

УДК 546.56'681

М.В. Тимошенко, Н.М. Білявина, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник

ІЗОТЕРМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПОРОШКІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$

Досліджено кінетику ізотермічного (600—850 °С) окиснення порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$. Показано, що в залежності від температури (T) та вмісту в сплаві галію (c) швидкість окиснення (k) може бути описана виразом: $k \cong k_0 \exp(-0.6751c/R) \exp(-(E_0 + 2093c)/RT)$. Окиснення порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$, кінцевими продуктами якого є CuO та CuGa_2O_4 , здійснюється на центрах, які з часом активуються згідно з експоненціальним законом. Галій, який суттєво знижує швидкість окиснення міді (k), можна розглядати як ефективний інгібітор корозії мідних сплавів.

ВСТУП. Відомо, що мідь та її сплави (в основному латуні і бронзи) широко використовуються в електротехніці та приладобудуванні. При взаємодії мідних сплавів з повітрям на їхній поверхні утворюється шар продуктів окиснення, що зазвичай веде до погіршення експлуатаційних характеристик матеріалу. Товщина шару продуктів окиснення (окаліни) визначається корозійною стійкістю матеріалу, яка, в свою чергу, залежить від природи та кількісного вмісту легуючих компонентів. Зважаючи на це, вивчення механізмів швидкості взаємодії багатих на мідь сплавів з окремими компонентами навколишнього середовища (кисень, сірка, оксиди вуглецю та інш.) є актуальним та має практичну цінність.

У роботах [1, 2] визначалась корозійна стійкість компактних зразків міді шляхом дослідження товщини окаліни від часу витримки зразків на повітрі або в атмосфері кисню (коефіцієнт окаліноутворення). Авторами робіт [3, 4] проведено рентгенівське та електронномікроскопічне дослідження будови самої окаліни (її фазовий склад, дисперсність, мікроструктура та інш.). Даних же про кінетику окиснення на повітрі порошоків міді або багатих на мідь подвійних сплавів міді з цинком (алюмінієм, галієм, індієм, оловом) нами в літературі не знайдено. Проте такі дослідження можуть бути досить інформативними з огляду на те, що за рахунок розвинутої поверхні порошкових матеріалів (високі значення питомої поверхні) процеси окиснення в них проходять значно швидше, в результаті чого повноту окиснення можна досягнути достатньо швидко (в залежності від корозійної стійкості матеріалу за лічені години (добы)).

Мета даної роботи — дослідження кінетики

ізотермічного окиснення на повітрі при температурах 600—850 °С порошоків твердого розчину галію в міді складу $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження вибрано 8 сплавів, склад яких належить до області існування твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.125, 0.15, 0.175$). Зразки сплавів виготовлено методом електродугової плавки в середовищі очищеного аргону з електролітичної міді (99.99 %) та з галію марки ГЛ1000 (99.999 %). Зливки сплавів запаювали в вакуумовані та заповнені аргонном кварцеві ампули і відпалювали у муфельних печах протягом 900 год при 700 °С. Після відпалу сплави гартували в холодній воді із розбиванням ампул.

Фазовий склад виготовлених сплавів контролювали методом рентгенівського фазового аналізу. Дифрактограми сплавів записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [5] у дискретному режимі: крок сканування 0.05° , час експозиції в кожній точці 3 с. Первинну обробку дифракційних даних виконували за методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначено з похибкою $\pm (0.001—0.005^\circ)$, а інтегральні інтенсивності — з похибкою $\pm (5—15 \%)$. Якісний та кількісний фазовий аналіз вихідних сплавів та окиснених порошоків виконано за комплексом програм [5] (похибка $\pm 2 \%$ мас.).

За результатами рентгенівського фазового аналізу усі виготовлені сплави однофазні і містять твердий розчин $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$, періоди ґратки якого лінійно зростають із збільшенням вмісту в сплаві галію (рис. 1). Отримані нами результати корелю-

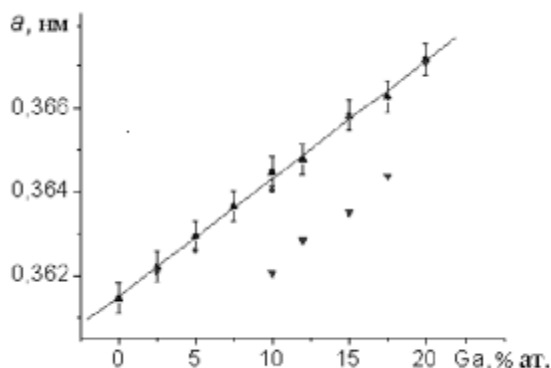


Рис. 1. Залежності значень періодів ґратки твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ від вихідного вмісту галію в сплаві: Δ — відпалені при $700\text{ }^\circ\text{C}$ сплави; \bullet — окиснення протягом 50 хв при $800\text{ }^\circ\text{C}$; ∇ — протягом 500 хв при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

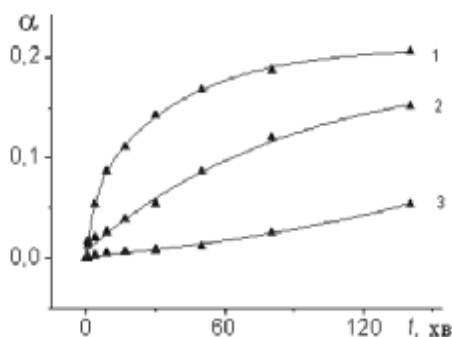


Рис. 2. Фрагменти кінетичних кривих ($800\text{ }^\circ\text{C}$) окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$: 1 — 2.5; 2 — 7.5; 3 — 12.5 % ат. Ga.

ють із даними роботи [6] про границі існування твердого розчину галію в міді.

Для дослідження кінетики ізотермічного окиснення з відпалених при $700\text{ }^\circ\text{C}$ сплавів надфілем натирали порошки, які потім послідовно просіювали через два сита з розміром вічок 0.1 та 0.05 мм. Отримані порошки (розмір зерна від 50 до 100 мкм) розташовували у двох алундових тиглях (контрольному та робочому) діаметром 15 мм (загальна вага досліджуваного матеріалу становила 0.7—0.8 г) і відпалювали на повітрі в муфельній печі при температурі 600, 700, 800 або $850\text{ }^\circ\text{C}$. Час ізотермічної витримки порошків збільшували за логарифмічною шкалою від 1 до 2000—10000 хв (у залежності від температури окиснення). Через певні проміжки часу з контрольного тигля відбирали проби для рентгенівського фазового аналізу, а зміну маси порошку в робочому тиглі кожен раз після його витримки в печі визначали на аналі-

тичних терезах ВЛР-20 г з точністю ± 0.0001 г. Мірою ступеня окиснення порошку твердого розчину слугував параметр α — відношення приросту маси порошку за час окиснення t до маси цього порошку при $t=0$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Типові залежності параметра α від часу витримки при температурі $800\text{ }^\circ\text{C}$ для початкової стадії процесу окиснення зображені на рис. 2. Для інтерпретації отриманих результатів було застосовано феноменологічний підхід, який припускає підбір математичної функції, що найкраще описує експериментальні залежності $\alpha(t)$ і у той же час відповідає певним фізичним моделям теорії фазових перетворень [7]. Такою математичною функцією, яка за весь час окиснення ідеально описує кожну з експериментальних кінетичних кривих $\alpha(t)$ твердого розчину (суцільні лінії на рис. 2), виявилася функція виду:

$$\alpha = A(1 - e^{-kt}), \quad (1)$$

де t — час витримки порошку при певній температурі; A, k — коефіцієнти.

Відомо, якщо перетворення (в даному випадку окиснення) у часі відбувається за експоненціальним законом:

$$\zeta = N_0(1 - e^{-kt^n}) \quad (2)$$

(t — момент часу; ζ — доля речовини, яка зазнала перетворення; k — константа швидкості перетворення; N_0 — кількість вморожених центрів зародкоутворення), то згідно з формальною теорією кінетики перетворень [7] проходження твердофазної реакції пов'язано з виникненням на місцях підвищеної реакційної здатності активних центрів зародкоутворення з подальшим зростанням їх розміру. Якщо ж при цьому показник ступеня n у виразі (2) дорівнює одиниці (що після ≈ 50 хв окиснення має місце для всіх досліджених при 600 — $850\text{ }^\circ\text{C}$ кінетичних кривих), то при такому процесі реалізується модель випадкового зародкоутворення активних центрів окиснення. На початкових же стадіях окиснення при 600 — $850\text{ }^\circ\text{C}$ (до ≈ 50 хв витримки) для усіх кінетичних кривих $\alpha(t)$ твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ показник ступеня $n \approx 0.67$. Отже, з самого початку окиснення здійснюється на границях зерен, дислокаціях та інших просторових дефектах [7].

Експериментальні значення параметрів констант швидкості окиснення $k_{\text{експ}}$ порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ (табл. 1) було визначено для кожної з досліджених кінетичних кривих із засто-

Т а б л и ц я 1

Константи швидкості ($k \cdot 10^{-5}$, хв^{-1}) ізотермічного окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$

| Вміст Ga у вихідному сплаві, % ат. | $k_{\text{експ}}^*$ | $k_{\text{розр}}$ | $k_{\text{експ}}$ | $k_{\text{розр}}$ | $k_{\text{експ}}$ | $k_{\text{розр}}$ | $k_{\text{експ}}$ | $k_{\text{розр}}$ | $k_{\text{експ}}$ | $k_{\text{розр}}$ |
|------------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 600 °C | | 700 °C | | 770 °C | | 800 °C | | 850 °C | |
| 0 | 320 | 391 | 1786 | 1592 | 3571 | 3618 | 4762 | 4978 | 7692 | 8159 |
| 2.5 | 183 | 155 | 714 | 679 | 1972 | 1612 | 2222 | 2257 | 5882 | 5792 |
| 5.0 | — | 61 | 246 | 290 | 879 | 718 | 1111 | 1023 | 3226 | 3112 |
| 7.5 | — | 24 | 139 | 123 | — | 320 | 457 | 463 | 1075 | 1265 |
| 10.0 | — | 10 | 55 | 52 | — | 142 | 204 | 210 | 398 | 389 |
| 12.5 | — | 4 | — | 22 | — | 63 | — | 95 | — | 90 |
| 15.0 | — | 1 | — | 10 | — | 28 | — | 43 | — | 16 |
| 17.5 | — | 1 | — | 4 | — | 13 | — | 19 | — | 2 |

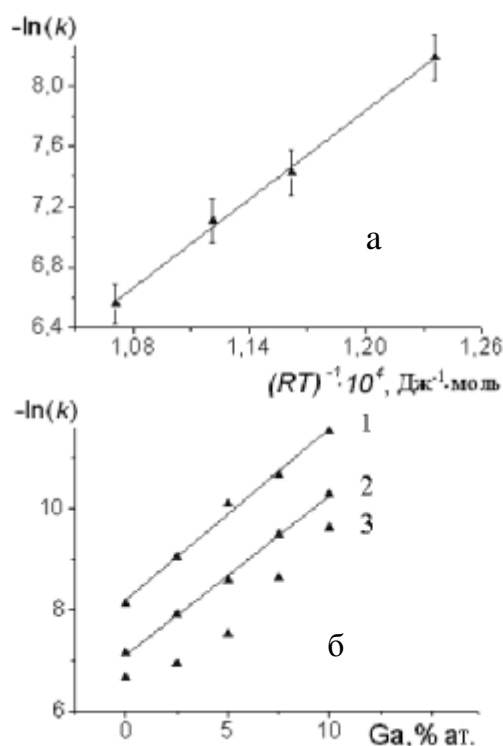
* Похибка у визначенні експериментального значення $k_{\text{експ}}$ не перевищує $\pm 10\%$.

суванням функції (1). Слід зазначити, що у випадку порошку чистої міді йдеться про ефективне експериментальне значення параметра $k_{\text{експ}}$ оскільки для неї кінетичні криві окиснення описуються не однією, а суперпозицією двох експонент виду (1) [8]. Це, вірогідно, можна пояснити тим, що при окисненні чистої міді в інтервалі температур 550—800 °C за даними авторів [1] одночасно реалізуються два механізми дифузії, а саме, дифузія по границям зерен та дифузія всередині кристалічної ґратки, натомість, при окисненні вище 800 °C кисень дифундує переважно в кристалічній ґратці, а нижче 550 °C — переважно по границям зерен.

Наведені в табл. 1 експериментальні значення констант $k_{\text{експ}}$ було використано для визначення енергії активації окиснення дослідженого нами порошку міді (рис. 3): $E_0 = (98 \pm 15)$ кДж/моль. Ця величина добре узгоджується з даними авторів роботи [1], за якими в інтервалі температур 600—850 °C (в залежності від чистоти досліджуваного металу) значення енергій активації окиснення міді складає 93—111 кДж/моль.

Аналіз отриманих результатів (табл. 1) показує, що в інтервалі 600—800 °C спостерігаються лінійні залежності логарифмів констант швидкостей окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ від вмісту в твердому розчині галію. Проте при 850 °C із вмістом галію значення $-\ln(k_{\text{експ}})$ для цих порошків збільшується квадратично (рис. 4).

Сумісний аналіз температурних та концентраційних залежностей $k_{\text{експ}}$ показав, що в інтервалі

Рис. 4. Логарифмічні залежності значень констант швидкості окиснення міді від $(RT)^{-1}$ (а) та вихідного вмісту галію в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ (б): 1 — 700; 2 — 800; 3 — 850 °C.

температур 600—800 °C значення констант швидкостей окиснення добре описуються виразом:

$$k \cong k_0 \exp\left(-\frac{0.6751c}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_0 + 2093c}{RT}\right), \quad (3)$$

де k_0 — константа (52.905 хв^{-1}); c — вміст у твердому розчині галію, % ат.; R — універсальна газова постійна ($8.3144 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}^{-1}$); E_0 — енергія активації окиснення міді (98420 Дж/моль); T — температура окиснення, К.

Враховуючи те, що вираз для константи швидкості реакції зазвичай має дві складові (ентропійну та ентальпійну), тобто:

$$k \cong k_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (4)$$

для ізотермічного окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ в інтервалі температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ отримуємо:

$$\Delta S = -0.6751c;$$

$$\Delta H = E_0 + \Delta E c \quad \text{з} \quad E_0 \approx 98.42 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta E \approx 2.09 \text{ кДж/моль}.$$

При окисненні цього розчину при 850°C вираз для ентропійного члена не змінюється, а для ентальпійного маємо:

$$\Delta H = E_0 + \Delta E c^2, \quad E_0 \approx 98.42 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta E \approx 0.208 \text{ кДж/моль}.$$

Слід зазначити також, що в досліджуваному інтервалі температур k_0 є константою, а не величиною, яка зазвичай [7] пропорційна температурі реакції.

Значення констант швидкостей окиснення $k_{\text{розр}}$ які для досліджених у межах існування твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ сплавів було розраховано за формулою (3), наведені в табл. 1, а також на рис. 5 у вигляді суцільних ліній. Відносна похибка $\left| \frac{k_{\text{експ}} - k_{\text{розр}}}{k_{\text{експ}}} \right|$ для більшості досліджених сплавів складає 3—10 %.

Таким чином, при ізотермічному окисненні порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ при певній температурі зі збільшенням вмісту галію в сплаві (c) обидва співмножники у виразі (3) суттєво зменшуються, що веде до стрімкого зменшення їх добутоків — констант швидкості окиснення (рис. 5).

Як відомо, хімічні реакції з великою енергією активації (для розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ енергія активації окиснення перевищує 98 кДж/моль) здійснюються не через повну дисоціацію вихідної речовини (так, енергія ґратки чистої міді становить 342 кДж/моль), а через утворення нестійких проміжних станів — активованих комплексів (АК). Ступінь впорядкування АК визначається значенням

ентропії реакції. Оскільки в даному випадку величина ентропії ΔS від'ємна і зі збільшенням вмісту в сплаві галію суттєво зменшується (вираз (3)), природно припустити, що реакції окиснення твердого розчину (Cu,Ga) проходять за асоціативним механізмом.

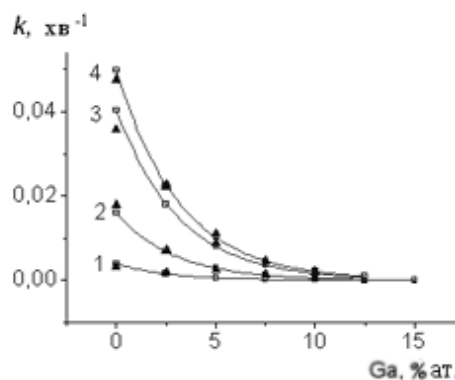


Рис. 5. Експериментальні (Δ) та розраховані (суцільна лінія) значення констант швидкості ізотермічного окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ при 600 (1), 700 (2), 770 (3), 800°C (4).

Першим оксидом, що утворюється при ізотермічному окисненні на повітрі багатих ($>93\%$ ат.) на мідь порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$, є оксид Cu_2O , який далі поступово доокиснюється до CuO . У продуктах же окиснення порошків $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ із вмістом Ga більше 7 % ат. оксид Cu_2O рентгенографічно не виявляється вже навіть після однохвилинної витримки контрольних проб при 800°C (рентгенофазовий аналіз цих зразків фіксує лише твердий розчин галію у міді та оксид CuO).

Рентгенографічне дослідження контрольних проб показало (наприклад, окиснення при 800°C на протязі 500 хв, табл. 2), що в отриманих багатозональних зразках періоди ґратки твердого розчину на основі міді дещо менші відповідних значень, які були притаманні йому у вихідному неокисненому сплаві $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис. 1). Це дає підставу припустити, що окиснення досліджених сплавів супроводжується поступовим збідненням вихідного твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ галієм, аналогічно тому, як латунні та бронзові сплави при їх окисненні збіднюються цинком або оловом. Значений факт обумовлений, очевидно, по-перше, значно більшою (ніж у міді) швидкістю окиснення галію киснем повітря внаслідок його більшої хімічної активності порівняно із міддю, а по-друге, збільшенням рухомості атомів галію в сплавах твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ (за даними авторів ро-

Т а б л и ц я 2

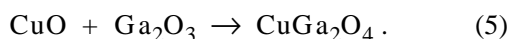
Результати фазового аналізу проб окиснених при 800 °С порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$

| Вміст Ga у вихідному сплаві, % ат. | Фазовий склад * | a (Cu,Ga), нм | Фазовий склад | a (Cu,Ga), нм | Фазовий склад | a (Cu,Ga), нм |
|------------------------------------|---|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|
| | 50 хв | | 500 хв | | 2500 хв | |
| 0 | CuO (51) + Cu ₂ O (49) | — | CuO (91) + Cu ₂ O (9) | — | CuO (100) | — |
| 2.5 | CuO (42) + Cu ₂ O (36) + + (Cu,Ga) (22) + + CuGa ₂ O ₄ сл.** | 0.36206 (3) | CuO (100) + CuGa ₂ O ₄ сл. | — | CuO (96) + + CuGa ₂ O ₄ (4) | — |
| 5.0 | (Cu,Ga) (77) + CuO (15) + Cu ₂ O (8) + CuGa ₂ O ₄ сл. | 0.36259 (1) | CuO (92) + CuGa ₂ O ₄ (8) | — | CuO (92) + + CuGa ₂ O ₄ (8) | — |
| 10.0 | (Cu,Ga) (96) + CuO (4) + + CuGa ₂ O ₄ сл. | 0.36403 (2) | (Cu,Ga) (41) + CuO (51) + + CuGa ₂ O ₄ (8) | 0.36207 (9) | CuO (84) + + CuGa ₂ O ₄ (16) | — |
| 15.0 | (Cu,Ga) (97) + CuO (2) + + CuGa ₂ O ₄ (1) | 0.3666 (1) | (Cu,Ga) (62) + CuO (30) + + CuGa ₂ O ₄ (8) | 0.36306 (1) | CuO (78) + + CuGa ₂ O ₄ (22) | — |

* У дужках вказано кількісний вміст фазової складової (% мас.); ** вміст фазової складової менше 1 % мас.

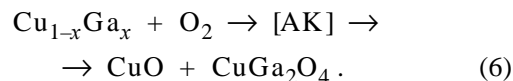
боти [9] при лінійному зростанні енергії активації дифузії $E \approx (167 + 0.85c)$ кДж/моль значення параметра D_0 у частотному факторі коефіцієнта дифузії із збільшенням вмісту галію в сплаві (c) зростає як $D_0 \approx \exp(-12.79 + 0.27c)$.

У результаті взаємодії галію з киснем повітря утворюється оксид Ga₂O₃, який, за даними рентгенівського фазового аналізу, одразу ж взаємодіє з оксидом CuO з утворенням галату CuGa₂O₄ типу шпінелі ($a = 0.8296(1)$ нм):



Малу кількість CuGa₂O₄ зафіксовано вже після 50-хвилинного окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ при 800 °С, а час повного переходу галію із твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ у шпінель CuGa₂O₄ пропорційний вмісту галію у вихідному сплаві $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ (табл. 2).

Таким чином, реакції окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ можна розглядати як такі, що послідовно здійснюються на ослаблених або обірваних зв'язках активованого комплексу АК, саме через який і проходить утворення галату CuGa₂O₄ (чисті мідь, галій, а також оксид Ga₂O₃, які приймають участь у реакціях утворення цього галату, в досліджених продуктах окиснення не зафіксовано). Результатом процесу повного окиснення на повітрі твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ є:



Слід відзначити суттєве зростання корозійної стійкості твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ із збільшенням вмісту галію. Так, прокалювання порошоків складу $\text{Cu}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}$ при 800 °С протягом 50 хв приводить до окиснення менше 3 % маси сплаву, в той час як чиста мідь за цих умов термообробки повністю переходить в оксиди. Враховуючи фазовий склад продуктів окиснення, можна припустити, що тонкий шар галату CuGa₂O₄, який вже на початкових стадіях утворюється на поверхні порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$, перешкоджає подальшому проникненню кисню всередину матеріалу і тим самим суттєво гальмує процес окиснення.

Таким чином, реакції окиснення порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ здійснюються на центрах, що з часом активуються згідно з експоненціальним законом (1) за моделлю випадкового зародкоутворення, і проходять зі швидкостями, які в залежності від температури (600—800 °С) та вмісту в сплаві галію з достатньою точністю можна описати виразом (3). Величина A у виразі (1) практично не залежить від вмісту в сплаві галію та температури окиснення і становить приблизно 0.272. В цілому, галій суттєво знижує швидкість

окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ і тому його можна розглядати як ефективний інгібітор корозії мідних сплавів.

РЕЗЮМЕ. Исследована кинетика изотермического (600—850 °С) окисления порошков твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$. Показано, что в зависимости от температуры (T) и содержания в сплаве галлия (c) скорость окисления (k) можно представить как $k = k_0 \exp(-0.6751c/R) \cdot \exp(-(E_0 + 2093c)/RT)$. Окисление порошков твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ происходит на активизирующихся по экспоненциальному закону центрах. Конечными продуктами окисления являются CuO и CuGa_2O_4 . Галлий, существенно понижающий скорость окисления меди, можно рассматривать как эффективный ингибитор коррозии медных сплавов.

SUMMARY. The isothermal (600—850 °C) kinetics of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ solid solution powders were studied. It was shown that depending on the temperature (T) and gallium content (c) oxidation rate (k) should be presented as: $k = k_0 \exp(-0.6751c/R) \exp(-(E_0 + 2093c)/RT)$. The oxidation process of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ solid solution powders could be described within the random nucleation model. CuO and CuGa_2O_4 compounds are the end products of this process. It was shown that oxidation rates of the

$\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ alloys within the increase of Ga-content essentially decrease. So, gallium is the effective corrosion inhibitor for copper alloys.

1. Zhu Y., Mimura K., Lim J.-W. et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. -2006. -**37A**. -P. 1231—1237.
2. Борисова Н.В., Суевой Н.П., Тимов И.В. // Изв. Томского политехн. ун-та. -2006. -**309**, № 1. -С. 86—90.
3. Приседский В.В., Виноградов В.М., Лебедев К.А. // Охрана навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів. Зб. доп. -Донецьк: ДонНТУ, 2004. -Т. 2. -С. 45—47.
4. Лебедев К.А., Приседский В.В. // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2007. -**119**, № 9. -С. 61—69.
5. Марків В.Я., Бєлявіна Н.М. // Тез. доп. II міжнар. конф. "КФМ 97". -Львів, 1997. -С. 260—261.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. -М.: Машиностроение, 1997. -С. 243—246. -Т. 2.
7. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. -М.: Мир, 1978. -Т. 1.
8. Бєлявіна Н.М., Тимошенко М.В., Тимов Ю.О. та ін. // Укр. хім. журн. -2009. -**75**, № 12. -С. 9—14.
9. Takahashi T., Yamane T., Minamino Y., Kimura T. // J. Material Sci. Lett. -1989. -**8**. -P. 882—884.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 28.10.2009

УДК 546.536.42

А.А. Козьма, Є.Ю. Переш, І.Є. Барчій, В.В. Цигика

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

НА КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗАХ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів досліджено характер фізико-хімічної взаємодії на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Показано, що всі вивчені квазібінарні системи відносяться до евтектичного типу. Встановлено межі розчинності вихідних сполук і координати евтектик. Побудовано відповідні діаграми стану.

ВСТУП. Інтенсивний розвиток електроніки, фотоніки, сенсоріки і спінтроніки потребує нових функціональних матеріалів із спеціальними властивостями [1]. Серед великого розмаїття матеріалів науковий інтерес становлять складні халькогеніди, що утворюються в системах $\text{Tl}-\text{Me}^{\text{III-V}}-\text{Se}$, які характеризуються доступною технологічністю, відтворюваністю результатів, анізотропією

властивостей, високими показниками термоелектричних параметрів. Надійною науковою базою одержання таких матеріалів є відомості про фазові рівноваги у складних системах, наявність відповідних діаграм стану.

Робота присвячена дослідженню фазових рівноваг на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

© А.А. Козьма, Є.Ю. Переш, І.Є. Барчій, В.В. Цигика, 2010