє покращене надпластичне видовження [1]. Властивості цих сплавів значною мірою визначаються утворенням інтерметалічної сполуки Mg_2Ge .

РОЗДІЛ 1. ДІАГРАМИ СТАНУ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al–Mg–Ge І ПОДВІЙНИХ ОБМЕЖУЮЧИХ ПІДСИСТЕМ

1.1 Система Mg–Ge

ДС системи Mg–Ge за даними різних авторів наведена на рис.1.1.



• Geffken and Miller [24]
Д Rao and Belton [28]
цьому дослідженні
x Klemm and Westlinning [27]

– розрахована система Mg-Ge в

Рис.1.1. Діаграма стану(ДС) системи Mg–Ge за даними різних авторів.

Видно, що ДС системи Mg–Ge, яка побудована за даними різних авторів, узгоджується з розрахованою в [2]. Видно, що $T_{пл.}$ сполуки $Mg_2Ge=1390$ К. Ця сполука плавиться конгруентно.

Елдрідж та ін. [3] визначили термодинамічні властивості рідких сплавів системи Mg–Ge ізопієстичним методом при 1000–1500 К. Вони розрахували парціальні молярні ентальпії та активність Mg у рідкій фазі системи Mg–Ge при 1388 К та інтегральні значення ентальпії, енергії Гіббса та ентропії змішування. Eldridge et al. [3] також розрахували активності і парціальні молярні ентальпії Ge з використанням рівняння Гіббса–Дюгема із відповідних значень для Mg. Вони також визначили, що серед систем Mg–IVB групи, а саме Mg–Pb, Mg–Sn, Mg–Ge та Mg–Si, інтерметалід Mg_2Ge має максимальну ступінь іонності та зробили висновок, що зв'язки у групі сполук Mg_2IVB є, в основному, ковалентними. Теплота утворення інтерметаліду Mg_2Ge повідомлена Beardmore та ін. [4] добре

збігається зі значенням, визначеним Eldridge et al. [3]. З іншого боку, Geffken і Miller [5] розраховували активності компонентів в розплавах системи Mg–Ge за даними дослідженої ними фазової діаграми (рис.1.1) і ТДВ [3]. Визначена теплота утворення Mg_2Ge , повідомленого Beardmore та ін. [4] і парціальні значення молярної ентальпії компонентів, отримані Eldridge et al. [3]. В [3] виявили, що теплота утворення Mg_2Ge при 298 К з твердих елементів становить $-104,23 \pm 1,26$ кДж/моль, тоді як Бердмор та ін. [4] повідомили $-115,37 \pm 0,25$ кДж/моль, що показує невелику розбіжність між цими двома значеннями.

В [5] виявлено, що розраховані значення активностей компонентів та експериментально отримані Елдрідж та ін. [3] не дуже відрізняються. Звідси можна зробити висновок, що є узгодженість між фазовою діаграмою Геффкена і Міллера [5] і термодинамічними властивостями, про які повідомляють Beardmore et al. [4] і Eldridge et al. [3].

Використовуючи метод ЕРС з $MgCl_2$ як електролітом, Рао і Белтон [6] визначили термодинамічні властивості рідкої фази системи Mg–Ge при 1200 і 1400 К до $x_{Ge} = 0.6$.

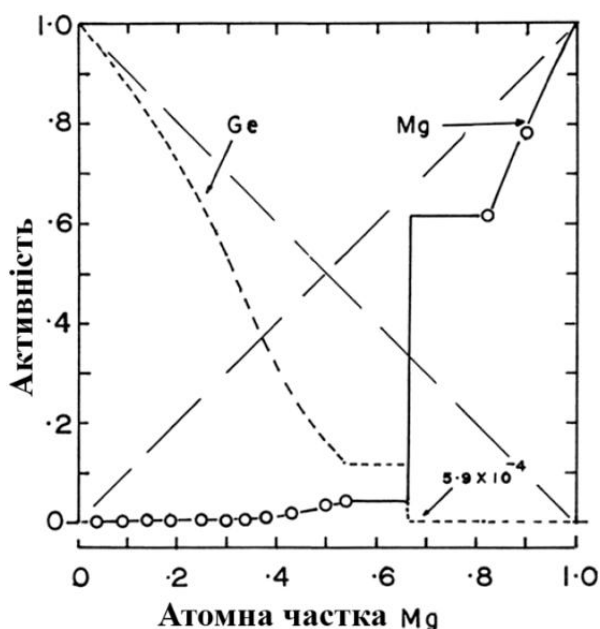


Рис. 1.2. Активності компонентів в розплавах системи Mg–Ge при 1290 К отримані [6].

В [9] оптимізовані ентальпії змішування і інші термодинамічні властивості (ТДВ) цих розплавів за моделлю MQM. Показано, що вони близькі до даних,

отриманих Гефген і Міллер [5]. Оптимізовані в роботі [9] ТДВ (ентальпії, ентропії) розплавів системи Mg–Ge наведено на рис. 1.3.

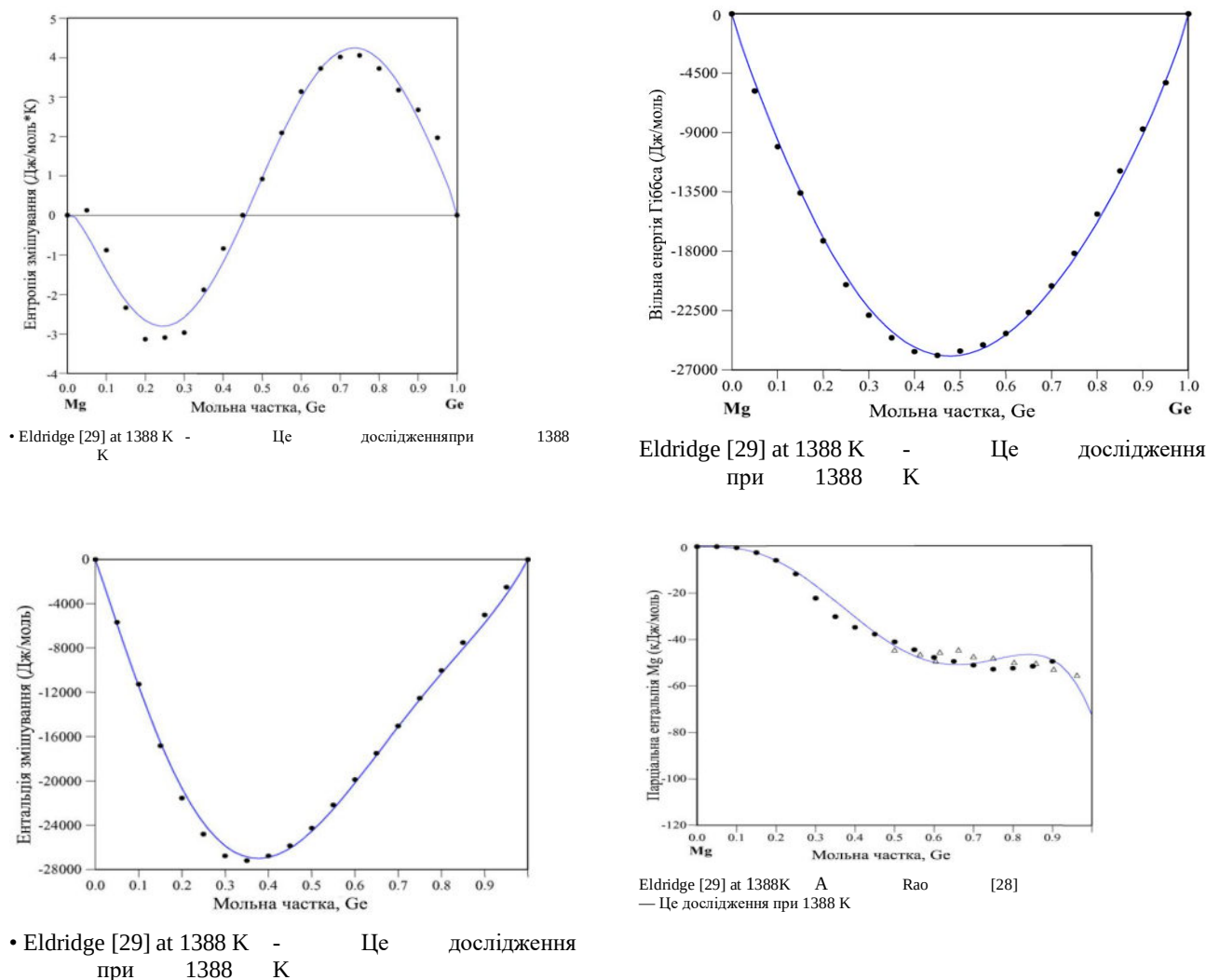


Рис. 1.3. ТДВ (мольні ентальпії, ентропії) розплавів системи Mg–Ge за даними різних авторів.

Видно, що між експериментальними і розрахованими ТДВ (ентальпії, ентропії) розплавів системи Mg–Ge є кореляція.

1.2 Система Al –Ge

ДС системи Al–Ge за даними різних авторів наведена на рис.1.4.

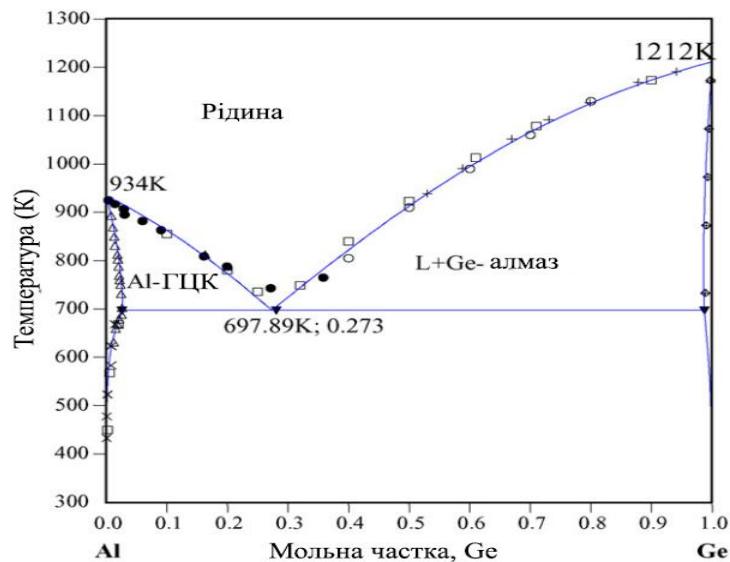


Рис.1.4. ДС системи Al–Ge за даними різних авторів.

A Minamino [18] + Wilder [14]

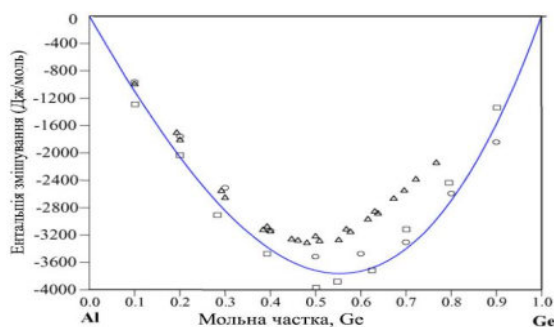
□ Stohr[13] x Cay wood [16]

• Kroll [12] O Eslami [15]

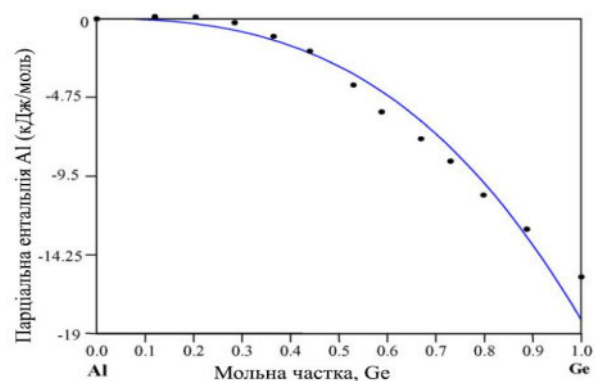
0 Glazov [17] ▼ Srikanth [11]

Calculated Al-Ge system in this study

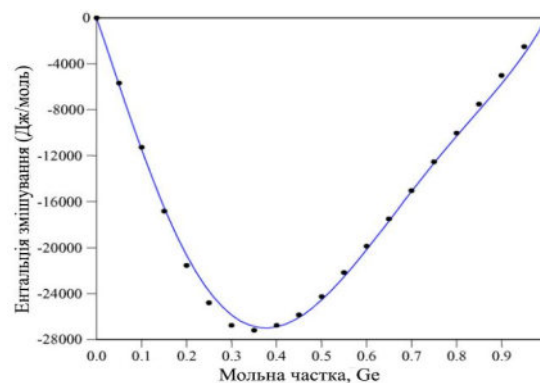
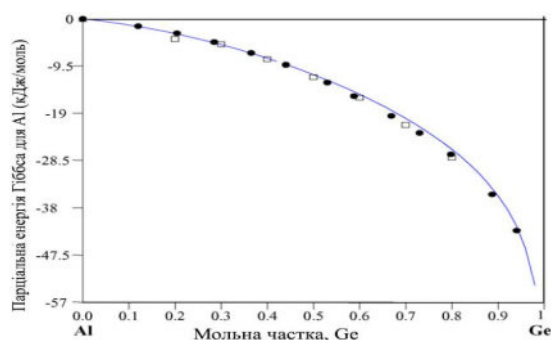
Видно, що ДС системи Al–Ge евтектичного типу. У цій системі існує одна нонваріантна точка рівноваги. Метастабільні фази високого тиску сплавів Al–Ge мають надпровідну природу, і ці сплави в аморфному стані є хорошими напівпровідниками [11]. Більшість доступних експериментальних даних стосуються кривої ліквідусу, лише кілька дослідників вивчали сольвус та солідус. Термодинамічні властивості, визначені різними методами і дослідниками наведено на рис.1.5.



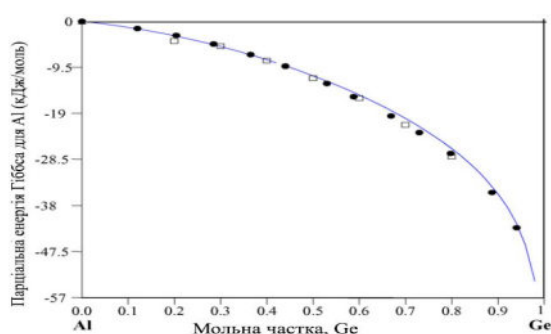
A Eslami [21] at 1235 K □ Predel [20] at 1273 K O Batalin [19] at 1273 K
— Ue^ocjiwjKeHNa npH 1200K



• Wilder [14] at 1200 K



- Wilder [14] at 1200 K □ Eslami [15] at 1200 K • Eldridge [29] at 1388 K - Це дослідження при 1388 K
- Це дослідження при 1200 K



- Wilder [14] at 1200 K □ Eslami [15] at 1200 K
- Це дослідження при 1200 K

Рис. 1.5, ТДВ розплавів системи Al–Ge за даними різних авторів

Як видно із рис. 1.5, ТДВ розплавів за експериментальними даними різних авторів добре узгоджуються між собою.

Для цієї оптимізації в використовувалося двочленне поліноміальне рівняння Редліха-Кістера для рідкого розчину та одночленне рівняння Редліха-Кістера для твердих розчинів на основі Ge та Al. Оптимізовані бінарні параметри для системи Al–Ge наведено в таблиці 1.1. Розрахована бінарна інваріантна точка представлена в таблиці 1.2. Під час розрахунку термодинамічних властивостей стандартним станом для чистих Al та Ge є рідка фаза, а температура становить 1200 K.

В [2] виявлено, що є дуже добра узгодженість між розрахованими значеннями активності та експериментально отриманими Елдріджем та ін. [3]. Отже, було зроблено висновок про хорошу узгодженість між фазовою діаграмою

Геффкена та Міллера [5] та термодинамічними властивостями, зазначеними Бірдмором та інш. [4] та Елдріджем та ін. [3].

Їхні результати для активності в області, збагаченій Ge, дуже добре узгоджувалися з результатами Елдріджа та ін. [3]. Але для сплавів, збагачених Mg, результати Рао та Белтона [6] були на 12% нижчими, ніж ті, що були отримані Елдріджем та ін. [3]. Рао та Белтон зазначили, що ця розбіжність може бути пов'язана з екстраполяцією до загальної температури в ізопієстичних вимірюваннях Елдріджа та ін. [3]. Разюча різниця в роботі Рао та Белтона [6] полягала в тому, що вони показали найнегативніше значення парціальної молярної ентальпії Mg при нескінченному розведенні, тоді як Елдрідж та ін. [3] показали мінімум приблизно при складі 18 ат.% Mg.

Шляхом оптимізації методом найменших квадратів термодинамічних даних та координат ліквідуса з різних літературних джерел, Nayeib Hashemi та ін. [7] розробили поліноміальний вираз для значення надлишкової енергії Гіббса для рідких сплавів системи Mg-Ge. Використовуючи поліноміальний вираз та стандартну енергію плавлення Mg, Ge та сполуки Mg_2Ge , вони розрахували фазову діаграму. Однак вони не представили різні термодинамічні властивості рідкої фази системи Mg-Ge.

Отже, бінарна система Mg-Ge була повторно оптимізована в роботі [9]. Теплота утворення твердої речовини $Mg_{0.67}Ge_{0.33} ((2/3)Mg(s) + (1/3)Ge(s) \rightarrow Mg_{0.67}Ge_{0.33}(s))$ була визначена різними дослідниками за допомогою методів ЕРС, тиску пари, калориметрії розчинення в олові та прямої реакційної калориметрії і була виявлена, що вона змінюється від -34.33 до -38.93 кДж/моль [9].

1.3. Система Al–Mg

Сумісність з існуючими моделями є критично важливою, якщо отриманий термодинамічний опис потрібно додати до існуючої бази даних. ДС системи Mg–Al наведена на рис. 1.6. має: (1) рідку фазу; (2) два обмежені тверді розчини Mg-гекс. та Al- гцк; (3) два інтерметаліди $Al_{30}Mg_{23}$ та $Al_{140}Mg_{89}$; (4) нестехіометричну

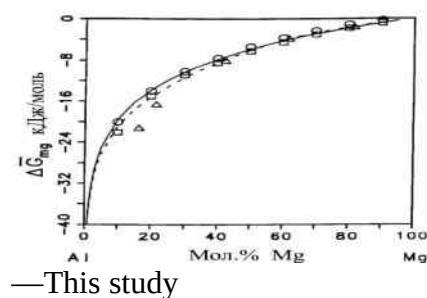
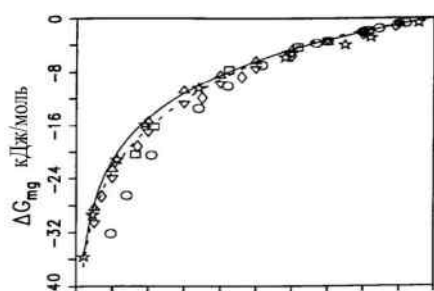
сполуку $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (). Лінійна сполука $\text{Al}_{30}\text{Mg}_{23}$ () є стабільною в діапазоні температур 519,50–694,25 К. Конгруентне плавлення сполуки $\text{Al}_{140}\text{Mg}_{89}$ () відбувається при 723,89 К при складі 61,1 ат.% Al, а фаза виникає при 738,49 К при складі 48,18 ат.% Al. У цій системі відбуваються три евтектичні реакції:

Ансара та ін. [14] створили базу даних COST 507 для легких металевих сплавів. Оптимізована фазова діаграма та параметри моделі для системи Al–Mg були взяті з бази даних COST 507 та представлені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Оптимізовані параметри моделі для системи Al–Mg, COST 507 [4]

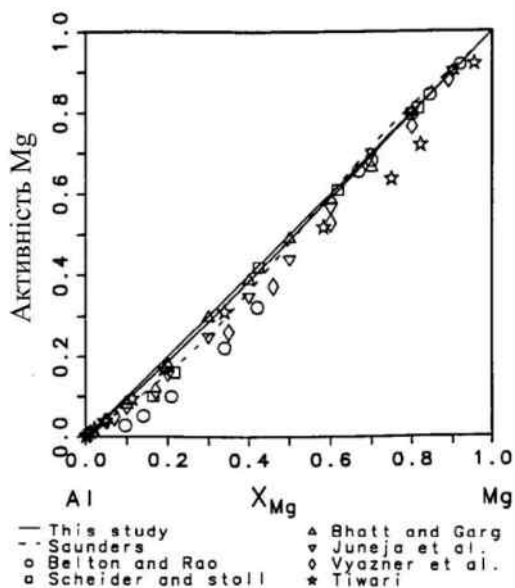
Фаза	Параметр	<i>a</i>	<i>b</i>
Рідина	LQ	12000	8.566
	L_1	1894	3
	L_2	2000	0
$\text{Al}_3(\text{O})\text{Mg}_{23}$	G_f	986	3.3125
$\text{Al}_{14}(\text{O})\text{Mg}_{89}$	G_f	1075	2.935
$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$	$G(\text{Mg}:\text{Al}:\text{Al})$	3375	3.50
	$G(\text{Mg}:\text{Al}:\text{Mg})$	7978	4.60
	$G(\text{Mg}:\text{Mg}:\text{Al})$	1820	1.92
	$G(\text{Mg}:\text{Mg}:\text{Mg})$	4602.4	2.80
	$L(\text{Mg}:\text{Al}:\text{Al}, \text{Mg})$	113100	14.50
	$L(\text{Mg}:\text{Mg}:\text{Al}, \text{Mg})$	113100	14.50

Для побудови бази даних для системи Mg–Al, Ансара та ін. [14] розглянули експериментальні результати Р. Liang та ін. [13], оскільки їхня робота є найновішою та надійнішою для цієї системи. Поліноміальна модель Редліха–Кістера використовується для рідкої фази, і значення стабільності решітки не додано для чистих елементів, що зробило цю базу даних Mg–Al сумісною з двома іншими бінарними системами: Al–Ge та Mg–Ge. ТДВ розплавів системи Mg–Al представлено на рис. 1.6.



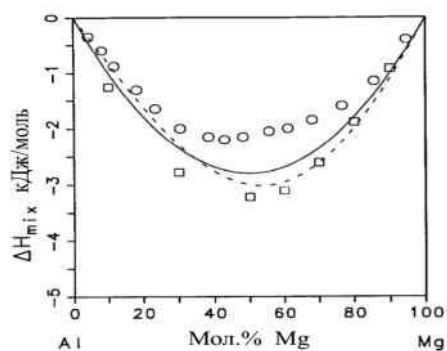
—This study
 - -Saunders
 o Belton and Rao
 □ Schneider and Stoll

Bhatt and Gorg
 Junejo et al.
 Vyazner et al.
 Tiwari

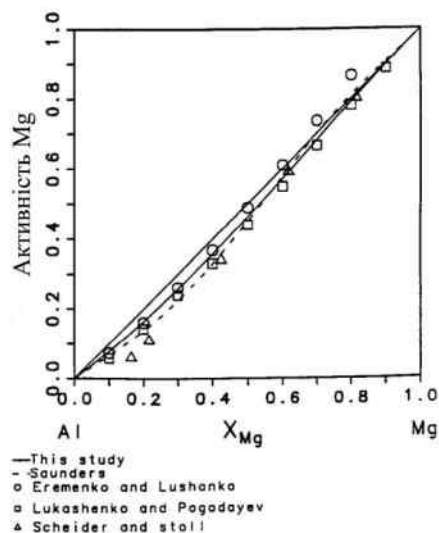


—This study
 - -Saunders
 o Belton and Rao
 □ Scheider and stoll

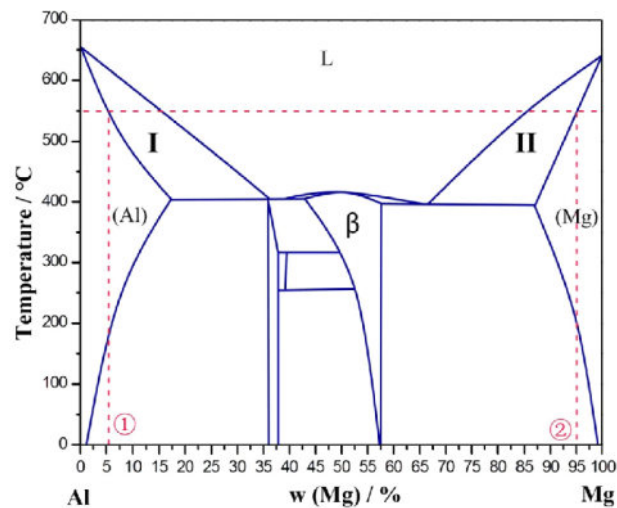
Bhatt and Garg
 Juneja et al.
 Vyazner et al.
 Tiwari



- -Saunders
 o Eremenko and Lushanko
 □ Lukashenko and Pogodayev
 Schneider and Stoll



—This study
 - -Saunders
 o Eremenko and Lushanko
 □ Lukashenko and Pogodayev
 Scheider and stoll



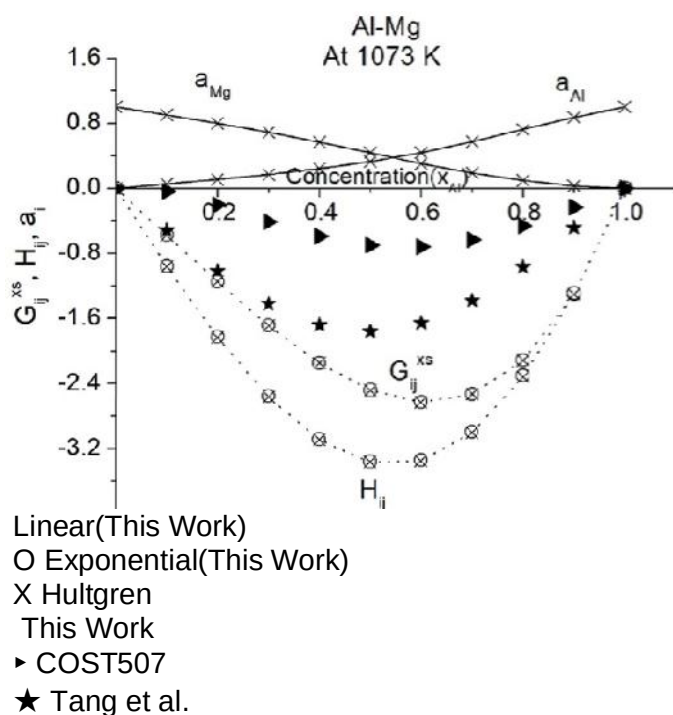


Рис. 1.6. ТДВ розплавів системи Mg–Al за літературними даними

1.4. Потрійна система Al–Mg–Ge

З огляду літератури видно, що лише Бадаєва та Кузнецова [17] провели експериментальні дослідження фазових рівноваг потрійної системи Al–Mg–Ge. Вони повідомили про мікроструктури різних потрійних сплавів, деякі вертикальні перерізи потрійної фазової діаграми та в куті Al потрійної діаграми.

В [9] ДС потрійної системи Al–Mg–Ge отримана шляхом поєднання термодинамічного опису трьох бінарних систем: Al–Mg, Mg–Ge та Al–Ge з одним додатковим параметром потрійної взаємодії для рідкої фази. Оптимізовані параметри моделі, що стосуються трьох бінарних та потрійних систем, та дані SGTE [18] для чистих елементів використовуються для створення потрійної фазової діаграми. Потрійні системи представлені шляхом накладання серії ліній ліквідусу з ізотермічних перерізів на трикутник Гіббса. Розраховані потрійні фазові діаграми Al–Mg–Ge показані на рис. 1.5 та 1.6. Більш товсті лінії представляють нонінваріантну долину. Стрілки показують напрямок зниження

температури вздовж цих ліній. Температура та склад розрахованих потрійних інваріантних точок наведено в Таблиці 5 роботи 9. Чотири потрійні евтектичні та три сідловинні точки знайдено з розрахованої поверхні ліквідусу. Одна потрійна евтектична точка поблизу бінарної евтектичної точки Al–Ge, а інші три потрійні евтектичні точки дуже близькі до трьох бінарних евтектичних точок системи Al–Mg. Бінарні евтектичні точки (e1, e2, e3, e4, e5 та e6), потрійна евтектика (E1, E2, E3 та E4) та сідловинні точки (Max1, Max2 та Max3) позначені на потрійній фазовій діаграмі, представлений на рис. 1.5 та 1.6. З потрійної фазової діаграми видно, що сполука Mg_2Ge домінує в потрійній системі. Для графічного представлення трьох потрійних евтектик та двох сідловинних точках між $-Mg_2Ge$ та $-Mg_2Ge$ на осі Mg–Al, на рис. 1.7 показано крупні плани проєкції ліквідусу поблизу відповідних областей. У системі Mg–Al–Ge є один параметр потрійної взаємодії для рідкої фази.

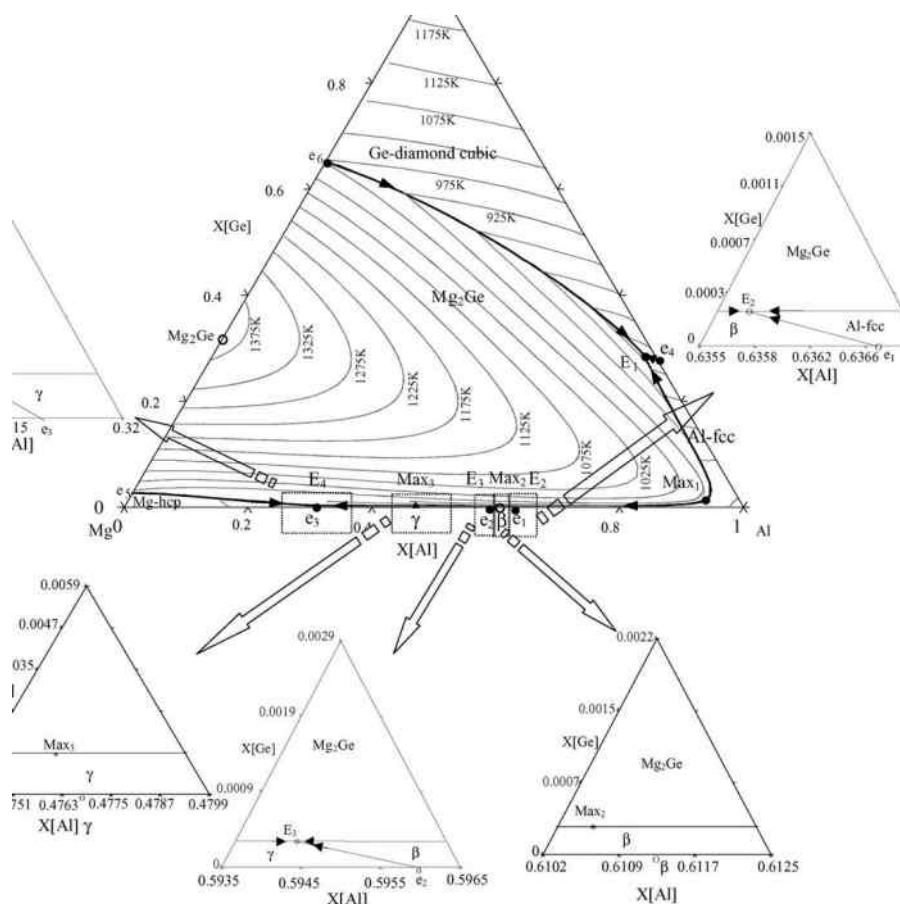


Рис. 1.7. Проекції ліквідусу поблизу відповідних областей.

Тому мета даної роботи — розрахувати термодинамічні властивості розплавів системи Mg- Ge із даних діаграми стану і Al–Mg–Ge із аналогічних даних для подвійних граничних підсистем за різними моделями, дослідити ентальпії змішування розплавів трьох перерізів, близьких до $(\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})$ - Ge при 1310 K і встановити, яка із моделей добре описує термодинамічні властивості цих розплавів.

2. Експериментальні методики

2.1. Розрахунки термодинамічних властивостей розплавів із ДСС.

В роботі [22] розроблено метод розрахунку термодинамічних властивостей розплавів, на ДС яких є область рівноваги чистий твердий компонент – рідкий розчин, яка описується наступними рівняннями:

$$(\mu_1^l)_{T_p} = (\mu_1^{s_0})_{T_p}; \quad (2.1)$$

$$\mu_1^{l_0} + RT_p \ln a_1^l = (\mu_1^{s_0})_{T_p} \quad (2.2)$$

$$RT_p \ln \gamma_1^l = (-\Delta G_{пл.})_{1,T_p} - RT_p \ln x_1^l; \quad (2.3)$$

де μ_1 , γ_1 – хімічний потенціал і коефіцієнт активності компонента 1, T_p – температура рівноваги чистий твердий компонент – рідкий розчин; x_1 – мольна частка компонента 1; $(\Delta G_{пл.})_{1,T_p}$ – енергія Гіббса плавлення компонента 1; l – рідкий розчин; s – твердий стан; l_0 , s_0 – компонент в рідкому і твердому стані; R – газова стала.

Вираз в лівій частині рівняння (2.3) – це надлишкова парціальна молярна енергія Гіббса компонента 1, яку можна записати згідно рівняння Гіббса-Гельгольца;

$$\Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1^{надл.} = -\Delta G_{пл.,1} - RT \ln x_1^l. \quad (2.4)$$

Так як $\Delta \bar{H}_1$ і $\Delta \bar{S}_1^{надл.}$ розплавів мало змінюються з температурою, ми припустили, що вони є тільки функціями складу. З іншого боку, парціальні мольні властивості компонентів рідких сплавів змінюються із складом плавно і їх можна апроксимувати яким-небудь класом аналітичних функцій, наприклад, степеневими поліномами. Для знаходження коефіцієнтів цих функцій ми застосували дані діаграм стану, оскільки рівняння (2.4) можна представити так:

$$\sum_i a_i x_2^i - T_p \sum_i b_i x_2^i = \Delta S_{пл.,1} (T_p - T_{пл.,1}) - RT \ln x_1. \quad (2.5)$$

Якщо із діаграм стану зняти достатньо велику кількість точок кривої ліквідус, то в результаті отримаємо перевизначену систему рівнянь, яку можна перетворити в нормальну з використанням методу найменших квадратів та потім розв'язати,

наприклад, за методом Гаусса. Весь розрахунок виконується на ЕОМ за спеціально розробленою програмою.

Виявилося, що при підвищенні показника степеню з 2 до 3 погіршується узгодження між розрахованими та дослідними величинами. Це обумовлено неточностями в значеннях T_p і X , які ми визначаємо з графічно представленої діаграми стану з точністю ± 5 К та 0,01 відповідно. Оскільки значення X підносяться у ступінь (2, 3 тощо), то вплив похибок дуже значний. Тому краще за все обмежитися показником степеню, рівним 2.

2.2. Визначення парціальних ентальпій розчинення і змішування

Тепловий ефект Q_1 можна представити як суму двох величин – ентальпії нагрівання холодної наважки до температури розплаву і власне ентальпії розчинення, ΔH_{Me} :

$$-Q_1 = \Delta H_{Me} + n_i \Delta H_{298}^{T_0} = -k \int_{t_0}^{t_\infty} \Delta T(t) dt \quad (2.5),$$

де n_i – число молів першого компоненту, $\Delta H_{298}^{T_0}$ – ентальпія нагрівання 1 моля наважки від кімнатної температури до температури дослідів.

Якщо із введенням наважки концентрація розплаву змінюється на незначну величину (<1-2%), можна припустити, що парціальна ентальпія її розчинення $\overline{\Delta H}_{Me,i}$ дорівнює $\Delta H_{Me} / n_i$ при концентрації $(x_i^{(m)} + x_i^{(m-1)}) / 2$, де $x_i^{(m-1)}$ – концентрація розплаву до розчинення наважки, а $x_i^{(m)}$ – концентрація розплаву після розчинення наважки. Тоді можемо записати:

$$\overline{\Delta H}_{Me,i} = -\Delta H_{298}^{T_0} - \frac{k}{n_i} \int_{t_0}^{t_\infty} \Delta T(t) dt \quad (2.6).$$

Перший доданок у рівнянні (2.6) розраховується на основі довідникових даних, а інтеграл у другому доданку вираховується як площа фігури теплообміну графічним інтегруванням термічної кривої. Коефіцієнт теплообміну k можна визначити методом калібрування шляхом введення в калориметричну ванну

певної наважки металу, що не взаємодіє з розплавом. Для нагрівання такої наважки потрібна визначена кількість тепла, яку можна розрахувати із довідникових даних. На початку досліду калібрування можна проводити наважками чистого металу-розчинника. У цьому випадку в рівнянні (2.6) $\Delta \bar{H}_{Me,i}=0$, тоді

$$k = \frac{n_i \Delta H_{298}^{T_0}}{\int_{t_0}^{t_\infty} \Delta T(t) dt} \quad (2.7).$$

Враховуючи, що константа теплообміну залежить від кількості розплаву в тиглі, в кінці (а часто і в середині) досліду скидають кілька наважок металу, що не взаємодіє з компонентами розплаву (зазвичай Mo, W). Визначивши залежність k від маси розплаву, за величинами $\Delta H_{298}^{T_0}$ та експериментальними термічними кривими можна обчислити парціальні ентальпії розчинення компоненту, що добавляється в розплав. Мольні ентальпії нагрівання металів до температури досліду ΔH_{298}^T визначалися за довідниковими даними. Ці дані дозволяють розрахувати ентальпії метастабільних фаз, зокрема переохолодженої рідини.

2.3. Конструкція калориметричної установки

Високотемпературний ізопериболічний калориметр, в якому проводилися дослідження, складається з чотирьох основних блоків: вакуумної системи та системи напуску інертного газу (А), власне калориметричної камери з молібденовою піччю опору (нагрівачем) (Б), вимірювальної системи (В) і системи регулювання температури (Г).

А) При температурах калориметричних дослідів порядку 1300-1900 К більшість конструкційних матеріалів і речовин, що досліджуються, активно взаємодіють із компонентами повітря. Щоби виключити небажані реакції, камера, що містить калориметр і нагрівач, перед початком досліду вакуумується і заповнюється інертним газом.

Система вакуумування і напуску інертного газу складається з форвакуумного насоса ВН-2, дифузійного насоса А-5-4, балона з інертним газом (гелій), вакуумного затвору і системи вакуумних кранів. Залишковий тиск у вакуумній камері після відкачки не перевищує $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Контроль вакууму здійснюється за допомогою іонізаційно-термопарного вакуумметра ВИТ-3.

Система напуску інертного газу дозволяє створити в калориметричній камері тиск до 2 атм.

Б) Схема ядра високотемпературного ізоперіболічного калориметра наведена на рис. 2.2.

Масивний молібденовий блок (1) з двома тиглями: тим, що містить розплав (2), і еталонним (3), розміщено в ізотермічній зоні печі (4) з коаксіальним молібденовим нагрівачем та блоком молібденових екранів. На нагрівачі розсіюється велика потужність для створення високої температури в калориметричній камері. Велика маса блоку і внаслідок цього велика теплоємність разом із високою теплопровідністю матеріалу створюють у порожнинах блоку (1), в яких розміщені тиглі, стає температурне поле.

Зверху молібденовий блок закритий керамічною кришкою, в отвір якої вставлена трубка для скидання наважок (6), через яку наважки з барабанного дозатора (5), що вміщує до 31 зразка, потрапляють у розплав.

В) Вимірювальна система забезпечує реєстрацію змін температури розплаву, викликаних падінням у нього наважок та їх подальшим розчиненням. Зміни температури фіксуються диференціальною термопарою W-(W-Re) (7), гарячі спаї якої підведені до дна тигля, що містить розплав. Сигнал з диференційної термопари подається на підсилювач, а з нього – на двокоординатний потенціометр Н-307, де автоматично записується у вигляді кривих теплообміну в координатах "зміна ЕРС" – "час".

Г) Підтримання температури блоку 1 здійснюється за допомогою високоточного регулятора температур РИФ-101. Взагалі, схема регулятора дозволяє автоматичну підтримку заданої температури шляхом почергового вмикання-вимикання реле, однак цей варіант не підходить для роботи у нашому

випадку, оскільки такі коливання відображаються на запису термічної кривої, викривляючи нульову лінію. Тому ми вручну встановлюємо температуру, близьку до необхідної (± 10 K), яка досить точно підтримується після закінчення періоду термічної релаксації.

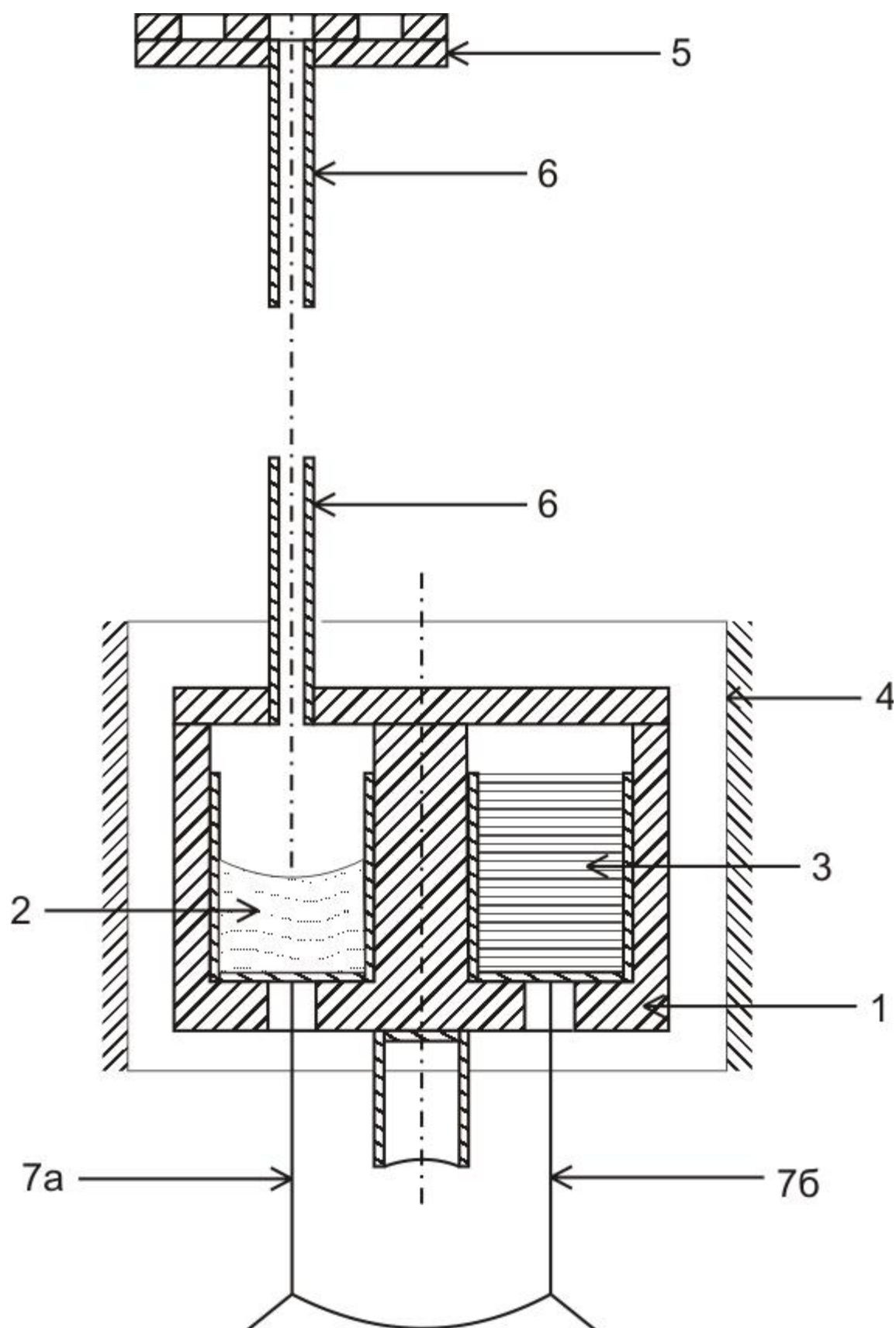


Рис. 2.2. Схема ядра калориметричної установки.

Р.2.3. Проведення експериментів і методика обробки результатів

Необхідною умовою коректності отриманих результатів є хімічна стійкість тигля щодо розплаву. Молібденові тиглі є дуже зручними для роботи, до того ж вони придатні для багаторазового використання (після розчинення вмісту тигля, де переважають активні метали, у кислотах). Тому сплави, основними компонентами яких були лантаніди (Pr, Nd, Sm), досліджували в молібденових тиглях.

Експеримент складається з послідовного введення з барабанного дозатора в розплав наважок компонентів або еталонних речовин і реєстрації відповідних кривих теплообміну. Тепловий ефект процесу оцінюється за площею фігури теплообміну, яка визначається методами чисельного інтегрування.

На початку кожного дослідів в розплав вводили 4-7 наважок чистого металу-розчинника або еталонної речовини (молібдену) з метою визначення константи калориметра згідно з рівнянням (2.7). Наприкінці або в середині дослідів знову записували кілька калібрувальних кривих теплових ефектів, щоб визначити залежність константи калориметра від маси речовини в тиглі. Зокрема, якщо вміст металу-розчинника у тиглі зменшився з 1 лише до 0,8-0,9, то його парціальна ентальпія змішування в такому розплаві зазвичай залишається близькою до нуля, що можна використати з метою калібрування. Сукупність значень k , отриманих в одному досліді, обробляли за методом найменших квадратів, припускаючи лінійну залежність $k(x)$ від сумарної кількості компонентів у тиглі в молях.

Всього протягом одного експерименту в розплав вводили 31 зразок. Для того, щоб в одній експериментальній серії вивчити якомога більший концентраційний інтервал, у першому досліді серії зразки скидали в чистий метал-розчинник, а в наступних для калориметричної ванни брали сплави певного складу, зокрема ті, що отримано в попередніх дослідях.

Отримані значення парціальних ентальпій змішування $\Delta \overline{H}_{Me}$ є функціями ряду безпосередньо вимірюваних величин (температур, площ під термічними кривими, мас наважок металів, а також табличних значень ентальпій чистих компонентів) і

несуть на собі вплив випадкових похибок вимірювань. Експериментальна похибка обумовлена кількома факторами.

Для проведення дослідів використано такі метали: магній (99,99%), алюміній (99,999%), германій монокристалічний (99,999%), молібден (99,6%). Дослідження проводили у корундових тиглях. Калібрування калориметра здійснювали на початку, всередині та в кінці всіх дослідів молібденом, який не взаємодіяв з розплавами впродовж 2—3 год. Такі калібрування дозволили простежити зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його ефективної теплоємності). Для розрахунку теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків, використовували рівняння теплового балансу:

$$K \int_0^{t_{\infty}} (T - T_0) dt = \Delta \bar{H}_i + n_i \Delta H_{298}^T, \quad (2.6)$$

де ΔH_{298}^T — ентальпія нагріву 1 моля добавки від 298 К до температури досліду, взята з бази даних [14]; K — константа калориметра; n_i — кількість добавки (моль); t_{∞} — час релаксації температури при запису фігури теплообміну; $T - T_0 = \Delta T$ — різниця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра; t — час.

З парціальних ентальпій змішування одного з компонентів обчислювали аналогічні параметри для іншого шляхом інтегрування рівняння Гіббса–Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розраховували за рекурсивним рівнянням

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + \left(\Delta \bar{H}_i^{n+1} - \Delta H^n \right) (x_i^{n+1} - x_i^n) / (1 - x_i^n), \quad (7)$$

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

3 Методи моделювання і прогнозу діаграм стану термодинамічних властивостей рідких сплавів потрійних систем

Сплави на основі системи Mg–Al зменшують масу транспортних засобів через їх низьку густину, вони мають також високі механічні властивості та стійкі до корозії в багатьох середовищах. Однак сплави на основі Mg–Al мають низький опір повзучості при високій температурі, що може бути пов'язано з випаданням фази ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$). Щоб подолати та мінімізувати це, ці сплави мають бути леговані. Для цих нових сплавів бажано знати термодинамічні властивості і фазові рівноваги в них.

Активності компонентів в розплавах системи Al–Mg–Ge, розраховані за моделлю Редліха–Кістера–Муджіану

Основою великої кількості ливарних, кованих алюмінієвих сплавів є система Al–Mg–Si, а також більш складні. Сплави системи Al–Mg–Si, зміцнені термічною обробкою, характеризуються середньою міцністю [1]. Переваги цих алюмінієвих сплавів – це також здатність до формування. А через їх холодну обробку розподіл перестарілих виділень в алюмінієвих сплавах можна покращити для отримання хорошої міцності та в'язкості [2].

В різних галузях народного господарства використовують, в основному, потрійні та багатокомпонентні сплави, термодинамічні властивості і фазові рівноваги яких на даний час досліджено недостатньо добре. Це обумовлено тим, що досліді по визначенню термохімічних властивостей розплавів і діаграм стану потрійних систем розплавів являються складними і довготривалими. Тому зараз розроблено ряд моделей, які дозволяють розрахувати термодинамічні властивості рідких сплавів потрійних систем із аналогічних даних для подвійних обмежуючих підсистем і в подальшому використати їх для моделювання і прогнозу діаграм стану потрійних систем. Основні моделі описані в монографії [13].

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 [31–35].

“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. 3.2, 3.3).

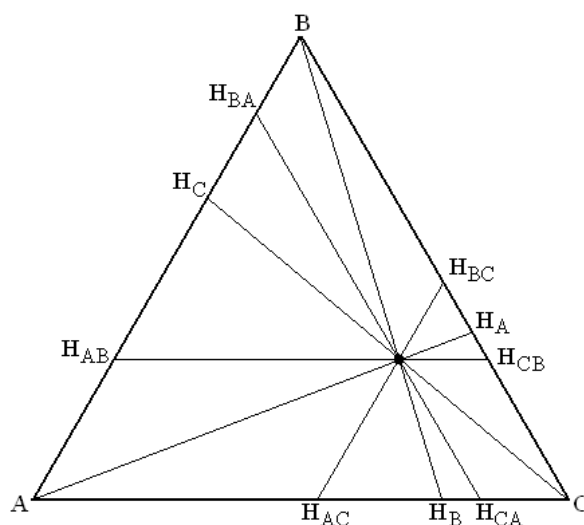
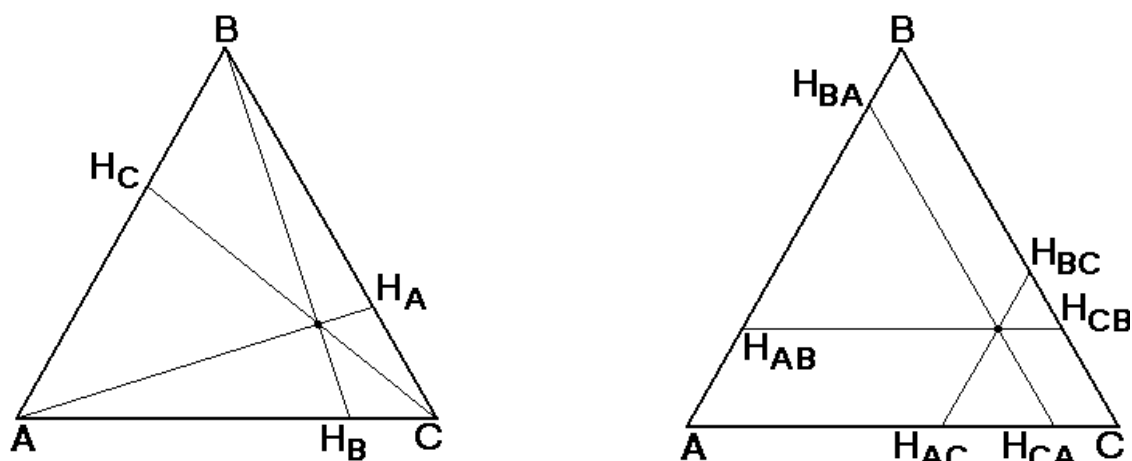


Рис. 3.2. Позначення, що використані при описі «геометричних» моделей.



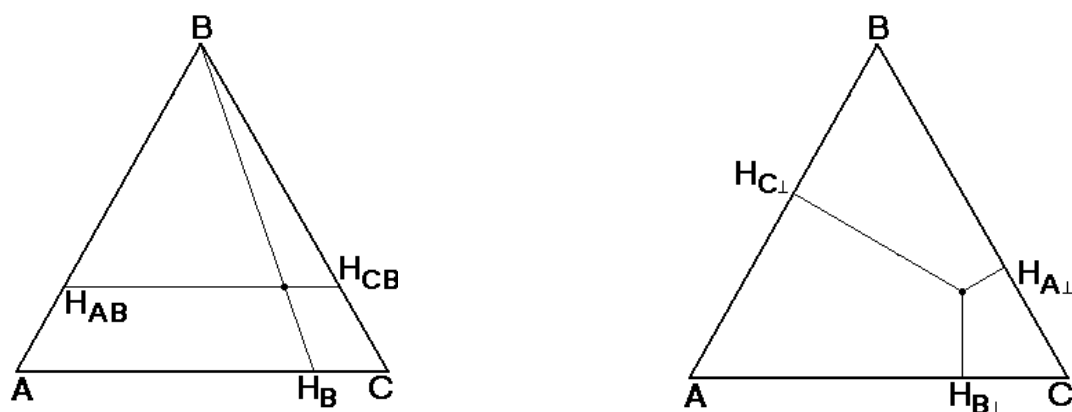


Рис. 3.3. Позначення, що використовуються у моделях Колера (а), Коліне (б), Боньє-Кабо і Тупа (в), Муджіану (г).

Рівняння із моделі Колера:

$$H = H_A x_A^2 + H_B x_B^2 + H_C x_C^2 \quad (3.1)$$

Рівняння із моделей Боньє-Кабо і Тупа:

$$H = \frac{H_{AB} x_A + H_{CB} x_C}{1 - x_B} + H_B x_B \quad (3.2);$$

$$H = \frac{H_{AB} x_A + H_{CB} x_C}{1 - x_B} + H_B x_B^2 \quad (3.3).$$

Рівняння із моделі Муджіану:

$$H = \frac{4 x_B x_C H_{A\perp}}{(1 + x_B - x_C)(1 + x_C - x_B)} + \frac{4 x_A x_C H_{B\perp}}{(1 + x_A - x_C)(1 + x_C - x_A)} + \frac{4 x_A x_B H_{C\perp}}{(1 + x_A - x_B)(1 + x_B - x_A)} \quad (3.4)$$

де H_A , H_B , H_C – ентальпії змішування подвійних розплавів, склади яких визначаються продовженням променів через дану точку концентраційного трикутника до перетину зі сторонами трикутника; x_A , x_B , x_C – мольні частки компонентів потрійного розплаву.

Жодна з розглянутих моделей не дає точного опису термодинамічних властивостей. Лише рівняння Боньє-Кабо і Тупа здатні правильно описати властивості ТДВ потрійного розплаву, коли одна із подвійних граничних підсистем, близька до ідеального розчину.

Крім “геометричних” моделей, у даний час широко застосовуються поліноміальні вирази для термодинамічних функцій (метод Редліха-Кістера).

Якщо для подвійних граничних систем знайдено поліноміальні вирази ентальпії змішування у вигляді

$$H(A-B)=x_Ax_B(P_1+P_2(x_B-x_A)+P_3(x_B-x_A)^2+P_4(x_B-x_A)^3\dots), \quad (3.5)$$

$$H(A-C)=x_Ax_C(Q_1+Q_2(x_C-x_A)+Q_3(x_C-x_A)^2+Q_4(x_C-x_A)^3\dots), \quad (3.6)$$

$$H(B-C)=x_Bx_C(R_1+R_2(x_C-x_B)+R_3(x_C-x_B)^2+R_4(x_C-x_B)^3\dots), \quad (3.7)$$

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

$$H=H(A-B)+H(A-C)+H(B-C)+x_Ax_Bx_C(L_1+L_2x_A+L_3x_B\dots) \quad (3.8)$$

Зазвичай обмежуються лише одним параметром потрійного внеску L_1 , який знаходиться з експериментальної інформації для потрійної системи, а при її відсутності може вважатися нульовим. Нульовий потрійний внесок аналогічний застосуванню моделі Муджіану (3.4), оскільки зберігаються різниці (x_Bx_A) , (x_Cx_A) та (x_Cx_B) при проекції на подвійні підсистеми А-В, А-С та В-С відповідно. Внаслідок цього, такий підхід у літературі називають моделлю Редліха-Кістера-Муджіану. Відмінність вихідної (геометричної) моделі Муджіану від моделі Редліха-Кістера-Муджіану у тому, що для першої чисельні значення $H_{A \perp}$, $H_{B \perp}$, $H_{C \perp}$ визначаються для кожної точки трикутника незалежно, тоді як для другої потрібно завчасно описати ентальпії змішування розплавів підсистем А-В, А-С та В-С поліноміальними виразами з коефіцієнтами P_i , Q_i , R_i , що охоплюють повний концентраційний інтервал.

4. Результати досліджень і розрахунків

На першому етапі доцільно було розрахувати термодинамічні властивості (ТДВ) розплавів систем Mg- Ge і Al-Mg-Ge за різними відомими моделями. Щоб визначити, які з встановлених активностей силіцію в розплавах системи Mg–Ge є достовірними, ми розраховували їх за координатами ліній ліквідуса діаграми стану цієї системи в області рівноваг метал(твердий розчин)- розплав [15], використовуючи рівняння 2.1 (рис. 4.1).

Активності компонентів в розплавах системи Mg–Ge наші та літературні дані наведено на рис. 4.1 і табл. 4.1.

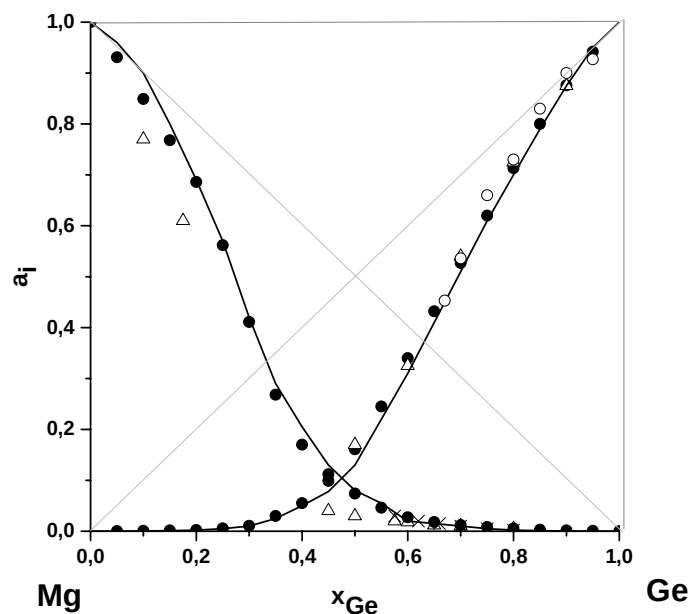


Рисунок 4.1. Активності компонентів в розплавах системи Mg–Ge наші та літературні дані (● – 1388 K [3], x – 1400 K [6], Δ – 1210 K [6], — – 1388 K [9], ○ – наші дані)

Табл. 4.1 – Активності компонентів в розплавах системи Mg–Ge (наші та літературні дані).

Eldridge [3]			Rao [6]			Islam [9]			Наші дані	
x_{Ge}	a_{Mg}	a_{Ge}	x_{Ge}	a_{Mg}	a_{Ge}	x_{Ge}	a_{Mg}	a_{Ge}	x_{Ge}	a_{Mg}
0,05	0,931	3,5E-4	1210 K			0	1	0	0,95	0,927

0,1	0,849	7,3E-4	0,1	0,77		0,05	0,96	1E-4	0,9	0,9
0,15	0,768	0,0015	0,175	0,61		0,1	0,9	5E-4	0,85	0,83
0,2	0,686	0,0023	0,45	0,04		0,15	0,8	0,001	0,8	0,73
0,25	0,562	0,0056	0,5	0,03	0,17	0,2	0,69	0,002	0,75	0,66
0,3	0,411	0,0107	0,575	0,02		0,25	0,57	0,005	0,7	0,536
0,35	0,268	0,03	0,6	0,018	0,325	0,3	0,42	0,01	0,67	0,453
0,4	0,17	0,0552	0,65	0,012		0,35	0,29	0,025		
0,45	0,112	0,099	0,7	0,01	0,54	0,4	0,205	0,05		
0,5	0,074	0,161	0,8	0,005	0,725	0,45	0,13	0,078		
0,55	0,0462	0,245	0,9		0,875	0,5	0,08	0,13		
0,6	0,0273	0,34				0,55	0,055	0,22		
0,65	0,018	0,432	1400 K			0,6	0,02	0,31		
0,7	0,0122	0,527	0,575	0,03		0,65	0,015	0,41		
0,75	0,0082	0,62	0,62	0,02		0,7	0,01	0,51		
0,8	0,0052	0,713	0,66	0,015		0,75	0,005	0,61		
0,85	0,003	0,8	0,7	0,01		0,8	0,002	0,7		
0,9	0,0017	0,876	0,75	0,005		0,85	0,001	0,79		
0,95	8,3E-4	0,942	0,8	0,002		0,9	5E-4	0,875		
						0,95	1E-4	0,95		
						1,0	0	1		

Як видно з рис. 4.1, обчислені нами за рівнянням 2.1 активності германію узгоджуються із даними [3, 5, 6] і змодельованими [4, 9].

Розраховані нами активності Ge корелюють із даними [6], що вказує на їх надійність, так як вони визначені найбільш точним методом ЕРС. Активності обох компонентів в розплавах цієї системи відрізняються незначно між собою, але всі вони проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, що викликано сильною взаємодією з іншими компонентами.

Розраховані нами активності Ge корелюють із всіма даними, що вказує на їх надійність. Активності обох компонентів в розплавах цієї системи за різними

даними відрізняються незначно між собою і всі вони проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, що викликано сильною взаємодією з іншими компонентами.

За розробленим в [22] методом, розраховували термодинамічні властивості розплавів із координат кривої ліквідуса, де існує рівновага чистий компонент–рідкий розчин. Так розраховані за цією методикою парціальні ентальпії змішування Ge в розплавах системи Mg– Ge в інтервалі $x_{Ge} > 0.5$ є екзотермічними, але їх мінімум припадає на $x_{Ge} = 0.5$, а не на $x_{Ge} = 0.33$ (рис. 4.2). Це пов'язано є тим, що розроблений в [22] метод є наближеним. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Mg- Ge, розраховані нами із діаграми стану і апроксимовані (-----) та літературні дані при 1350 K наведені на рис. 4.3.

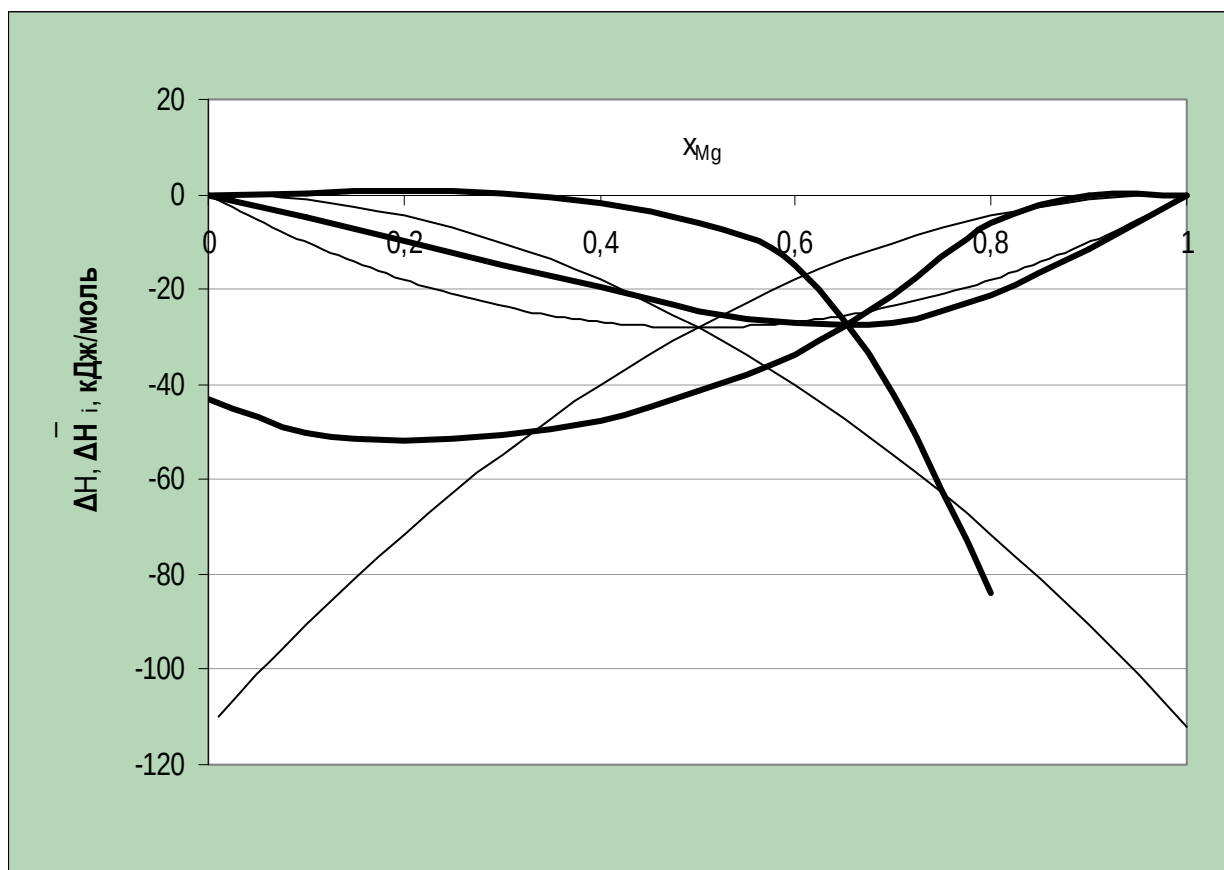
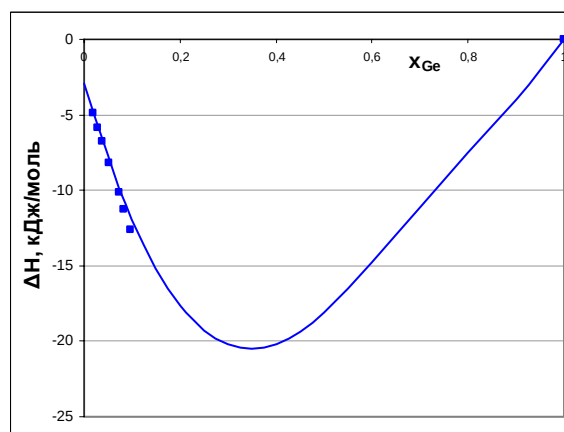
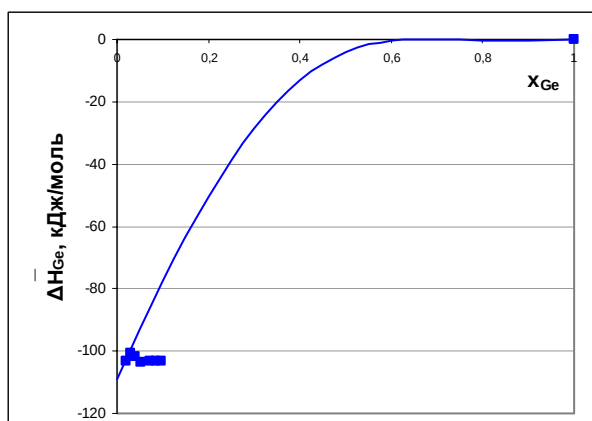


Рис. 4.2. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Mg– Ge, розраховані нами із діаграми стану і апроксимовані (-----) та літературні дані [3] при 1350 K

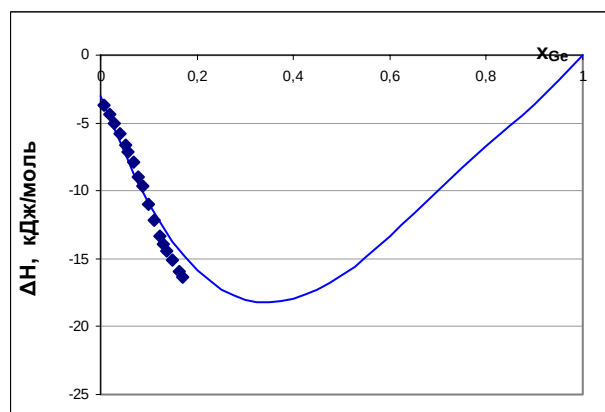
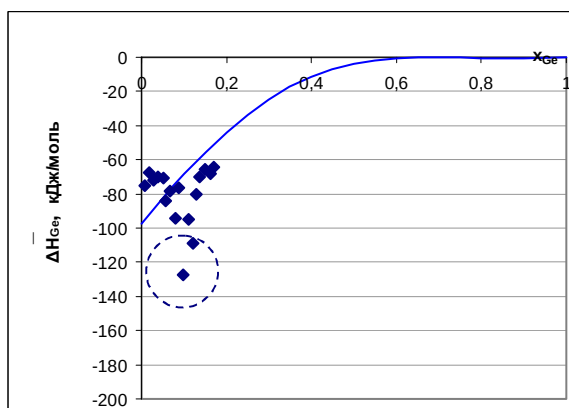
Видно, що ентальпії змішування розплавів системи Mg–Ge, розраховані нами із діаграми стану [11] та літературні дані [3] при 1350 К узгоджуються між собою не погано за значеннями, але відрізняються по симетрії.

4.2. Ентальпії змішування розплавів системи Al–Mg–Ge.

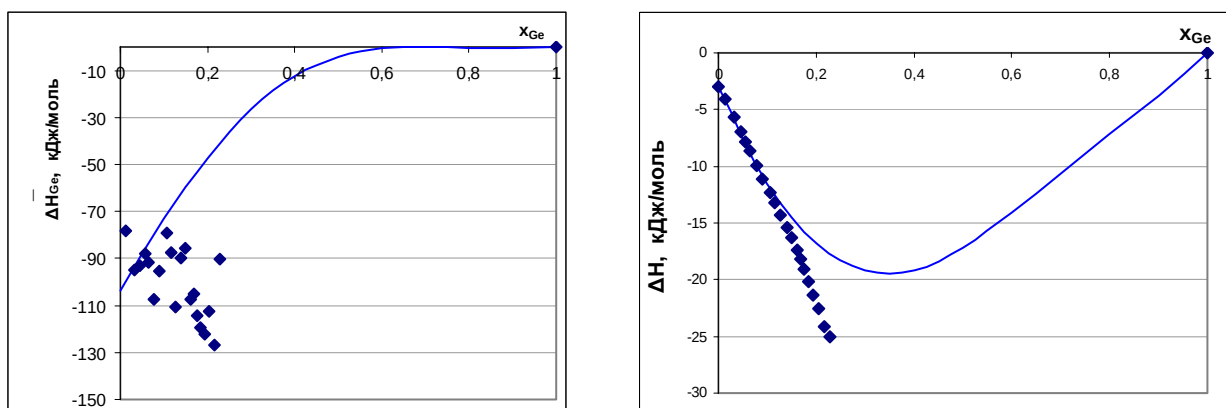
Ентальпії змішування розплавів системи Al–Mg–Ge натеper не визначені. Тому в даній роботі методом калориметрії вперше визначено термохімічні властивості розплавів трьох променевих перерізів з $x_{Al}/x_{Mg} = 0,43/0,57$ при 1205 К (а), $x_{Al}/x_{Mg} = 0,54/0,46$ при 1278 К (б) та $x_{Al}/x_{Mg} = 0,49/0,51$ при 1318 К системи Al-Mg-Ge при 1319 ± 2 К, які наведені на рис.4.3, а, б, в і в табл.4.1.



А



Б



В

Рис.4.3. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al–Mg–Ge для перерізів із $x_{Al}/x_{Mg} = 0,43/0,57$ при 1205 К (а), $x_{Al}/x_{Mg} = 0,54/0,46$ при 1278 К (б) та $x_{Al}/x_{Mg} = 0,49/0,51$ при 1318 К (в): точки — експериментально визначені, лінії — розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з $L = -150$.

Таблиця 4.1 – Експериментальні дані для інтегральних та парціальних мольних ентальпій компонентів розплавів системи Al–Mg–Ge (кДж/моль)

$x_{Al}/x_{Mg} = 0,43/0,57$			$x_{Al}/x_{Mg} = 0,54/0,46$			$x_{Al}/x_{Mg} = 0,49/0,51$		
x_{Ce}	$\Delta \bar{H}_{Ce}$	ΔH	x_{Ce}	$\Delta \bar{H}_{Ce}$	ΔH	x_{Ce}	$\Delta \bar{H}_{Ce}$	ΔH
0,0191	-103,2	-4,9	0,0070	-75,2	-3,7	0,0136	-78,3	-4,0
0,0293	-100,8	-5,9	0,0179	-67,2	-4,4	0,0311	-94,8	-5,7
0,0387	-101,7	-6,8	0,0275	-72,2	-5,0	0,0452	-93,2	-6,9
0,0525	-103,7	-8,2	0,0392	-69,8	-5,8	0,0561	-87,8	-7,9
0,0720	-103,3	-10,1	0,0510	-71,0	-6,6	0,0647	-91,8	-8,6
0,0832	-103,4	-11,3	0,0578	-84,4	-7,2	0,0773	-107,3	-10,0
0,0966	-103,3	-12,6	0,0674	-78,5	-7,9	0,0900	-95,4	-11,1
			0,0788	-94,1	-8,9	0,1055	-79,0	-12,3
			0,0883	-76,5	-9,6	0,1163	-87,3	-13,2
			0,1113	-94,7	-12,2	0,1265	-110,6	-14,3
			0,1300	-80,2	-13,9	0,1395	-89,9	-15,4
			0,1374	-69,9	-14,4	0,1501	-85,6	-16,3
			0,1487	-65,7	-15,1	0,1604	-107,3	-17,4
			0,1624	-67,9	-15,9	0,1679	-105,2	-18,2
			0,1696	-64,2	-16,3	0,1755	-114,2	-19,1
						0,1843	-119,2	-20,1
						0,1940	-122,3	-21,3

Як і слід було очікувати, вони є досить екзотермічними. Причому, при додаванні у еквіатомний розплав системи Al-Mg германію, тепловий ефект його розчинення спочатку зростає, а з $x_{Ge}=0,4$ – зменшується. Це обумовлено розривом слабких зв'язків Al-Mg і утворенням зв'язків з більшою енергією між Mg і Ge. Встановлено, що термохімічні властивості (ТХВ) цих розплавів близькі між собою. $\Delta \bar{H}_{si\ Ge} = -101 \pm 16$ кДж/моль, а мінімальна ентальпія змішування розплаву, визначена екстраполяцією, для всіх променевих перерізів дорівнює $-19,1 \pm 0,6$ кДж/моль і припадає на сплав з $x_{Ge} = 0,4$. Видно, що при $x_{Ge} = 0,15$ досліді №3 ентальпії змішування розплавів системи Al-Mg-Ge різко зростають. Це обумовлено кристалізацією сполуки Mg_2Ge , тому що $T = 1318$ К в даному досліді наближаємось до T ліквідуса.

Дослідження розплавів системи Al-Mg-Ge є складним експериментальним завданням через високі температури плавлення Ge та значну леткість Mg. Щоб отримати термохімічні властивості розплавів потрібної системи Al-Mg-Ge в усьому інтервалі складів, ми прогнозували їх за “геометричними” і “аналітичною” моделлю Редліха-Кістера-Муджіану із аналогічних даних для обмежуючих подвійних систем. Дані для розплавів обмежуючих подвійних систем Al-Ge(Mg) були взяті із робіт [12,13,14] після їх критичного аналізу.

Співставлення розрахованих за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрібним внеском – 150 кДж/моль і визначених експериментально парціальних і інтегральних ентальпій змішування розплавів системи Al-Mg-Ge показало, що вони добре узгоджуються між собою. Їх наведено на рис. 4.4.

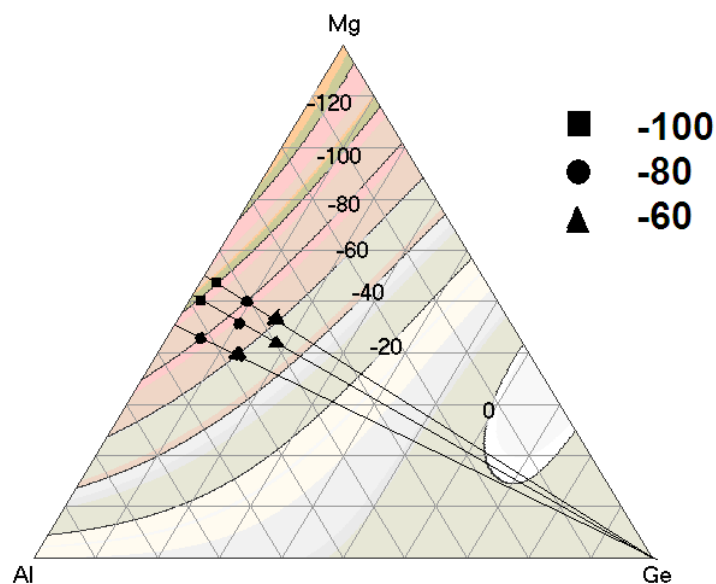
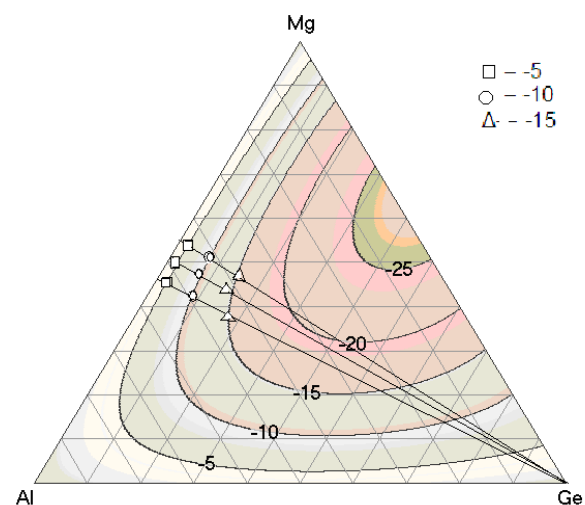
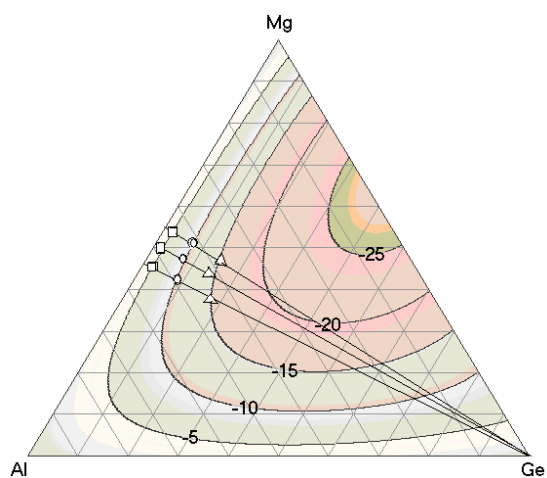
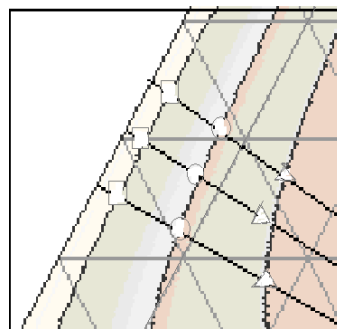
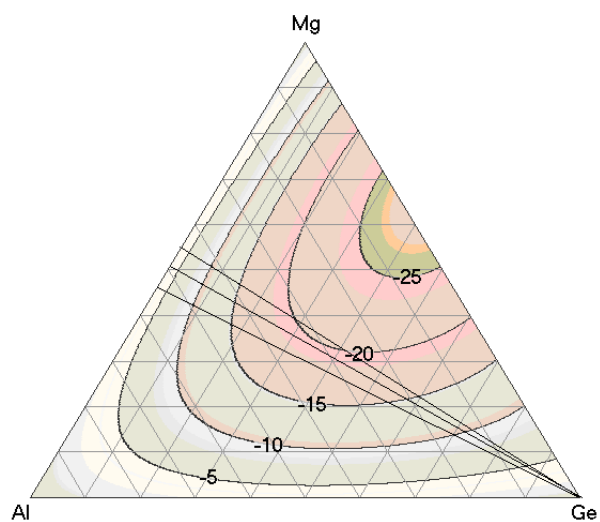


Рис. 4.4. Ізолінії інтегральних (а) і парціальних для компонентів (б) ентальпії змішування розплавів системи Al–Mg–Ge для перерізів із $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0,45/0,55$ при 1205 К, $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0,54/0,46$ при 1278 К та $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0,49/0,51$ при 1318 К: точки — експериментально визначені, лінії — розраховані за моделлю Редліха – Кістера –Муджіану з $L = -150$
 □ – -5, ○ – -10, Δ – -15, ■ – -100, ● – -80, ▲ – -60

Видно, що мінімум ΔH для потрійних розплавів системи Al–Mg–Ge припадає на область концентрацій сплавів, що знаходяться поблизу сполуки Mg_2Ge ($T_{пл.} = 1358K$), яка плавиться конгруентно. Цього слід було очікувати. Одержані термохімічні властивості розплавів системи Al–Mg–Ge вказують на те, що найбільш сильні зв'язки між різнойменними атомами утворюються в сплавах близьких за складом до фази Mg_2Ge , які, ймовірно за все, характеризуються важ високими температурами плавлення.

Слід зазначити, що прогнозовані ентальпії змішування розплавів системи Al–Mg–Ge потребують додаткового експериментального підтвердження.

Ми також за вказаною моделлю розраховали активності компонентів, енергії Гіббса і ентропії змішування розплавів даної системи. Активності силіцію в розплавах цієї системи проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, що викликано сильною взаємодією з іншими компонентами. Активності двох інших компонентів демонструють помірні відхилення від закону Рауля. Це корелює з їх парціальними ентальпіями змішування. При температурі 1350 K мінімальна енергія Гіббса дорівнює $-18,1$ кДж/моль, а $\Delta S_{min} = -2,2$ Дж/моль·K. Таким чином, одержана вся інформація про термодинамічні властивості вивчених розплавів системи Al–Mg–Ge.

Термохімічні властивості розплавів системи Al–Mg–Ge вказують на те, що найбільш сильні зв'язки між різнойменними атомами утворюються в розплавах близьких за складом до фази Mg_2Ge , що характеризується високими температурами плавлення і сильними енергіями взаємодії між різнойменними атомами. Одержані термодинамічні властивості вивчених можуть бути використані для прогнозування аналогічних характеристик розплавів четверних і багатокомпонентних систем.

5. Обговорення результатів

5.1. Термохімічні властивості (ТХВ) потрійних розплавів системи Al–Mg–Ge і фактори, що на них впливають

Зараз відомі ТХВ розплавів подвійних систем Mg–Ge(Si, Sn, Pb), які наведено на рис. 5.1а. в табл.5.2 і в інших досліджених потрійних розплавах компонентів.

Мінімум ΔH потрійних розплавів системи Al–Mg–Ge, як вказувалось вище, припадає на сполуку Mg_2Ge . Це обумовлено сприятливими для розплавів цієї підсистеми факторами (розмірним ΔV_m) і електрохімічним ($\Delta \chi$), які наведені в табл. 5.1, 5.2 і на рис. 5.1:

Таблиця 5.1. Металохімічні характеристики сплавів подвійних систем Al (Mg)–E (E = IVA-елемент), відповідні мінімуми ентальпій змішування і $T_{пл}$ сполук

Система	Z IVA	$-\Delta H_{min}$	ΔV	$\Delta \kappa$	$T_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$
Mg–Si	14	21	1,95	0,59	10,85
Mg–Ge	32	28	0,36	0,7	11,12
Mg–Sn	50	16	1,3	0,34	771
Mg–Pb	82	13,8	4,3	1,02	550

Таблиця 5.2. Різниці металохімічних характеристик компонентів сплавів Ce–Mn–Sb і відповідні максимуми ентальпій змішування в подвійних системах

Система	Z IVA	$-\Delta H$	ΔV	$\Delta \kappa$	$T_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$ (евт)	X_2 , евт
Al–Mg	12	-3,2	4	0,36	438	0,7
Al– Si	14	-3,3	2,1	0,29	577	0,12
Al– Ge	32	-3,5	3,6	0,4	420	0,28
Al–Sn	50	4,1	6,3	0,35	228	0,98
Al–Pb	82	9,7	8,3	0,72	658	0,002

Для полегшення аналізу енергій міжкомпонентної взаємодії на рис. 5.1 наведено значення ΔH_{min} , ΔV і $\Delta \kappa$ для граничних підсистем.

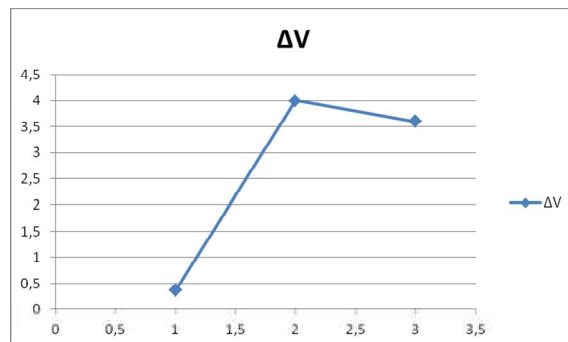
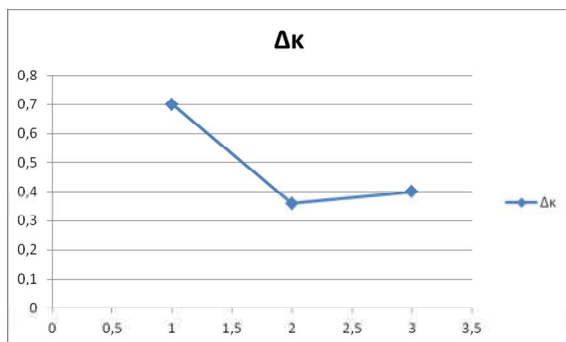
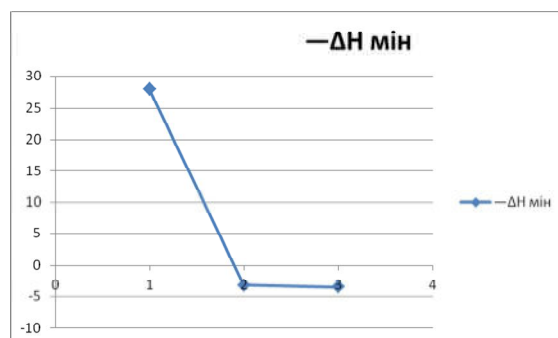
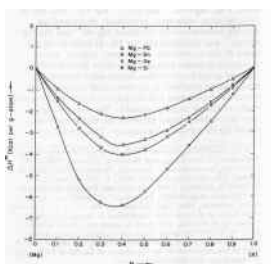


Рис. 5.1. Значення ΔH , $\Delta H_{\min}$, ΔV і Δk для граничних підсистем.

Із рис. 5.1а ясно, що енергія міжатомної взаємодії спадає в ряду: $\text{Mg-Ge} \rightarrow \text{Mg-Si} \rightarrow \text{Mg-Sn} \rightarrow \text{Mg-Pb}$. Це обумовлено різницею мольних об'ємів і електронегативностей, які наведено в табл.5.1.. Із рис. 5.1(б-г) очевидно, що визначальний вплив на екзотермічні ефекти сплавоутворення у вивченій потрійній системі, який створюють, в основному, парні взаємодії Mg і Ge , виникає внаслідок великої їх різниці електронегативностей ($\Delta\chi$) і малої ΔV_m . При такій великій різниці електронегативностей зовнішні валентні $3s^2$ електрони Mg переходять в валентну p -зону Ge , заповнюючи її. Ефект перенесення електронів з вищих на нижні рівні в валентній зоні сплаву супроводжується значним виділенням енергії, ефективності перерозподілу електронної густини сприяє також близькість атомних розмірів Ge і Mg . Ge є типовим p -елементом, має напівметалічний характер і суттєву частку ковалентного зв'язку, що відрізняє його від типових металів. Тому при утворенні сплавів з активним Mg , під впливом останнього розриваються ковалентні зв'язки, що призводить до утворення тугоплавкої і ТД стабільної сполуки Mg_2Ge , яка плавиться конгруентно.

Р. 5.2. Закономірності в термодинамічних властивостях розплавів потрійних систем, що містять Al, Mg, Ge, Si.

На тепер досліджено досить добре термодинамічні властивості розплавів подвійних систем, що містять Al, Mg, Ge, Si. Тому ми розраховували ТДВ розплавів потрійних систем за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану. Це обумовлено складнощами, які пов'язані із агресивністю розплавів і їх високими температурами плавлення. Тому бажано прогнозувати термохімічні властивості ще не досліджених потрійних систем, використовуючи для цього аналогічні дані для розплавів подвійних підсистем із виконаних їх термодинамічних описів та експериментальних даних [3–12,36], які є дещо простішими в експериментальному відношенні, ніж потрійні.

Активності компонентів в розплавах системи Al–Mg–Ge, розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану, наведено на рис. 5.2.

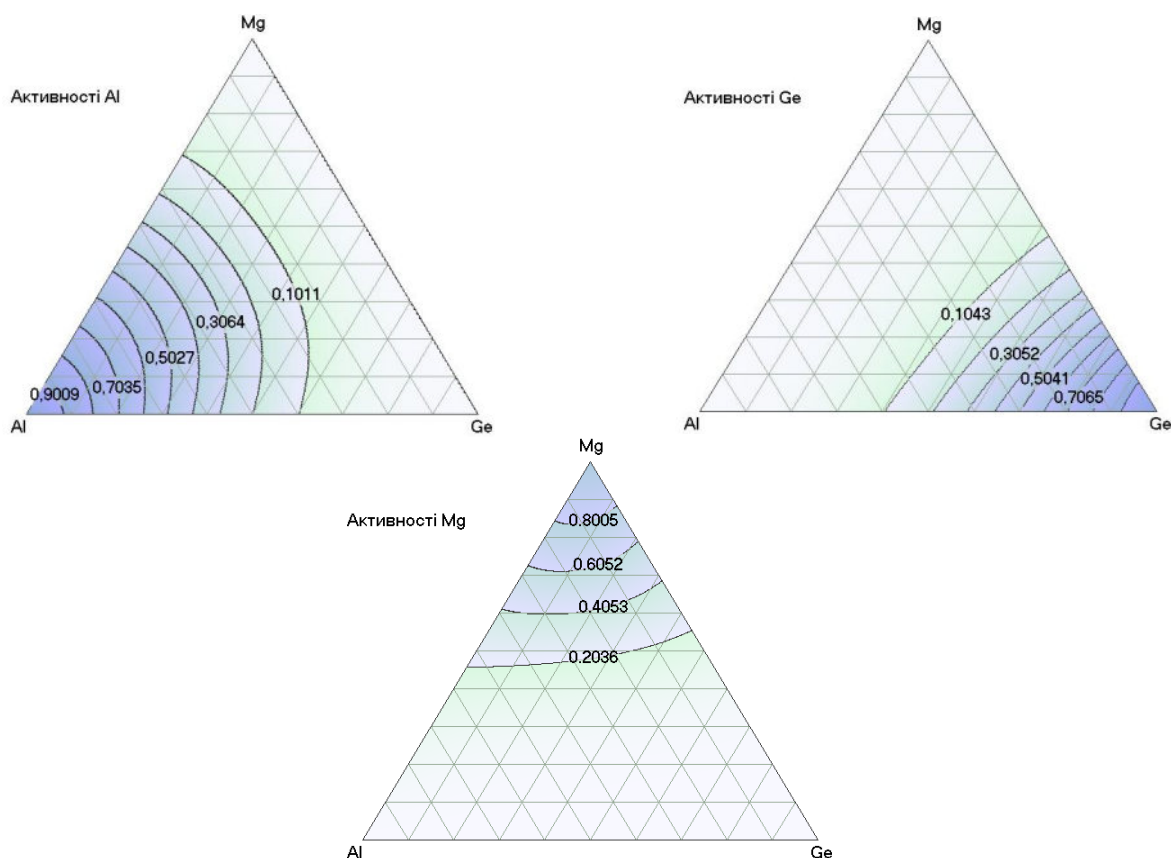


Рис. 5.2. Ізоактивності компонентів в розплавах системи Al–Mg–Ge, розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану

Видно, що активності Al і Mg виявляють невеликі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів, а для Ge — досить великі. За вказаною моделлю також обчислено ΔG і ΔS вивчених розплавів системи Al–Mg–Ge,. Встановлено, що $\Delta G_{\min} = -12,6$ кДж/моль, $\Delta S_{\min} = -5$ Дж/моль К. Обидва мінімуми припадають на подвійну граничну підсистему Mg–Ge.

Р.5.2.1. ТДВ розплавів системи Al–Mg–Si

Дослідження розплавів системи Al–Mg–Si є складним експериментальним завданням через високі температури плавлення Si та значну леткість Mg. Щоб отримати термохімічні властивості розплавів потрійної системи Al–Mg–Si в усьому інтервалі складів, ми прогнозували їх за “геометричними” і “аналітичною” моделлю Редліха-Кістера-Муджіану із аналогічних даних для обмежуючих подвійних систем. Дані для розплавів обмежуючих подвійних систем Al–Si(Mg) були взяті із робіт [9,18] після їх критичного аналізу.

Співставлення розрахованих за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану(Р-К-М) з потрійним внеском -125 кДж/моль і визначених експериментально парціальних і інтегральних ентальпій змішування розплавів системи Al–Mg–Si показало, що вони добре узгоджуються між собою. Їх наведено на рис. 5.2.

ТДВ розплавів системи Al–Mg–Si також розраховано із аналогічних даних для подвійних граничних систем, взяті із літературних статей (рис. 5.3).

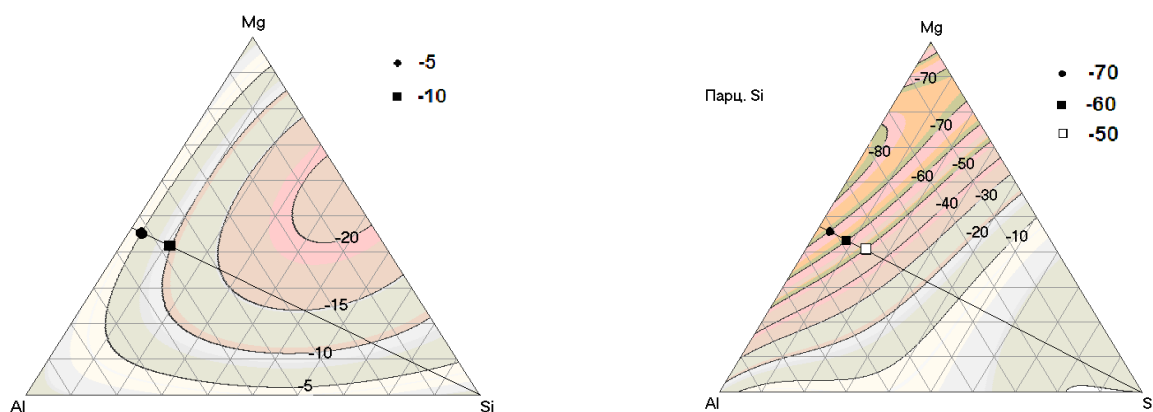


Рис. 5. 3. Ізоентальпії змішування розплавів системи Al–Mg–Si при 1319 К, розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском – 125 кДж/моль.

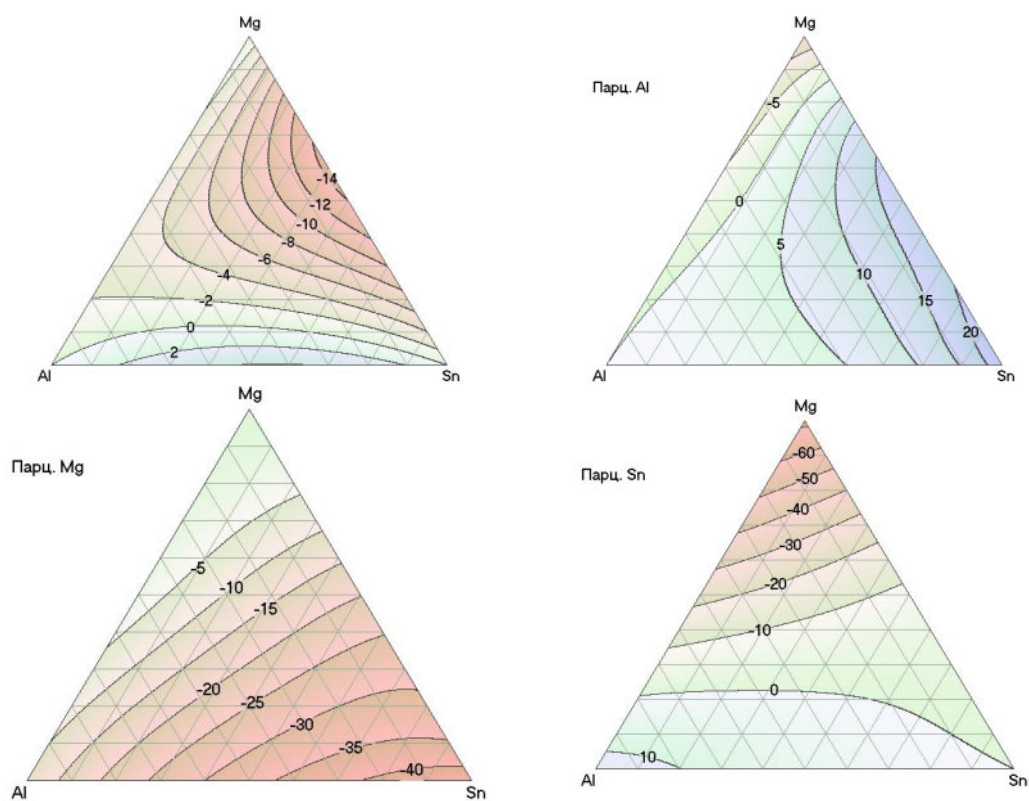
Видно, що мінімум ΔH потрійних розплавів системи Al–Mg–Si, як вказувалось вище, припадає на сполуку Mg_2Si . Це обумовлено сприятливими для розплавів цієї підсистеми факторами (розмірним ΔV_m) і електрохімічним ($\Delta\chi$), які наведені в табл. 5.1.

Р.5.2.3. Ізоентальпії змішування розплавів системи Al–Mg–Sn.

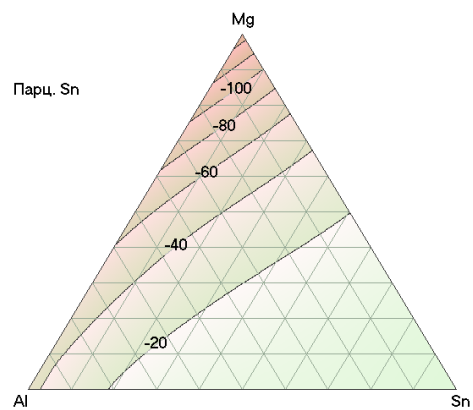
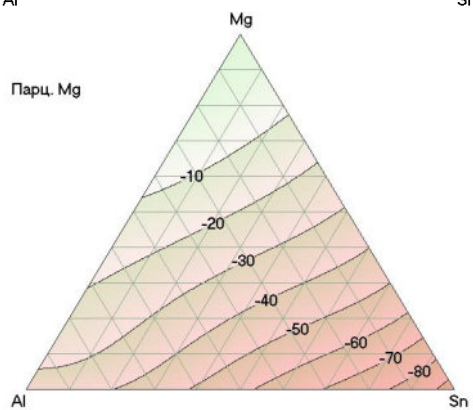
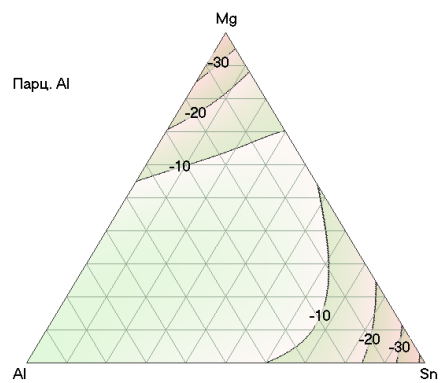
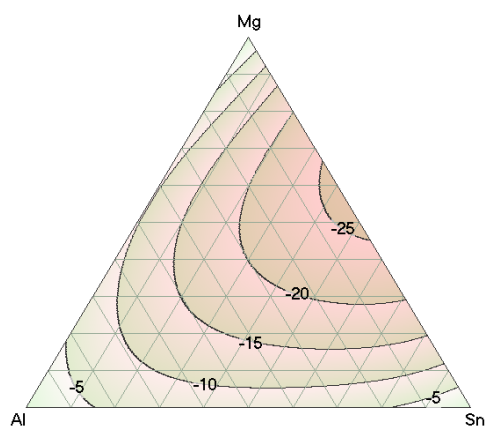
Також обчислено ентальпії змішування розплавів системи Al–Mg–Sn за моделлю Р-К-М із достовірних аналогічних даних для розплавів граничних підсистем

Р-К-М L=0

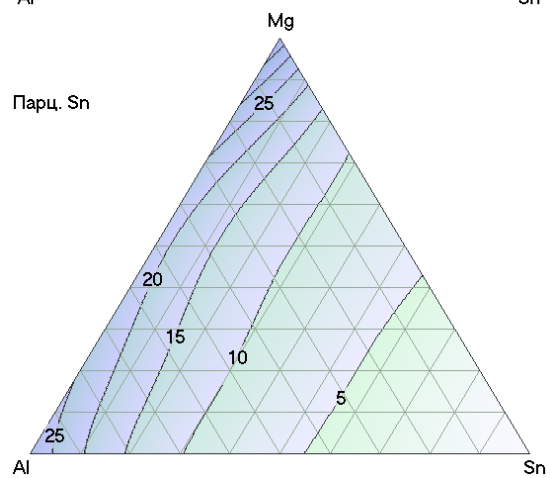
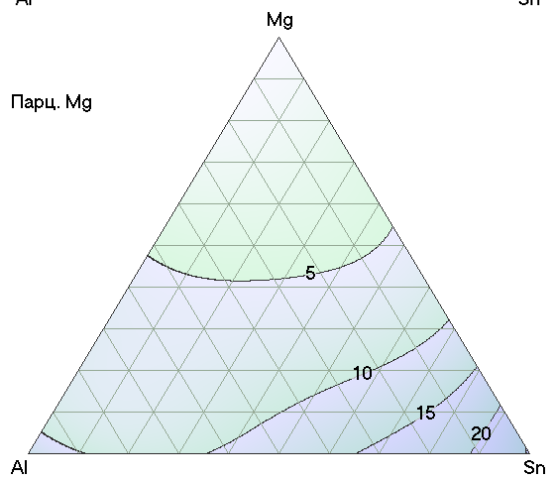
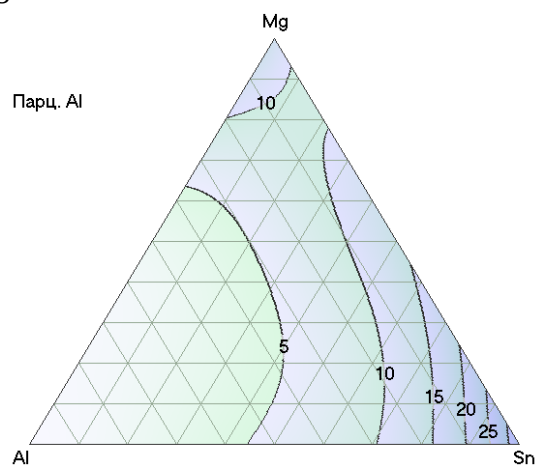
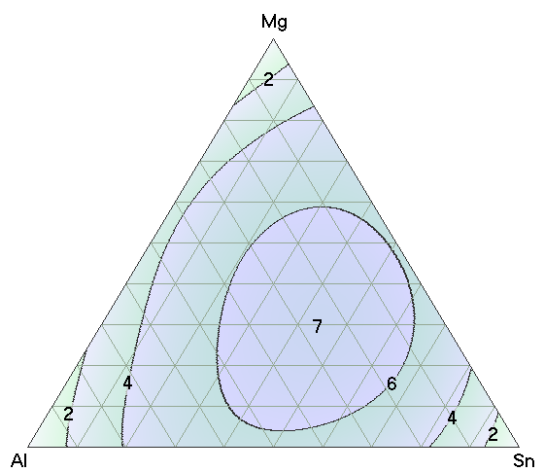
ΔH



ΔG



ΔS



a_i

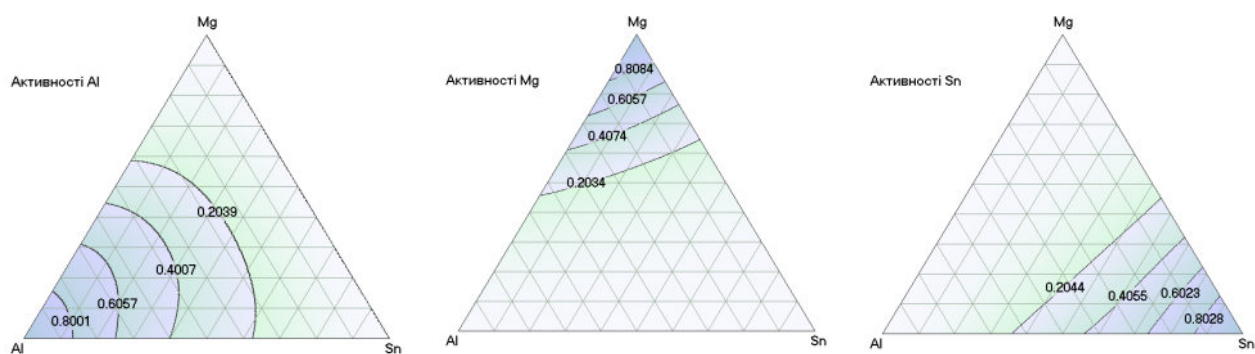


Рис. 5.4. Ізолінії ентальпій змішування і інших ТДВ розплавів системи Al–Mg–Sn по Р-К-М з $L = 0$

Видно, що ентальпії змішування розплавів системи Al–Mg–Sn змінюються від 3 до -15 кДж/моль. Це свідчить про те, що в цих потрійних розплавах найбільший внесок вносить підсистема Mg–Sn. Це теж обумовлено сприятливими $\Delta V = 2,3$ і $\Delta \kappa = 0,65$.

Ізолінії ентальпій змішування і інших ТДВ розплавів системи Al–Mg–Pb обчислено також за моделлю Р-К-М з $L=0$. Їх представлено на рис. 5.5

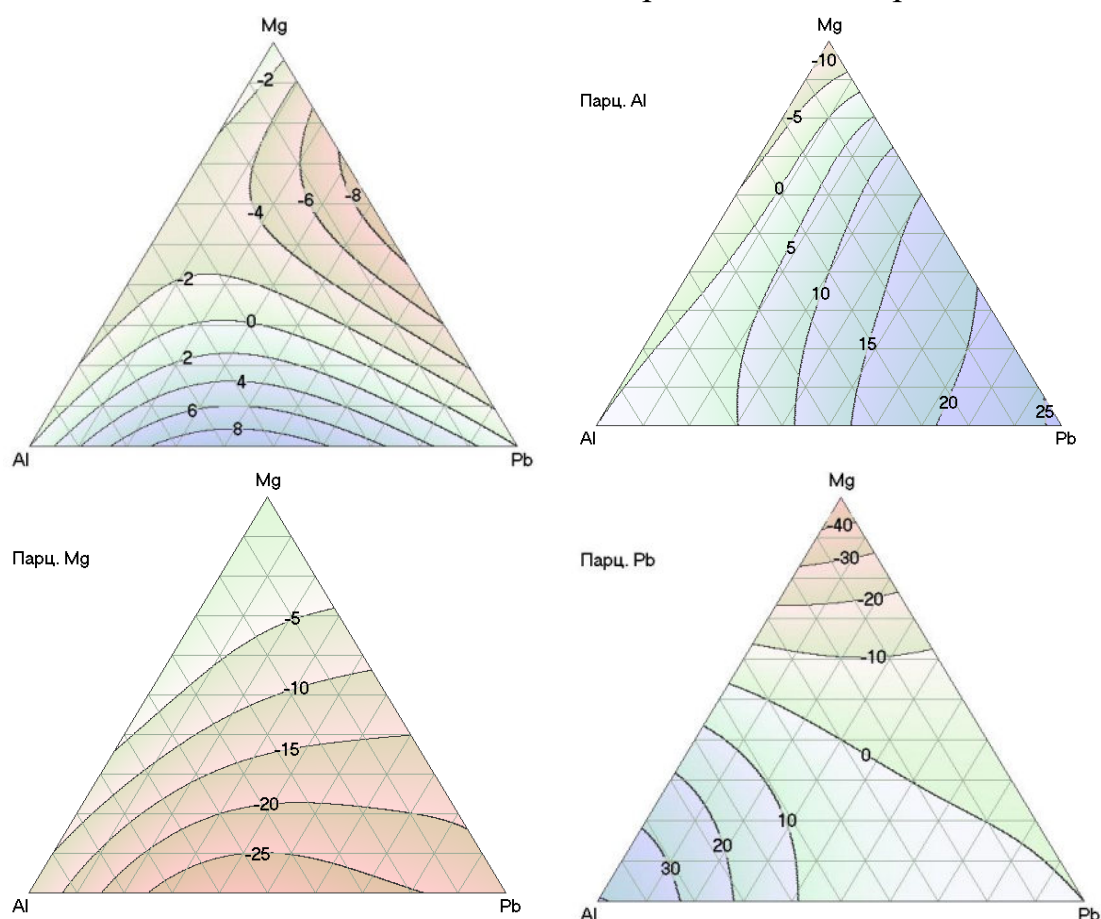


Рис. 5.5. Ізолінії ентальпій змішування і інших ТДВ розплавів системи Al–Mg–Pb по Р-К-М з $L=0$

Показано, що мінімуми всіх ТДВ знаходяться на сполуці Mg_2Pb з $\Delta H = -13$ кДж/моль.

ВИСНОВКИ

1. За координатами лінії а діаграми стану системи Mg–Ge в області рівноваги германій – розплав з використанням відомого методу розраховані активності германію в розплавах і їх ТХВ. Показано, що активності германію в цих розплавах проявляють великі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів, ТХВ є екзотермічні. Ці результати узгоджуються із літературними даними.

2. Вперше методом калориметрії досліджені парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів трьох променевих перерізів з $x_{Al}/x_{Mg} = \text{const}$ системи Al–Mg–Ge при 1278–1319±2 К. Встановлено, що вони утворюються з великими екзотермічними ефектами, близькими між собою. Встановлено, що середнє $\Delta \bar{H}_{Si} = -101 \pm 16$ кДж/моль, а мінімальна ентальпія змішування цих розплавів, визначена екстраполяцією, дорівнює $-19,1 \pm 0,6$ і припадає на сплав з $x_{Ge} = 0.4$.

3. Показано, що при додаванні у розплав системи Al–Mg германію, тепловий ефект його розчинення спочатку зростає, а з $x_{Ge} = 0,4$ – зменшується. Це обумовлено розривом слабких зв’язків Al–Mg і утворенням зв’язків між Mg і Ge з більшою енергією. Мінімум ΔH для потрійних розплавів системи Al–Mg–Ge припадає на область концентрацій сплавів, що знаходяться поблизу сполуки Mg_2Ge ($T_{пл.} = 1390$ К), яка плавиться конгруентно. Одержані термохімічні властивості розплавів системи Al–Mg–Ge вказують на те, що найбільш сильні зв’язки між різнойменними атомами утворюються в розплавах близьких за складом до фази Mg_2Ge , які, ймовірно за все, характеризуються теж високими температурами плавлення.

4. Визначені експериментально ентальпії змішування розплавів системи Al–Mg–Ge найкраще узгоджуються із розрахованими за «аналітичною» моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском -150 кДж/моль. За вказаною моделлю розраховували також активності компонентів, енергії Гіббса і ентропії змішування розплавів даної системи. між Mg і Ge активності Ge в розплавах цієї системи проявляють великі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів, що викликано сильною взаємодією з іншими компонентами. Активності ж двох

інших компонентів демонструють помірні відхилення від закону Рауля. При температурі 1350 К мінімальна енергія Гіббса дорівнює $-18,1$ кДж/моль, а $S_{\min} = -2,2$ Дж/моль·К.

5. За «аналітичною» моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрійним внеском -150 кДж/моль розраховані ТДВ розплавів потрійних систем Al–Mg–Si(Sn, Pb). Визначено, що мінімуми їх ТДВ також знаходяться на розплавах, поблизу подвійних інтерметалідів $Mg_2Si(Sn, Pb)$, але їх значення менш екзотермічні. Це обумовлено менш сприятливими металохімічними характеристиками цих розплавів, порівняно з системою. Mg–Ge.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Y. Zuo, Y. A. Chang Thermodynamic calculation of the ai-mg phase diagram. Calphad. ~ Vol. 17, No. 2, pp. 161-174, 1993
2. A.H. Musfirah and A.G. Jaharah, Magnesium and Aluminum Alloys in Automotive Industry, *J. of the Applied Sciences Research*, 8(9): 4865 – 4875 (2012). 10.1038/d41586-020-00571-x
3. Eldridge J.M., Miller E., Komarek K.L. Thermodynamic Properties of Liquid Magnesium-Silicon Alloys. Descussion of the Mg-Group IV B Systems // Trans. Met. Soc. AIME. □ 1967. □ Vol. 239, № 6. □ P. 775-787.
4. P. Beardmore, B.W. Howlett, B.D. Lichter, and M.B. Bever: Trans. TMS AIME, 1966, vol.236, p. 102-8
5. Geffken R., Miller E. Phase diagrams and thermodynamic properties of Mg–Si and Mg–Ge systems Trans. Metall. Soc. AIME.- 1968.- Vol. 242. □ P. 2323–2328
6. Y.K. Rao, G.R. Belton, Metall. Trans. 2 (1971) 2215–2219.
7. F. Islam, A.K. Thykadavil, M. Medraj Journal of Alloys and Compounds 425 (2006) 129–139
8. 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 с.
9. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. Calphad. 1991. Vol. 15, № 4. P. 319–427. DOI: 10.1016/0364-5916(91)90030-N.
10. Судавцова В. С., Макара В.А., Кудін В.Г. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч.3. Київ. Видав-во Логос. 2005.с. 216.
11. Massalski, T. B. (Ed.), Binary Alloy Phase Diagrams, 2'nd edition, ASM International, Metals Park, Ohio, 1990
11. Liang P, Su H-L, Donnadieu P, Harmelin MG, Quivy A, Ochin P, et al. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the central part of the Mg–Al phase diagram. Z Metallkd 1998;89(8):536–40. [

12. Судацова В. С. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч.2(сплави на основі силіцію і міді). Київ. Видав-во Логос. 2005.с. 168.
- 13 P. Liang, H.L. Su, P. Donnadieu, M. Harmelin, A. Quivy, Philos. Mag. A. 78 (4) (1998) 893–905.
- 14 T.A. Badaeva, R.I.Kuznetsova, Trudy Inst. Met. Im. A.A. Baikova 3 (1958). 217–230.
15. T. Hasegawa, T. Yasuno, T. Nagai, T. Takahashi, Acta Metall. 46 (17) (1998). 6001–6007.
16. I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand, European Commission EUR 18499, 1998.
17. N. Saunders, A.P. Miodownik, Calculation of Phase Diagrams (CALPHAD): A Comprehensive Guide, Pergamon/Elsevier, Oxford, UK, 1998.
18. A.T. Dinsdale, Calphad 15 (4) (1991) 317–425.
19. H.L. Lukas, E. Henig, Th.B. Zimmermann, Calphad 1 (3) (1977) 225–236.
20. P. Chartrand, A.D. Pelton, J. Phase Equilib. 15 (6) (1994) 591–605.
21. N. Ansara, Int. Metals Rev. 24 (1) (1979) 20–53.
22. WinPhaD—Phase Diagram Calculation Engine for Multicomponent Systems, CompuTherm LLC, Madison, WI, USA, 2000.
23. S. Srikanth, D. Sanyal, P. Ramachandrarao, Calphad 20 (3) (1996) 321–332.
24. W. Kroll, Metall und Erz 23 (1926) 682–684.
25. H. Stohr, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 241 (1939) 305–313.
26. T.C. Wilder, Trans. Metall. AIME 236 (1) (1966) 88–94.
27. H. Eslami, J. Franceschi, M. Gambino, J.P. Bros, Z. Naturforsch. 34 (7). (1979) 810–817.
28. J.M. Caywood, Metall. Trans. 4 (3) (1973) 735–743.
29. V.M. Glazov, T.-J. Chien, C.-Y. Liu, Russ. J. Inorg. Chem. 7 (1962). 293–296.
30. Y. Minamino, T. Yamane, H. Araki, T. Adachi, Y. Kang, Y. Miyamoto, T. Okamoto, J. Mater. Sci. 26 (20) (1991) 5623–5630.
- 31 G.I. Batalin, E.A. Belaborodova, Russ. J. Phys. Chem. 42 (3) (1968). 781–784.
32. V.B. Predel, D.W. Stein, Z. Metallkd. 62 (6) (1971) 499–504.

33. H. Eslami, Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, J. Less-Common Met. 64 (1) (1979) 31–44.
34. A.J. McAlister, J.L. Murray, Bull. Alloy Phase Diagrams 5 (4) (1984). 341–347.
- 35 L. Kaufman, Calphad 3 (1) (1979) 45–76.
36. R. Geffken, E. Miller, Trans. Metall. AIME 242 (1968) 2323–2328.