

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

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

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

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко Украина

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

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

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

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

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

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

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

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

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

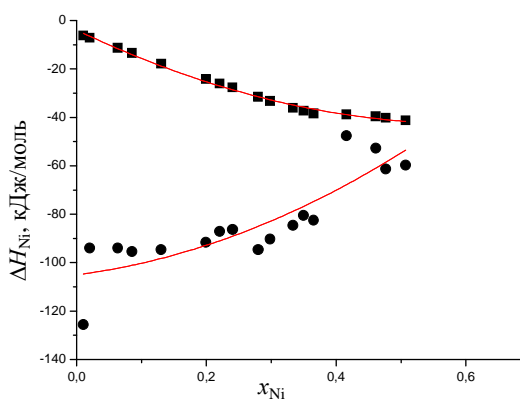


Рис. 1. Парциальные для никеля и интегральные энтальпии смешения расплавов тройной системы Ga—Si—Ni, а также полиномы, что описывают эти данные при 1782 К:
 $\Delta \bar{H}_{\text{Ni}} = -105,0 + 34,5x_{\text{Ni}} + 132,3x_{\text{Ni}}^2$;
 $\Delta H = -3,88 - 128,3x_{\text{Ni}} + 106,0x_{\text{Ni}}^2$.

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

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

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

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

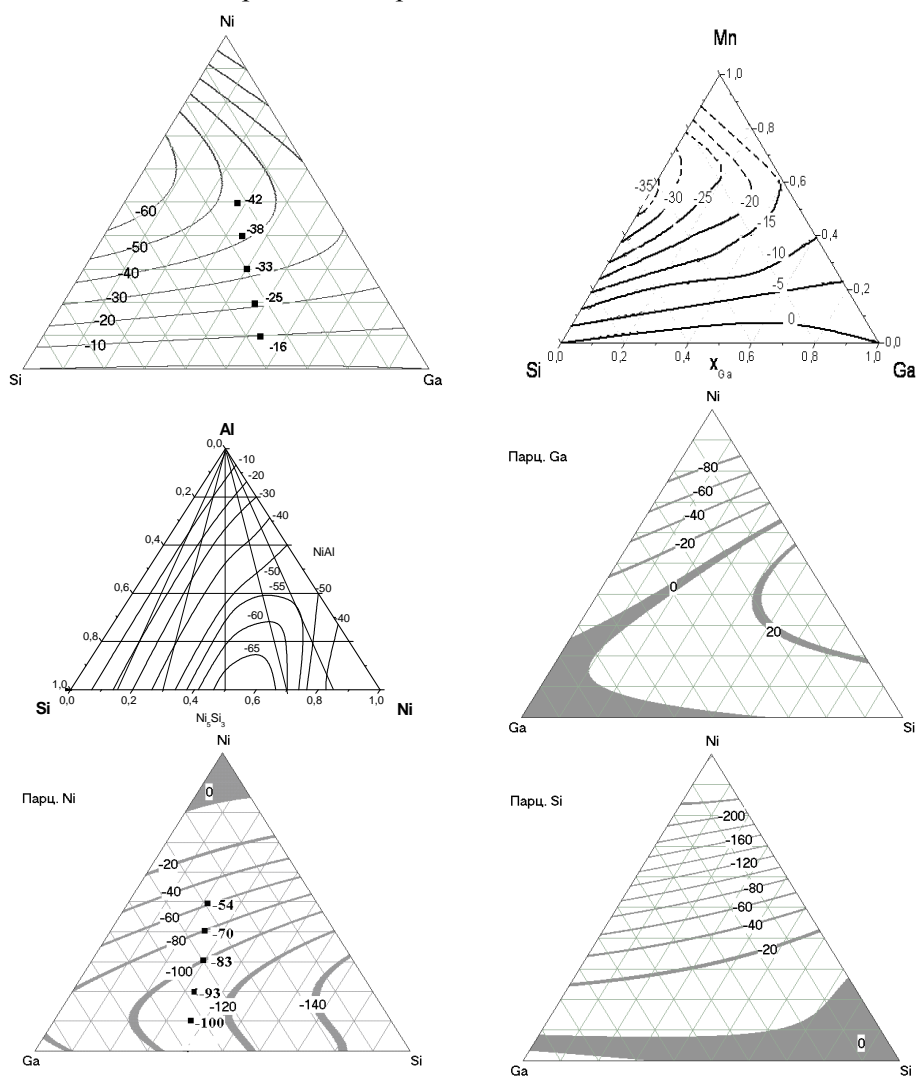


Рис. 2. Изоэнтальпии смешения расплавов тройных систем Ga(Al)—Si—Ni(Mn): --- — экстраполяция; ■ — экспериментальные данные.

Наиболее экзотермические энтальпии смешения характерны для сплавов системы Al—Ni—Si [3]. Максимальное взаимодействие между компонентами этих тройных расплавов наблюдается вдоль сечения NiAl—Ni₅Si₃, на что указывают наибольшие по величине экзотермические ΔH возле никелевого угла концентрационного треугольника.

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

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

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

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

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

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

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

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

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