

547703646 - 03710

INIS - md - 3669

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ

СВОЙСТВА

ТВЕРДЫХ

МЕТАЛЛИЧЕСКИХ

СПЛАВОВ

МИНСК 1976

115-

Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

Министерство высшего и среднего специального
образования БССР

Секция по термодинамике металлических сплавов
Научного Совета по термодинамике и термохимии
Академии наук СССР

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени В.И.Ленина

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Тезисы докладов

3-го Всесоюзного научно-технического
совещания по термодинамике металли-
ческих сплавов

Минск, 6-8 октября 1976 года

Минск

Издательство БГУ им. В.И.Ленина

1976

УДК 541.11

О Р Г К О М И Т Е Т

А.А.ВЕЧЕР /зам.председателя/, В.А.ГЕЙДЕРИХ, П.В.ГЕЛЬД,
Я.И.ГЕРАСИМОВ /председатель/, В.Н.ЕРЕМЕНКО, Б.В.ЛИНЧЕВСКИЙ,
Г.М.ЛУКАШЕНКО, Б.Т.МЕЛЕХ, Л.А.МЕЧКОВСКИЙ, А.С.ПАШИНКИН,
В.В.САМОХВАЛ /ученый секретарь/, Л.А.ШВАРЦМАН /зам.председателя/

Ответственный редактор . А.А.Вечер

МЕТОДИКА ПОДБОРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЁТА СИСТЕМ СПЛАВОВ С НЕЗНАЧИТЕЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТЬЮ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Воронин Г.Ф., Горшкова Т.И.

Московский государственный университет

Задача подбора и термодинамического расчёта систем сплавов с незначительной зависимостью давления насыщенного пара от температуры возникает при создании устройств, в которых постоянно плотности паров рабочего вещества является основой их стабильной работы. Типичным примером могут быть квантовые магнетометры, атомные часы и другие устройства с оптической накачкой, содержащие пары щелочных элементов с плотностью 10^{10} – 10^{11} ат, см⁻³.

Из практики известно, что применение сплавов щелочных металлов позволяет иногда уменьшить температурную зависимость давления насыщенного пара рабочего вещества по сравнению с чистым щелочным элементом [1]. Теоретический анализ и количественные расчёты этого эффекта не проводились. Задача настоящей работы – заполнить этот пробел.

Легко показать, что при использовании бинарных гомогенных сплавов $A + B$ (под A подразумевается щелочной металл, а компонент B может быть любым, но с летучестью на 2–3 порядка ниже, чем у A), жидких или твёрдых, давление пара летучего компонента будет всегда возрастать с ростом температуры, причём темп этого возрастания нельзя сделать существенно меньше, чем у чистого щелочного металла.

В отличие от гомогенных сплавов давление насыщенного пара над гетерогенными смесями с ростом температуры может не только возрастать, но и уменьшаться. Этот эффект следует из термодинамики гетерогенных систем и неоднократно исследовался экспериментально при построении линий 3-х фазного равновесия на (P, T) –

-диаграммах [2]. Очевидно, что участок такой линии вблизи максимума давления пара является наиболее благоприятным для использования. Максимум давления пара А может наблюдаться в бинарных системах А + В при испарении компонента А из гетерогенной смеси, состоящей из жидких сплавов состава кривой ликвидус, x_e , и соединения $A_{(1-x_0)}B_{x_0}$ (или, в частности, чистого компонента В, когда $x_0 \equiv 1$), если концентрация компонента А в жидком сплаве больше, чем в соединении $A_{(1-x_0)}B_{x_0}$ ($x_e < x_0$). Используя результаты работы [3], для этой гетерогенной области можно записать:

$$R d \ln n_A / d(1/T) = \Delta \bar{H}_A - \Delta H_{v,A}^\circ + RT, \quad (I)$$

где $\Delta \bar{H}_A$ - парциальная молярная энтальпия образования указанной гетерогенной смеси, $\Delta H_{v,A}^\circ$ - энтальпия испарения чистого компонента А, n_A - плотность насыщенного пара при температуре Т, К.

Если обозначить через $\Delta H_f(x_0)$ интегральную теплоту образования жидкого сплава при составе кривой ликвидус и через $\Delta H_f^s(x_0)$ стандартную теплоту образования соединения $A_{(1-x_0)}B_{x_0}$, а также учесть, что

$$\Delta H_f(x_0) = \Delta H_f^s(x_0) + \Delta H_m(T), \quad (2)$$

где $\Delta H_m(T)$ - теплота плавления соединения $A_{(1-x_0)}B_{x_0}$ при температуре Т в общем случае, не равной температуре плавления соединения, то уравнение (I) можно записать в виде:

$$R d \ln n_A / d(1/T) = \Delta H_f^s(x_e) - \Delta H_{v,A}^\circ + RT + \frac{x_0}{x_0 - x_e} [\Delta H_m(T) + \Delta H_f(x_e) - \Delta H_f(x_0)] \quad (3)$$

У конгруэнтно плавящихся соединений почти всегда $\Delta H_f^s(x_0) < 0$ и во всяком случае $|\Delta H_f^s(x_0)| < \Delta H_{v,A}^\circ$, поэтому $\Delta H_f^s(x_0) - \Delta H_{v,A}^\circ + RT < 0$. В сочетании с очевидным условием $\lim_{x_e \rightarrow x_0} [\Delta H_f(x_e) - \Delta H_f(x_0)] = 0$ это означает существование в пределах гетерогенной смеси такой температуры (и состава x_0), при которой правая часть уравнения (3) обращается в ноль. Условие максимума плотности пара имеет вид:

$$x_e^{max} = x_0 \left[\frac{\Delta H_{v,A}^\circ - \Delta H_f(x_e) - RT}{\Delta H_{v,A}^\circ - \Delta H_f^s(x_0) - RT} \right]. \quad (4)$$

В случае сплавов без промежуточных фаз в формулах (3) и (4) следует считать $x_0 \equiv 1$, $\Delta H_f^s(x_0) \equiv -\Delta H_{m,B}^0(T)$ (теплота плавления чистого компонента В при температуре Т) и вместо (4) получим:

$$x_e^{\max} = \frac{\Delta H_{v,A}^0 - \Delta H_f(x_e) - RT}{\Delta H_{v,A}^0 + \Delta H_{m,B}^0 - RT} \quad (5)$$

При практических расчётах состав точки максимума плотности пара находится графическим решением уравнения (5), а абсолютная величина p_A и её температурная зависимость — интегрированием уравнения (3).

Применение многокомпонентных сплавов, естественно, значительно увеличивает возможности подбора нужной композиции. Основные принципы, которыми следует руководствоваться при этом подборе остаются теми же, что и в случае двухкомпонентных систем.

Литература

1. Н.М.Еремина, Ю.М.Сапожников, А.И.Пехтелев. Авт.свид.№448523, М.кл.Н01s I/00, 1974 г.
2. Ф.Крёгер. Химия несовершенных кристаллов, "Мир", М., 1969.
3. Г.Ф.Воронин. Парциальные термодинамические функции гетерогенных смесей и их применение в термодинамике сплавов. Сб. "Современные проблемы физической химии", т.9, 29 (1976).

ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ В ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОРЯДОК - БЕСПОРЯДОК

Козлов Э.В., Штерн Д.М., Каширин В.Б., Гудин О.А.
Инженерно-строительный институт, г.Томск
Томский государственный университет

К рассмотрению проблемы атомного упорядочения применены методы современной статистической физики: метод квантово-статистических функций Грина /п.1/, метод Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона /ББГКИ/ /п.2/ и метод интегрального представления /п.3/.

1. Построена система зацепляющихся уравнений на функции Грина бинарного сплава с парным взаимодействием. С помощью некоторых специального вида расщеплений рассматриваемая цепочка обрывается на двух первых уравнениях, из совместного решения которых получены функции Грина первого и второго порядка. Переход по известным спектральным соотношениям от функций Грина к соответствующим корреляционным функциям позволяет получить системы уравнений на одночастичные и парные вероятности заполнения атомами узлов кристаллической решетки. Полученные системы уравнений пригодны к описанию процессов атомного упорядочения в бинарных сплавах произвольной сверхструктуры и стехиометрии с любым числом сфер по взаимодействиям. Численные расчеты проведены для сверхструктур $B2 /CuZn/$, $L1_2 /Cu_3Au/$. Полученные результаты по зависимости параметра дальнего порядка $\langle \Pi \rangle$ от температур для $B2$ находятся в лучшем согласии с экспериментом, чем результаты других теорий /квантово-химической, Кирквуда/. Рассчитанные значения параметра Π для $L1_2$ практически совпадают с результатами теории Кикучи. Однако, если в теории Кикучи учитывались корреляции четвертого порядка, то в методе функций Грина рассмотрение было ограничено парными корреляционными функциями. Следует отметить, что все существующие теории, учитывающие парные вероятности, в отличие от нашей, вообще не описывают процесс упорядочения в сплавах типа Cu_3Au .

2. Система БЭКИ в суперпозиционном приближении Кирквуда была рассмотрена для сплавов со сверхструктурами B_2 и $L1_2$ стехиометрического состава. Для сверхструктуры B_2 окончательная система уравнений, описывающая зависимость параметра Π и параметра корреляции от $w/\kappa T$, где w — энергия упорядочения на первой координационной сфере, T — температура, имеет вид:

$$\ln \frac{1+\varphi}{1-\varphi} - 4\varphi \frac{w}{\kappa T} \left[1 - 4 \cdot \frac{\epsilon_{12}^{AB}}{1-\varphi^2} \right] = 0,$$

$$\ln \frac{[1-\varphi^2 - 4\epsilon_{12}^{AB}]^2}{[(1-\varphi)^2 + 4\epsilon_{12}^{AB}][(1+\varphi)^2 + 4\epsilon_{12}^{AB}]} + \frac{w}{\kappa T} = 0,$$

где φ — параметр Π ,

ϵ_{12}^{AB} — параметр корреляции на первой координационной сфере.

Численное решение обнаруживает практическое совпадение данной теории с квазихимической теорией. Аналогичным образом были получены уравнения для сверхструктуры $L1_2$ с учетом парных и четырехчастичных корреляций на первой сфере.

3. Уравнение на условную вероятность нахождения атома на узле можно записать в виде:

$$\langle \sigma_0 / \sigma_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} g_{j-A}(E_0) f_{j-A}(E_0) dE_0,$$

где $\langle \sigma_0 / \sigma_j \rangle$ — вероятность нахождения атома сорта A на узле "0" при условии, что на узле "j" находится атом того же сорта, E_0 — случайное поле, созданное атомами, окружающими узел "0". $g_{j-A}(E_0)$ — плотность функции распределения /ФР/ случайного поля, $f_{j-A}(E_0)$ — функция нагрузки. Вид плотности ФР определяет степень приближения. В частности, если плотность ФР имеет вид δ -функции, получаются уравнения, совпадающие с уравнениями типа Хачатуряна и Каули. Если же плотность ФР имеет вид нормального распределения, степень приближения уравнений соответствует квазихимической теории.

ВЕРОЯТНАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ХАРАКТЕРЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ СПЛАВОВ С УЧАСТИЕМ ЛАНТАНОИДОВ

Баянов А.П.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Предельными типами связи, участвующими в образовании бинарных соединений, являются ионная, ковалентная и металлическая. При обсуждении характера взаимодействия между различными металлами широко также используются донорно-акцепторные представления. Проявление различных типов связи обусловлено различным характером валентных электронов, принимающих участие в межатомном взаимодействии.

Для выявления сведений о типе химической связи и характере электронов, участвующих в образовании связи, в сплавах лантаноидов с различными металлами нами проводится:

- 1) анализ абсолютных значений изменения энтальпии или энергии Гиббса при образовании межатомных соединений;
- 2) сопоставление экспериментальных значений энтальпии образования с вычисленными по методу Кубашевского;
- 3) анализ диаграмм градиентных значений изменения энтальпии и энергии Гиббса;
- 4) изучение особенностей термодинамических характеристик соединений европия, иттербия и церия среди других лантаноидов в бинарных соединениях с разными элементами.

Согласно Робинсону и Биверу энтальпии образования межатомных соединений с ионной связью колеблются приблизительно от -10 до -40 ккал/г-ат, соединений с ковалентной связью от -3 до -8 ккал/г-ат и с металлической связью — численно меньше -8 ккал/г-ат. По-видимому, эти критерии термохимической оценки типа химической связи справедливы и для соединений лантаноидов с p - и d -элементами. Однако для соединений лантаноидов характерно скорее всего наложение нескольких типов связи: ионной, металлической и ковалентной. Ионная связь усиливается с ростом числа p -электронов. Металлическая связь преобладает в соединениях с наиболее тяжелыми p^I - и p^2 -элементами, ковалентная — с наиболее легкими (бором, углеродом и др.) элементами.

Из сопоставления экспериментальных значений энтальпии образования с вычисленными значениями по методу Кубашевского установлено наличие значительной доли неметаллического взаимодействия в сплавах лантаноидов с р-элементами, а химическая связь между магнием и лантаноидами имеет преимущественно металлический характер.

На основании особенностей термодинамических свойств соединений европия, иттербия и церия среди других лантаноидов в бинарных системах с разными элементами установлено, что изменение энтальпии и энергии Гиббса при переносе европия, иттербия или церия из чистого металла в соединение связано с их валентным состоянием и зависит от природы другого элемента. Термохимические особенности соединений европия и иттербия определяются, по-видимому, характером взаимодействия разных элементов с 5d-электронами лантаноидов. Если второй элемент не выступает в роли акцептора d-электронов, то в соединениях с ним европий и иттербий остаются в двухвалентном состоянии, в отличие от других трехвалентных лантаноидов, и изменение энтальпии при этом или укладывается в общий ряд для лантаноидов или оказывается более отрицательным по сравнению с энтальпиями образования соединений соседних лантаноидов. Если для образования соединения необходимо три валентных электрона лантаноида, то в случае европия и иттербия наблюдаются 4f-5d-переходы. При этом изменение энергии Гиббса и энтальпии при образовании соединений европия и иттербия меньше, чем при образовании одновалентных соединений соседних лантаноидов.

В случае, когда значения энтальпии образования соединений европия и иттербия укладываются в общий ряд значений энтальпии образования соединений лантаноидов, предполагается, что третий валентный электрон лантаноида (5d-электрон) не участвует в локализованной химической связи (его энергетический вклад в связь мал), коллективизирован и обеспечивает металлическую проводимость. Подобного типа соединения, например монохалькогениды европия и иттербия, у которых оба валентных электрона заняты в образовании локализованной связи, могут оказаться изоляторами или полупроводниками.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ НАТРИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ВТОРОЙ - ШЕСТОЙ ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Быкова М.А.

Ленинградский политехнический институт им. М.И.Калинина

Исследования термодинамических свойств жидких металлических систем в сочетании с данными диаграмм состояния позволяют подойти к оценке стандартных энтальпий образования и энтропий соединений, имеющих в этих системах. Подобного рода возможности обсуждались, в частности, Г.Ф.Ворониным [1]. Данные о жидких сплавах использованы при определении свойств некоторых соединений в твердом состоянии в справочнике Миллса [2].

В наших работах весьма подробно изучены термодинамические свойства жидких сплавов натрия с кадмием, ртутью, галлием, индием, таллием, оловом, свинцом, сурьмой, висмутом, серой, селеном и теллуром. Специальное внимание было уделено изучению систем при малых содержаниях натрия (до $X_{Na} = 0,1$, где X_{Na} - атомная доля натрия в сплаве), что повысило точность расчетов как интегральных величин, так и парциальных молярных свойств второго компонента во всей области составов [3]. Исследования выполнялись методом измерения электродвижущих концентрационных цепей с применением твердого электролита, обладающего катионной проводимостью. Определение температурной зависимости энергии Гиббса для жидких сплавов дало возможность рассчитать энтальпию и энтропию смешения. В последнее время для некоторых жидких систем, содержащих натрий, опубликованы результаты прямых калориметрических измерений теплоты смешения [4]. Наши данные с ними хорошо согласуются [5]. Повторные исследования термодинамических свойств отдельных систем различными авторами и различными методами подтвердили достаточно высокую надежность экспериментальных данных.

Все это позволило использовать сведения о жидких сплавах для оценки термодинамических характеристик ряда соединений, образующихся в перечисленных выше двойных системах, в твердом состоянии. К числу таких соединений относятся $NaCd_2$, $NaCd_6$, $NaHg_2$, Na_5Ga_8 , $NaGa_4$, Na_2In_3 , $NaTl$, $NaPb$, Na_2Sn , $NaSn$, Na_3Bi , $NaBi$, Na_3Sb , $NaSb$, $NaTe_3$, Na_2Se_2 и некоторые другие. При

этом применялись различные методы расчетов в зависимости от температуры и характера плавления соединений, температурного интервала исследования жидкого сплава, наличия данных о теплотах плавления или теплоемкостях интерметаллидов и т.п. Во всех случаях оценивалась величина погрешности. Для ряда соединений результаты расчета сравниваются с имеющимися в литературе калориметрическими данными [4]. Как правило, совпадение вполне удовлетворительное.

Предпринята попытка анализа отдельных вкладов в величину энтропии смешения жидких сплавов с учетом данных о термодинамических характеристиках соответствующих твердых фаз.

Литература

1. Г.Ф.Воронин. Депонировано в ВИНТИ, № 2963-71, РЖ.Хим., 24 Б 865, 1972.
2. K.C.Mills, *Thermodynamic Data of Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, London, 1974.
3. Е.А.Майорова. Труды Ленингр. политехн. ин-та, № 348, 24, 1976.
4. R.Hultgren et al., *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Amer. Soc. for Metals, 1973.
5. А.Г.Морзачевский, Е.А.Майорова, Труды Ленингр. политехн. ин-та, № 348, 3, 1976.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ТВЕРДЫХ СУЛЬФИДАХ ЖЕЛЕЗА (ПО ДАННЫМ ЯТРС)

Иоффе П.А., Вайсбурд С.Е., Немехман Л.И.
Институт "Гипроникель", Ленинград

В системе железо-сера образуются соединения, отвечающие составам $Fe_{1-x}S$, Fe_3S_4 , FeS_2 . Исследование зависимости энтальпии образования сульфидов железа от состава показало, что в пределах $FeS_{1.00}$ - $FeS_{1.13}$ эта величина монотонно возрастает от 22,4 до 25,2 ккал/г-моль и составляет 39,0 для FeS_2 [1]. Как следует из характера изменения энтальпии образования, сульфиды железа упрочняются по мере увеличения $S:Fe$.

В таблице приведены параметры мёсбауэровских спектров железа в сульфидах при комнатной температуре:

Ф-ла	Сульфид	χ' мм/сек.	мм/сек.	кэвт	Источ- ник
$Fe_{1-x}S$	Макинавит	0	0	0	[2]
FeS	Троилит	$0,80 \pm 0,07$	$0,24 \pm 0,07$	313 ± 3	[5]
Fe_9S_{10}	Гексагональн.	$1,15 \pm 0,07$	$-0,13 \pm 0,07$	315 ± 3	[5]
	пирротин	$1,56 \pm 0,07$	$0,00 \pm 0,07$	318 ± 3	
Fe_2S_8	Монокл.	$0,65 \pm 0,07$	$0,22 \pm 0,07$	331 ± 3	[5]
	пирротин	$0,82 \pm 0,07$	$0,20 \pm 0,07$	306 ± 3	
		$0,51 \pm 0,07$	$0,07 \pm 0,07$	242 ± 5	
Fe_3S_4	Смалтит	$0,82 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,06$	295	[3]
FeS_2	Пирит	$0,42 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,01$	0	[4]
FeS_2	Марказит	$0,40 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$	0	[4]

χ' Относительно $\alpha-Fe$ металлического.

Анализ параметров мёсбауэровских спектров показывает, что химическое состояние железа в перечисленных сульфидах можно представить как $3d^6 4s^x$, где x , согласно [6], колеблется от 0 в гексагональном пирротине до примерно 1 в пирите и марказите. В макинавите атомы железа образуют трехмерный кластер, в пределах которого реализуется металлическая

$d-d$ связь трех высокоспиновых ионов Fe^{2+} [2]. В ряду трои-лит-моноклинный пирротин, к которому, согласно [7], относится и смейтит, по мере увеличения дефицита железа происходит перестройка структуры, обеспечивающая сохранение указанного химического состояния катиона, и увеличивается ковалентный вклад в связь железо-железо [5]. Одновременно возрастает, и в пирите и марказите достигает апогея, тенденция к образованию аниона S_2^{2-} [7]. Поскольку увеличение соотношения $S:Fe$ не приводит к доокислению последнего до Fe^{3+} , происходящее при этом увеличение энтальпии образования, вероятно, не связано с упрочнением связи железо-сера.

Сопоставление данных по термохимии сульфидов железа и по исследованию эффекта Мёссбауэра в них позволяет предположить, что изменение энтальпии образования связано с характером внутрикомпонентных связей.

Поскольку величина энтальпии образования сульфидов железа возрастает от троилита к пириту, т.е. с ослаблением металлического характера связи железо-железо, и возрастанием вероятности образования аниона S_2^{2-} , логично предположить, что связь сера-сера в этих соединениях оказывается более прочной, чем связи металл-металл и металл-сера.

Л и т е р а т у р а

1. Т.А.Столярова. Канд.дис. ЛГУ, 1966 г.
2. D. J. Vaughan, M. S. Ridout, "The Mössbauer Investigations some sulphide minerals. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, N3, 741-746 (1971)
3. Е.Ф.Макаров, В.А.Повицкий, Р.А.Стукан. "Изв.АН СССР, сер.физич.", **34**, № 5, (1971).
4. Гончаров Г.Н., Томилов С.Б., Останевич Ю.М. Исследование сульфидов железа с помощью эффекта Мёссбауэра. "Изв.АН СССР, сер.геологическ.", № 8, 1970, стр.79-89.
5. Иоффе П.А. Канд.дис. ЛПИ им.М.И.Калинина, 1976 г.
6. Л.Уолкер, Дж.Вертгейм, В.Джаккарино. Интерпретация изомерного сдвига для Fe^{57} . -В сб. "Эффект Мёссбауэра". М., ИЛ., 1962.
7. И.Костов. Минералогия, "МИР", М. 1971.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ

Лебедев В.А.

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова,
г.Свердловск

Сплавы f-элементов с легкоплавкими металлами (Me_2) помимо важного прикладного значения интересны как системы с сильным взаимодействием компонентов. Изучению их термодинамических свойств посвящено более 100 работ. Систематически исследованы лишь сплавы урана, тория, лантана, церия. Сведения о сплавах остальных актиноидов и лантаноидов либо отсутствуют, либо имеются в единичных работах. Для оценки неизвестных величин изучена взаимосвязь между термодинамическими свойствами сплавов и физико-химическими свойствами компонентов.

Энтальпии образования из твердых компонентов наиболее бедных f-элементами соединений с определенным металлом Me_2 проявляют явную зависимость от разности электроотрицательности элементов (табл. I). При использовании значений χ по Гацанову отклонения величин ΔH от аппроксимирующих уравнений близки к погрешности измерений ($\pm 2-3$ ккал/моль). Коэффициенты "b" приблизительно могут быть представлены как произведение кратности связи (n) на энергию одинарной ковалентной связи частично ионного характера (E). $E = -100 \cdot \chi^2 \pm 5-10$ кДж/моль⁻¹ [1]. При использовании χ по Полингу "n" близко к стехиометрическому числу Me_2 в соединениях, для χ по Бацанову - к среднему числу ближайших равноименных соседей Me_I и Me_2 . Коэффициенты "a" взаимосвязаны с размером атома легкоплавкого металла (r_2) таким образом, что уменьшение r_2 способствует увеличению отрицательного значения ΔH .

Зависимости ΔH от χ описывают экспериментальные данные не хуже, чем зависимости ΔH от χ^2 . Коэффициенты "d" для большинства Me_2 примерно постоянны, а "c" закономерно возрастают с ростом r_2 . В результате удалось вывести [4] обобщающие уравнения, которые удовлетворительно описывают ΔH растворов, соединений f- и p-элементов, в том числе трионидов, три-

бромидов.

Таблица I

Коэффициенты эмпирических уравнений $\Delta H = a + b \cdot \Delta \epsilon^2$,

$$\Delta H = c + d \cdot \Delta \epsilon$$

Me ₂	$\Delta \epsilon$	$\Delta H = a + b \cdot \Delta \epsilon^2$			$\Delta H = c + d \cdot \Delta \epsilon$			$r_2^0, \text{\AA}$ [3]
		a, ккал	-b, ккал	$S_{O,2}^2$	c, ккал	-d, ккал	$S_{O,2}^2$	
Zn [1]		-46,6	69,4	66,3	-33,3	63,9	52,7	1,38
Al		-37,5	55,4	24,2	-31,5	39,7	9,9	1,47
Ga		-35,3	95,9	42,0	-27	73,6	31,2	1,45
In		-20,8	70,8	24,3	-10,5	63,6	26,6	1,64
Sn, Sb		-32,7	41,8	63,3	-10,5	63,6	26,6	1,71
Pb, Tl		-5,6	55,5	24	16	75,1	22,2	1,76
Bi		-17,5	55,4 ^o	50,9	12,6	82,9	26,5	1,83
Zn [2]		-25	235	23,5	8,8	186,4	17,7	1,38
Al		-29	197,0	3,4	-29	92,2	3,5	1,43
Ga		-14	199,6	15,5	13,3	170,8	11,5	1,45
In		-7,7	189,6	8,9	18,2	150	7,7	1,64
Sn, Sb		-19,3	126,6	21,6	17,2	138	31,6	1,71
Pb, Tl		17	155,6	7,6	55,5	164	8,5	1,76
Bi		14,6	140,2	12,4	55,5	164	8,5	1,83

Систематизация накопленного материала убедительно свидетельствует о том, что на величины энтальпии образования соединений f-элементов с легкоплавкими металлами наряду с разностью электроотрицательности компонентов существенно влияет и равномерный фактор, что соотношением Полинга не учитывается.

Между избыточными парциальными характеристиками Me_I в растворах и парциальными -в равновесных с насыщенными растворами соединениях выявлена прямопропорциональная зависимость (табл.2).

Уравнения табл.2 позволяют, зная характеристики соединений, оценить характеристики растворов, растворимость Me_I в Me₂. Отклонение от аппроксимирующих уравнений опытных значений $\Delta \bar{H}^o$ и $\Delta \bar{S}^o$ близко к погрешности их измерения. В тех случаях, когда коэффициенты "b" значительно отличаются от единицы, возможна оценка термодинамических характеристик растворов и соединений по коэффициентам температурной зависимости и величинам раство-

ривости.

Таблица 2

Коэффициенты эмпирических уравнений

Me ₂	$\Delta \bar{H}^* = a + b \cdot \bar{H}$		$\Delta \bar{S}^* = a + b \cdot \bar{S}$		$\Delta \bar{G}^*_{1000K} = a + b \cdot \bar{G}$	
	a, ккал/г-ат	b	a, э.е./г-ат.	b	a, ккал/г-ат	b
Zn	31,86	0,985	17,62	0,886	10,28	1,002
Cd	19,47	0,902	37,75	1,299	-	-
Al	9,21	0,949	12,47	1,340	7,90	1,037
Ga	28,80	1,267	10,42	1,271	15,18	1,181
In	32,60	1,374	7,58	1,094	18,74	1,35
Sn	66,80	1,973	-	-	21,14	1,286
Pb	15,92	0,841	-	-	15,03	1,144
Bi	8,74	0,901	0,71	0,523	6,97	1,009

Если коэффициент "b" уравнений $\Delta \bar{G}^* = a + b \cdot \bar{G}$ близок к 1 (цинк, алюминий, висмут), то величины растворимости элементов определяются только размерным фактором. Если "b" > 1 (галлий, индий, олово, свинец), то усиление взаимодействия в системе благоприятствует растворению редких элементов в легкоплавких металлах.

Установленные соотношения не претендуют на строгое количественное предсказание неизвестных величин. Тем не менее, обобщая накопленный материал, они пригодны для оценочных расчетов, при выборе резко различающихся результатов, полезны при разработке теоретических моделей.

Литература

1. Полинг Л. Общая химия. Перевод с англ. Сахарова В.М. Под редакцией профессора Карапетянца М.Х. М., "Мир", 1974, с.168.
2. Бацанов С.С. "Ж.структурн.химии", 1964, 5, 293.
3. Бацанов С.С. "Ж.структурн.химии", 1962, 3, 616.
4. Лебедев В.А. "Атомная энергия", 1976, 40, № 4.

О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТЯХ ИЗЫТОЧНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ

Бурылев Б.П.

Краснодарский политехнический институт, Краснодар

Предложена формула для избыточной энергии Гиббса бинарного раствора

$$\Delta G^{изб} = K X_1^m X_2^l,$$

где K зависит от температуры и описывается уравнением

$$K = P + Q/T.$$

Из точки экстремума функции $\Delta G^{изб}$ от X_2 находим

$$\partial \Delta G^{изб} / \partial X_2 = m / (1 - X_2^2).$$

Если $X_2^3 = 0,5$, что отвечает соединению АВ, то $\ell = m$. Для $X_2^3 = 0,667$ - соединение АВ₂ - $\ell = 2m$, а для $X_2^3 = 0,333$ - соединение А₂В (или АВ_{0,5}) - $\ell = \frac{m}{2}$ и т.д., причем $\ell = n \cdot m$, где n - индекс при В соединения АВ_n.

Для избыточной энтропии получим

$$\Delta S^{изб} = -d\Delta G^{изб}/dT = (Q/T^2) X_1^m X_2^l,$$

для теплоты смешения

$$\Delta H = (P + 2Q/T) X_1^m X_2^l,$$

а для избыточной теплоемкости

$$\Delta C_p^{изб} = d\Delta H/dT = -(2Q/T^2) X_1^m X_2^l.$$

Для интегральных избыточных химических потенциалов компонентов получим

$$M_1^{изб} = RT \ln f_1 = K X_1^{m-1} X_2^l [m - (m + \ell - 1) X_1]$$

и

$$M_2^{изб} = RT \ln f_2 = K X_1^m X_2^{\ell-1} [\ell - (m + \ell - 1) X_2].$$

Результаты обсуждены на примере систем палладия с металлами группы IB - Cu, Ag, Au.

Так для системы Pd - Cu находим $m = 1$, $\ell = 1,5$, $K = -9500$, $Q = -1300000$, $P = 8200$.

Поэтому при $T = 1000$ К зависимость активности меди от состава передается уравнением

$$\lg a_{Cu} = \lg X_{Cu} - 3,54 X_{Pd}^2 X_{Cu}^{0,5}.$$

Результаты согласуются с опытными данными.

Получены концентрационные зависимости $\Delta H^{см}$, $\Delta G^{изб}$, $\Delta S^{изб}$ и $\Delta C_p^{изб}$.

МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ИЗ АНАЛИЗА ЛИНИИ ЛИКВИДУС ВБЛИЗИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ

Бурылев Б.П.

Краснодарский политехнический институт, Краснодар

Из условия гетерогенного равновесия твердое - жидкое следует, что в соответствии с работой [1]

$$\left(\frac{d^2T}{dx_2^2} \right)_{\max} = - \frac{T (d\mu_2/dx_2)_{\max}}{\Delta H (1-x_2)}, \quad (I)$$

где x_2 - мольная (атомная) доля второго компонента,

T - температура ликвидуса,

ΔH - изменение энтальпии при переходе из твердого состояния в жидкое,

μ_2 - химический потенциал второго компонента.

Из диаграммы состояния вблизи максимума химического соединения можно получить зависимость температуры плавления (T) от концентрации добавляемого элемента x_2 . Эта зависимость имеет следующий вид

$$\begin{array}{ccccc} T^{\text{II}} & T^{\text{I}} & T^{\max} & T^{\text{III}} & T^{\text{IV}} \\ x_2^{\text{II}} & x_2^{\text{I}} & x_2^{\max} & x_2^{\text{III}} & x_2^{\text{IV}} \end{array}$$

С помощью графического дифференцирования находим значения $\frac{dT}{dx_2}$. Построив зависимость $\frac{dT}{dx_2}$ от x_2 , после вторичного дифференцирования находим $\frac{d^2T}{dx_2^2}$, после чего из уравнения (I) получаем величины $\frac{d\mu_2}{dx_2}$.

Так как

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + RT \ln f_2,$$

то для постоянной температуры находим

$$\frac{d \ln f_2}{dx_2} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\mu_2}{dx_2} - \frac{1}{x_2}. \quad (2)$$

Расчет для отмеченных пяти температур позволяет найти значения $\frac{d \ln f_2}{dx_2}$ при разных составах и температурах. Представляя зависимость логарифма коэффициента активности с помощью полиномов или выражений, основанных на какой-либо модели раствора, можно получить значения $\frac{d \ln f_2}{dx_2}$, сравнение которых с опытными величинами позволит установить константы в уравнениях. С помощью найденных констант можно рассчитать все термодинамические избыточные величины $\Delta G^{\text{изб}}$, $\Delta S^{\text{изб}}$ и $\Delta H^{\text{изб}}$.

Так, если представить зависимость логарифма коэффициента активности с помощью ряда [2]

$$\ln f_2 = Ax_1 + Bx_1^2, \quad (3')$$

то получим

$$\frac{d \ln f_2}{dx_2} = -A - 2B(1-x_2). \quad (4)$$

На основании опытных данных составляем систему уравнений

$$\left(\frac{d \ln f_2}{dx_2}\right)^{\bar{II}} = -A - 2B(1-x_2^{\bar{II}}) \quad (5)$$

и $\left(\frac{d \ln f_2}{dx_2}\right)^{\bar{IV}} = -A - 2B(1-x_2^{\bar{IV}}), \quad (6)$

из которой находим величины A и B при $T^{\bar{II}} = T^{\bar{IV}}$, а также систему

$$\left(\frac{d \ln f_2}{dx_2}\right)^{\bar{I}} = -A' - 2B'(1-x_2^{\bar{I}}) \quad (7)$$

и $\left(\frac{d \ln f_2}{dx_2}\right)^{\bar{III}} = -A' - 2B'(1-x_2^{\bar{III}}), \quad (8)$

из которой находим константы A' и B' при $T^{\bar{I}} = T^{\bar{III}}$.

Предполагая линейную зависимость констант A, A' и B, B' от температуры, находим

$$A = M + N T^{\bar{II}} \quad (T^{\bar{II}} = T^{\bar{IV}}),$$

$$A' = M + N T^{\bar{I}} \quad (T^{\bar{I}} = T^{\bar{III}}),$$

откуда определяем константы M и N , и

$$B = P + Q T^{\bar{II}} \quad (T^{\bar{II}} = T^{\bar{IV}}),$$

$$B' = P + Q T^{\bar{I}} \quad (T^{\bar{I}} = T^{\bar{III}}),$$

откуда рассчитываем константы P и Q .

С помощью найденных констант M, N и P, Q получаем $A^{\bar{II}}$ и $B^{\bar{II}}$ для $T^{\max}$, а затем для $x_2^{\max}$ определяем $\left(\frac{d \ln f_2}{dx_2}\right)^{\max}$ и сопоставляем с опытной величиной, найденной из уравнения (2). В случае значительного различия можно подобрать другой вид аналитической зависимости коэффициента активности от состава, чем уравнение (3), а также другой вид зависимости констант нового уравнения от температуры.

Подобный метод позволяет по конфигурации линии ликвидуса вблизи химического соединения определить все термодинамические характеристики раствора. В этом его главное преимущество перед полученными ранее уравнениями разных авторов.

Л и т е р а т у р а

1. Бурылев Б.П. Buletinul Institutului Politehnic din Iasi. Serie Noua., 1966, t.XII(XVI), f.3-4, s. 139 - 146.
2. Бурылев Б.П., Гершунина В.Я. „Ж.физ.химии“, 1975, т.XIIX, № 9, с.2211 - 2215.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СПЛАВОВ И ХИМИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АТОМОВ-КОМПОНЕНТОВ

Кобер В.И.

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова,
г.Свердловск

Сравнение теплот атомизации элементов Периодической системы в зависимости от числа связывающих электронных пар показывает, что они монотонно возрастают при увеличении числа орбиталей связи от 1 до 4 и также монотонно убывают при их уменьшении (табл. I).

Таблица I

Сравнение теплот атомизации элементов

Эл-т	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
ΔH ат.	38.4	77.9	135	170.9	113	60.4	19.7	0.50
Эл-т	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
ΔH ат.	25.9	35.6	77.5	108	79.8	66	32.2	1.84
Сродство к элект- рону	-	-0.32	+0.52	+1.46	+0.77	+2.07	+3.76	-1.0

Такое сопоставление позволило Полингу, по мнению [1], сделать вывод о том, что связи в s- и p-металлах должны быть эквивалентны связям в неметаллических соединениях.

Различия в значениях термодинамических функций сплавов следует, по-видимому, искать в особенностях свойств взаимодействующих валентных электронов атомов-компонентов. Каждый ансамбль валентных электронов характеризуется определенной энергией связи (энергией ионизации) и пространственным распределением электронной плотности. Известно, что энергия ионизации первого электрода атомов Периодической системы элементов также сохраняет периодичность. Кроме того, каждый атом характеризуется определенным сродством к электрону (табл. I) [2]. Из при-

веденного примера видно, что сродство к электрону находится в непосредственной зависимости от степени достроенности электронной оболочки.

Зависимость изменения термодинамических характеристик для разбавленных и насыщенных висмутовых растворов [3] от значений энергий ионизации валентных электронов приведена в табл.2.

Таблица 2

Сравнение термодинамических характеристик висмутовых растворов при 1000 К с энергией ионизации валентных электронов (Стандартное состояние - твердые β -La, δ -Ce, δ -Y)

Элемент	$\Sigma I, \text{эВ}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{мс}}$ ккал/г-ат	$-\Delta \bar{G}_{\text{мс}}^{\text{эф}}$ ккал/г-ат	$-\Delta \bar{H}_{\text{мс}}$ гкал/г-ат	$-\Delta \bar{G}_{\text{мс}}$ ккал/г-ат.
Y	39.11	39.0	37.7	51.1	46.2
Ce	38.72	52.0	43.0	64.9	49.6
La	36.21	50.6	47.1	66.1	51.0

Наблюдается определенная зависимость между сопоставляемыми величинами.

Интересно проследить за изменением термодинамических характеристик сплавов (например, самарий-легкоплавкий металл, табл.3 [4]) при замене одного из компонентов таким образом, чтобы изменялось число связывающих электронов (орбиталей связи) или атомы одного из компонентов были бы элементами-аналогами.

Таблица 3

Сравнение термодинамических характеристик сплавов при 1000 К [5], ккал/г-ат

Эл- ТН	$-\Delta \bar{H}_{\text{мс}}$ ккал/ г-ат	$-\Delta \bar{G}_{\text{мс}}^{\text{эф}}$ ккал/ г-ат	$-\Delta \bar{H}_{\text{мс}}$ ккал/ г-ат	$-\Delta \bar{G}_{\text{мс}}$ ккал/ г-ат	Эл- ТН	$-\Delta \bar{H}_{\text{мс}}$ ккал/ г-ат	$-\Delta \bar{G}_{\text{мс}}^{\text{эф}}$ ккал/ г-ат	$-\Delta \bar{H}_{\text{мс}}$ ккал/ г-ат	$-\Delta \bar{G}_{\text{мс}}$ ккал/ г-ат
Ж	53.97	34.42	63.55	38.98	-	-	-	-	-
См	56.85	42.02	72.02	56.67	Рб	40.35	34.70	49.66	39.40
Х	77.64	56.33	91.72	62.07	В:	53.86	45.87	61.64	49.11

Из данных таблицы видно, что увеличение числа электронов связи от одного до трех приводит к закономерному увеличению значений $-\Delta \bar{H}$, $-\Delta \bar{G}$ и $-\Delta \bar{G}_{\text{мс}}^{\text{эф}}$. Наблюдается также их увеличение при переходе от металлов шестого к металлам пятого периода.

Анализ около трехсот бинарных диаграмм состояния позволяет считать, что количество соединений в системах обусловлено

достройкой электронами атомов доноров вакантных орбиталей атомов компонента-акцептора до образования устойчивых $s^2, p^4, p^6, d^5, d^{10}, f^7, f^{14}$ конфигураций связи. Относительная термическая устойчивость соединений связана с различной стабильностью электронных ансамблей и числом орбиталей связи [5].

В качестве примера использования доноро-акцепторного механизма взаимодействия разноименных атомов можно привести оценочный расчет избыточной свободной энергии образования разбавленного лантан-алюминиевого раствора.

Исходя из диаграммы состояния $La-Al$ примем, что атомы алюминия в соединении $LaAl$ имеют $3s^2 3p^3$ устойчивую конфигурацию связи. Разность в энергиях ионизации взаимодействующих атомов лантана, алюминия (с электронной конфигурацией подобной атомам фосфора) отнесенная к одной паре разноименных атомов, и будет оценочным значением $\Delta \bar{G}_{La}^{изб.*}$.

$$\Delta I = I_{La} - I_{Al} = 5.614 - 10.55 = -4.936 \text{ эВ}$$

$$\Delta \bar{G}_{La}^{изб.*} = -\frac{4.936 \cdot 23.069}{4} = -28.4 \text{ ккал/моль} = -28.4 \text{ ккал/г.ат.}$$

Экспериментальные значения $\Delta \bar{G}_{La}^{изб.*}$ в интервале температур от 1000 до 1500 и 2000°C изменяются от 32.1 до 16.2 и 12.3 ккал/г.ат [6].

Литература

1. Л. Брюэр, в Кн. "Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов", "Металлургия", М., 1966, с. 211.
2. "Физико-химические свойства элементов", справочник, "Наукова думка", Киев, 1965.
3. В. И. Кобер, В. А. Лебедев, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, А. И. Белоусов, "Ж. физ. химии", 49, № 8, с. 1986, 1971.
4. В. А. Лебедев, В. В. Ефремов, В. И. Кобер, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, Л. Ф. Ямщиков, В. А. Кадочников, в кн. "Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами", "Наука", Москва, 1975, с. 96.
5. В. И. Кобер, И. Ф. Ничков, "Ж. физ. химии", 49, № 6, 1405, 1975.
6. В. И. Кобер, В. А. Лебедев, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, А. Калиновский, "Известия АН СССР. Металлы", № 2, 91, 1972.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВКЛАДЫ В ТЕРМОДИНАМИКУ РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ

Иванченко Ю.М., Лисянский А.А.

Физико-технический институт АН УССР, г.Донецк

Исследовано взаимодействие электронов проводимости с системой магнитных примесей, упорядочивающихся за счет косвенного обмена в предположении, что примеси хаотически распределены в немагнитной металлической матрице. Показано, что в такой системе происходит существенная перенормировка электронного спектра, в частности, резко возрастает эффективная масса электронов на поверхности Ферми, что приводит к увеличению в несколько раз электронной теплоемкости /такое увеличение неоднократно наблюдалось экспериментально [1] /.

Расчет электронной собственно энергетической части в теории возмущений по константе J обменного взаимодействия приводит к бесконечному ряду, содержащему степени $J^n (q/\epsilon_0)/\epsilon_0$ — энергия примеси в эффективном обменном поле, возникающем благодаря упорядочению примесей, ϵ_0 — энергия Ферми/. Этот ряд сходится с увеличением $\ln(q/\epsilon_0)$. В связи с этим в настоящей работе получено выражение, где расходящиеся члены отсуммированы.

Собственно энергетическая часть Σ может быть представлена в виде бесконечного произведения, которое всегда сходится при $J > 0$, а при $J < 0$ для его сходимости требуется выполнение неравенства $J \ln(q/\epsilon_0)/\epsilon_0 < 1/2$. Сохранение в этом произведении первых двух сомножителей соответствует суммированию всех членов в Σ , содержащих в каждом данном порядке по константе J максимальную степень большого логарифма $\ln(q/\epsilon_0)$. В конечном итоге после усреднения по хаотическому распределению примесей для собственно энергетических частей электронов со спинами, направленными по $+/$ и против $-/$ поля $\vec{Q}$, можно выписать выражения

$$\Sigma_+(\omega + i\delta) = F(\omega, Q); \quad \Sigma_-(\omega + i\delta) = -F^*(\omega, Q)/I$$

$$F(\omega, Q) = - \frac{J \ln(q/\epsilon_0)}{2} \left\{ 1 - \lambda q(Q + \omega) - i\pi \lambda \left[f(Q + \omega) + \frac{S(S+1)}{2M(qQ)} - \frac{1}{2} \right] \right\}^{-1};$$

$$g(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{f(\omega) + \gamma(\Omega)}{\omega - \Omega}$$

(здесь L - атомная концентрация примесей, $\beta = 1/T$ - обратная температура, $M(\pi) = 5B_s(\pi)/B_s$ - функция Бриллюэна, $\lambda = J/c_0$, f и γ - функции распределения Ферми и Бозе, s - спин примеси, $\delta = +0$).

При выводе соотношения $|I|$ предполагалось, что упорядочение уже наступило и поле Q не мало, так что выполняется неравенство $M^2 \gg (J s (s+1)/c_0)^2$, следовательно, выражение $|I|$ в пределе $Q \rightarrow 0$ не приведет к эффекту Кондо, возникающему благодаря рассеянию электронов на свободных магнитных примесях.

Из выражения для Σ видно, что в окрестности поверхности Ферми в области $\omega \sim Q$ электронный спектр сильно перенормируется, причем эта перенормировка более значительна для $/-/-$ электронов, в возрастание эффективной как $/+/-$, так и $/-/-$ электроны дают одинаковый вклад:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{2u^2}{u^2 + \gamma^2} \cdot \frac{1}{|\lambda M(u^2 + \gamma^2)|} \cdot \frac{\ln^2(u^2 + \gamma^2) - (\pi s)^2}{\ln^2(u^2 + \gamma^2) + (\pi s)^2} / 2$$

где $u = Q/T_K / T_K$ - температура Кондо/, $\gamma = \pi T / 4 T_K$.

Для внутреннего поля Q получено уравнение:

$$Q = -\lambda \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(-\frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \right) \text{Re} F(\omega, Q)$$

Анализ этого уравнения показывает, что Q пропорционально концентрации примесей и практически не зависит от температуры /исключая область вблизи критической температуры перехода в упорядоченное состояние/. Отсюда следует, что добавка к эффективной массе $/2/$, а с ней и добавочная теплоемкость ΔC слабо зависят от концентрации примесей. Поскольку $Q \gg T$, то зависимость Δm от T можно пренебречь, а в ΔC следует ожидать линейный температурный ход.

Литература

1. Pottol R. J., Brewer D. F., Emerson D. J. J. Low Temp. Phys., 9, 155, 1978.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ощерин Б.Н.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

1. Большинство изучаемых в настоящее время сложных полупроводниковых соединений являются аналогами соответствующих бинарных по гальвано-магнитным свойствам. В докладе рассмотрена аналогичность ряда физико-химических свойств на основе аналогии в критерии плавления Линдемана. Эмпирический численный коэффициент в формуле Линдемана для кубических кристаллов веществ сложного состава рассчитан в работе [1]:

$$\Theta_x = \left[\text{const} / \alpha^{1/3} \right] T_{\text{пл}}^{1/2} \cdot d^{1/3} / \bar{M}^{5/6}; \quad (1)$$

здесь $\bar{M}$ - средний атомный вес на узел решетки; d - плотность; $T_{\text{пл}}$ - температура плавления; K - коэффициент в квадратных скобках имеет следующие расчетные значения:

Структура	ГЦК	ОЦК	Тип	Тип алмаза и сфалерита
$\left[\text{const} / \alpha^{1/3} \right]$	147	151	165	189

На основе анализа (1) показано, что критерии плавления полупроводниковых соединений $A^1B^3C_2^6$ и A^2B^6 , $A^2B^4C_2^5$ и A^3B^5 аналогичны и численные коэффициенты в (1) равны соответственно 125 и 189. По экспериментальным данным Θ_x 125 ± 26 и 185 ± 26 . Для тройных соединений по (1) выполнен расчет низкотемпературного предела характеристической температуры (ХТ) в хорошем согласии с опытными данными. Обсуждается расчет теплоемкости с использованием аналогии функций $X_T / \Theta_x = f(X_T/T)$. Произведен расчет ХТ полупроводников $A^2B^4C_2^5$ [2]. Аналогия в критерии плавления указывает на аналогию в строении расплавов вблизи точки плавления. В работе [3] допущена ошибка. Ее устранение приводит к рассчитанному в [1] значению.

2. Прогнозирование избирательного стеклования соединений $A^2B^4C_2^5$ ($A = \text{Cd}, \text{Zn}$) проведено исходя из расчетной удельной свободной поверхностной энергии [4]:

$$\text{УПЭ} = 3/8(1 - \cos \left\{ \Delta z / z(hkl)180 \right\}) \gamma K_s = A_1 \gamma K_s = A_2 \alpha K_s. \quad (2)$$

Здесь a — постоянная решетка; r — половина кратчайшего межатомного расстояния; K_s — модуль сжимаемости; $\Delta z/z$ — относительное число недостающих соседей у атома в поверхности (hkl); значение расчетных численных коэффициентов для (III) $A^{NB^{8-N}}$ со структурой сфалерита и (II2) $A^2B^4C_2^5$ со структурой халькопирита: $A_1=0,1098$ и $A_2=2,37 \cdot 10^{-2}$. По отношению расчетных ПЭ граней (III) с минимальной энергией к ПЭ расплава полупроводники $A^2B^4C_2^5$ подразделены на две группы: $ZnB^4C_2^5$ — полные аналоги A^3B^5 в кристаллическом состоянии и в расплаве (отношение 1,9) и $SaB^4C_2^5$ — аналоги $\alpha-Sn$ (отношение 1,25). За счет меньшего (в 1,5 раза) натяжения в слое между зародышами кристаллизации у $SaB^4C_2^5$ реализуется больший, чем у $ZnB^4C_2^5$, переходный слой. Это условие и наличие шарнирных связей — стеклообразователей вместе и обуславливают стеклование. Найденный критерий может быть практически использован для прогнозирования расплава, способного переохлаждаться в стекло.

Л и т е р а т у р а

1. Очерин Б.Н. „Известия высших учебных заведений, Физика“, №2, 73 (1972).
2. Очерин Б.Н. phys.stat.sol., 35, № 1 (1976).
3. S.C.Abrahams, F.S.L.Hsu, J.Chem.Phys., 63, 1162 (1975).
4. Очерин Б.Н., ЖФХ, 44, 547 (1970); 45, 992 (1971); в сб. „Химическая связь в кристаллах и их физические свойства“, том I, 224, „Наука и техника“, Минск (1976); phys.stat.sol., (a) 22, K227 (1974); (a) 34, № 2 (1976); Rev.Roum.de Chim., 21, 3, 357 (1976).

О РАСЧЕТЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ

Ошерин Б.Н.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

В докладе обсуждается расчет низкотемпературного предела характеристической температуры Дебая Θ_D /соответствующей Θ_D , определенной из модулей упругости/ для неорганических веществ с различной структурой, сплавов, фаз внедрения и полупроводников по уравнениям [1]:

$$\Theta_D = 273 T_{пл}^{1/2} / (2\pi^2 + 1) \quad , \quad /1/$$

$$\Theta_{AB} \bar{\pi}_{AB}^2 = (\bar{\pi}_A^2 \Theta_A + \bar{\pi}_B^2 \Theta_B) / 2 = 475 (x_A - x_B)^2 \quad . \quad /2/$$

Здесь Θ_{AB} , Θ_A , Θ_B - Θ_D сплава и чистых металлов; $\bar{\pi}_{AB}$, $\bar{\pi}_A$ и $\bar{\pi}_B$ - главные квантовые числа валентных электронов сплава и металлов; $T_{пл}$ - температура плавления, $^{\circ}\text{K}$; x_A , x_B - электроотрицательности. Зная из опыта Θ_D , по равенствам /1/ и /2/ можно получить информацию о среднем главном квантовом числе электронов, осуществляющих s -, d - или f - обменное взаимодействие, которое меняется с изменением структуры, состава и магнитной структуры. Расчетные Θ_D дают возможность оценки теплоемкости из графика $T\chi/\Theta_D = f(T\chi/r)$.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Н.Ошерин, в сб. "Химическая связь в полупроводниках и термодинамика. Минск, "Наука и техника", 1966; *Phys. stat. sol.*, 5, K5, 1964; ФММ, 29, 300, 1970;
в сб. "Редкоземельные металлы и их соединения." Наукова думка, Киев, 1970; Порошковая металлургия, 2, II, 1962; в сб. Физика и химия гидридов, Киев, 1972.

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КРИТЕРИЯХ ХАРАКТЕРА ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Мелех Б.Т., Семенович С.А., Андреев А.А.
Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе АН СССР,
г. Ленинград

В работах А.Ф.Иоффе и А.Р.Регеля был выявлен существенно различный характер плавления (изменения комплекса электрофизических свойств при переходе в жидкое состояние) полупроводников. В развитие идей А.Р.Регеля, ранее указывавшего, что величина энтропии плавления может позволить ориентироваться в характере перехода полупроводников в жидкое состояние, в настоящей работе выполнен физико-химический анализ процесса плавления двойных и более сложных полупроводниковых соединений, показавший возможность установления термодинамических критериев характера их плавления - "энтропийного" и "энтальпийного".

Согласно "энтропийному" критерию величина энтропии плавления полупроводникового соединения, плавящегося по типу "полупроводник-металл" ("п-м") в приложении образования неупорядоченного раствора в жидком состоянии, может быть оценена по

$$\Delta S_{пл}(AB) = S_A + S_B + S_{разупор.}, (1)$$

где S_A и S_B - энтропии плавления элементов, входящих в состав соединения, а

$$S_{разупор.} = -2R(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B),$$

причем N_A и N_B - атомные доли компонентов А и В в растворе. При плавлении соединения по типу "полупроводник-полупроводник" ("п-п") расчет проводят по (1) без члена разупорядочения. Следовательно, что и величина отношения энтальпии образования к энтальпии плавления $\left| \frac{\Delta H_{обр}}{\Delta H_{пл}} \right|$ - "энтальпийный" критерий обнаруживает также различное поведение для полупроводниковых соеди-

Таблица

Соединение	Тип плавления	$\Delta S_{пл.}$ (эксп.) кал/моль, град.	$\Delta S_{пл.}$ (расч.) кал/моль, град.	$\frac{ \Delta H_{обр}^0 }{ \Delta H_{пл.} }$
AsSb	"п-м"	10,8 10,5	10,7	0,73
GaSb	"	12,2	12,5	0,72
InSb	"	14,0 11,2	9,8	0,65
GaAs	"	14,0 14,9	13,3	0,73
InAs	"	11,8 10,4	10,7	0,77
CdSb	"	10,5	10,6	0,79
In ₂ Te ₃	"п-п"	20,6	21,0	2,94
InTe	"	8,9	7,6	2,22
PbSe	"	6,2	5,0	2,20
Sb ₂ S ₃	"	19,0	13,1	2,60
Sb ₂ Se ₃	"	14,7	19,6	2,01
GeSe	"	8,3	9,4	2,86
CdSe	"	6,9	5,6	3,26
Ag ₂ S*	"	2,0	5,2	3,51
Ag ₂ Se*	"	3,6	7,40	2,73
Ag ₂ Te*	"п-п"	4,1	10,1	2,28
AgAsS ₂	"п-п"	3,6	10,0	8,0
AgAsSe ₂	"	10,5	10,5	2,3
Ag ₃ SbS ₃	"	8,4	9,2	3,7
Ag ₃ SbSe ₃	"	10,6	13,5	2,0
CuAsS ₂	"	12,2	10,1	2,2
CuSbS ₂	"	9,9	9,3	3,7

* Соединение имеет фазовый переход в твердом состоянии.

нений, плавящихся по разному типу: $\left| \frac{\Delta H_{обр}}{\Delta H_{пл.}} \right| \leq 1$ (сохраняет ~ постоянное значение) для соединений, плавящихся по типу "полупроводник-металл", и $\left| \frac{\Delta H_{обр}}{\Delta H_{пл.}} \right| > 1$ (колеблется в пределах 1,5 - 7,0) для полупроводников, плавящихся по типу "полупроводник-полупроводник". Абсолютная величина этого отношения в этом случае возрастает при переходе от соединения с менее электроотрицательным компонентом к соединению с более электроотрицательным компонентом. В работе показано также, что аналогичный подход справедлив и для тройных соединений $A^I B^V C^{VI}_2$ (см. табл.), тип плавления для которых "полупроводник-полупроводник" был экспериментально выявлен в работах В.М. Глазова с сотр. Отношение $\left| \frac{\Delta H_{обр}}{\Delta H_{пл.}} \right|$ существенно больше единицы (~ 8 - 50) для соединений, плавящихся по типу "ионный (молекулярный) кристалл-ионная (молекулярная) жидкость". В работе подчеркивается, что плавление по типу "полупроводник-металл" (изменение характера химической связи при плавлении с преимущественно ионно-ковалентного на преимущественно металлический) в преобладающем числе случаев наблюдается для соединений, у которых энергия химического взаимодействия между компонентами при температуре плавления ($\Delta G_{T_{пл.}}$) существенно меньше энергетических затрат на разрушение кристаллического состояния ($\Delta H_{пл.}$).

Выявление термодинамические критерии характера плавления полупроводников позволяют: а) при знании данных о типе физического перехода при плавлении соединения проводить оценку его термодинамических свойств (энтальпию и энтропию плавления, в ряде случаев теплоту образования и др.); б) прогнозировать характер перехода полупроводникового соединения в расплавленное состояние на основании знания комплекса его термодинамических свойств. Существенно, что предложенные термодинамические критерии "стабильности расплавов полупроводниковых соединений" коррелируют с "параметром химической стабильности", предложенным Гольдфингером для оценки устойчивости молекул соединений в паровой фазе.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ТВЕРДОГО СПЛАВА, УЧИТЫВАЮЩАЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ

Вайсбурд С.Е., Кремер Э.Л.
Институт „Гипроникель“, Ленинград

Термодинамические свойства сплавов весьма разнообразны и графики их концентрационных зависимостей зачастую проявляют асимметрию, свидетельствующую о невозможности описать такие сплавы с помощью обычной модели с энергией взаимодействия, не меняющейся с концентрацией. С другой стороны, последовательный учет зависимости /назовем ее концентрационным потенциалом/ энергии межатомного взаимодействия атомов сплава от концентрации требует построения модели, использующей вместо средней концентрации локальную, т.к. только от последней и может зависеть энергия некоторой выбранной группы атомов. Чем сильнее концентрационный потенциал отличается от константы, тем сильнее развиты в растворе концентрационные неоднородности и тем важнее, следовательно, их учет.

В настоящей работе предлагается метод расчета статсуммы многокомпонентного сплава, годный для учета его микронеоднородного строения. Изложение метода следует начать с применения его к простейшей модели бинарного сплава, склонного к расслоению, с концентрационным потенциалом, являющимся константой. Необходимые обобщения очевидны и легко могут быть сделаны.

Весь объем раствора из N_a атомов α и N_b атомов β разобьем на $M = N/k$ одинаковых ячеек, содержащих каждая по k атомов. Рассмотрим статсумму w_i и внутреннюю энергию изолированной /т.е. лишенной связей с соседними/ ячейки, содержащей i α -атомов. Если долю таких ячеек обозначить p_i , то статсумма всего раствора может быть приближенно записана в виде:

$$Q = \sum_{\{p_i\}} \prod_i (w_i^{(M p_i)} / (M p_i!)) \cdot M! \exp(-E_p / \theta), \quad /1/$$

где θ - температура, а E_p - эффективная энергия взаимодействия ячеек друг с другом /"поверхностная энергия"/.

Простейшим для оценки E_p является предположение о хаотическом характере упаковки ячеек друг с другом, дающее

$$E_p = 0.5 \cdot 2 \cdot N \cdot 2 \cdot x_a \cdot x_b \cdot U, \quad /2/$$

где z - координационное число, U - энергетический параметр, характеризующий межатомное взаимодействие, α - доля "поверхностных" связей в их общем числе $z \neq N$. Приближение /2/ для E_n приводит к обобщению известного метода Брэгга-Вильямса на группы из K атомов и является тем самым его уточнением.

Замечая, что сумма в /1/ по всем возможным наборам чисел $\{p_i\}$ может быть аппроксимирована своим максимальным членом, а величины

$$\Delta_1 = \sum_i \frac{i}{K} p_i - x_a, \quad /3/$$

$$\Delta_2 = \sum_i \frac{K-i}{K} p_i - x_b \quad /4/$$

должны быть, очевидно, равны нулю, можем записать модифицированную по Лагранжу свободную энергию:

$$F = -\theta \ln Q - N\lambda_1 \Delta_1 - N\lambda_2 \Delta_2, \quad /5/$$

минимизация которой дает:

$$p_i = W_i \exp [(i\lambda_1 + (K-i)\lambda_2) / K\theta], \quad /6/$$

$$\lambda_1 = \alpha \cdot x \cdot U x_a^2 + \lambda, \quad /7/$$

$$\lambda_2 = \alpha \cdot x \cdot U x_b^2 + \lambda_2. \quad /8/$$

Если взять не слишком большие по размеру ячейки, то W_i и E_i можно вычислить непосредственно, причем, если использовать для этого U , соответствующее локальной концентрации i/K , то мы тем самым сможем учесть и стилие концентрационного потенциала от константы.

Метод легко обобщается на случай многокомпонентных растворов; а также путем введения в рассмотрение ячеек, различающихся по составу своих подрешеток /а не только по полному составу/, на случай растворов, склонных к упорядочению. Последняя модификация метода /с тривиальным концентрационным потенциалом $U(x_a) = \text{const}$ / была применена для описания термодинамических свойств аустенита, что привело к очень хорошим результатам. Впервые удалось с помощью единственного параметра U описать не только концентрационное, но и температурное поведение активностей компонентов в широком температурном и концентрационном интервалах.

РАСЧЕТ СКРЫТОЙ ТЕПЛОТЫ ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В СПЛАВЕ Cu_3Au

Козлов Э.В., Емельянов В.Н.

Инженерно-строительный институт, г.Томск

Метод псевдопотенциала (ПП) позволяет рассчитать из первых принципов полную энергию и теплоту перехода порядок-беспорядок упорядочивающихся твердых растворов (УТР). Полная энергия УТР в методе ПП может быть представлена в виде суммы следующих вкладов: электростатической энергии, электронной энергии, энергии отталкивания ионов. Полную энергию системы также можно представить в виде суммы: энергии, не зависящей от расположения ионов, и зависящей. В приближении парного взаимодействия последняя запишется в виде

$$E^{(0)} = \frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_j \sum_{s' s''} \sum_{s' s''} C_{s' s''}^i C_{s' s''}^j \bar{\rho}^{ij}(\vec{R}_{s' s''} - \vec{R}_{s' s''}) V_{ij}^{(0)}(\vec{q}) \quad (1)$$

где N — число ионов в кристалле; $V_{ij}^{(0)}(\vec{q})$ — фурье-образ потенциала парного взаимодействия; штрих у суммы означает, что опущен член $s = j$; случайные величины $C_{s' s''}^i$ определены следующим образом:

$$C_{s' s''}^i = \begin{cases} 1, & \text{если в узле } s' s'' \text{ находится ион сорта } i, \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \quad (2)$$

В выражение (1) входят случайные величины, абсолюте выражение для энергии должны входить средние от них. Средние по состоянию определены следующим образом

$$\left. \begin{aligned} \langle \rho_i^{(\alpha)} \rangle &= 1/N^{(\alpha)} \sum C_{s' s''}^i, \\ \rho_{ij}^{(\alpha\beta)}(z) &= 1/N^{(\alpha)} N^{(\beta)} \sum C_{s' s''}^i C_{s' s''}^j \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Средние по ансамблю состояний запишутся:

$$\left. \begin{aligned} \rho_i^{(\alpha)} &= \sum \langle \gamma | \langle \rho_i^{(\alpha)} \rangle \rho(\gamma) | \gamma \rangle, \\ \rho_{ij}^{(\alpha\beta)}(z) &= \sum \langle \gamma | \langle \rho_{ij}^{(\alpha\beta)}(z) \rangle \rho(\gamma) | \gamma \rangle \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где $\rho(\gamma) = \exp(-\beta H) / \sum \langle \gamma | \exp(-\beta H) | \gamma \rangle$; H — гамильтониан системы; $\beta = 1/KT$; K — постоянная Больцмана, T — температура; $N^{(\alpha)}$ — число узлов типа α .

Состояние системы можно характеризовать набором корреляционных функций (4). Для нахождения энергии корреляционные функции можно найти либо из теории, либо из эксперимента, полагая, как это обычно делают, $\rho(\gamma) = \delta(\gamma)$ [1]. В этом случае корреляционные функции (4) фактически представляют собой средние по состоянию. Выражение (1) теперь примет вид:

$$E_{ij}^{(4)} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \nu^{(\alpha)} \nu^{(\beta)} P_{ij}^{(\alpha\beta)}(\vec{q}) V_{ij}^{(\alpha\beta)}(\vec{q}), \quad (5)$$

где $P_{ij}^{(\alpha\beta)}(\vec{q})$ — фурье-образ парной корреляционной функции.

Потенциал ион-ионного взаимодействия: $V_{ij}(\vec{q}) = 4\pi Z_i Z_j / \Omega_0 q^2$, $\Omega_0 = a^3$; $\Omega = N\Omega_0$; a — размер элементарной ячейки, Ω — объем всего кристалла, Z_i — валентность.

Потенциал электрон-ионного взаимодействия:

$$V_{ij}(\vec{q}) = \sum_{\vec{K}} \frac{\langle \vec{K} | w^{(i)} | \vec{K} + \vec{q} \rangle \langle \vec{K} + \vec{q} | w^{(j)} | \vec{K} \rangle}{(k^2 - (\vec{K} + \vec{q})^2)}$$

($\vec{K} = e^2/q = 2\pi = 1$), где $\langle \vec{K} | w^{(i)} | \vec{K} + \vec{q} \rangle$ — формфактор i -го иона.

Теплота перехода порядок-беспорядок ΔG и энергия упорядочения ΔE найдены из следующих соотношений:

$$\Delta G = E(T_K + 0) - E(T_K - 0); \Delta E = E(\eta = 0) - E(\eta = 1),$$

где $E(T_K \pm 0)$ — полная энергия УТР с дальним и ближним порядком у T_K ; $E(\eta = 0)$ — полная энергия УТР в состоянии полного беспорядка и порядка соответственно.

Расчет проведен для сплава Cu_3Au со сверхструктурой L_{12} с учетом зависимости $a(\eta)$, (η — параметр порядка) в приближении сферической поверхности ферми. Результаты расчета и необходимые экспериментальные данные приведены в таблице:

ΔE	ΔG	Откуда заимствовано
(кал/г)		Настоящий расчет
4,3	3,6	Обмен по Хаббарду-Шуму [2], [3]
5,2	5,1	обмен по Сингви [4]
1,0	0,5	приближение случайных фаз

Эксперимент			
5,5	:	1,9	[5]
5,0	:	1,5	[6]
6,5	:	1,7	[7]

Последовательно проведенный из первых принципов расчет значения теплоты перехода и энергии упорядочения для сплава Cu_3Au привел к результатам, хорошо согласующимся с экспериментом.

Литература

- [1] L. Guttman, *Sol. State Phys.*, **13**, 1956.
- [2] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A213**, 33, 1965.
- [3] K. S. Sham, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A240**, 539, 1957.
- [4] Singwi and al., *Phys. Rev.*, **B1**, 1044, 1970.
- [5] C. Sykes, F. H. Jones, *Proc. Roy. Soc.*, **A157**, 213, 1936.
- [6] B. C. Kuczynski, M. Dayama, *J. Appl. Phys.*, **27**, 651, 1953.
- [7] R. L. Orr, *Acta met.*, **8**, 489, 1960.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА,
ТЕМПЕРАТУРЫ И ТИПОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОРЯДОК - БЕСПОРЯДОК
В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ С ГЦК РЕШЕТКОЙ

Э.В.Козлов, А.С.Тайлашев, С.В.Старенченко,
Н.Н.Голобоков

Инженерно-строительный институт, г.Томск

Исследовано фазовое превращение порядок-беспорядок /П-Б/ при образовании различных типов сверхструктур из ГЦК твердых растворов: Ni_3Mn , Ni_3Fe , Ni_3Pt - сверхструктура $L1_2$, Au_3Cu-L1_2 /М.М./, Pt_3Cu-L1_2 и Au_3Cd-DO_{23} . В сверхструктурах Pt_3Cu и Au_3Cd состояние дальнего порядка описывалось двумя параметрами: ρ_1 , определенному по сверхструктурным рефлексам типа /001/, ρ_2 - по рефлексам типа /10 $\frac{1}{4}$ / в сплаве Au_3Cd и / $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ / - в Pt_3Cu .

Значения параметра порядка определялись по отношению интенсивностей основных и сверхструктурных рефлексов с учетом соответствующих факторов интенсивности. Множитель Дебая-Валлера для каждого состояния сплава определялся экспериментально. Измерения проводились на дифрактометрах ДРОН-1,5 и ДРОН-0,5 от порошковых образцов.

Максимальное упорядочение образцов сплавов достигалось ступенчатым охлаждением образцов от температуры превращения порядок-беспорядок / T_c / до комнатной. Промежуточные равновесные состояния порядка в сплавах получены отжигами предварительно полностью упорядоченных образцов с последовательным повышением температуры закалки. Термическая обработка образцов проводилась в атмосфере аргона.

Фазовое превращение П-Б I рода сопровождается скачком параметра дальнего порядка и объема при температуре превращения. Наличие области сосуществования упорядоченной и разупорядоченной фаз затрудняет классификацию переходов по дифракционным данным, однако двухфазность, как правило, проявляется в уширении основных дифракционных максимумов. Анализ температурных зависи-

мостей равновесных параметров дальнего порядка, параметров решетки, ширины основных и сверхструктурных рефлексов позволил определить температуру и типы фазовых переходов, установить границы двухфазной области в исследованных сплавах. Результаты исследования приведены в таблице. Следует отметить, что всякий раз, когда критерий Лифшица допускает фазовый переход II рода / Au_3Cu , $Pt_3Cu - \eta_2$ /, именно такой род перехода наблюдается в эксперименте. Переход I рода в сплаве Au_3Cd связан с потерей устойчивости по отношению к обратному перитектоидному превращению. В отличие от сплавов со сверхструктурой B2 для сверхструктур $\angle 1_2$ не выполняется закон соответственных состояний. Это обусловлено особенностями межатомного взаимодействия в сплавах /табл./.

Таблица

Сплав	$T_K, ^\circ C$	Тип перехода	Нижняя граница и вид двухфазности
Ni_3Fe	535 ± 2	I	-
Ni_3Mn	520 ± 3	I	$400^\circ C : \angle 1_2 + AI$
Ni_3Pt	548 ± 3	I	$527^\circ C : \angle 1_2 + AI$
Au_3Cu	204 ± 2	II	-
Au_3Cd	425 ± 3	I	-
Pt_3Cu	660 ± 5	$\eta_2 - II$	-
Pt_3Cu	680 ± 5	$\eta_1 - I$	-

УПРОЩЕННЫЕ МОДЕЛИ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ И МЕТОДЫ
СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ВЕЩЕСТВ

Кутолин С.А.

Новосибирский институт инже-
неров транспорта

Проблема конструирования новых типов материалов, в том числе и сплавов металлов, заключается не только в установлении строения диаграмм плавкости и исследовании физико-химических свойств материалов, но прежде всего в предсказании электронного строения синтезируемого материала заданного состава с описанием его предполагаемых физико-химических свойств и дальнейшим предсказанием физико-химических свойств в рядах подобных веществ. В этом случае прогноз состава и свойств в ряду подобных веществ представляется аналогичным линейному программированию и в пространстве большого числа измерений свойств и составов реально изученных веществ позволяет конструировать материалы заранее неизученных составов и свойств.

Тем самым математически корректный метод распознавания образцов лежит в основе широко используемого в физической химии метода сравнительного расчета свойств неорганических веществ в ряду подобных соединений. Однако этот метод, представляющий собой разновидность аффинного преобразования, обычно используется для вычисления индивидуальных физико-химических, в том числе и термодинамических свойств веществ безотносительно к электронному строению вещества. Можно показать, что метод сравнительного расчета как "способ измерения масштаба" физико-химической величины в ряду подобных соединений физически находит

свое обоснование в модельном представлении конденсированной среды, квантово-механическое описание которой включает в себя принцип суперпозиции. На этом основании прослеживается глубокая аналогия между электронным строением и изменением физико-химических свойств в классах подобных веществ, что служит физическим обоснованием применения метода распознавания образцов для прогнозирования составов и свойств новых материалов.

В металлических сплавах и металлоподобных веществах энергия основного состояния валентных электронов, представляемая в рамках теории коллективных переменных Пайнса-Бома, записывается в виде:

$$E_0 = \frac{2.21 \cdot n^{3/2}}{z_s^2} - \frac{0.916}{z_s} n^{1/2} + 0.62 \cdot n^{4/3} \ln z_s + \frac{1.79}{z_s} (x-n)^{4/3} + \quad /1/ \\ + \frac{2.66}{z_s^{3/2}} (R-n)^{3/2} + (x-n)^2 \left[\frac{\alpha^2}{z_s^2} + \frac{\beta^2}{z_s^{5/2}} \right],$$

где z_s — радиус вигнеровской сферы; n — число коллективизированных электронов; x — заряд атома.

В приближении модели КЛЮП энергия основного состояния валентных электронов есть суперпозиция энергетических состояний коллективизированных, локализованных, остовных и поляронных электронов:

$$E_0 = E_{ost} + E_{loc} + E_{col} + E_{pe}. \quad /2/$$

В приближении рассматриваемой упрощенной модели конденсированной среды для случая самосогласованного поля, ограничивающего уравнение I первым членом, были рассчитаны карты распределения электронных полос энергии в зависимости от квазимпульса $E = E/k$, кратного значениям, соответствующим первой, второй и третьей зоне Бриллюэна, вычислены значения энергии Ферми, числа электронов в s - d -полосах редкоземельных металлов для различных модификаций, а также эти величины для карбидов и силицидов р.з.м. Тем самым представлялась возможность проследить характер изменения физико-химических свойств в ряду: $Ln - Ln_m C_n - Ln_m Si_n$ металлоподобных фаз в зависимости от заполнения s - p - d -электронных полос для валентных электронов не только в металлах р.з.э.,

но и в карбидах, силицидах, сравнивая полученные результаты с известными свойствами германидов р.з.м.

Так как карты распределения электронных полос для полиморфных превращений редкоземельных металлов отличаются энергетическим положением s - и α - полосы, а числа электронов в s - α -полосах меняются незначительно, то теплота, энтропия полиморфного превращения и температура плавления меняются симбатно изменению ширины полос для редкоземельных металлов. Из этого ряда последовательности не выпадает элемент церий или лантан, как это обычно наблюдается при теоретических расчетах.

При переходе к карбидам и силицидам редкоземельных металлов в отличие от чистых металлов теплота образования, характеристическая температура, сопротивление, температура плавления зависят не только от ширины электронных полос для s - α - p - переходов, но и от числа локализованных электронов между атомами металл-металл и лантаноид-неметалл. Однако и в этом случае наблюдается симбатное изменение свойств в ряду подобных составов для карбидов, силицидов, германидов, которое сохраняется при переходе к составам, более или менее обогащенным вторым компонентом.

Второй компонент в зависимости от состава сплава может служить донором или акцептором электронов, что изменяет положение энергии Ферми и влияет на ширину электронной полосы, но не изменяет общего хода зависимости электронных свойств сплавов и термодинамических свойств веществ в ряду подобных соединений.

Тем самым физический смысл методов сравнительного расчета, обычно опускаемый при операциях с вычислением свойств в ряду подобных соединений, объясняется последовательностью заполнения электронных полос валентными электронами, учет вклада энергии которых для коллективизированных, локализованных, поляронных и остовных состояний симбатно изменяет свойства веществ в ряду подобных соединений.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПОЛОС В КАРБИДАХ d -ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

Вашуков И.А., Кутолан С.А.
Новосибирский завод им.А.И.Ефремова

Научно-исследовательский институт железнодорожного
транспорта, г. Новосибирск

Используя упрощенные методы расчета зонной структуры в виде зависимости изменения энергии от квазимпульса, получены карты распределения полос валентных электронов по значениям главного, побочного и магнитного квантовых чисел в карбидах d -переходных металлов. Из карт распределения электронных полос определено положение уровня Ферми, характер взаимодействия элементов и особенностей локализации электронов между разнородными атомами карбидов (табл. I).

Таблица I.

Энергия Ферми и распределение валентных электронов в полосах карбидов d -металлов.

Карбид	Е _Ф , эВ.	Заполнение полос в металле				Заполнение полос в углероде		
		s	d_0	d_1	d_2	s	p_0	p_1
Ti C	+3,81	0	0,01	0,08	0,38	2	1,94	3,59
V C	+3,67	0,69	0,05	0,23	0,84	2	1,89	3,30
NbC	-1,33	0,08	1,87	0,65	3,12	2	1,28	
Cr ₃ C ₂	-3,15	2	0,4	1,2	3,6	2	0,8	
Mo ₂ C	-3,54	0,15	0,37	2,93	4	2	0,55	
W ₂ C	-8,3	0,45	2	2,55	4	1,0	0	
Mn ₃ C	-2,18	2	0,48	1,32	4	2	1,20	
Fe ₃ C	+0,41	2	0,55	1,80	4	2	1,65	
Co ₃ C	-4,22	2	0,98	4	4	2	0,02	
Ni ₃ C	-3,07	2	1,38	4	4	2	0,68	

Установлена корректная зависимость между положением уровня Ферми, числом локально связующих электронов, теплотой образования и температурой плавления карбидов по периодам и группам d -переходных металлов (табл. 2).

Таблица 2

Свойства карбидов

Карбид	$-\Delta H^\circ_{298}$, ккал/моль	S°_{298} кал/град · моль	T пл., °C	θ , K
TiC	43,85	5,8	3257	841
VC	34,1	6,77	2830	531
NbC	31,0	8,90	3760	470
C ₂ , C ₃	42,5	48,0	1780	-
Mo ₂ C	-4,2	19,1	2690	366
W ₂ C	11,0	-	2730	330
Mn ₃ C	3,6	23,6	1520	-
Fe ₃ C	-5,8	24,2	1650	-
Co ₃ C	-9,3	22,9	2300	-
Ni ₃ C	-9,2	25,4	2100	-

С увеличением числа локально связующих электронов между разнородными атомами и повышением уровня Ферми теплота образования карбидов понижается, а температура плавления повышается.

Атомы углерода в большей части карбидов проявляют донорные, а атомы металла — акцепторные свойства. Исключением из этого правила являются монокарбиды титана и ванадия, у которых наблюдается обратная картина. В p -полосу атомов углерода в монокарбиде титана от атома металла переходит два

s -электрона и около 1,5 d -электронов. Такие переходы хорошо коррелирует с известными экспериментальными данными по электропереносу и работе выхода электронов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПОЛОС В СОЕДИНЕНИЯХ ЖЕЛЕЗА С sp - ЭЛЕМЕНТАМИ

Вашуков И.А., Кутолин С.А.
Новосибирский завод им.А.И. Ефремова

Научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта, г. Новосибирск
Используя упрощенный метод расчета зонной структуры соединений железа с sp - элементами, установили зависимость между некоторыми термодинамическими свойствами соединений и распределением валентных электронов в полосах и положением уровня Ферми /табл. I и 2/.

Таблица I

Распределение электронных полос в соединениях $A_x B_y$

Соединение	Ег эВ.	Заполнение полос в атоме А						Заполнение полос в атоме В		
		s	d_0	d_1	d_2	s	p_0	p_1		
$Fe_3 Si$	-0,82	2	0,6	1,6	4	2	1,8	0		
$Fe Si$	-1,36	2	0,85	1,5	4	2	1,65	0		
$Fe_3 P$	-1,09	2	0,90	2,60	4	2	1,50	0		
$Fe P$	-1,36	2	0,85	2,25	4	2	1,90	0		
$Fe P_2$	-1,22	2	0,90	2,3	4	2	1,80	0		
$Fe Se$	-2,18	2	0,72	0,85	2,43	2	2	4		
$Fe Te_2$	-1,77	2	0,52	1,04	2,60	2	1,97	3,87		
$Fe_4 N$	+0,24	2	0,22	0,82	2,53	2	1,93	3,50		

Анализ данных табл. I показывает, что в соединениях железа с кремнием, фосфором и оловом атомы последних элементов обладают донорными, а атомы железа - акцепторными свойствами. В соединениях железа с теллуром, селеном и азотом наблюдается обратная картина: атомы железа передают часть d -электронов в p -полосу атомов неметалла. Во всех случаях уровень Ферми соединений оказывается существенно выше уровня Ферми, рассчитанного для α -железа /-2,47 эВ./.

Образование локализованных в d -полосах электронных состояний, обуславливающих химическое взаимодействие в рассматриваемых двух-компонентных системах, позволяет представить зависимости теплоты образования энтропии от характера локализации $d(p)$ -полосой электронов; удельного электросопротивления и характеристической температуры от величины и положения уровня Ферми; плотности состояний и эффективной массы электронов от характера изменения величины энергии от квазиимпульса.

В табл.2 показано, что теплота образования соединений изменяется симбатно числу локально связующих /л.с./ электронов и ширине обобщенной $sp\alpha$ -полосы и d -полосы атомов железа.

Таблица 2

Свойства соединений $A_x B_y$

Соедине- ние	$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль	$T_{пл}$, °C	Число л.с. электронов	Ширина $sp\alpha$ -полосы, эВ
Fe_3Si	20,0	1030	0,20	2,2
$FeSi$	19,2	1410	0,85	2,7
Fe_3P	39,0	1200	1,50	2,7
FeP	29,0	1300	1,10	2,5
FeP_2	21,0	-	1,20	2,2
$FeSe$	13,0	-	2,00	1,1
$FeTe_2$	-	650	1,84	0,8
Fe_4N	3,5	680	1,43	0,6

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ

МАМЕДОВ А.Н., КУЛИЕВ А.А.

Азербайджанский государственный университет, Баку

Применяются различные интерполяционные формулы для выражения термодинамических функций сплавов, которые эквивалентны полиному вида

$$\Delta Z = a_1 X + a_2 X^2 + \dots + a_n X^n.$$

Для полного совпадения полинома с экспериментальными данными можно использовать интерполяционную формулу Лагранжа [Р.С.Гутер, Б.В.Овчинский, Элементы численного анализа и математической обработки результатов, Изд."Наука", М., 1970, стр.96]. Однако формула Лагранжа из-за громоздкости выражения практически не применяется.

Полиномы до четвертой степени достаточны для описания наиболее асимметричных термодинамических функций, коэффициенты которых могут быть определены методом наименьших квадратов [Р.С.Гутер стр.374] .

Практически удобными являются формулы, коэффициенты которых могут быть определены с помощью линейных зависимостей. В работе [R.L. Shagkey, M.J. Pool, M. Hoch, Metall. Trans., 2, 3039, 1971] по линейным зависимостям вида

$$\Delta H/X_1 X_2 = a + b X_1, \quad (\Delta H + a X_1^2 X_2^2)/X_1 X_2 = b + c X_1,$$

аналитически описаны энтальпии смешения для 84 бинарных систем.

Рассмотрение нами имеющегося в литературе большого числа интегральных термодинамических функций бинарных и тройных сплавов показало, что для них имеет место монотонный ход функций $\Delta Z/X_1 X_2 = \varphi(X_1)$ и $\Delta Z/X_1 = f(X_2)$. Из свойств степенных функций [Г.М.Фихтенгольц, Курс дифф.и интегрального исчисления, т.І, стр.105, 1965] следует, что они могут быть описаны функциями вида

$$\Delta Z/X_1 X_2 = a + b X_1^n, \quad \Delta Z/X_1 = a + b X_2^n \quad (0,1 \leq n \leq 2).$$

Обнаружено, что эти уравнения достаточно точно выражают интегральные термодинамические функции рассматриваемых бинарных и тройных сплавов.

О ПРИМЕНИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ НАГРЕВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Корнюшин Ю.В., Лариков Л.П.
Институт металлофизики АН УССР, Киев

Для прогнозирования термодинамических процессов важное значение имеют некоторые термодинамические соотношения. Особенно широкие применения в этом плане получило соотношение Клапейрона-Клаузиуса. В предлагаемой работе обобщается соотношение Клапейрона-Клаузиуса на случай термодинамически-необратимых превращений и приводятся примеры использования этого обобщенного соотношения.

В случае обратимого фазового превращения имеет место равенство термодинамических потенциалов исходной и конечной фаз $\Phi_I(P, T)$ и $\Phi_2(P, T)$, то есть

$$\Phi_2(P, T) - \Phi_I(P, T) \equiv \Delta \Phi(P, T) = 0. \quad (1)$$

Равенство (1) рассматривают как уравнение кривой точек перехода на P - T -диаграмме. Рассмотрим тело, в котором давление P и температура T одинаковы в каждой точке и постоянны или достаточно медленно меняются во времени. Рассмотрим произвольный термодинамически-необратимый или обратимый переход этого тела из одного термодинамически-неравновесного (или равновесного) состояния в другое. Пусть первое состояние описывается потенциалом $\Phi_I(P, T)$, второе - $\Phi_2(P, T)$. Разность их для конечного и начального состояний тела зависит от температуры и давления

$$\Phi_2(P, T) - \Phi_I(P, T) = \Delta \Phi(P, T). \quad (2)$$

При некоторых фиксированных значениях $P = P_0$ и $T = T_0$

$$\Delta \Phi(P_0, T_0) = \Delta \Phi_0. \quad (3)$$

Рассмотрим те значения P и T , при которых выполняется равенство

$$\Delta \Phi(P, T)/T = \Delta \Phi_0/T_0. \quad (4)$$

Последнее равенство можно рассматривать как уравнение однопараметрического семейства кривых на P - T -диаграмме. Значение параметра зависит от выбора P_0 и T_0 . Рассмотрим одну из этих кривых, характеризующуюся определенным значением параметра. Дифференцируем (4) вдоль этой кривой и домножая результат дифференцирования на T^2 , получаем обобщенное соотношение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\Delta H/\Delta V = T \Delta P/\Delta T. \quad (5)$$

Здесь H — энтальпия, V — объем тела, dP/dT берется вдоль рассматриваемой кривой. Т.о. видим, что рассмотренная кривая на P - T -диаграмме является аналогом кривой точек обратимого фазового перехода первого рода.

Рассмотрим теперь отношение скоростей изменения энтальпии и объема тела. Эти скорости связаны со скоростью приближения тела к состоянию равновесия, которую мы определим так :

$$v = - \dot{\Phi}(P, T). \quad (6)$$

Рассмотрим тело, находящееся в каком-то исходном термодинамически-неравновесном состоянии, характеризующемся термодинамическим потенциалом $\Phi_I(P, T)$ в начальный момент времени. Т.к. рассматриваемое состояние является термодинамически-неравновесным, то при любых P и T имеет место изменение этого состояния, характеризующееся некоторой скоростью (6). Рассмотрим те P и T , при которых $\dot{\Phi}(P, T)/T + v_0/T_0 = 0$, $v_0 = - \dot{\Phi}(P_0, T_0)$. (7)

Здесь v_0 — фиксированная скорость, соответствующая некоторым определенным значениям температуры и давления T_0 и P_0 . Последнее уравнение определяет однопараметрическое семейство кривых на P - T -плоскости. Значение параметра зависит от выбора P_0 и T_0 . В частном случае обратимого фазового превращения первого рода кривые (4) и (7) вырождаются в одну кривую — кривую точек равновесного перехода. В случае необратимых превращений семейства кривых (4) и (7) могут различаться. Рассмотрим из семейства (7) одну кривую, определяемую выбранными значениями P_0 и T_0 . Дифференцируя (7) вдоль этой кривой и домножая результат дифференцирования на T^2 , получаем

$$\dot{H}/\dot{V} = TdP/dT. \quad (8)$$

Рассматриваемая кривая также является аналогом кривой точек обратимого фазового перехода первого рода.

Заметим, что фазовые превращения первого рода на практике происходит неравновесным путем. Представление о равновесных фазовых превращениях является идеализацией. Мной неравновесности превращения может служить величина

$$m = \dot{\Phi}/\dot{H} \text{ или } M = \Delta\Phi/\Delta H \approx T_e^{-1}dT_e/dP_e(P-P_e) - (T-T_e)/T_e. \quad (9)$$

Здесь P_e и T_e — координаты ближайшей точки кривой равновесия фаз. Величины (9) стремятся к нулю в пределе равновесного превращения. Для такого совершенно неравновесного и необратимого превращения, как аннигиляция дислокаций, ввиду малости вклада энтропийного члена величины (9) близки к единице.

В качестве примера применения нового подхода рассмотрим

переход тела из одной термодинамически-метастабильной фазы в другую, происходящий в условиях, когда термодинамические потенциалы двух фаз сравниваются. Примером такого перехода может служить плавление твердых веществ, находящихся в метастабильных фазах. В результате плавления твердого тела, находящегося в метастабильном состоянии, получается переохлажденная жидкость, которая является также метастабильной. Рассматриваемый процесс полностью вписывается в предложенную схему в виде частного случая, когда $\Delta\Phi(P,T) = 0$. В данном случае семейство кривых (4) вырождается в одну кривую, которая в ряде случаев найдена экспериментально. При переходах вдоль этой кривой, как следует из предложенной теории, выполняется соотношение Клапейрона-Клаузиуса, связывающее тепловые и объемные эффекты. Это соотношение, как хорошо известно, может быть весьма полезным при прогнозировании процессов перехода из одной фазы в другую при изменении термодинамических условий. В данном случае впервые показано, что соотношение Клапейрона-Клаузиуса для рассматриваемого термодинамически-необратимого процесса плавления метастабильной фазы имеет место.

В работе получены также отношения тепловых и объемных эффектов, имеющих место при аннигиляции прямолинейных дислокаций разных типов в кубическом кристалле. Отношения тепловых и объемных эффектов при аннигиляции дислокаций выражаются через кристаллические модули упругости и их производные по температуре и давлению. Результаты этих расчетов согласуются с результатами других, имеющих в литературе расчетов, выполненных другими различными методами.

Нам представляется основным содержанием данной работы то, что она предлагает общую схему, включающую в себя как частные случаи все обратимые и необратимые превращения, происходящие в телах, находящихся в условиях однородных и медленно меняющихся температуры и давления.

Следует иметь в виду также, что в термодинамике неравновесных процессов есть еще свои специфические трудности. Для существенно неравновесных процессов не всегда возможно определить термодинамический потенциал состояния. Однако в большинстве реальных процессов, происходящих в конденсированном состоянии, отклонение от состояния равновесия не так уж велико. В этом случае термодинамический потенциал может быть определен. В работе рассматривались только те системы, для которых Φ определен.

МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Лариков Л.Н., Гуревич М.Е., Синицкий Н.Е.
Институт металлофизики АН УССР, г.Киев

Разработка методов оптимального управления термической обработкой сплавов развивается по двум основным направлениям: совершенствования программы обработки путем более глубокого, полного изучения процессов, протекающих при обработке, и применения параметров оптимизации, которые лучше коррелируют с выбранным критерием оптимальности. Значительная часть используемых в настоящее время разновидностей термической обработки уже не поддается существенному улучшению за счет корректировки, применяемой обычно температурно-временной программы (если программа не вырабатывается для каждого обрабатываемого изделия), а также повышения точности регулирования и стабилизации температуры в ходе технологического процесса. Этих недостатков можно избежать, осуществляя в зоне обработки непрерывный контроль за скоростью и степенью протекания основного физического процесса (процессов), ответственного за формирование необходимой совокупности свойств. В качестве параметров контроля предлагается выбирать величины, однозначно связанные со скоростью производства энтропии обрабатываемого материала $\frac{d_i S}{dt}$, которая в соответствии с законами термодинамики необратимых процессов является наиболее общей характеристикой изменения состояния неравновесных систем. Такими параметрами являются скорость изменения энтальпии материала $\frac{d(\Delta H)}{dt}$ или удельного объема $\frac{d(\Delta V)}{dt}$. Интегральные значения этих характеристик ΔH и ΔV обладают свойствами потенциала и поэтому однозначно характеризуют заданное структурно-фазовое состояние.

Предлагаемый подход положен в основу создания нового способа термической обработки изделий из металлов и сплавов [1], отличающегося тем, что обработку проводят с заданной скоростью изменения энтальпии или удельного объема и заканчивают по достижении их заданных интегральных величин ΔH или ΔV .

На примере отпуска закаленных сталей экспериментально показано, что последние являются инвариантами относительно разных составов, отличающихся содержанием легирующих элементов в преде-

лах марки по ГОСТу. Различия в исходном содержании углерода в мартенсите требуют введения соответствующих поправок на программируемые величины ΔH или ΔU . Коррекция может быть произведена непосредственно на начальных стадиях обработки по известной зависимости величин $\frac{d(\Delta H)}{dt}$ или $\frac{d(\Delta U)}{dt}$ от содержания углерода [2].

Для реализации активного контроля термической обработки применяются способы определения теплофизических свойств (теплоемкости, тепловых эффектов, изменений объема, коэффициента линейного расширения) [3], которые обеспечивают полную автоматизацию процесса получения информации, что позволяет производить необходимые преобразования и расчеты в реальном масштабе времени и осуществлять организацию обратной связи, необходимую для создания адаптивных систем управления.

Проведенные лабораторные и промышленные испытания показали, что применение оптимизации позволяет уменьшить дисперсию выходных свойств при термической обработке изделий из сталей и сплавов в 2,0 - 2,5 раза по сравнению со стандартной обработкой [4]. Использование оптимизации для программирования режимов нагружения при механико-термической обработке [5] обеспечивает наиболее выгодное сочетание механического и теплового воздействий и приводит к повышению конструкционной прочности изделий на 20 - 30%.

Литература

1. Лариков Л.Н., Гуревич М.Е., Синицкий Н.Е. - Авторское свидетельство №577334, Бюллетень изобретений и открытий, М18, 1973.
2. Лариков Л.Н., Гуревич М.Е., Синицкий Н.Е. - ДАН УССР, сер. А, 1975, 5, 465.
3. Лариков Л.Н., Черепин В.Т., Гуревич М.Е. - Автоматизация контроля и исследования металлов, "Техника", Киев, 1971.
4. Лариков Л.Н., Гуревич М.Е., Синицкий Н.Е. - В сб. "Металлофизика", вып. 49, "Наукова думка", Киев, 1973.
5. Лариков Л.Н., Ханкин Р.И., Гуревич М.Е., Французов Н.С., Чертков Ю.А., Сметанин З.И., Языков А.А., Гнучев В.С., Воскресенская Н.Л. - Авторское свидетельство №45212, Бюллетень изобретений и открытий, №22, 1972.

СУММЫ СОСТОЯНИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ^о СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.С.Куцев

1. Составлена большая сумма состояний карбида нестехиометрического состава с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой, имеющей дефицит углерода.

Получены условия равновесия /1/ карбида с парами металла и зависимость энтальпии образования от концентрации вакансий в подрешетке углерода.

Из условия /1/ получено уравнение /2/, из которого следует, что энтальпия образования карбида нестехиометрического состава зависит от концентрации вакансий, энергии образования вакансий и их энергии взаимодействия.

$$\lg \frac{\pi_A}{(1 - \pi_A) \cdot P_M} = A - \frac{E_s^c + E_x + 2 \pi_A \cdot E_{AA}}{2.3 RT}, \quad /1/$$

$$\Delta H_x^o = \Delta H_{298}^o + \pi_A \cdot E_s^c + \pi_A^2 \cdot E_{AA}, \quad /2/$$

где π_A - концентрация вакансий углерода;

P_M - давление пара металла над карбидом;

E_s^c - энергия образования вакансий;

E_x - парциальная энергия сублимации металла из карбида;

E_{AA} - энергия взаимодействия вакансий.

2. Уравнения /1, 2/ использованы для аппроксимации имеющихся в литературе термохимических данных и данных по испарению карбидов.

3. Составлена сумма состояний бинарного соединения, имеющего вакансии в обеих подрешетках.

Установлено, что концентрация вакансий связана уравнением /3/

$$\pi_A^o \cdot \pi_A^M = const, \quad /3/$$

где π_A^o - концентрация вакансий в подрешетке металлоида;

n_v^M — концентрация вакансий в подрешетке металла.

Уравнение использовано для аппроксимации данных пикнометрического и рентгеновского определения плотностей ZrN_x, CrS_x, TiO_x в зависимости от состава.

4. Составлена сумма состояний и получена зависимость между концентрациями вакансий в подрешетках с учетом энергий взаимодействия.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$ В СИСТЕМАХ С ГЕРМАНИЕМ

В.М.Глазов, Л.М.Павлова
Московский институт элект-
ронной техники, г.Москва

1. Компоненты соединений $A^{III}B^V$ при введении в германий играют роль соответственно акцепторов и доноров, в связи с чем важно иметь метод оценки поведения соединений $A^{III}B^V$ при растворении их в полупроводниках типа германия.

2. Нами предлагается метод расчета степени диссоциации бинарного соединения в квазибинарных растворах трехкомпонентных систем и получено уравнение, позволяющее рассчитать константу диссоциации соединения $A^{III}B^V$ вдоль кривой ликвидуса квазибинарной диаграммы соединения на основе данных об энергии смешения и температурной зависимости степени диссоциации чистого соединения.

3. Предложенный метод апробирован на ряде систем $Ge-A^{III}B^V$ и полученные результаты объясняют поведение соответствующих растворов при кристаллизации германия, легированного соединениями $A^{III}B^V$.

О МЕТОДЕ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ДИССОЦИИАЦИИ КОНГРУЭНТНО
ПЛАВЯЩЕГОСЯ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ
НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

В.М.Глазов, Л.М.Павлова,
Т.С.Пантелеева
Московский институт электрон-
ной техники, г.Москва

1. Н.С.Курнаковым было установлено фундаментальное положение, согласно которому радиус кривизны ликвидуса характеризует степень диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения. Однако до последнего времени вопросы количественной оценки степени диссоциации конгруэнтных соединений были разработаны недостаточно и кривизна ликвидуса в соответствующих диаграммах из-за отсутствия надежных методов практически не анализировалась.

2. Нами предложен метод количественной оценки степени диссоциации конгруэнтно плавящихся соединений $A_m B_n$, обладающих узкой областью гомогенности, при температуре плавления из данных $T - x$ соответствующих диаграмм состояния на основе анализа кривизны ликвидуса в точке максимума. Выведены расчетные формулы для степени и константы диссоциации соединения $A_m B_n$ через энергию смещения компонентов в жидкой фазе с учетом ее температурно - концентрационной зависимости.

3. Выполнено термографическое исследование кривизны ликвидуса, соответствующего первичной кристаллизации соединений $Mg_2 B^{IV}$, и оценена степень их диссоциации. Полученные данные сопоставлены с результатами расчетов в приближении регулярных растворов, а также с данными физико-химического анализа двойных жидких систем $Mg - B^{IV}$. Отмечено хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных.

НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С КАТИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Кауль А.Р., Купенок И.Б., Метлин Ю.Г., Третьяков Ю.Д.

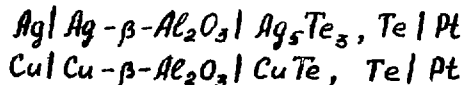
Московский государственный университет

Криохимическим методом из оксалатных растворов синтезированы керамические твердые электролиты $9K_2O \cdot 5Li_2O \cdot 0,86TiO_2$ со структурой голландита и $8Li_2O \cdot 17TiO_2$ со структурой рамделита, обладающие чисто катионной / Li^+ или K^+ / проводимостью в широком интервале температур и давлений кислорода.

Рассмотрены возможности применения указанных соединений для исследования термодинамики Li- и K-содержащих металлических и оксидных систем.

Методом электрохимического замещения ионов натрия в β -глиноземе / $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ / на ионы серебра и меди получены соответственно серебро- и медьпроводящие керамические твердые электролиты со структурой β -глинозема.

В гальванических ячейках:



исследована термодинамика образования интерметаллидов Ag_5Te_3 и $CuTe$ и показана принципиальная возможность использования таких твердых электролитов для изучения термодинамических характеристик серебро- и медьсодержащих металлических и оксидных систем.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ АДИАБАТИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР С ИНДИЕВЫМ УПЛОТНЕНИЕМ

Вечер А.А., Гусаков А.Г., Козыро А.А.

Белорусский государственный университет, г. Минск

Обычно калориметры для измерения низкотемпературной теплоемкости герметизируются при помощи пайки. При этом возможен перегрев содержимого калориметра, что является нежелательным при исследовании легколетучих и разлагающихся веществ. Кроме того, при заполнении калориметра гелием приходится вводить поправку на изменение веса припоя и капилляра.

Мы сконструировали калориметр, герметизация которого в гелиевой атмосфере осуществляется при помощи индиевой прокладки. При использовании одинаковых прокладок не требуется вводить поправку на изменение веса индия. Калориметр представляет собой цилиндрический сосуд диаметром 20 мм и объемом 20 мл. В дно калориметра впаяна гильза, внутри которой расположен нагреватель из манганина и платиновый термометр сопротивления ТСПН-2А. Сопротивление нагревателя составляет 900 Ом. Для уменьшения радиационных потерь при нагревании на дно калориметра надет полусферический медный экран. Верхний и нижний фланцы калориметра диаметром 29 мм выполнены из латуни, все остальные детали из меди. Толщина стенки калориметра 0,3 мм. Пайка деталей калориметра производилась припоем ПСР-45. Для изготовления прокладок использовалась индиевая проволока, которую получали выдавливанием индия через отверстие в прессформе. Конструкция прессформы, а также рекомендации по изготовлению проволоки аналогичны приведенным в работе [1], выполненной независимо от нас. Уплотнение калориметра осуществлялось шестью латунными болтами диаметром 2 мм. Такое уплотнение оставалось надежным при многократном охлаждении и нагревании в интервале температур 45 – 350 К. Калориметр на шелковых нитях подвешен к стойке, которая помещается во внутреннюю адиабатическую оболочку. Внешняя адиабатическая оболочка прикреплена к крышке вакуумного латунного стакана, для герметизации которого также применялась индиевая прокладка. Наличие двух адиабатических оболочек позволило улучшить поддержание адиабатического режима калориметра (температурный ход после достижения теплового равновесия был не хуже $3 \cdot 10^{-4}$ град·мин⁻¹) и об-

ходиться только одним хладагентом — жидким азотом. Температура ниже 78 К достигалась при интенсивной откачке паров азота из криостата.

Контроль и регулирование адиабатических условий осуществлялся медными термометрами сопротивления, навитыми на боковую поверхность калориметра и адиабатических оболочек [2]. Для измерения температуры калориметра использовался платиновый термометр ТСНН-2А, сопротивление которого регистрировалось потенциометром Р-308. Вводимая в калориметр мощность фиксировалась потенциометром Р-309. Продолжительность нагрева определялась печатающим хронографом ЗИ П.

Для проверки работы калориметра было проведено измерение теплоемкости двух стандартных веществ: бензойной кислоты в интервале 60 – 300 К и меди в интервале 45 – 350 К. Отклонения наших данных от наиболее надежных литературных данных [3, 4] для указанных веществ в исследованном температурном интервале не превышают 0,2 %.

Данный калориметр использовался нами для определения теплоемкости никеля и медно-никелевых сплавов. Кроме указанных веществ, мы исследовали теплоемкость бутилкаучука. Чтобы исключить прилипание полимера к стенкам калориметра, вещество помещали в отдельный металлический контейнер, который плотно вставлялся в калориметр. Увеличение веса калориметра за счет фланцев и дополнительного контейнера оказывает незначительное влияние на достижение теплового равновесия. В экспериментах с бензойной кислотой, металлами и бутилкаучуком после нагрева на несколько градусов теплое равновесие наступало обычно через 15 минут. Несложное заполнение калориметра веществом позволяет использовать его для исследования жидкостей, порошков, металлических образцов в блоке, полимеров.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Бернат, Блэр, Хаймел, „Приборы для научных исследований“, 46, II2, 1975.
2. С.М.Скуратов, В.П.Колесов, А.Ф.Воробьев, Термохимия, Часть I, Издательство МГУ, 1964.
3. Н.П.Рыбкин, М.П.Орлова, А.К.Баранюк, Н.Г.Нуруллаев, Л.Н.Рожновская, „Измерительная техника“, № 7, 29, 1974.
4. D. L. Mazéin, *Can. J. Phys.*, 38, 17, 1960.

ТЕРМОГРАФИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕПЛОТ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТОДОМ ТРОЙНОГО ТЕПЛОВОГО МОСТА

Вечер А.А., Гусаков А.Г., Козыро А.А.

Белорусский государственный университет, г. Минск

В последнее время все большее развитие получают динамические методы измерения теплоемкости: модуляционный, дифференциальной сканирующей калориметрии, тройного теплового моста. Достоинствами этих методов являются: малая продолжительность опыта, небольшое количество исследуемого вещества, а также возможность непрерывного измерения теплоемкости в зависимости от температуры, что весьма важно при исследовании фазовых переходов.

Нами изготовлена термографическая установка, в основе которой лежит принцип тройного теплового моста, впервые предложенный Ягфаровым для измерения теплоемкости полимеров [1]. Установка состоит из вакуумной камеры, массивного медного стакана и измерительного блока. К медному измерительному блоку припаяны три симметрично расположенных копелевых стержня диаметром 3 мм и высотой 15 мм. К стержням припаяны одинаковые по весу и геометрии медные чашки, которые закрываются крышками. Медный блок, копелевые стержни и медные чашки образуют три дифференциальные термопары, которые соединены с потенциометром медными присводами, припаянными к чашкам. В одну из чашек помещается исследуемое вещество, другая заполняется эталонным веществом с известной теплоемкостью (медь), а третья остается пустой. Температура чашки с исследуемым веществом измеряется медь-константановой термопарой, припаянной к боковой поверхности чашки. Измерительный блок через отверстие во фланце вакуумной камеры плотно вставляется в массивный медный стакан, на внешней поверхности которого намотан нихромовый нагреватель сопротивлением 120 Ом. Внутри боковой стенки стакана имеется винтовой канал, к которому присоединены тонкостенные трубки из нержавеющей стали, выведенные наружу через уплотнения на фланце вакуумной камеры. Пропуская через канал пары азота, можно охладить измерительный блок в вакууме или в сухой инертной атмосфере. При этом исключается конденсация влаги на поверхности чашек, что имеет место, если охлаждение проводится на воздухе. При линейном нагревании или охлаждении измерительного блока между чашками возникает разность потенциа-

лов, которая измеряется потенциометром Р-348 или после предварительного усиления микровольтмикроамперметром Ф II6/I регистрируется на диаграммной ленте потенциометра ЭП-09.

Расчетная формула для удельной теплоемкости исследуемого вещества C_x имеет вид:

$$C_x = C_{Cu} \cdot \frac{m_{Cu}}{m_x} \cdot \frac{V_2}{V_1},$$

где C_{Cu} — удельная теплоемкость меди; m_{Cu} и m_x — масса меди и исследуемого вещества; V_1 — разность потенциалов между пустой чашкой и чашкой с медью, а V_2 — разность потенциалов между пустой чашкой и чашкой с исследуемым веществом.

Данная установка позволяет проводить калориметрические измерения в интервале температур 130 — 700 К со скоростью нагревания или охлаждения от 1 до 7 град·мин⁻¹. На основании полученных нами значений теплоемкости алюминия, висмута, никеля, свинца при разных температурах было установлено, что погрешность измерений не превышает 2 %. Было показано также, что на точность измерений оказывает влияние тепловой контакт между стенками чашки и образцом. Поэтому исследованные образцы металлов имели вид цилиндров, которые плотно вставлялись в чашки.

Кроме того, было проведено измерение теплоемкости медно-никелевых сплавов и фторидов типа $NaMeF_3$, где $Me - Fe, Co, Ni, Zn$. При исследовании фторидов образцы запрессовывались в медный контейнер, который помещался в чашку.

Для определения теплот разложения веществ с образованием газообразных продуктов образцы в запаянных контейнерах из нержавеющей стали помещались в чашку. Для моногидрата оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ теплота дегидратации составила 120 ± 6 кал·г⁻¹, а теплота разложения безводного оксалата аммония равна 465 ± 23 кал·г⁻¹.

Таким образом, данную установку можно использовать для измерения теплоемкости твердых веществ и теплот фазовых и химических превращений.

ЛИТЕРАТУРА.

1. М.Ш.Ягфаров, „Ж. физ. химии“, 43, 1620, 1969.

К ТЕОРИИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СКАНИРУЮЩИХ КАЛОРИМЕТРОВ

Лариков Л.Н., Орченко Д.Ф., Блудилин Е.Н.

Институт металлофизики АН УССР, г.Киев

Наиболее информативными приборами для определения малых тепловых эффектов, возникающих при нагреве упрочнённых металлических систем, в настоящее время являются сканирующие калориметры. На основе решения уравнений теплопроводности рассмотрены два способа измерений тепловых эффектов для случая цилиндрических образцов, помещённых в дифференциальный сканирующий калориметр, в условиях непрерывного и адиабатического (квази-адиабатического) нагрева.

В одном случае полученные результаты позволяют избежать принципиальной ошибки измерений и рассчитать поправку, которая ранее определялась экспериментально, с помощью нового прибора [1].

В другом случае выведено уравнение типа основного уравнения Тиана [2], связывающее разность температур образцов и мощность теплового эффекта, что позволяет рассчитывать тепловой эффект по термограмме и сокращает процесс измерений.

Определены физические характеристики калориметров: коэффициент теплопотерь и "кажущаяся" теплоёмкость. Приведены конкретные расчёты.

Л и т е р а т у р а

1. 601к 17/08, Авт. свид. № 487318. Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, 1975, 37.

2. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия, М., ИЛ, 1963, стр.65.

РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ АНОМАЛИЙ КОЭФИЦИЕНТА
ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ И ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В СПЛАВАХ

Лариков Л.Н., Гуревич М.Е.,
Синицкий Н.Е.
Институт металлофизики АН УССР,
г. Киев

Анализ имеющихся данных по объемным эффектам и изменениям коэффициента термического расширения при превращениях в металлах показывает, что лишь небольшая часть экспериментальных результатов достаточно строго описывается известными термодинамическими соотношениями. Эти расхождения вызваны двумя основными причинами: отклонением текущей температуры превращения T от равновесной T_0 и ошибкой в измерении объемного эффекта превращения. Первая причина обусловлена кинетическими характеристиками превращения и может быть с удовлетворительной точностью устранена при обработке результатов с использованием формулы Кирхгофа и ее аналога для объемных изменений, если известны температурные зависимости теплоемкостей и коэффициентов объемного расширения фаз. Вторая причина проявляется тогда, когда условия теплообмена не обеспечивают изотермичности процесса, например происходит заметный разогрев образца внутренним теплом превращения. Особое значение этот фактор имеет при определении изменений объема при протекании таких термодинамически необратимых процессов, как, например, возникновение, перемещение и аннигиляция неравновесных дефектов кристаллического строения. В связи с малостью объемных эффектов измерения проводят обычно дифференциально на помещенных в термостат эталонном и исследуемом образцах. Однако при этом измеряемая величина складывается из собственного объемного эффекта превращения и термического расширения, вызванного сопровождающим превращение тепловым эффектом. Оценка ошибки эксперимента по формуле

$$\delta = \frac{V_0}{V_T} \frac{\int_{T_1}^{T_1 + \Delta T} (\alpha_{\beta_2} - \alpha_{\beta_1}) dT}{\Delta V_T}, \quad /1/$$

где T_1 — температура начала превращения;

ΔT — приращение температуры за счет теплового эффекта превращения;

$\alpha_{\beta_1} = \alpha_{\beta_2}$ — изменения коэффициента термического расширения в изо-

термических условиях и при разогреве теплом превращения, соответственно, показывает, что расхождение может превышать $\pm 100\%$ [1].

Разработана методика дилатометрических измерений и аппаратура для определения объемных эффектов и изменений коэффициентов термического расширения, позволяющая регистрировать объемные эффекты превращений и изменения истинного и кажущегося коэффициента термического расширения [2]. В основу методики положен независимый обогрев образцов автономными нагревателями и поддержание с помощью следящей системы нулевой разности температур между эталонным и исследуемым образцами в ходе всего эксперимента. Воспринимаемое чувствительным электронномеханическим датчиком изменение размера образца регистрируется как функция температуры на двухкоординатном электронном потенциометре. Для определения изменений коэффициента термического расширения сигнал, моделирующий изменение размеров Δl , подается на вход активного дифференциатора, и соответствующая производная $d(\Delta l)/dt$ поступает на регистратор. Таким образом, при постоянной скорости нагрева $dT/dt = \text{const}$ в соответствии с выражением

$$\alpha(T) = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{d(\Delta l)/dt}{dT/dt} \quad (2)$$

получаем температурную зависимость изменений коэффициента термического расширения [3].

Кроме того, регистрация мощности дополнительного обогрева позволяет оценить величину теплового эффекта ΔH , сопровождающего данный процесс. Такое расширение функций прибора дает возможность производить сопоставление изменений энтальпии и удельного объема для идентификации протекающих процессов путем анализа величин получаемых соотношений [4]. Конструкция прибора позволяет использовать его в промышленных условиях для отработки оптимальных режимов термообработки материалов.

Литература

1. Лариков Л.Н., Фальченко В.М. - В сб. "Фазовые превращения", "Наукова думка", Киев, 1967, 5.
2. Лариков Л.Н., Гуревич М.Е. - Авторское свидетельство № 273484, Бюллетень изобретений и открытий, № 20, 1970.
3. Лариков Л.Н., Черепин В.Т., Гуревич М.Е. - Автоматизация контроля и исследования металлов, "Техника", Киев, 1971.
4. Лариков Л.Н., Корнюшин Ю.В. - Теоретические основы распознавания физических процессов, происходящих в твердых телах при изменении термодинамических условий, Препринт № 5, ИМФ АН УССР, Киев, 1974.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ УВ ПОДГРУППЫ

Бушманов В.Д., Япенко С.П.,
Чунтонов К.А.

Институт химии Уральского научного центра СССР,
г.Свердловск

На примере соединений Na_2Si и K_2Si сопоставляются три метода калориметрического определения теплот образования соединений состава Me_2X .

1. Прямой калориметр в динамическом режиме. Измеряется подъем температуры в процессе синтеза соединений из компонентов при линейном нагревании.

2. Дифференциальный калориметр в динамическом режиме. В калориметре потока /типа Кальве/ при нагревании исходной шихты изменяется количество теплоты, выделяющейся при реакции сплавообразования.

3. Дифференциальный калориметр при постоянной температуре. В калориметре потока /Кальве/ измеряется количество теплоты, поглощенной образцом при сбрасывании последнего от комнатной температуры в разогретый калориметр. Калориметр поддерживается при постоянной температуре, которая выше температуры начала взаимодействия между компонентами. Теплота образования рассчитывается из разности измерений, проведенных для тигля, содержащего исходную шихту, и тигля с равновесным образцом.

Оптимальные кинетические характеристики процесса взаимодействия обеспечиваются размельчением электроотрицательного компонента до порошкового состояния /размер частиц $\sim 10^{-4}$ см/ и избытком щелочного компонента по отношению к стехиометрическому составу.

Объем контейнеров /тиглей/ с образцом для первого метода составлял $\sim 0,5$ см³, для остальных $\sim 0,1$ см³.

Измерение температуры по первому методу производили с помощью хромель-копелевой термопары на приборе НТР-70.

Дифференциальный микрокалориметр, работающий при постоянной температуре, представляет собой калориметр потока с термобатаре-ей из 30 хромель-копелевых термопар, расположенных по поверхности

реакционного стакана объемом 2 см³. Для улучшения теплообмена и увеличения теплоемкости системы реакционный стакан заполняли жидкостью /металл или масло/, обладающей приемлемыми характеристиками в интервале температур 20–300°C. Герметичные тигли с образцами посредством термостатируемого сбрасывающего устройства, температура которого контролировалась с точностью $\pm 0,02^\circ\text{C}$ при комнатной температуре, вводились в калориметр.

Дифференциальный микрокалориметр потока для измерения теплот в режиме нагревания имеет 14 окружающих тигель с образцом хромель-алюмелевых термопар, смонтированных в медном блоке с выравнивающими конусами.

Сигнал записывается прибором "endim 620.01" и независимо регистрируется интегрирующим устройством. Чувствительность и порог срабатывания системы калориметр-интегратор составляют соответственно 5 и 25 мкал. Погрешность интегратора не более 0,1%. Калибровку установок осуществляли по теплотам плавления чистых металлов и стандартному образцу термодинамических свойств СОТС-I-a /корунд/ для градуирования и контроля работы калориметров.

Литературные данные и результаты, полученные в настоящей работе с помощью калориметров потока, приводятся ниже:

Соединение	$\Delta H_f, \frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}}$	Источник	Соединение	$\Delta H_f, \frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}}$	Источник
Na ₃ Bi	11,4	[1]	K ₃ Bi	13,25	[1]
	12,05	[2]		13,7	[4]
	11,4	[3]		10,4	[5]
	11,4	Наши данные		13,1	Наши данные

Ошибка в значении теплот образования оценена из разброса рассчитанных величин /5%/, собственно инструментальная погрешность аппаратуры не превышает 0,5%. При хорошей сходимости результатов, рассчитанных из измерений, выполненных по второму и третьему методу, данные, полученные с помощью прямой калориметрии при значительном разбросе определяемых величин, обнаруживают также систематическое отклонение в сторону занижения, достигающего 20%.

1. Hultgren R. *et al. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*. Wiley, N.Y., 1963.
2. Морозова М.П. и др. ЖОХ, 1959, 29, вып.9, 3144.
3. Fisher A.R. *et al. J Phys. Chem.*, 1962, 71, 1465.
4. Морозова и др. ЖОХ, 1957, 27, вып.7, 1746.
5. Воронин Г.Ф. и др. ЖФХ, 1971, 45, 149.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Мурадов В.Г.

Ульяновский государственный
педагогический институт

В последние годы метод атомно-абсорбционной спектроскопии достаточно широко применяется при исследовании термодинамических свойств чистых металлов и их сплавов [1]. Он позволяет определять парциальные давления атомов в насыщенном паре, рассчитывать активности компонентов сплава. Особенно удобен атомно-абсорбционный метод при изучении термодинамических свойств бинарных систем, образованных металлами с близкими давлениями пара.

В данном сообщении рассмотрены теоретические основы двух вариантов метода: линейчатого и полного поглощения для условий, которые встречаются при изучении газовой фазы с общим давлением менее 1 тор. В этом случае ширина линий поглощения для резонансных линий определяется естественным и доплеровским уширением, значительно превосходящим резонансное. В то же время ширина линии поглощения в рассматриваемых условиях соизмерима с шириной линии излучения, испускаемой высокочастотной спектральной лампой типа ВСБ-2 или лампой с полым катодом [2]. Это обуславливает высокую чувствительность варианта линейчатого поглощения.

Чувствительность варианта метода полного поглощения определяется шириной спектрального интервала, выделяемого монохроматором. Она может быть соизмеримой с чувствительностью метода линейчатого поглощения, если использовать прибор с большой дисперсией и узкие щели.

Возможности метода линейчатого поглощения проиллюстрированы на примере изучения термодинамических характеристик бинарной системы $Zn-Cd$ в области α -твердого раствора цинка в кадмие. Измерены парциальные давления атомов цинка, позволившие оценить растворимость Zn в твердом Cd при $200^\circ C \sim 2$ атм. %.

1. В.Г.Мурадов. Атомно-абсорбционная спектроскопия в термодинамических исследованиях, изд. УГПИ, Ульяновск, 1975.
2. Б.В.Львов. Атомно-абсорбционный спектральный анализ, "Наука", М., 1966.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МГНОВЕННОГО ФИКСИРОВАНИЯ ПОТЕНЦИАЛА К ИССЛЕДОВАНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАЗБАВ- ЛЕННЫХ РАСТВОРОВ (НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМ InSb-Zn и InSb-Cd)

Егоркин В.В., Уфимцев В.Б.

Московский институт электронной техники, г. Москва

При исследовании методом ЭДС разбавленных растворов возникают осложнения по сравнению с исследованием концентрированных растворов, связанные с возрастанием роли обменной реакции.

В связи с этим были проведены исследования ЭДС гальванических элементов $(-) \text{Zn} | (\text{KCl} + \text{LiCl})_{\text{sat}} + \text{ZnCl}_2 | \text{InSb-Zn} (+)$ и $(-) \text{Cd} | (\text{KCl} + \text{LiCl})_{\text{sat}} + \text{CdCl}_2 | \text{InSb-Cd} (+)$ методом мгновенного фиксирования э.д.с. с помощью осциллографа. Исследования показали, что на всех осциллограммах наблюдается сначала резкий скачок э.д.с.

($\tau < 10^{-8}$ сек) до значения $E = E_1$, затем следует спад

($\tau \approx 10^{-4}$ сек) до значения $E = E_2$, где наблюдается задержка

($\tau \approx 10^{-2}$ сек), после чего э.д.с. медленно убывает, достигая значения $E = E_3$, которое длительное время не изменялось.

Критерием выбора того или иного значения E , соответствующего исходной концентрации цинка или кадмия, является его независимость от концентрации ионов в электролите и зависимость от исходной концентрации цинка или кадмия в антимониде индия.

Значение э.д.с., равное E_2 , зависело от природы второго электрода и не зависело от концентрации ионов в электролите. В случае, когда этим электродом являлся сплав InSb-Zn или InSb-Cd , значение E_2 зависело от исходной концентрации сплавов. В случае, когда левый и правый электроды были одинаковыми и когда правым электродом являлся двухфазный сплав, $E_2 = 0$. Значения E_1 и E_3 при тех же условиях не зависели от первоначальной концентрации сплавов, но зависели от концентрации ионов в электролите. Таким образом, значение E_2 определяется основным процессом растворения Zn или Cd в сплавах при концентрации, до которой сплав InSb-Zn (Cd) легирован.

ОПЫТ ОДНОВРЕМЕННОГО ИЗМЕРЕНИЯ МЕТОДОМ Э.Д.С. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕСКОЛЬКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОДНИМ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ

Л.Ф.Ямщиков, В.А.Лебедев, В.И.Кобер,
И.Ф.Ничков, С.П.Распопин, О.К.Кокоулин

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова,
г.Свердловск

Изучение термодинамических характеристик сплавов редкоземельных элементов осложнено энергичным их взаимодействием с расплавом солей. Поэтому измерение э.д.с. традиционных гальванических элементов

$\text{Me}_I \mid \text{электролит, содержащий } \text{Me}_I^{n+} \mid \text{Me}_I - \text{Me}_2$, (1)

где Me_I - редкоземельный металл,

Me_2 - легкоплавкий металл,

может приводить к ошибочным результатам, а в некоторых случаях, например для сплавов самария и европия, невозможно из-за несовместимости последних с расплавленными хлоридами щелочных металлов.

В этом случае в качестве электрода сравнения необходимо применять сплавы с уже известными термодинамическими характеристиками. Так, для исследования термодинамических свойств сплавов γ -Me, Ce-Me, Sm-Me и т.п. мы измеряли э.д.с. гальванических элементов

$\text{Me}_I - \text{Me}_2 \mid \text{электролит, содержащий } \text{Me}_I^{n+} \mid \begin{matrix} \text{Me}_I - \text{Me}_3 \\ \text{Me}_I - \text{Me}_4 \\ \text{Me}_I - \text{Me}_5 \end{matrix}$, (2)

где Me_I - редкоземельный металл,

$\text{Me}_2, \text{Me}_3, \text{Me}_4, \text{Me}_5$ и т.д. - легкоплавкие металлы.

Активность потенциалопределяющего элемента в электроде сравнения понижена, что благоприятно сказывается на совместности их с солевым расплавом. Величины измеряемых э.д.с. также значительно уменьшаются, что способствует установлению в ячейке термодинамического равновесия.

Термодинамические свойства сплавов РЗМ-Me, полученные по измерениям э.д.с. элемента I, сравниваются в табл. с рассчитанными из одновременных измерений э.д.с. для сплавов церия и иттрия с алюминием, галлием, индием, свинцом, оловом, сурьмой и

цинком. В качестве электродов сравнения использовали сплавы церий-висмут, иттрий-висмут, термодинамические характеристики которых изучены различными методами.

Таблица

Парциальные величины γ^L -церия и α -иттрия в
двухфазных сплавах L + соединение

Сплав	Эле- мент	$-\Delta \bar{H}$, ккал/г-ат.	$-\Delta \bar{S}$, э.е./г-ат.	$-\Delta \bar{G}$, ккал/г-ат. 1000 К	Интервал температур, К
Ce-Al	1 [1]	62,02±2,02	23,21±2,12°	38,81±0,12	907-1004
Ce-Al	2	60,87±2,30	21,77±2,33	39,10±0,19	940-1100
Ce-Ga	1 [2]	76,2	35,5	40,7	725- 975
Ce-Ga	2	66,29±0,71	21,00±0,86	45,29±0,18	660-1100
Ce-In	1 [3]	61,9	29,1	32,8	725- 975
Ce-In	2	55,96±0,57	18,15±0,72	37,81±0,17	660-1030
Ce-Sn	2	65,92±0,61	16,78±0,76	49,14±0,17	660-1100
Ce-Pb	1	57,28±0,52	18,38±0,60	38,90±0,10	700-1030
Ce-Pb	2	56,90±1,56	17,35±1,59	39,55±0,19	940-1100
Ce-Sb	2	78,00±0,60	14,24±0,73	63,76±0,16	869-1100
Ce-Bi	1 [1]	64,56±0,52	14,97±0,68	49,55±0,16	650- 890
Y-Ga	2	53,45±1,09	13,44±1,41	40,01±0,35	650- 866
Y-In	1 [4]	48,29	16,19	32,10	723- 923
Y-In	2	47,12±0,79	13,31±0,95	33,81±0,19	650-1110
Y-Sn	2	51,46±0,74	10,26±0,91	41,19±0,19	650-1110
Y-Pb	2	38,03±0,89	7,81±1,08	30,21±0,22	650-1080
Y-Sb	2	65,22±0,78	5,30±0,95	59,92±0,19	886-1110
Y-Bi	1 [5]	51,45±0,74	5,40±0,91	46,05±0,19	670- 956
Y-Zn	1	77,53±0,55	40,47±0,64	37,06±0,12	700-1040
Y-Zn	2	78,21±0,95	40,76±1,14	37,45±0,22	723-956

Удовлетворительное совпадение парциальных термодинамических функций церия в алюминиевых и свинцовых, иттрия - в индиевых и цинковых сплавах, определенных по измерениям э.д.с. различных элементов, позволяет рекомендовать одновременные измерения э.д.с. нескольких сплавов электроактивного металла с различными легкоплавкими металлами для изучения термодинамики

сплавообразования. Измерения э.д.с. элемента 2 позволяют устранить влияние энергичного взаимодействия Р.З.М. с расплавом солей, расширить интервал исследованных температур, значительно увеличить количество получаемой в одном эксперименте информации. Величина доверительного интервала при нахождении термодинамических функций несколько больше, чем при измерениях элемента I.

Значительное расхождение термодинамических характеристик для Ce-Ga и Ce-In сплавов обусловлено, по-видимому, взаимодействием кварцевых элементов электрохимической ячейки, применявшейся в [2,3] с солевым и металлическим расплавами, состав которых становился при этом неопределенным.

Литература

1. Ямщиков Л.Ф., Кобер В.И., Лебедев В.А., Ничков И.Ф., Распопин С.П. Термодинамические свойства сплавов церия с цинком, висмутом, алюминием и свинцом. - В сб. "Сплавы редких элементов с особыми физико-химическими свойствами", М., "Наука", 1975, 91-94.
2. Внучкова Л.А., Баянов А.П., Серебренников В.В., Ж.физ. химии, 1971, 45, № 8, 2010-2012.
3. Дегтярь В.А., Внучкова Л.А., Баянов А.П., Серебренников В.В. "Ж.физ.химии". М., 1971, № 2730-71, Деп.
4. Вдовкина С.П., Серебренников В.В., Тезисы докладов Первой Уральской конференции по высокотемпературной физической химии, часть III, Свердловск, 1975, 9-10.
5. Кобер В.И., Лебедев В.А., Ямщиков Л.Ф., Ничков И.Ф., Распопин С.П. Термодинамические свойства сплавов иттрия с висмутом и алюминием. - В сб. "Сплавы редких элементов с особыми физико-химическими свойствами", М., "Наука", 1975, 94-96.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОТОКОВ И
ОТКЛОНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ДАВЛЕНИЯ ПАРА
ОТ РАВНОВЕСНОГО В ЭФфуЗИОННОЙ КАМЕРЕ

ОЖЕГОВ П.И.

Центральный научно-исследовательский институт
чёрной металлургии им. И.П. Бардина, г.Москва

Метод Кнудсена широко используется для определения термодинамических свойств сплавов. В настоящей работе прямым методом решения на ЭВМ интегральных уравнений, описывающих распределение молекулярных потоков в эффузионной камере, рассчитаны отклонения определяемого давления пара P от равновесного P_0 в зависимости от площади испарения, площади эффузионного отверстия, коэффициента испарения исследуемого вещества и глубины загрузки.

Интегральные уравнения сводили к системе линейных алгебраических уравнений. Расчёты проведены как для камеры с испаряемым дном, так и для ячейки с однородной внутренней поверхностью испарения. Показано, что распределение молекулярных потоков в обоих типах камер далеко неравномерное. Даны граничные условия применения эмпирических выражений, используемых для обработки экспериментальных данных эффузионных измерений.

Установлено, что с уменьшением высоты свободного объёма отношение P/P_0 проходит через максимум, а не возрастает монотонно, как это следует из формул Росомана, Уитмена, Мотсфелда и др.

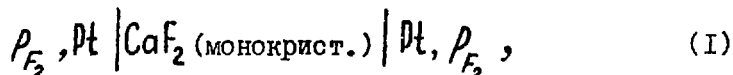
Методом молекулярных потоков вычислены вероятности вылета молекул из обоих типов камер. Результаты расчёта сопоставлены с имеющимися в литературе эмпирическими выражениями. Показано, что при большой загрузке камеры эмпирические выражения совершенно непригодны для обработки экспериментальных данных эффузионных измерений.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ, ПРИМЕНЯЕМОГО ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ Э.Д.С.

Савицкий А.А., Самохвал В.В., Вечер А.А., Альфер С.А.
Белорусский государственный университет, г.Минск

Фторид кальция, как твердый электролит находит применение при изучении термодинамических свойств металлических сплавов. Дальнейшее расширение областей применения фторида кальция требует всестороннего исследования его поведения в восстановительных условиях.

В настоящей работе для определения электронной составляющей общей проводимости фторида кальция использован метод блокированного электрода [1] для электрохимической ячейки типа:



где P_{F_2} — парциальное давление фтора на электродах ячейки, находящейся в вакууме порядка 10^{-6} мм рт.ст.

Условия блокирования относительно ионов фтора создавались на одном из электродов ячейки /I/ в результате действия приложенного напряжения, величина которого лежит в области линейного участка вольт-амперной характеристики фторида кальция /0,5–0,9 В/.

Величины электронной проводимости σ_e CaF_2 выражаются следующими уравнениями:

$$\lg \sigma_e = -0,714(\pm 2,030) - 0,610(\pm 0,207) \cdot 10^4/T, \quad (1)$$

(930 – 1143 K)

$$\lg \sigma_e = 2,025(\pm 0,580) - 0,944(\pm 0,071) \cdot 10^4/T. \quad (2)$$

(1143 – 1439 K)

Зависимость общей проводимости CaF_2 , измеренной на переменном токе частотой 1000 Гц для ячейки /I/, от температуры имеет вид;

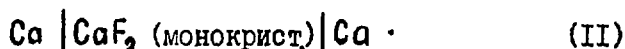
$$\lg \sigma_{\text{общ.}} = 1,366(\pm 1,022) - 0,487(\pm 0,094) \cdot 10^4/T, \quad (3)$$

(800 – 1020 K)

$$\lg \sigma_{\text{общ}} = 4,957(\pm 0,155) - 0,864(\pm 0,052) \cdot 10^4/T. \quad (4)$$

(1020 - 1439 K).

Представляет интерес соответствие в области 800-1439K общей проводимости монокристаллического CaF_2 , полученной для ячейки типа /I/ и приведенной в работе [2] для ячейки вида:



Сочетание уравнений (I-4) позволяет рассчитать значения электронных чисел переноса фторида кальция, при давлении диссоциации CaF_2 , а, следовательно, и электронного параметра переноса по уравнению

$$\lg p_e = \lg p_{F_2} + 2 \lg t_e. \quad (5)$$

Для температурного интервала 800-1439K значения $\lg p_e$ фторида кальция изменяются в соответствии с выражением:

$$\lg p_e = -6,17 - 5,44 \cdot 10^4/T. \quad (6)$$

Величины p_e фторида кальция, рассчитанные по уравнению (6), хорошо согласуются с данными [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. R.W. Vest, N.M. Tallan, J. Appl. Phys., 1965, 36, 543.
2. J.W. Hinze, J.W. Patterson, J. Electrochem. Soc., 1973, 120, 95.
3. W. Baukal, Ber. Buns. Ges., 1975, 79, 1148.

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ Э.Д.С. С ТВЕРДЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ. ИНТЕГРАЛ ПЕРЕНОСА

Савицкий А.А., Самохвал В.В., Вечер А.А., Канторович И.И.
Белорусский государственный университет, г. Минск.

При исследовании термодинамических свойств сплавов активных металлов с использованием электрохимических ячеек с твердыми электролитами возникает необходимость учета нелинейных составляющих проводимости применяемого электролита.

Уравнение Вагнера для э.д.с. электрохимической ячейки с твердым окисным электролитом, проявляющим смешанную проводимость:

$$P_{O_2}' | \text{тв. электролит} | P_{O_2}'', \quad (1)$$

имеет вид [1]:

$$E = RT/4F \int_{P_{O_2}'}^{P_{O_2}''} t_i d \ln P_{O_2}, \quad (2)$$

где P_{O_2}' и P_{O_2}'' — парциальные давления кислорода на электродах ячейки;

t_i — ионное число переноса, являющееся функцией парциального давления кислорода.

Интеграл $\int_{P_{O_2}'}^{P_{O_2}''} t_i d \ln P_{O_2}$ входит также в выражение для удельной электролитической проницаемости по кислороду твердого электролита [2], что дает основание назвать его интегралом переноса. Данный интеграл с помощью соотношения Шмальцрида [3], связывающего величины t_i с парциальными давлениями кислорода, преобразуется к виду:

$$J = \int_{\ln P_{O_2}'}^{\ln P_{O_2}''} dP_{O_2} / R_h [1 + (P_{O_2}/P_h)^{1/4} + (P_{O_2}/P_e)^{-1/4}], \quad (3)$$

где R_h и R_e — дырочный и электронный параметры переноса твердого электролита.

В настоящей работе величины интеграла переноса рассчитаны на машине "Минск-32" для интервала давлений кислорода, ограниченного следующими условиями: $P_{O_2}' = P_e \cdot 10^{-12}$; $P_{O_2}'' = (P_e \cdot 10^{-11} + R_h \cdot 10^{12})$ и набора соотношений R_h / R_e в интервале: $\ln R_h / R_e - (0 + 60)$. В табл. I приведены значения рассчитанных интегралов, которые могут быть использованы

при проведении термодинамического исследования методом Э.Д.О.
для большинства практически реализуемых ячеек.

Таблица I:

ЗНАЧЕНИЯ ИНТЕГРАЛОВ ПЕРЕНОСА

$\frac{I_0 R_0^2 / R_e}{I_0 R_0 / P_e}$	5	7	9	11	13
0	4,6142	4,7623	4,8104	4,8257	-
2	6,7314	7,1654	7,3137	7,3618	7,3771
4	8,8786	9,9974	8,8103	10,5810	10,6291
6	10,4526	12,7125	12,1317	14,2747	14,4230
8	11,2560	14,6412	15,4696	18,0590	18,4948
10	11,5697	15,6146	18,1404	21,3589	22,4886
12	11,6768	15,9936	19,7040	23,5886	25,8898
14	11,7115	16,1230	20,3810	24,6910	28,1632
16	11,7226	16,1650	20,6238	25,1173	29,2826
18	11,7261	16,1784	20,7040	25,2625	29,7148
20	11,7273	16,1826	20,7295	25,3096	29,8619
22	11,7276	16,1840	20,7379	25,3246	29,9096
24	11,7277	16,1844	20,7405	25,3293	29,9248
26	11,7278	16,1845	20,7413	25,3309	29,9296
28	11,7278	16,1846	20,7416	25,3313	29,9312
30	11,7278	16,1846	20,7417	25,3315	29,9316
32	11,7278	16,1846	20,7417	25,3315	29,9318
34	11,7278	16,1846	20,7417	25,3315	29,9318
60	11,7278	16,1846	20,7417	25,3315	29,9318

$\frac{I_0 R_0^2 / P_e}{I_0 R_0 / P_e}$	15	17	19	21	23
4	10,6444	-	-	-	-
6	14,4711	14,4864	-	-	-
8	18,6431	18,6912	18,7065	-	-
10	22,9245	23,0728	23,1209	23,1362	-
12	27,0197	27,4556	27,6039	27,6520	27,6673
14	30,4654	31,5954	32,0312	32,1796	32,2276
16	32,7568	35,0592	36,1893	36,6251	36,7734
18	33,8828	37,3576	39,6602	40,7902	41,2261
20	34,3173	38,4862	41,9612	44,2638	45,3939
22	34,4652	38,9216	43,0908	46,5659	48,8684

24	34,5131	39,0697	43,5264	47,6957	51,1708
26	34,5284	39,1178	43,6747	48,1315	52,3008
28	34,5333	39,1331	43,7228	48,2798	52,7366
30	34,5348	39,1379	43,7381	48,3279	52,8850
32	34,5353	39,1395	43,7429	48,3432	52,9330
34	34,5354	39,1400	43,7445	48,3481	52,9484
36	34,5355	39,1401	43,7450	48,3496	52,9532
38	34,5355	39,1402	43,7451	48,3501	52,9548
40	34,5355	39,1402	43,7452	48,3502	52,9552
42	34,5355	39,1402	43,7452	48,3503	52,9554
44	34,5355	39,1402	43,7452	48,3503	52,9554
60	34,5355	39,1402	43,7452	48,3503	52,9554

$\lg R_2/P_e$	25	27	29	31	33
14	32,2430	-	-	-	-
16	36,8215	36,8368	-	-	-
18	41,3744	41,4225	41,4378	-	-
20	45,8297	45,9780	46,0261	46,0414	-
22	49,9985	50,4343	50,5827	50,6307	50,6461
24	53,4734	54,6035	55,0393	55,1876	55,2357
26	55,7759	58,0785	59,2086	59,6444	59,7927
28	56,9060	60,3811	62,6837	63,8137	64,2496
30	57,3418	61,5111	64,9362	67,2882	68,4189
32	57,4901	61,9470	66,1163	69,5914	71,8940
34	57,5382	62,0953	66,5521	70,2771	74,1966
36	57,5535	62,1434	66,7005	70,7215	75,3266
38	57,5584	62,1587	66,7485	71,1573	75,7625
40	57,5599	62,1636	66,7639	71,3056	75,9108
42	57,5604	62,1651	66,7687	71,3537	75,9589
44	57,5606	62,1656	66,7703	71,3690	75,9742
46	57,5606	62,1657	66,7707	71,3739	75,9791
48	57,5606	62,1658	66,7709	71,3754	75,9806
50	57,5606	62,1658	66,7710	71,3759	75,9811
52	57,5606	62,1658	66,7710	71,3760	75,9812
54	57,5606	62,1658	66,7710	71,3760	75,9813
56	57,5606	62,1658	66,7710	71,3760	75,9813
60	57,5606	62,1658	66,7710	71,3760	75,9813

P_h/P_e \ P_0/P_e	35	37	39	41	43
24	55,2510	-	-	-	-
26	59,8408	59,8561	-	-	-
28	64,3979	64,4460	64,4613	-	-
30	68,8547	69,0031	69,0511	69,0665	-
32	73,0240	73,4599	73,6082	73,6563	73,6716
34	76,4992	77,6292	78,0651	78,2134	78,2615
36	78,8017	79,4874	82,2344	82,6702	82,8186
38	79,9318	81,1043	85,7095	86,8396	87,2754
40	80,3676	83,4069	88,0121	90,3147	91,4447
42	80,5160	84,5370	89,1421	92,6173	94,9198
44	80,5641	84,9728	89,5780	93,7473	97,2224
46	80,5794	85,1211	89,7263	94,1832	98,3525
48	80,5842	85,1692	89,7744	94,3315	98,7883
50	80,5858	85,1845	89,7897	94,3796	98,9367
52	80,5863	85,1894	89,7946	94,3949	98,9848
54	80,5865	85,1910	89,7962	94,3998	99,0001
56	80,5865	85,1915	89,7965	94,4012	99,0048
58	80,5865	85,1915	89,7968	94,4018	99,0065
60	80,5865	85,1915	89,7971	94,4022	99,0072

Незаполненные места таблицы означают выход значений P'_{O_2} , P''_{O_2} , P_e и P_h за пределы выбранных интервалов.

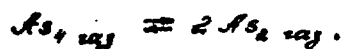
ЛИТЕРАТУРА

1. C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, 1933, B21, 25.
2. А.А. ВЕЧЕР. Докт. диссертация, Минск, 1972.
3. H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem.*, Frankfurt, 1963, 38, 87.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ДИССОЦИАЦИИ АРСЕНОПИРИТА И
НЕКОТОРЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА ТОЧЕК
РОСЫ

Пашинкин А.С., Малкова А.С.,
Генералова С.А.
Московский институт электронной
техники, г.Москва

Давление пара природного арсенопирита исследовано статическим методом с помощью мембранного нуль-манометра и методом точки росы. Наблюдаемые несоответствия объяснены влиянием процесса диссоциации мышьяка по схеме:



Подобная картина получена и при измерении давления диссоциации диселенида олова этими же методами.

Сделан вывод о непригодности метода точки росы для измерения давления диссоциации в случае сложного состава пара образующегося газобразного компонента.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ
СУРЬМЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

Мелех Б.Т., Цветкова Л.В., Коваленко Н.В., Маслова Э.В.,
Семенович С.А.

Физико-технический институт АН СССР, г. Ленинград

Наиболее надежные термодинамические данные для теллуридов, а в последнее время и ряда селенидов переходных и непереходных металлов получены методами калориметрии растворения в жидких металлах и электродвижущих сил. Основными методами получения термодинамических данных для сульфидов до последнего времени остаются калориметрия растворения в кислотах или осаждения и гетерогенных равновесий. Анализ литературных данных для сульфидов показывает, в ряде случаев, их недостаточную надежность, о чем свидетельствуют значительные расхождения между данными различных авторов и методов. Учитывая это, было бы весьма существенным дополнение и уточнение имеющихся термодинамических данных для сульфидов также методом электродвижущих сил /Э.Д.С./.

Применение традиционных для метода Э.Д.С. электролитов хлорид калия-хлорид лития ($T_{пл.} = 350^{\circ}\text{C}$), хлорид цинка-хлорид калия-хлорид натрия ($T_{пл.} = 208^{\circ}\text{C}$) для этой цели ограничено их относительно высокими температурами плавления (выше $T_{пл.}$ серы). Экспериментальные попытки изучения адс концентрационных элементов с этими электролитами показали, что значительное давление пара серы при температурах выше 200°C ведет к существенному изменению состава электрода-сплава во времени и возможности переноса серы на стандартный электрод-чистый металл, а меньший по сравнению с компонентами электролитов удельный вес жидкой серы приводит к быстрому разрушению электродов, если в равновесии со сплавом находится сера в расплавленном состоянии. В настоящей работе с использованием легкоплавкого электролита хлорид алюминия-хлорид калия-хлорид натрия ($T_{пл.} \sim 90^{\circ}\text{C}$), впервые методом Э.Д.С., экспресным его вариантом [1], получены данные по

изобарно-изотермическому потенциалу образования сульфида сурьмы; ана. эгичные измерения проведены также для селенида и теллурида сурьмы. Полученные для сульфида сурьмы данные согласуются с наиболее надежными калориметрическими величинами, имеющимися в литературе (см. табл.):

Соединение	ΔH_{298}° (обр.) ккал/моль	ΔG_{298}° (обр.) ккал/моль	Метод исследования
Sb_2S_3	38,2 40,1 41,4		калориметрия осаждения и растворения
	38,3		гетерогенных равновесий
	40,6	39,1	э.д.с., наст. работа

Выполненная согласно [2] по приближенному соотношению

$$\Delta S = 3R \ln \frac{\Theta_D^{338}}{\Theta_D^{336}} \approx -3R \frac{\Theta_D^{336}}{\Theta_D}$$

оценка энтропий образования халькогенидов сурьмы показала удовлетворительное согласие между вычисленными (-3,6; +0,3 кал/моль-град) и экспериментальными (-3,8; +0,86) величинами для селенида и теллурида сурьмы и значительное расхождение для сульфида сурьмы, -9,6 и -4,3 кал/моль · град соответственно.

Для эвтектической смеси хлорид алюминия-хлорид калия-хлорид натрия уточнена температура плавления, проведены оценочные измерения электропроводности. Отмечается перспективность применения этого электролита для определения термодинамических свойств ряда переходных (Cr, Mo, W, Ag, Cu и др.) и непереходных (Pb, Bi, Sb, Sn и др.) элементов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б.Т.Мелех, Л.Ф.Стойнова, Л.С.Федорова, С.А.Семенович. Сб. "Термодинамические свойства металлических сплавов", стр.130 Изд-во "Эли" Баку, 1974.
- [2] Г.И.Лукашенко, В.Физ.хим., 42, № 3, стр.775-779 (1968).

ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФЕКТОВ И ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ В GaP, PbTe и SnTe

Акчурин Р.Х., Бутенко Е.В., Вигдорович В.Н.,
Лобанов А.А., Уфимцев В.Б.

Московский институт электронной техники, г. Москва

Рассмотрено влияние точечных дефектов на электрофизические свойства полупроводниковых соединений GaP, PbTe и SnTe. Установлено, что термическая обработка монокристаллов фосфида галлия n -типа проводимости, проводимая при температурах 600–1100°C и давлении паров фосфора как меньшем, так и большем равновесного, приводит к изменению типа проводимости кристаллов и значительному увеличению удельного сопротивления (до 10^{10} Ом·см). Показано, что инверсия типа проводимости в фосфида галлия вызывается компенсацией донорных центров акцепторными, создаваемыми дефектами галлия и фосфора, а электрофизические и люминесцентные свойства этого соединения зависят от концентрации точечных дефектов, которая может регулироваться в процессе термической обработки.

Зависимость интенсивности излучения центров, ассоциируемых с дефектами галлия (1,68 эВ) и фосфора (1,72 эВ) от температуры отжига позволила определить значения энтальпий образования этих дефектов (ΔH_v), которые оказались равными $\Delta H_{v_{Ga}} = 1,82$ эВ и $\Delta H_{v_P} = 0,65$ эВ. Сравнение этих значений со значениями $\Delta H_{v_{Ga}} = 1,75$ эВ и $\Delta H_{v_P} = 0,71$ эВ, полученными для вакансий галлия и фосфора расчетным путем с использованием термодинамических данных (Джордан, 1974 г.), позволило предположить, что вакансии являются основными дефектами, образующимися при термической обработке фосфида галлия.

На основе термодинамического анализа равновесия жидкой и твердой фаз в системах Pb-Te и Sn-Te и известных значений

предельных отклонений от стехиометрии в $PbTe$ и $SnTe$ при температурах 650, 700 и 750°C определены значения энтальпий (ΔH_v) и энтропий (ΔS_v) образования вакансий, которые составили: для теллурида свинца $-\Delta H_{v_{Te}} = 37,2$ и $\Delta H_{v_{Pb}} = 29,4$ ккал/моль, $\Delta S_{v_{Te}} = 17,9$ и $\Delta S_{v_{Pb}} = 13,3$ кал/моль·град, а для теллурида олова $-\Delta H_{v_{Te}} = 15,3$ и $\Delta H_{v_{Sn}} = 11,7$ ккал/моль, $\Delta S_{v_{Te}} = 5,1$ и $\Delta S_{v_{Sn}} = 3,4$ кал/моль·град. Использование полученных данных по термодинамическим функциям образования вакансий позволило рассчитать концентрации точечных дефектов в теллуридах свинца и олова и границы областей гомогенности на основе этих соединений в широком температурном интервале. Максимальные концентрации вакансий ($[v]$) для составов, отвечающих максимумам на кривых солидуса, составили для систем $Pb-Te$ и $Sn-Te$: $[v]_{Pb} \approx 8 \cdot 10^{18}$ и $[v]_{Te} \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $[v]_{Sn} \approx 1 \cdot 10^{20}$ и $[v]_{Te} \approx 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Сопоставление расчетных данных с экспериментальными позволило установить, что если для $PbTe$ их хорошее совпадение может быть получено в предположении преобладания одиночных вакансий компонентов, то в $SnTe$ природа дефектов сложна и связана, по-видимому, с образованием комплексов.

ТЕРМОДИНАМИКА КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМ ОДНО-ИМЕННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ, ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА

В.М.Глазов, Т.В.Зотова,
 Ю.А.Карагодин
 Московский институт электрон-
 ной техники, г.Москва

I. Исследование взаимодействия между халькогенидами элементов I и IV-V групп Периодической системы имеет значение при поиске новых полупроводниковых фаз сложного состава, отличающихся особыми свойствами. В этом плане целесообразно изучение и анализ диаграмм состояния квазибинарных систем. Данное направление имеет помимо указанного также большое значение для решения задач о триангуляции трехкомпонентных систем типа $A^I-B^{IV}-C^{VI}$.

2. Методами термического и микроструктурного анализа в настоящей работе построены диаграммы состояния систем: $Cu_2Te - GeTe$, $Cu_2Te - SnTe$, $Cu_2Se - SnSe$, $Cu_2S - SnS$.

Показано, что фазовое равновесие в четырех из исследованных систем при высоких температурах описывается диаграммами состояния эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. При низких температурах проявляются фазовые поля и превращения, связанные с наличием полиморфных превращений. В двух других намечается образование промежуточных фаз.

3. Полученные данные проанализированы на основе теории идеальных и регулярных растворов. Показан линейный характер зависимости $\ln N \sim f(t/T)$ и рассчитаны соответствующие тепловые эффекты, которые сопоставлены с теплотами плавления, определенными калориметрически. Рассчитаны концентрационно-температурные зависимости энергии смешения, на основе анализа которых сделана оценка характера межмолекулярного взаимодействия в рассмотренных системах.

К МЕТОДИКЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ПРОТЯЖЕННОСТИ ОБЛАСТЕЙ ГОМОГЕННОСТИ В ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ

В.М.Глазов, Л.М.Павлова
Московский институт электрон-
ной техники, г.Москва

1. Имеющиеся на сегодня методы термодинамической оценки областей гомогенности на основе полупроводников не учитывают влияния процесса ионизации доноров либо акцепторов на их растворимость. Однако при установлении гетерогенного равновесия процесс ионизации играет существенную роль, поскольку указанный процесс существенно влияет на природу обменных сил и характер межчастичного взаимодействия.

2. Нами предложен новый метод оценки протяженности областей гомогенности в системах п/п - легирующий элемент, в котором учитывается равновесие между легирующим компонентом в жидкой фазе и долей нейтральных атомов того же компонента в твердом растворе, причем поведение легирующего компонента в жидких и твердых растворах рассматривается в приближении регулярных

растворов. В результате получено уравнение кривой солидуса, связывающее величину растворимости с энергией смещения в жидкой фазе и положением уровня Ферми.

3. Расчеты кривых солидуса, выполненные с помощью полученного уравнения для ряда систем с участием германия и кремния, показывают хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ

Петрова Ж.К., Соколовский Т.Ш.
Институт физики твердого
тела и полупроводников АН
БССР, г. Минск

В настоящей работе сообщается об экспериментальных и теоретических исследованиях удельной теплоемкости и фононного спектра теллурида кадмия. Измерения температурной зависимости теплоемкости теллурида кадмия проводились методом импульсного нагрева в адиабатическом вакуумном калориметре [*Sirota N.N., Petrova Zh.K., Kofman N.A. Proc. 1st Intern. Conf. Calorimetry and Thermodyn. Warsaw, 1969*] на монокристаллическом образце массой 17,751 г со структурой офелита в интервале 5–300 К. Охлаждение образца до температуры измерения проводилось со средней скоростью $0,1 \pm 0,2$ град/мин. По полученным значениям теплоемкости проведен расчет термодинамических функций теллурида кадмия /энтропии, энтальпии, свободной энергии Гиббса/ в его дебаевской температуры.

Задача восстановления полного фононного спектра по температурной зависимости теплоемкости не имеет однозначного решения, тем не менее отдельные детали спектра могут быть найдены в результате статистической обработки экспериментальных данных по теплоемкости в двух предельных случаях низких и высоких температур. По результатам измерений низкотемпературной теплоемкости теллурида кадмия получена низкочастотная часть фононного спектра с Те. Рассчитаны четные моменты функции частотного распределения колебаний атомов решетки теллурида кадмия.

Расчеты были выполнены на ЭЦВМ ЕС-1030.

О НАХОЖДЕНИИ ЗНАЧЕНИЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ

Петрова Ж.К.

Институт физики твердого тела и полупроводников
АН БССР, г. Минск

Твердые растворы на основе полупроводниковых соединений A^2B^6 обладают рядом интересных физических свойств: высокой чувствительностью к широкому спектру электромагнитных излучений от γ - до инфракрасных лучей и к корпускулярным ионизирующим излучениям, интенсивным люминесцентным свечениям, высокой фоточувствительностью. — всем тем, что делает их довольно важными и перспективными в практическом отношении. Однако получение гомогенных монокристаллов твердых растворов весьма сложно и трудоемко. Поэтому в основе создания новых материалов лежит проблема связи свойств с составом, которая указала бы пути получения материалов с заранее заданными свойствами.

Данная работа посвящена изучению связи теплоемкости твердых растворов халькогенидов кадмия произвольного состава с теплоемкостью халькогенидов кадмия.

В результате анализа C_p - T сечений кривых теплоемкости халькогенидов кадмия [1,2] при различных фиксированных температурах установлено существование функциональной зависимости теплоемкости халькогенидов кадмия и теплоемкости их твердых растворов от их молекулярных весов. На основании установленной закономерности получена возможность нахождения теплоемкости твердого раствора халькогенидов кадмия произвольного состава при любой температуре в области 5 — 300 К по значениям теплоемкости составляющих соединений без проведения эксперимента. Предполагается, что подобная функциональная зависимость существует для твердых растворов на основе двойных алмазоподобных полупроводниковых соединений A^1B^3 , A^2B^6 и A^3B^5 .

Автор выражает глубокую признательность академику АН БССР Н.Н.Сироте за предложенную тему исследования.

1. Петрова Ж.К. ДАН БССР, 20, с. 1976.

2. Петрова Ж.К., Кофман Н.А. ДАН БССР, 20, 8, 1976.

ТЕРМОДИНАМИКА, ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И
НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ
СЕРЕБРА

Мустафаев Ф.М., Исмаилов Ф.И.,
Азизов Т.Х., Аббасов А.С.,
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт физики АН Азербайджанской
ССР, г.Баку

Халькогениды серебра / Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te / характерны полиморфизмом, дефектной структурой и смешанной /электронной и ионной/ проводимостью. Ag_2Se и Ag_2Te относятся к узкозонным полупроводникам, Ag_2Te характерен еще также и высокой подвижностью носителей тока.

В работе представлены результаты по термодинамике образования, выращиванию монокристаллов и некоторым физическим свойствам Ag_2S , Ag_2Se и Ag_2Te .

Методом э.д.с. изучены термодинамические функции образования Ag_2S , Ag_2Se и Ag_2Te в интервале 303–453 К. Определены стандартные значения свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования Ag_2S , Ag_2Se и Ag_2Te , а также их абсолютные энтропии, теплоты и энтропии фазовых превращений Ag_2Se и Ag_2Te . Полученные результаты приведены в таблицах I и 2.

Таблица I

298 К				
Фаза	$-\Delta G^\circ_{\text{моль}}$	$-\Delta H^\circ_{\text{моль}}$	$\Delta S^\circ_{\text{моль} \cdot \text{град}}$	$S^\circ_{\text{моль} \cdot \text{град}}$
$\Delta - Ag_2S$	$8,81 \pm 0,14$	$7,72 \pm 0,62$	$3,64 \pm 1,1$	$31,83 \pm 1,1$
$\Delta - Ag_2Se$	$11,40 \pm 0,11$	$9,30 \pm 0,35$	$7,02 \pm 0,96$	$37,50 \pm 0,96$
$\Delta - Ag_2Te$	$10,87 \pm 0,07$	$7,82 \pm 0,5$	$10,58 \pm 1,2$	$41,13 \pm 1,2$
$\Delta - Ag_2S$	$8,75 \pm 0,07$	$7,92 \pm 0,79$	$2,9 \pm 0,54$	$35,21 \pm 0,54$
$\Delta - Ag_2Te$	$7,12 \pm 0,05$	$5,64 \pm 0,26$	$8,33 \pm 0,53$	$40,64 \pm 0,53$

Таблица 2

Вещество	Температура превращения, К:	$\Delta H_{\text{превр.}}$, ккал/моль	$\Delta S_{\text{превр.}}$, ккал/моль·град
Ag_2Se	405	$1,75 \pm 0,2$	$4,16 \pm 0,5$
Ag_2Te	415	$2,53 \pm 0,2$	$6,16 \pm 0,6$

Рассчитанные теплоты автоионизации Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te /67,1; 65,2, 63,7 $\frac{\text{ккал}}{\text{г-атом}}$ / указывают на закономерное убывание энергетической прочности связи.

Термодинамические данные были использованы для установления оптимальных технологических режимов выращивания монокристаллов халькогенидов серебра газотранспортным методом.

Нами были рассчитаны константы равновесия реакций с участием Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te . Были выращены однофазные монокристаллы Ag_2S , Ag_2Se и Ag_2Te размерами $4,0 \times 3,0 \times 1,0 \text{ мм}^3$, $5,0 \times 4,0 \times 2,0 \text{ мм}^3$ и $4,0 \times 2,0 \times 0,4 \text{ мм}^3$ соответственно. Монокристалличность кристаллов была проверена методом Лауэ, а состав контролировался химическим и рентгенофазовым анализом.

Впервые на монокристаллических образцах / n -типа/ халькогенидов серебра были измерены электропроводность / σ / , коэффициент Холла / R / и термо-э.д.с. / α /.

Из температурных зависимостей холловской подвижности установлены механизмы рассеяния электронов Ag_2S , Ag_2Se и Ag_2Te в обеих модификациях.

Были определены также ширины запрещенных зон низкотемпературных модификаций халькогенидов серебра / α - Ag_2S , α - Ag_2Se , α - Ag_2Te / и рассчитаны эффективные массы электронов. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Вещество	298 K						
	σ $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	n см^{-3}	R $\text{см}^2/\text{K}$	μ $\text{см}^2/\text{в.ст. ат.ф.у.г.}$	α $\text{мВ}/^\circ\text{C}$	ΔE эВ	$\frac{m^*}{m_0}$
Ag_2S	$5 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{15}$	5900	32	780	1,20	0,17
Ag_2Se	$2 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^{18}$	0,8	1590	140	0,16	0,07
Ag_2Te	$1,2 \cdot 10^3$	$0,7 \cdot 10^{18}$	10,6	12600	125	0,18	0,04

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ

Т.Х.Азизов, И.Я.Алиев, Ф.М.Мустафаев,
Н.А.Алиева, А.С.Аббасов, А.Н.Мамедов

Ордена Трудового Красного Знамени Институт физики
АН Азербайджанской ССР, Баку

Методом э.д.с. определены термодинамические свойства соединений Cu_2S , Cu_3S , Cu_2Se , Cu_3Se , Cu_2Se_2 , Cu_3Se_2 , Cu_2Te , Cu_3Te , Cu_2Te_2 .

Методика эксперимента описана в [1]. Диаграммы состояния систем $Cu-S$, $Cu-Se$, $Cu-Te$ приведены в [2].

Синтез сплавов проводился ампульным методом из элементов Cu - 99,9%, S - 99,9%, Se - 99,99%, Te - 99,99%. Электролитом служил обезвоженный глицириновый раствор бромидов калия и меди. Были изучены э.д.с. сплавов состава: 34,00; 37,00; 43,00; 54,00; 67,00; 78,00; 82,00; 96,00; вес.процент S ; 39,00; 40,00; 42,00; 43,00; 46,00; 48,00; 51,00; 53,00; 57,00; 58,00; 60,00; 61,00; 65,00; 74,00; 76,00; 78,00; 81,00 вес.процент Se ; 52,00; 54,00; 57,00; 62,00; 64,00; 66,00; 83,00; 87,00; 94,00 вес.процент Te .

Результаты опытов обрабатывались методом наименьших квадратов.

В таблице I приведены зависимости э.д.с. от температуры.

Таблица I

Фазовая область	Температурный интервал, K	$E = f(T), \text{В}$
$Cu-S-S$	320 - 390	$0,442-0,2 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5 \cdot 10^{-3}$
$Cu_2S-S-Cu_3S$	320 - 390	$0,213+0,3 \cdot T \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-3}$
$Cu-Se_1-Se$	320 - 420	$0,408-0,20 \cdot T \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-3}$
$Cu-Se-Se_2$	320 - 420	$0,269-0,16 \cdot T \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-3}$
$Cu_2Se_1-Se_2-Cu_3Se$	320-420	$0,303-0,04 \cdot T \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-3}$
$Cu_2Se-Se-Cu_3Se$	320 - 420	$0,383-0,6 \cdot T \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-3}$
$Cu-Te-Te$	320 - 420	$0,245+0,03 \cdot T \cdot 10^{-3} \cdot T \pm 4 \cdot 10^{-3}$
$Cu_2Te_1-Te_2-Cu_3Te$	320 - 420	$0,304-0,18 \cdot T \cdot 10^{-3} \cdot T \pm 5 \cdot 10^{-3}$
$Cu_2Te-Te-Cu_3Te_2$	320 - 420	$0,141+0,22 \cdot T \cdot 10^{-3} \cdot T \pm 4 \cdot 10^{-3}$

Значения энергий Гиббса, теплот и энтропий образования, а также энтропий, рассчитанные нами и имеющиеся в литературе, приведены в таблице 2.

Таблица 2

фаза	298° K			
	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	S°
	ккал		кал	
	моль		град·моль	
CuS	$8,8 \pm 0,1$	$10,2 \pm 0,8$	$4,6 \pm 0,7$	$11,1 \pm 0,7$
Cu_2S	$15,8 \pm 0,2$	$15,1 \pm 1,4$	$-2,3 \pm 1,3$	$26,0 \pm 1,3$
$CuSe_2$	$8,0 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,8$	$4,6 \pm 1,2$	$23,6 \pm 1,2$
				$27,8$ [3]
$CuSe$	$7,7 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,8$	$0,46 \pm 1,0$	$17,7 \pm 1,0$
				$17,2 \pm 3$ [3]
Cu_3Se_2	$22,6 \pm 0,4$	$22,6 \pm 1,5$	0	$44,2 \pm 2,0$
				$49,5 \pm 5$ [3]
Cu_2Se	$13,7 \pm 0,3$	$15,7 \pm 1,5$	$6,9 \pm 1,3$	$19,2 \pm 1,3$
				$30,0 \pm 3$ [3]
$CuTe$	$5,8 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,8$	$-0,7 \pm 0,2$	$20,5 \pm 0,7$
		$6,0$ [3]		$20,7 \pm 2$ [3]
Cu_4Te_3	$23,3 \pm 0,5$	$23,9 \pm 1,3$	$2,1 \pm 1,4$	$65,5 \pm 1,4$
Cu_2Te	$9,4 \pm 0,3$	$9,1 \pm 1,0$	$-1,0 \pm 1,1$	$28,8 \pm 1,1$
		$7,05 \pm 0,3$ [4]		$27,8$ [5]
		10 ± 3 [3]		$32,2 \pm 1,5$ [3]
		$14,3$ [5]		
		$4,0$ [5]		

ЛИТЕРАТУРА

1. Я.И.Герасимов, А.В.Никольская, В.А.Гейдерих, А.С.Аббасов, Р.А.Вечер. Сб. "Химическая связь в полупроводниках и твердых телах". Изд-во "Наука и техника", Минск, 1965, стр.113.
2. М.Хансен, К.Андерко. Структуры двойных сплавов, Металлургиздат, М., 1962.
3. K. Mills. *Thermodynamic Data for Inorganic Compounds*, London, 1974.
4. А.С.Скоропанов, Автореф.канд.дис., Минск, 1975.
5. O. Kubashewsky, K. Ewins *Thermochemie in Metallurgie*, London, 1962.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ
 La_2Se_3 , Ce_2Se_3 , Pr_2Se_3 , Nd_2Se_3 , LaGaSe_3
 МЕТОДОМ ПРЯМОГО СИНТЕЗА В КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЕ

Азизов Т.Х., Алиев И.Я., Мустафаев Ф.М.,
 Аббасов А.С.

Ордена Трудового Красного Знамени Институт
 физики АН Азербайджанской ССР, г.Баку

Редкоземельные элементы образуют с халькогенами соединения, многие из которых обладают важными полупроводниковыми свойствами. Поэтому в последнее время их физико-химические и электрофизические свойства интенсивно изучаются. Однако их термодинамические свойства изучены недостаточно [1-4].

В настоящем сообщении приводятся результаты по определению стандартных энтальпий образования ΔH_{298}^0 / La_2Se_3 ; Ce_2Se_3 ; Pr_2Se_3 , Nd_2Se_3 , и LaGaSe_3 методом прямого синтеза в калориметрической бомбе.

Методика эксперимента детально описана в работе [2].

После калориметрического опыта продукты синтеза подвергались рентгенофазовому анализу с целью выяснения их состава и кристаллической структуры.

В таблице приведены значения стандартных энтальпий образования указанных веществ.

Вещества :	La_2Se_3	Ce_2Se_3	Pr_2Se_3	Nd_2Se_3	LaGaSe_3
$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	221,7±6,6	238,6±7,6	286,7±8,8	243,4±7,9	204,5±6,4

Литература

1. *N. C. Mills Thermodynamic data for inorganic sulfides, selenides, tellurides*, Butterworth, London, 1974.
2. К.А.Шарифсз, З.Ш.Караев, Т.Х.Азизов. Неорганические материалы, том III, № 4, 719, 1967.
3. Т.Х.Азизов. Автореферат канд.диссертации, Баку, 1971.
4. Т.Х.Азизов, З.Ш.Караев, Сб. "Материалы научно-теоретической конференции молодых ученых" АН Азерб.ССР, сер.физ.-мат.наук, стр.45, Баку, 1967.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СИСТЕМ $Tl_2C'' - Ga(In)_2C_3''$ ($C'' = S, Se, Te$)

Кулиев А.А., Мамедов А.Н., Бабанлы М.Б.
Азербайджанский государственный
университет, г. Баку

Проведено термодинамическое исследование сплавов систем $Tl_2C'' - Ga(In)_2C_3''$ ($C'' = S, Se, Te$) измерением э.д.с. концентрационных цепей типа

а $Tl(xs)/TlSe, KSe-LiSe/[Tl_2Se(Te)]_x(In(Ga)_2Se(Te)_3)_{1-x}] \oplus$,
в интервале температур 750–850 К и концентраций $X_{Tl_2C} = 0,05-0,2$
б $Te(mб)/TeSe : глицерин + CaSe_2/[Tl_2S]_x(In(Ga)_2S_3)_{1-x}] (mб) \oplus$,
при 290–400 К и $X_{Tl_2S} = 0,05-1,0$.

На основании измерений э.д.с. и литературных данных для соединений Tl_2C и In_2C_3 (Ga_2S_3) вычислены значения термодинамических функций образования тройных сплавов из бинарных соединений и из элементов. Определены термодинамические функции твердых сплавов на основе In_2Te_3 , Ga_2Te_3 и тройных соединений — $TlGa_2S_3$, $TlGaSe_3$, $Tl_4Ga_2S_5$, $TlInS_3$, $TlIn_3S_5$, $TlIn_5S_3$.

На основании парциальных термодинамических функций таллин уточнены границы гомогенных областей, выявленных термическим и рентгенофазовым анализом.

Рассмотрена применимость аддитивного расчетного метода для определения термодинамических функций образования тройных сплавов.

Методом КДТА оценены теплоты и энтропии плавления соединений типа $Tl_2B''C''$. С использованием полученных данных по $\Delta H_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ этих соединений, а также данных по диаграммам состояния в приближении регулярных растворов оценен характер взаимодействия в указанных системах в жидком состоянии.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $PbTe$

Леушина А.П., Смирнов А.В., Симонова М.В.

Кировский политехнический институт.

В системе $Pb-Te$ наибольший интерес с точки зрения практического применения представляет монотеллурид $PbTe$, являющийся соединением переменного состава. Термодинамические характеристики и нестехиометрия $PbTe$ в области рабочих температур полупроводниковых приборов на его основе ниже $500^{\circ}C$ изучены недостаточно полно.

В настоящей работе проведено изучение нестехиометрии монотеллурида свинца методами э.д.с. и электропроводности.

Измерения проводились в ячейках:

Pt, Pb /твёрдый электролит/ $PbTe, Te, Pt$, (1)

Pt, Pb /твёрдый электролит/ $Pb_{1-x}Te, Pt$. (2)

В качестве твёрдого электролита использовались твёрдые растворы в системе $PbSe_2 - CaSe_2$, исследованные нами ранее [1]. Ячейка (1) использовалась для определения термодинамических параметров $PbTe$ фиксированного состава (за счёт насыщения теллуром в смеси $PbTe + Te$) с целью получения характеристики свойств электрода из монотеллурида свинца в контакте с твёрдым электролитом путём сопоставления измеренных и рассчитанных по литературным данным термодинамических величин (таблица 1).

Таблица 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ $PbTe$

Температурный интервал, К :	Т, К :	$-\Delta G$ ккал/моль :	$-\Delta H$ ккал/моль :	$-\Delta S$ ккал/моль·град :	Ссылка
673-723	673	$15,2 \pm 0,05$	$18,0 \pm 0,4$	$4,04 \pm 0,5$	[2]
513-573	573	$16,8 \pm 0,02$	$18,3 \pm 0,6$	$3,0 \pm 0,5$	настоящая работа
экстраполяция		16,086	$16,39 \pm 0,14$	$1,05 \pm 0,5$	[2, 3]
к $T=298$ К	298	$16,3 \pm 0,04$	$16,6 \pm 0,25$	$1,1 \pm 0,4$	настоящая работа

В исследуемом температурном интервале зависимость $E_T + T$ хорошо описывается уравнением прямой

$$E_T = 0,357 - 0,472 \cdot 10^{-4} T \quad (513-573 \text{ K}), \quad (3)$$

полученной с применением ЭЦВМ "Проминь" [4]. Совпадение расчётных величин с экспериментальными наблюдалось в пределах 2%, что свидетельствует об обратимости электродов в контакте с твёрдым электролитом в используемых ячейках.

Исследование нестехиометрии $PbTe$ проводилось в ячейке (2), причём строго контролируемое изменение состава достигалось за счёт пропускания постоянного тока от внешнего источника малыми порциями в изотермических условиях (кулонометрическое титрование по Вагнеру). Количество подведённого или удалённого свинца (Δx) рассчитывалось по формуле

$$\Delta x = \frac{\Delta q \cdot M}{n F m}, \quad (4)$$

где Δq — порция электричества; m — навеска вещества в г.; M — молекулярная масса. После проведения кулонометрического титрования стационарные значения э.д.с. достигались за 30 – 220 часов в зависимости от состава теллурида свинца, что обусловлено диффузией свинца в материале различной нестехиометрии. Измерения электропроводности образцов проводили после установления равновесной э.д.с. Предварительно была изучена частотная зависимость импеданса границы $Pt/PbTe$. Кривая электропроводность – состав имела минимум, соответствующий стехиометрическому составу соединения. Сопоставление зависимостей э.д.с. и электропроводности от состава дало возможность определить не только абсолютную нестехиометрию $PbTe$, но и охарактеризовать симметрию расположения области гомогенности относительно стехиометрического состава (таблица 2).

Таблица 2.

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА

Соединение	: Метод э.д.с.		: Метод электропроводности	
	: Избыток $Pb \cdot 10^3$: (ат.%)	: Избыток $Te \cdot 10^3$: (ат.%)	: Избыток $Pb \cdot 10^3$: (ат.%)	: Избыток $Te \cdot 10^3$: (ат.%)
$PbTe$	1,10 $\pm$ 0,15	2,20 $\pm$ 0,15	0,90 $\pm$ 0,20	2,20 $\pm$ 0,30

Данные таблицы 2 показывают, что при температурах 280 - 380°C область гомогенности для теллурида свинца смещена в сторону с избытком теллура.

Результаты работы сопоставимы с литературными данными, полученными на образцах, закалённых от более высоких температур. Следует отметить преимущество использованной в настоящей работе методики изотермических исследований, исключаящей операцию закалки образцов.

Литература

1. А.П.Леушина, М.В.Симонова. ЖФХ, 49, 5, 1218 (1975).
2. К.Б.Садыков, С.А.Семенович. Известия АН Туркменской ССР, серия "физико-технических, химических и геологических наук", 2, 16, (1966).
3. Под ред. академика В.Л.Глушко. Термические константы веществ, вып. IV, часть I, М., 1970.
4. А.В.Смирнов, М.В.Симонова. Применение ЭЦВМ "Проминь" при термодинамических расчётах систем с фазовыми переходами, деп. ВИНТИ, № 622 - 75, от 10 марта 1975 г., ЖФХ, 49, 6, (1975).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^2B^4C_2^5$ (ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТЫ)

А.С.Борщевский, Е.С.Коцдуба

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе АН СССР,
Ленинград

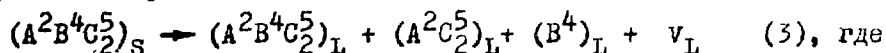
Методом количественного ДТА определены теплоты плавления полупроводников $CdGeP_2$, $ZnSnAs_2$, $CdGeAs_2$ и $CdSnAs_2$ (табл.). В [1] показано, что в области температур (1.5-2.0)θ для соединений $A^2B^4C_2^5$ выполняется зависимость $S_T^0/S_{T(\Sigma)}^0 = f(T)$ (1), где S_T^0 - стандартная энтропия соединения, $S_{T(\Sigma)}^0$ - сумма стандартных энтропий элементов, входящих в состав соединения. Предполагая, что зависимость (1) сохранится и вблизи точек плавления соединений, можно оценить $\Delta S_{пл}$. Как видно из таблицы, результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

К	Т _{пл} , К	ЭКСПЕРИМЕНТ		РАСЧЕТ			α-степень диссоц.			
		$\Delta H_{пл}$ ккал/ моль	$\Delta S_{пл}$ кал/моль.К	$\Delta S_{пл}$ кал/моль.К	$\Delta S_{поз}$ кал/ат.град	$\Delta S_{кол}$ кал/ат.град	$\Delta S_{эл}$ кал/ат.град	по кри- визне ликвид.	ДТА стек- ла	магн. воспр. [7]
$CdGeP_2$	1073	26.8	24.9	26.2	2.9	1.4	1.9	0.21	0.24	
$ZnSnAs_2$	1048	33.8	32.4	32.9	-	-	-	-	-	
$CdGeAs_2$	943	30.7	32.5	32.1	2.9	2.7	2.6	0.24	0.13	0.14
$CdSnAs_2$	869	32.6	37.5	34.7	-	-	-	-	-	

Поскольку энтропия плавления является интегральной характеристикой, включающей в себя несколько механизмов разупорядочения, мы попытались представить энтропию плавления указанных соединений в виде трех составляющих—позиционной, колебательной и электронной: $\Delta S_{пл} = \Delta S_{поз} + \Delta S_{кол} + \Delta S_{эл}$ (2).

Исходя из конгруэнтности плавления $CdGeP_2$ и $CdGeAs_2$ [2,3], можно считать, что состав расплава в основном отвечает составу твердого соединения. Однако нельзя исключить и диссоциацию молекул тройного соединения. При термическом анализе стекол $CdGeP_2$ и $CdGeAs_2$ на кривых нагревания закристаллизованных стекол появлялись эффекты, соответствующие плавлению CdP и $CdAs_2$. Учитывая большую термодинамическую вероятность существования бинарных соединений именно такого состава при температурах плавления $CdGeP_2$ и $CdGeAs_2$, соответственно, мы полагаем, что плавление

ние кристалла тройного соединения происходит по схеме:



v_L - вакантные узлы в расплаве.

Составляющие энтропии плавления CaGeP_2 и CaGeAs_2 , оцененные в предположении такой схемы плавления [4], приведены в таблице. Отметим, что из-за отсутствия экспериментальных данных $\Delta S_{\text{эл}}$ оценивали по разнице $[\Delta S_{\text{пл}} - (\Delta S_{\text{поз}} + \Delta S_{\text{кол}})]$. Поскольку соединения $A^2B^4C_2^5$ плавятся по типу полупроводник-полупроводник [5], $\Delta S_{\text{эл}}$ должна вносить относительно меньший вклад в $\Delta S_{\text{пл}}$, чем в случае металлизации при плавлении [4].

Оказалось также возможным оценить константу диссоциации CaGeP_2 и CaGeAs_2 при плавлении по схеме (3). Такие оценки были произведены с помощью методов геометрической термодинамики по кривизне ликвидуса в точках плавления соединений, а также методом количественного ДТА стекол состава, соответствующего соединениям [6]. Как видно из таблицы, полученные разными способами значения степени диссоциации соединений удовлетворительно согласуются между собой.

В тройных системах Ca-Ge-P и Ca-Ge-As исследованы квазибинарные разрезы $B^4 - A^2C_2^5$ эвтектического типа, на которых расположены соединения CaGeP_2 и CaGeAs_2 [2,3]. Растворимость в твердом состоянии около тройной фазы невелика. С некоторым приближением линии ликвидуса этих разрезов можно описать с помощью уравнения Шредера: $\ln X_A^L \gamma_A^L = \int_{T_A^0}^T \Delta H_A dT / RT^2 \quad (4),$

где X_A^L , γ_A^L - мольная доля и коэффициент активности А в растворе, ΔH_A - теплота плавления А при температуре Т, T_A^0 - температура плавления чистого А. Степень диссоциации $A^2C_2^5$, судя по соответствующим диаграммам состояния, невелика, они считаются простыми составляющими рассматриваемых систем. Из-за недостатка данных по теплоемкостям точно проинтегрировать уравнение (4) невозможно, поэтому принимаем ΔH_A не зависящей от Т.

В случае диаграммы простого эвтектического типа кривые ликвидус описываются уравнениями: $-\ln (1-X_B^L) \gamma_A^L = \Delta H_A (T_A^0 - T) / RT_A^0$ и $-\ln X_B^L \gamma_B^L = \Delta H_B (T_B^0 - T) / RT_B^0 \quad (5)$. По уравнениям (5) подсчитаны коэффициенты активности компонентов в расплавах, а по уравнениям Каменецкой оценена энергия смешения. В обеих системах энергия смешения в основном положительна, что соответствует образованию эвтектических смесей и положительным отклонениям растворов от идеальности ($\gamma > 1$). Температурная зависимость коэффициентов

ентов активности близка к линейной, что характерно для регулярных растворов. Однако сильная концентрационная зависимость энергии смешения в системе $\text{CdP}_2\text{-Ge}$ позволяет применить к ней теорию регулярных растворов.

Расплавы в системе $\text{CdAs}_2\text{-CdGeAs}_2$ можно считать регулярными растворами, причем при небольших концентрациях второго компонента расплавы соединений ведут себя как идеальные растворы. Это подтверждается и совпадением значений теплот плавления соединений, оцененных по наклону линейной зависимости $\ln[4X(1-X)]$ от $[T_{\text{пл}}/T - 1]$ (8.1 и 8.0 кал/ат.град. для CdGeAs_2 и CdAs_2 , соответственно) с определенными методом ДТА (8.2 и 8.4 кал/ат.град). Коэффициент активности Ge не подчиняется линейной зависимости от температуры, и этот участок ликвидуса (при малых концентрациях CdGeAs_2) характеризуется отрицательной энергией смешения. Мы связываем это обстоятельство с довольно широкой областью твердых растворов на основе Ge. В приближении регулярных растворов была оценена степень диссоциации CdGeAs_2 при $T_{\text{пл}}$ по схеме (3): $\alpha_L = 2RT_{\text{пл}} / (2RT_{\text{пл}} - \omega_L)$ (6), где ω_L - энергия смешения компонентов в жидкой фазе. Значение $\alpha_L = 0.48$ по порядку величины согласуется с полученными другими способами.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М.Глазов, В.В.Лебедев, А.Д.Молодых, С.С.Стрельченко, "Электр.техника", сер.6 (материалы), вып.22, 44 (1973).
2. А.С.Борщевский, А.А.Вайполи, С.Г.Конников, Н.К.Тахтарева, Ю.К.Ундалов, "Неорг. материалы", 9, 562 (1973).
3. А.С.Борщевский, Н.Д.Роевков, ЖНХ, 14, 2253 (1969).
4. А.С.Борщевский, Е.С.Коцюрба, ФТП, 9, 2346 (1975).
5. A.F.Ioffe, A.R.Regel, Progr. Semikond., 4, 237 (1960).
6. А.С.Борщевский, Е.С.Коцюрба, Физика и химия стекла, 2, (1976).
7. L.Cervinka, A.Hruby, M.Matyas a.o., J. Non-Cryst. Solids, 4, 258 (1970).

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТЕКОЛ $SbGe_xSe_y$ В ИНТЕРВАЛЕ 80-300 К

Корепанова Н.А., Орлова Г.М.
Ленинградский государственный университет

Исследование температурной зависимости теплоемкости халькогенидных стекол помимо практического интереса, обусловленного применением этих материалов в радиоэлектронике и ИК-оптике, представляет интерес и для проблемы стеклообразного состояния, так как теплоемкость непосредственно связана со структурой твердого тела и природой химических связей в нем.

Исследовалась температурная зависимость теплоемкости полупроводниковых сплавов системы $GeSe_2-Sb_2Se_3$: $SbGe_{2,5}Se_{6,5}$ и $SbGe_{0,68}Se_{2,86}$ в стеклообразном и $SbGeSe_{3,5}$ в стеклообразном и кристаллическом состояниях. Синтез стекол проводился методом сплавления элементарных веществ полупроводниковой чистоты в эвакуированных кварцевых ампулах по режиму, описанному в [1]. Теплоемкость в интервале 80-300 К измерялась с помощью адиабатического вакуумного калориметра на установке КВ-300 М. Общая относительная ошибка измерений составляла 0,3%. Плавный ход кривых свидетельствовал об отсутствии каких-либо аномалий теплоемкости стекол в указанном интервале температур. Методом численного интегрирования функций $C_p=f(T)$ и $C_p/T=f(T)$ рассчитывались величины изменения энтальпии и энтропии.

Из экспериментальных значений C_p находили теплоемкость при постоянном объеме (C_v) по приближенной формуле $C_p-C_v=A \cdot C_p^2/T$. Константа A определялась по разности C_p-C_v , вычисленной для 293 К по термодинамическому соотношению: $C_p-C_v=\frac{9\alpha^2VT}{\alpha_T}$. Разность C_p-C_v невелика и при 300 К составляет менее 1%.

Экспериментальные данные анализировались с помощью приближенных теорий теплоемкости Дебая и Тарасова. Подчинение температурной зависимости теплоемкости твердых тел, и в том числе стекол, функциям Тарасова и отклонение в области низких температур от дебаевской функции свидетельствует о цепочечной динамике решетки и строении этих веществ в виде каркасов с направленными ковалентными связями [2]. В интервале 80-300 К

температурный ход теплоемкости стекол $SbGe_xSe_y$ с погрешностью, не превышающей 2%, может быть описан как дебаевской функцией, так и одно- и двухпараметровыми функциями теплоемкости цепей Тарасова при соответствующих значениях характеристических температур и, следовательно, не позволяет сделать заключение о характере термического движения частиц в стеклах в зависимости от их структурно-химического построения. Выше 200 К наблюдается положительное отклонение экспериментальных значений теплоемкости от расчетных вследствие увеличения вклада в теплоемкость ангармонизма колебаний.

Для стекла $Sb_8GeSe_{3,5}$ проведен анализ теплоемкости в соответствии с представлениями Мюллера, в основу которых положена химическая структура вещества и допущение о разграничении по частотам в ковалентно-увязанном твердом теле деформационных и валентных колебаний [3]. Структурно-химический состав стекла $Sb_8GeSe_{3,5}$ может быть представлен сложной структурной единицей (с.е.), образованной сочленением тригональной с.в. $SbSe_{3/2}$ и тетраэдрической с.е. $GeSe_{4/2}$ в соотношении 1:1. Сопоставление экспериментальных и теоретических значений теплоемкости, расчет энергии и доли возбужденных валентных связей показали, что в интервале 80–300 К деформационные колебания у всех структурных единиц возбуждены и происходит постепенное возбуждение валентных колебаний.

Теплоемкость кристаллического сплава $Sb_8GeSe_{3,5}$ является аддитивной функцией теплоемкости бинарных соединений Sb_2Se_3 [4] и $GeSe_2$ [5] и ниже, чем у стекла того же состава. При 300 К это различие достигает 7%. Понижение теплоемкости при переходе от стекла к кристаллу связано как с изменением ближнего порядка при кристаллизации стекла, так и с увеличением вклада в теплоемкость стекла ангармонизма колебаний.

Литература:

1. А.В.Пазин, З.У.Борисова, „Изв.АН СССР. Неорганич.материалы“, II, 1903, 1969.
2. В.В.Тарасов. В сб. „Стеклообразное состояние“, изд. „Наука“, Л., 1971, стр.16.
3. Р.Л.Мюллер. Ж.Физич.химии, 28, 1821, 2170, 2189, 1954.
4. В.М.Жданов. Ж.Физич.химии, 45, 2387, 1971.
5. В.В.Тарасов, В.М.Жданов, А.К.Мальцев. Ж.Физич.химии, 42, 1305, 1968.

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕТВЕРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $CuCdInTe_2$ И $Cu,Cd_2In_2Te_{12}$

А.А.Вечер, Л.А.Мечковский, Самир Абу Али,

А.С.Скоропанов

Белорусский государственный университет, г.Минск

Интерес к исследованию теллуридов обусловлен тем, что они являются полупроводниковыми материалами. В последнее время обнаружено существование ряда многокомпонентных теллуридов, перспективных для изготовления полупроводниковых приборов. Однако их физико-химические характеристики /в том числе и термодинамические/ изучены явно недостаточно.

Нами с помощью высокотемпературного динамического калориметра растворения /ВДКР/ измерены энтальпии образования при 273° К / ΔH_{273} / четверных интерметаллических соединений $CuCdInTe_2$ и $Cu,Cd_2In_2Te_{12}$, плавящихся конгруэнтно. Образование этих соединений в системе $CuInTe_2$ - $CdTe$ установлено рентгенографически [Г.Д.Гусейнов и др. "Изв.АН СССР, Неорганич.матер.", 8, 1569, 1972].

Методика выполнения опытов и расчет по экспериментальным данным ΔH_{273} излагались ранее [А.С.Скоропанов, канд.диссерт., Минск, 1975]. Образцы растворялись в олове при 790+820 К. Аппаратура калибровалась по олову. Точность калибровочных величин проверялась по степени согласованности полученных в ВДКР значений энтальпий растворения в олове при бесконечном разбавлении чистых металлов с данными адиабатической калориметрии растворения: расхождение между результатами обоих методов не превышает 2+3%. Каждый изучаемый образец растворялся в олове 8 раз.

Методом дисперсионного анализа оценивались ошибки в воспроизводимости энтальпий растворения в олове образцов / $\Delta H_{\text{раств.}}$ / и в энтальпиях образования интерметаллидов: они составили 1,1-1,5% для $\Delta H_{\text{раств.}}$ и 3,3 и 4% в ΔH_{273} соответственно для $CuCdInTe_2$ и $Cu,Cd_2In_2Te_{12}$ /для заданной надежности в 0,95/. Относительные погрешности в измерении $\Delta H_{\text{раств.}}$ и в ΔH_{273} составили 2,7 и 5,4%.

Энтальпии образования при 273 К исследуемых теллуридов равны:

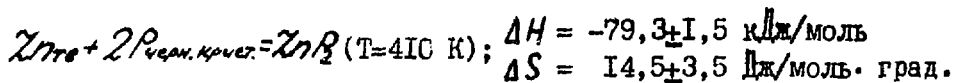
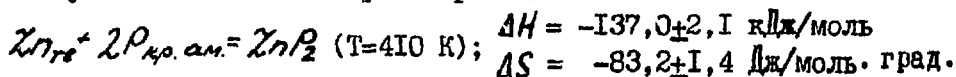
$CuCdInTe_2$	-	$-13,60 \pm 0,45$ ккал/г-атом
$Cu,Cd_2In_2Te_{12}$	-	$-11,17 \pm 0,37$ ккал/г-атом

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ПЕРЕХОДА ФОСФОРА ИЗ АМОРФНОГО В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

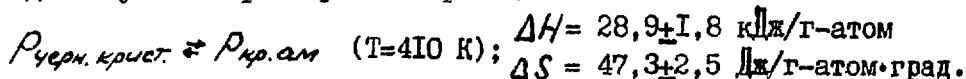
Антюхов А.М., Смоляренко Э.М.
Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР, г.Минск

Измерение термодинамических свойств соединений, содержащих фосфор, методом э.д.с. часто наталкивается на трудности, связанные с получением черной кристаллической модификации фосфора, поскольку выпускаемый промышленностью фосфор находится в красном аморфном состоянии. Использование кристаллического аморфного фосфора в измерительных ячейках не представлялось возможным из-за отсутствия данных о превращении аморфного фосфора в кристаллический, что не позволяло перейти к стандартным значениям термодинамических функций (в литературе за стандартное состояние фосфора принимается белый или красный кристаллический фосфор). Нами были проведены измерения э.д.с. гальванических элементов, в которых потенциалообразующей реакцией являлась реакция образования соединения Zn_3P_2 из цинка и красного аморфного или черного кристаллического фосфора.

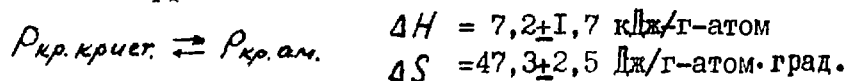
Элементы представляли собой ячейки, описанные в [1]. Электролитом служил глицерин с добавкой Na_3P и Zn_3P_2 . В результате были получены теплоты и энтропии реакций



Отсюда получены характеристики реакции



Используя табличные данные, мы получили теплоту и энтропию перехода фосфора при комнатной температуре из красного кристаллического в аморфное состояние.



Г. Сирота Н.Н., Антюхов А.М., Смоляренко Э.М., Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук, № 2, III, 1974.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ ГАДОЛИНИЙ-СУРЬМА

Горячева В.И., Никольская А.С., Герасимов Я.И.

Московский государственный университет

Настоящая работа является продолжением исследования, начатого нами [1,2,3] с целью определения термодинамических свойств малоизученного класса соединений – антимонидов РЗМ, которые входят в более обширный класс пниктидов РЗМ.

Целью данной работы было изучение термодинамических свойств антимонидов гадолиния, характеризующих систему гадолиний-сурьма в области концентраций Gd , превышающих 52 ат.% /определение термодинамических свойств сплавов до 52 ат.% Gd изложено в [3]/.

Из литературы известна [4] только часть фазовой диаграммы системы гадолиний-сурьма. Имеющиеся данные по совокупности работ [4,5,6,7] о взаимодействии гадолиния с сурьмой позволяют принять эту часть, как охарактеризованную наиболее полно. По данным работы [4] в системе гадолиний-сурьма найдено три соединения: $Gd Sb$, $Gd_4 Sb_3$ и $Gd_2 Sb_3$. Для всех фаз интервалы однородности не указаны. Каждое из соединений имеет рентгенографическое подтверждение в литературе – $Gd Sb$, как обладающее структурой $NaCl$ [5], $Gd_4 Sb_3$ – анти $Th_4 P_3$ [4], $Gd_2 Sb_3$ – $Mn_2 Si_3$ [6].

В настоящей работе, так же как и в [1,2,3], для определения термодинамических свойств сплавов гадолиния с сурьмой применен метод электродвижущих сил с жидким электролитом. Электрохимические ячейки имели вид:



где x – атомная доля гадолиния. Измерения были проведены для 20 сплавов различных концентраций, охватывающих интервал 52,5–65,5 ат.% Gd . Исследование выполнено в температурном интервале 382–561°C.

Для приготовления сплавов гадолиния с сурьмой использовались гадолиний /99,9%, марки ГМ-0/ и сурьма марки СУ-00.

Следует напомнить о том, что наличие следов влаги в электролите, а также длительное хранение приготовленных для опытов электродов из чистого Gd и сплавов его с сурьмой было недопустимым. Способ приготовления сплавов, устройство сосуда-ячейки для проведения опытов, условия сборки ячейки и проведения эксперимента по измерению э.д.с. подробно описаны в работе [3].

На диаграмме состояния системы $Gd-Sb$ [4] в изучавшейся нами области составов сплавов представлены три двухфазные области: $GdSb-Gd_4Sb_3$, $Gd_4Sb_3-Gd_5Sb_3$ и Gd_5Sb_3-Gd . Результаты измеренных нами э.д.с. ячеек со сплавами от 52,5 до 65,5 ат.% Gd показали следующее.

Значения э.д.с. цепей со сплавами от 52,5 до 55,0 ат.% Gd и от 57,5 до 62,5 ат.% Gd не зависели от состава при каждой данной температуре и в пределах ошибок опыта оставались постоянными. Сплавы с содержанием Gd от 63,5 до 65,5 ат.% включали в себя свободный гадолиний и соответствовали области Gd_5Sb_3-Gd . Э.д.с. этих сплавов была близка к нулю, что подтверждает данные Гамбино [4] о том, что Gd_5Sb_3 — самая богатая гадолинием фаза в системе $Gd-Sb$.

При концентрациях сплавов 55,5–57,0 ат.% Gd /4 состава/ нами не было найдено постоянство э.д.с. Здесь э.д.с. менялась монотонно с изменением состава сплавов, что говорит о наличии твердых растворов на базе соединения Gd_4Sb_3 в сторону сурьмы / ≈ 2 ат.%/.

Таким образом, по данным нашего исследования гадолиний с сурьмой, как и у Гамбино [4], в области изученных концентраций образует две фазы — Gd_4Sb_3 и Gd_5Sb_3 с той лишь разницей, что соединение Gd_4Sb_3 не является линейным, а имеет небольшую / ≈ 2 ат.% / область протяженности в сторону сурьмы.

Обработка результатов измерений э.д.с. проводилась обычным способом [8]. В таблице I приведены значения парциальных термодинамических величин для сплавов всех исследованных составов в виде уравнений $\Delta \mu_{Gd} = \Delta \bar{H} - \Delta \bar{S} \cdot T \cdot 10^{-3} \frac{\text{ккал}}{\text{г-ат. Gd}}$.

Стандартные термодинамические функции образования Gd_4Sb_3 и Gd_5Sb_3 /таблица 2/ определены по уравнению Гиббса-Дюгема.

Проведенное исследование позволило впервые получить стандартные термодинамические функции образования соединений.

Gd_4Sb_3 и Gd_2Sb_3 . Обе фазы образуются со значительным выделением тепла, а энтропии их образования - отрицательны.

Таблица I

X_{Gd}	$\Delta H_{Gd} = \Delta \bar{H} - \Delta S T^{-3}$ ккал/г-атом Gd
0,525-0,550	$-51,62 \pm 24,12 \cdot 10^{-3} T_{\pm} [0,06 \pm 0,76 \cdot 10^{-4} / T-725/2]^{1/2}$
0,555	$-65-23 \pm 4,08 \cdot 10^{-3} T_{\pm} [0,11 \pm 0,03 \cdot 10^{-4} / T-709/2]^{1/2}$
0,560	$-53,55 \pm 33,20 \cdot 10^{-3} T_{\pm} [0,05 \pm 0,04 \cdot 10^{-4} / T-710/2]^{1/2}$
0,565	$-45,08 \pm 24,49 \cdot 10^{-3} T_{\pm} [0,001 \pm 12 \cdot 10^{-4} / T-696/2]^{1/2}$
0,570	$-35,41 \pm 17,14 \cdot 10^{-3} T_{\pm} [0,002 \pm 0,15 \cdot 10^{-4} / T-725/2]^{1/2}$
0,575-0,625	$-28,70 \pm 15,47 \cdot 10^{-3} T_{\pm} [0,005 \pm 0,04 \cdot 10^{-4} / T-724/2]^{1/2}$
0,635-0,655	≈ 0

Таблица 2.

Фаза	ΔG /713 К/ $\frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}}$	ΔH $\frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}}$	ΔS $\frac{\text{кал}}{\text{гр.г-ат}}$
	$-31,56 \pm 0,18$	$-34,67 \pm 0,67$	$-4,36 \pm 0,92$
	$-29,82 \pm 0,15$	$-33,92 \pm 0,60$	$-5,75 \pm 0,84$

Формальная оценка полученных нами численных результатов для энтальпий образования Gd_4Sb_3 и Gd_2Sb_3 наводит на мысль о значительной доле ионной связи в этих интерметаллидах, хотя в литературе есть сведения [9] о металлической природе фазы Gd_4Sb_3 . Очевидно, здесь не стоит забывать о том, что РЗМ и их сплавы представляют собой довольно обособленную группу, изученную еще далеко неполностью, поэтому интерпретировать результаты любого исследования пока трудно.

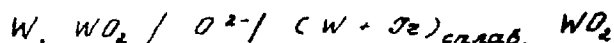
Литература

- [1,2,3] В.И.Горячева, А.В.Никольская, Я.И.Герасимов, Докл. АН СССР, 199, № 2 /1971/; 199, № 3 /1971/; 197, № 2 /1971/.
- [4] R.J. Gambino, *J. Less-Comm. Met.* 12, 344 /1967/. [5] A. Iandelli, E. Botti, *Atti Acad. Nazl. Lincei. Rend.* 25, 129 /1937/. [6] W. Reiger, E. Parthe, *Monat. Chem.* 100, 1370 /1969/. [7] S. Muthyassul, E. Kuelen, *Appl. Phys. Letters* 2, 115 /1963/.
- [8] В.А.Гейдерих, А.В.Никольская, И.А.Васильева, в сб. "Соединения переменного состава". Изд-во "Химия", Л.1969. [9] F. Holtzberg, S. Muthyassul, *J. Appl. Physics* 37, 1433 /1966/.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ $Mo-Fe$, $W-Fe$, $Ta-Fe$, $Re-Fe$

Т.Н.Резухина, А.В.Касьянова, Т.А.Кашина и Л.А.Варёха
Московский государственный университе

Системы $Mo-Fe$ и $W-Fe$ характеризуются наличием широкой области гомогенности твердых растворов на основе иридия /около 22 ат. % Mo или W при 1300–1400 К/ и широкой областью гомогенности твердых растворов на основе ϵ -фазы, имеющей кристаллическую решетку типа O_3 /до 54 ат. % Mo в системе $Mo-Fe$ и до 50 ат. % W в системе $W-Fe$ при 1300–1400 К/. В системе $Mo-Fe$ существует еще фаза $FeMo_3$. Термодинамические данные, приведенные в таблицах 1 и 2, получены при 1300–1400 К методом э.д.с. с твердым электролитом на основе ZrO_2 в гальванических элементах



с разделенным газовым пространством у электродов. Рентгеновские исследования в системе $Fe-Mo$ подтверждают наличие упорядоченной фазы Fe_3Mo /структура $SnNi_3$ / в области ϵ -фазы при 25–30 ат. % Mo .

В системе $Ta-Fe$ твердый раствор на основе иридия /около 12 ат. % Ta при 1400 К/ в равновесии с фазой $TaFe_3$ /структура $AlCu_3$ / Кроме этих фаз, существуют δ_1 /41 ат. % Ta / и δ_2 /44 ат. % Ta , структура $AlCu$ /фазы и в области 66–83 ат. % Ta δ -фаза /структура $FeCo$ /.

Термодинамические данные, приведенные в таблице 3, получены при 1350–1420 К также методом э.д.с. с твердым окисным электролитом: на основе ZrO_2 в ячейке с разделенным газовым пространством у электродов /при низком содержании тантала в сплавах/ и на основе Ta_2O_5 в ячейке с неразделенным газовым пространством /при высоком содержании тантала/.

Из таблиц 1–3 видно, что интерметаллиды и твердые растворы на основе иридия в системах $W-Fe$, $Mo-Fe$ и $Ta-Fe$ обладают очень высокой термодинамической стабильностью, причем стабильность возрастает в ряду $W \rightarrow Mo \rightarrow Ta$.

Сплавы вольфрама $/M_{IV}^{5d}/$ и молибдена $/M_{IV}^{4d}/$ с иридием $/M_{III}^{5d}/$ термодинамически гораздо устойчивее сплавов вольфрама и молибдена с U_{III}^{3d} — переходными металлами — железом и кобальтом, причем их стабильность несколько увеличивается при переходе от вольфрама к молибдену. Поэтому в соответствии с электронной конфигурацией $3d - /Fe; Co, Ni/$, $4d - /Ru, Rh, Pd/$ и $5d - /Os, Ir, Pt/$ металлов III группы можно утверждать, что термодинамическая стабильность сплавов будет уменьшаться в направлении $M_{IV}^{5d}M_{III}^{5d} \rightarrow M_{IV}^{5d}M_{III}^{4d} \rightarrow M_{IV}^{5d}M_{III}^{3d}$, причем стабильность сплавов молибдена $/M_{IV}^{4d}/$ будет всегда выше, чем стабильность сплавов вольфрама $/M_{IV}^{5d}/$.

Сплавы в системах $M_{IV}^{5d}M_{III}^{5d}$, $M_{IV}^{5d}M_{III}^{4d}$ и $M_{IV}^{5d}M_{III}^{3d}$ по сравнению со сплавами в системах $M_{IV}^{5d}M_{III}^{3d}$, $M_{IV}^{4d}M_{III}^{4d}$ и $M_{IV}^{4d}M_{III}^{3d}$ термодинамически менее стабильны, так как величины $\Delta_f G^\circ$ образования твердых растворов $/Fe + Re/$, полученные нами из э.д.с. элемента

$Re; K_2 ReF_6; KF / CaF_2 / (Re + Fe)_{сплав}; K_2 ReF_6; KF$ менее отрицательны, чем твердых растворов в системе $/W - Fe/$ /табл.4/.

Напротив, сплавы в системах $M_{IV}^{5d}M_{III}^{3d}$, $M_{IV}^{4d}M_{III}^{3d}$ и $M_{IV}^{3d}M_{III}^{3d}$ по сравнению со сплавами $M_{IV}^{5d}M_{III}^{4d}$, $M_{IV}^{4d}M_{III}^{4d}$ и $M_{IV}^{3d}M_{III}^{4d}$ термодинамически более стабильны, причем их стабильность возрастает при переходе от ниобия $/M_{IV}^{4d}/$ к танталу $/M_{IV}^{5d}/$.

Таблица I

$\Delta_f G^\circ$ образования сплавов $W - Fe$ из элементов при 1400 К

Ат.доля W в сплаве	0,05	0,10	0,17	0,22	0,25	0,40	0,50
Фаза	(Fe)	(Fe)	(Fe)*	(ε)**	(ε)	(ε)	(ε)***
$\Delta_f G^\circ$ кал/г-атом	-1110 /+30/	-2214 +50	-3591 +100	-4485 +200	-4860 +200	-6269 +200	-5646 +200

* Граница области гомогенности $/Fe/$.

** Граница области гомогенности ϵ -фазы со стороны иридия.

*** Граница области гомогенности ϵ -фазы со стороны вольфрама.

Таблица 2

 $\Delta_f G^\circ$ образования сплавов Mo-Ir из элементов при 1300-1400 К

Ат.доля: Mo	Фазовый состав	$\Delta_f G^\circ$	$= f / T /$	ккал/г-атом
0,05	/Ir/	$\Delta_f G^\circ / \pm 4 /$	$= -1032 / \pm 43 /$	$- 0,286 / \pm 0,033 / T$
0,10	/Ir/	$\Delta_f G^\circ / \pm 8 /$	$= -2107 / \pm 84 /$	$- 0,435 / \pm 0,062 / T$
0,175	/Ir/*	$\Delta_f G^\circ / \pm 10 /$	$= -3734 / \pm 111 /$	$- 0,610 / \pm 0,082 / T$
0,215	/ε/*	$\Delta_f G^\circ / \pm 12 /$	$= -4744 / \pm 130 /$	$- 0,584 / \pm 0,091 / T$
0,25	/ε/	$\Delta_f G^\circ / \pm 15 /$	$= -5363 / \pm 150 /$	$- 0,726 / \pm 0,110 / T$
0,30	/ε/	$\Delta_f G^\circ / \pm 15 /$	$= -6362 / \pm 163 /$	$- 0,789 / \pm 0,121 / T$
0,40	/ε/	$\Delta_f G^\circ / \pm 15 /$	$= -7597 / \pm 174 /$	$- 1,054 / \pm 0,132 / T$
0,54	/ε/*	$\Delta_f G^\circ / \pm 18 /$	$= -8340 / \pm 195 /$	$- 1,191 / \pm 0,141 / T$
0,75	IrMo ₃	$\Delta_f G^\circ / \pm 24 /$	$= -9533 / \pm 251 /$	$- 0,252 / \pm 0,183 / T$

* Граница области гомогенности /Ir/.

** Граница области гомогенности ε -фазы со стороны иридия.

*** Граница области гомогенности ε -фазы со стороны молибдена.

Таблица 3

 $\Delta_f G^\circ$ образования сплавов Ta - Ir из элементов при 1350-1420 К

Ат.доля Ta в сплаве	Фаза	$\Delta_f G^\circ$, ккал/г-атом	$\Delta_f G^\circ$, ккал/г-атом при 1400 К
0,03	(Ir)	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,06 / = -2,627 - 0,06 T$	-2,71
0,10	(Ir)	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,6 / = -6,862 - 0,13 T$	-7,04
0,12	(Ir)	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,7 / = -8,062 - 0,17 T$	-8,30
0,25	TaIr ₃	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,18 / = -16,77 - 0,007 T$	-16,78
0,41	Ir ₂	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,25 / = -21,534 + 0,005 T$	-21,53
0,43	Ir ₂	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,27 / = -22,32 \pm 0,005 T$	-22,31
0,67	Ir	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,5 / = -23,12 \pm 0,4 T$	-22,62

Таблица 4

 $\Delta_f G^\circ$ образования сплавов Ir-Re при 1000 К

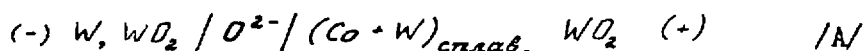
Ат.доля Re в фазе	0,05(Ir)	0,20(Ir)	0,30(Ir)	0,315(Ir)	0,585(Re)
$\Delta_f G^\circ / \pm 0,3 /$ ккал/г-ат	-0,68	-2,07	-2,58	-2,75	-3,3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ $Fe-W$, $Fe-Mo$, $Co-W$

Т.А.Кашина, Т.Н.Резухина
Московский государственный университе

Термодинамические свойства интерметаллидов и твердых растворов в системах $Fe-W$, $Fe-Mo$, $Co-W$ определялись методом ЭДС с твердым окисным электролитом в интервале температур 1200–1400 К. В соответствии с величинами равновесных парциальных давлений кислорода исследуемых электродов опыты проводились как в приборе с разделенным газовым пространством у электродов /электролит $0,85 ZrO_2 \cdot 0,15 CaO$ /, так и в приборе с общим газовым пространством у электродов /электролит $0,9 ThO_2 \cdot 0,1 CaO$ /.

Для определения термодинамических свойств промежуточных фаз в системе $Co-W$ измерялись э.д.с. гальванических элементов типа



со сплавами, содержащими 3, 5, 7, 10, 15, 20 и 35 ат. % W . Для подтверждения полученных результатов измерялись также э.д.с. элементов типа

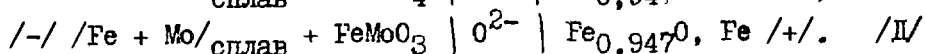
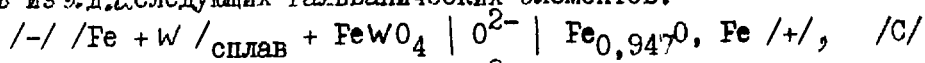


фазовый состав правого электрода которых отвечал трем равновесным участкам на диаграмме состояния системы $Co-W-O$:

- а) $Co_{0,94} W_{0,06} + Co_3 W + CoWO_4$; б) $Co_3 W + Co_7 W_6 + CoWO_4$;
в) $Co_7 W_6 + WO_2 + CoWO_4$.

Гальванические элементы типа /А/, применяемые обычно для изучения термодинамических свойств и содержащие в качестве окисной фазы в электродах низший окисел наиболее активного к кислороду металла сплава, неприменимы для термодинамического исследования систем $Fe-W$ и $Fe-Mo$. Это связано с чрезвычайной близостью химических потенциалов кислорода для равновесных смесей $W + WO_2$ или $Mo + MoO_2$, с одной стороны, и $Fe + Fe_{0,947} O$ - с другой. Поэтому при определении термодинамических свойств промежуточных фаз в системах $Fe-W$ и $Fe-Mo$ в качестве окисных фаз в исследуемые электроды добавлялись не WO_2 или MoO_2 соответственно, а двойные окисные

соединения, равновесные со сплавами. Согласно нашим рентгенографическим исследованиям такой фазой в системе Fe - W - O является вольфрамат состава FeWO_4 , а в системе Fe - Mo - O двойной окисел состава FeMoO_3 , являющийся предельным твердым раствором /записи железа/ на основе индивидуальной фазы $2\text{FeO} \cdot 3\text{MoO}_2$. В соответствии с этим термодинамические свойства промежуточных /в том числе и двойных окислов/ фаз в системах Fe - W - O и Fe - Mo - O находились из э.д.д. следующих гальванических элементов:



В элементе /С/ для исследования были выбраны следующие фазовые области: а/ $\text{Fe}_{0,96}\text{W}_{0,04} + \text{Fe}_3\text{W}_2 + \text{FeWO}_4$;

б/ $\text{Fe}_{0,975}\text{W}_{0,025} + \text{Fe}_2\text{W} + \text{FeWO}_4$, г/ $\text{Fe}_2\text{W} + \text{Fe}_3\text{W}_2 + \text{FeWO}_4$ и

д/ $\text{Fe}_3\text{W}_2 + \text{W} + \text{FeWO}_4$, а в элементе /Д/: а/ $\text{Fe}_3\text{Mo}_2 + \text{Mo} + \text{FeMoO}_3$,

б/ $\text{Fe}_2\text{Mo} + \text{Fe}_3\text{Mo}_2 + \text{FeMoO}_3$, г/ $\text{Fe}_3\text{Mo}_2 + \text{Fe}_{0,933}\text{Mo}_{0,067} + \text{FeMoO}_3$,

д/ $\text{Fe}_{0,948}\text{Mo}_{0,052} + \text{Fe}_2\text{Mo} + \text{FeMoO}_3$.

Рассчитанные из э.д.д. уравнения $\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ$ образования из элементов промежуточных фаз в системах Co-W, Fe-W и Fe-Mo при 1200-1400 К представлены в таблице I. Максимальные ошибки определения $\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$ указаны в скобках.

Таблица I

$\Delta_f G^\circ$ образования промежуточных фаз в системах Co-W, Fe-W и Fe-Mo

Фаза	$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ$, 1200-1400 К, ккал/г-атом:	$\Delta_f G^\circ$ 1300 К ккал/г-ат
$\text{Co}_{0,97}\text{W}_{0,03}$	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,003 / = -0,063 / \pm 0,03 / -0,12 / \pm 0,02 / \cdot 10^{-3} \text{Т}$	-0,22
$\text{Co}_{0,95}\text{W}_{0,05}$	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,004 / = -0,086 / \pm 0,04 / -0,16 / \pm 0,03 / \cdot 10^{-3} \text{Т}$	-0,29
$\text{Co}_{0,93}\text{W}_{0,07}$	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,006 / = -0,103 / \pm 0,06 / -0,19 / \pm 0,04 / \cdot 10^{-3} \text{Т}$	-0,35
Co_3W	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,02 / = -1,25 / \pm 0,11 / +0,43 / \pm 0,09 / \cdot 10^{-3} \text{Т}$	-0,69
Co_7W_6	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,02 / = -0,92 / \pm 0,15 / +0,11 / \pm 0,12 / \cdot 10^{-3} \text{Т}$	-0,78
Fe_2W	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,06 / = -1,83 / \pm 0,36 / +1,04 / \pm 0,30 / \cdot 10^{-3} \text{Т}$	-0,48
Fe_3W_2	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,08 / = -0,80 / \pm 0,36 / +0,21 / \pm 0,30 / \cdot 10^{-3} \text{Т}$	-0,53
Fe_2Mo	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,08 / = -1,93 / \pm 0,64 / +0,96 / \pm 0,49 / \cdot 10^{-3} \text{Т}$	-0,68
Fe_3Mo_2	$\Delta_f G^\circ / \pm 0,08 / = -0,90 / \pm 0,53 / +0,07 / \pm 0,41 / \cdot 10^{-3} \text{Т}$	-0,81

В таблице 2 термодинамические данные для интерметаллидов в системах Fe - W, Fe - Mo и Co - W при 1300°C сопоставлены с кристаллическими структурами. Для сравнения в той же таблице приведены данные для аналогичных фаз в системе Co-Mo /В.Н.Дробышев, Т.Н.Резукина, Ж.физ.химии, 1965, 39, 141/.

Таблица 2

Структурный тип	Фаза	$\Delta_f G^\circ_{1300 \text{ К}}$ ккал/г-ат	$\Delta_f H^\circ_{1300 \text{ К}}$ ккал/г-ат	$\Delta_f S^\circ_{1300 \text{ К}}$ кал/град·г-ат
$C_{14} (MgZn_2)$	Fe ₂ W	-0,48±0,06	-1,83±0,36	-1,04±0,30
	Fe ₂ Mo	-0,68±0,08	-1,93±0,64	-0,96±0,49
$DO_{19} (Ni_3Sn)$	Co ₃ W	-0,69±0,02	-1,25±0,11	-0,43±0,09
	Co ₃ Mo	-0,81±0,02	-1,45±0,30	-0,49±0,20
$DS_5 ("Fe_7W_6")$	Fe ₃ W ₂	-0,53±0,08	-0,80±0,36	-0,21±0,30
	Fe ₃ Mo ₂	-0,81±0,08	-0,90±0,64	-0,07±0,41
	Co ₇ W ₆	-0,78±0,03	-0,92±0,15	-0,11±0,12
	Co ₇ Mo ₆	-0,90±0,02	-1,10±0,25	-0,15±0,13

Образование из элементов фаз Лавеса Fe₂W и Fe₂Mo в области температур исследования происходит с убылью энтропии /около 1 кал/град·г-атом/ и значительным тепловым эффектом /около 2 ккал/г-атом/. Фазы типа DS_5 образуются почти без изменения энтропии и с меньшим тепловым эффектом /около 1 ккал/г-атом/. Фазы типа DO_{19} занимают промежуточное положение. Как видно, термодинамическая стабильность изоструктурных фаз возрастает при переходе от железа к кобальту и от вольфрама к молибдену.

Термодинамические данные подтверждают приведенные в литературе температуры распада фаз типа C_{14} и фаз типа DO_{19} и их устойчивость при более низких температурах.

Полученные для интерметаллидов термодинамические данные сопоставлены с некоторыми физическими свойствами этих фаз, а также с изменением средних координационных чисел компонентов в этих фазах по сравнению с чистыми металлами, с электронной структурой и атомными радиусами компонентов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Т.Н.Резухина, Т.А.Камина

Московский государственный университет

I. Для 50 интерметаллидов со структурами типа $MgCu_2$, $MgZn_2$, $SnNi$ и $CaCu_2$ по формуле Кубашевского:

$$-\Delta_f H_{298}^0 = N_A \cdot \Delta H_A^{at} \frac{[(C_A)_{им}^* - (C_A)_M^*]}{(C_A)_M^*} + N_B \cdot \Delta H_B^{at} \frac{[(C_B)_{им}^* - (C_B)_M^*]}{(C_B)_M^*},$$

где N_A и N_B - атомные доли компонентов А и В в интерметаллиде, ΔH_A^{at} и ΔH_B^{at} - энтальпии атомизации металлов А и В, $(C_A)_{им}^*$ и $(C_B)_{им}^*$ - эффективные координационные числа компонентов А и В в интерметаллиде и соответствующих металлах, были рассчитаны стандартные энтальпии образования при 298 К.

а/ Хорошая сходимость результатов расчета $-\Delta_f H^0/K$ с экспериментальными данными $-\Delta_f H^0/\text{э}$ наблюдается только для интерметаллидов, образованных легкоплавкими компонентами при условии отсутствия у последних тенденции к ретерополярному взаимодействию.

б/ Для интерметаллидов, содержащих тугоплавкие металлы, разность $-(\Delta_f H^0)_K - (\Delta_f H^0)_{\text{э}}$ может быть как отрицательной, так и положительной и при наличии у компонентов значительной разности электроотрицательностей достигает по абсолютной величине 4-8 ккал/г-атом. Во многих случаях знак и величину разности $-\Delta_f H_K^0 - \Delta_f H_{\text{э}}^0$ можно связать с физическими свойствами компонентов: с отношением атомных радиусов, разностью электроотрицательностей, энтальпиями атомизации и первыми ионизационными потенциалами компонентов.

II. Из термодинамических данных, приведенных в справочнике под редакцией Р.Хальтгрена [Haltgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. *Selected values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Copyright 1973 by Amer. Soc. for Metals], а также из данных, полученных Т.Резухиной и сотрудниками методом э.д.с. с твердыми O^{2-} и F^- -ионными электролитами /системы $Nb-Fe$; $Nb-Co$; $Ta-Fe$; $Ta-Co$; $Mo-Co$; $Mo-Fe$; $W-Co$; $W-Fe$; $Y-Re$; $Th-Re$; $Zr-La$; $Zr-Ce$; $Ba-Pt$; $Mo-Zr$; $W-Zr$; $Ta-Zr$ /

были вычислены энтальпии атомизации $\Delta H_{AB_n}^{at}$ и энергии Гиббса атомизации $\Delta G_{AB_n}^{am}$ при 1000 К и 1300 К для большого числа интерметаллидов, обладающих структурами типа $MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgAl_2$, $SnNi_3$, $PuCu_2$, $CaCu_2$, $FeCu_2$, ZnS , "Fe, W₆" (θ -Fe), $CsCl$.

а/ Независимо от кристаллической структуры и значений „n” в формуле AB_n для всех интерметаллидов, у которых разность электроотрицательностей компонентов не превышает 0,1, величины $\Delta H_{AB_n}^{at}$ и $\Delta G_{AB_n}^{am}$ при $T = const$ линейно зависят от параметров $\frac{1}{1+n} [\Delta H_A^{am} + n \Delta H_B^{am}]$ и соответственно $\frac{1}{1+n} [\Delta G_A^{am} + n \Delta G_B^{am}]$.

Так, при 1000 К:

$$\Delta G_{AB_n}^{am} / \text{ккал/г-атом} / = 1,38 + 0,995 \frac{1}{1+n} [\Delta G_A^{am} + n \Delta G_B^{am}] / 1/$$

б/ Из линейных зависимостей:

$$\Delta G_{AB_n}^{am} = f \left\{ \frac{1}{1+n} [\Delta G_A^{am} + n \Delta G_B^{am}] \right\} / 2/$$

$$\Delta H_{AB_n}^{am} = f \left\{ \frac{1}{1+n} [\Delta H_A^{am} + n \Delta H_B^{am}] \right\} / 3/$$

значительно выпадают /на 5–15 ккал/г-атом/ данные для интерметаллидов с достаточно большой /0,5–1,3/ разностью электроотрицательностей компонентов и данные для интерметаллидов алюминия с более активными металлами / $CaAl_2$, $PuAl_2$ /, хотя разность электроотрицательностей компонентов в этих соединениях меньше 0,5.

Наличие в интерметаллидах некоторой доли ионности связи приводит к их дополнительной стабилизации, т.е. отклонение экспериментально полученных величин $\Delta G_{AB_n}^{am}$ и $\Delta H_{AB_n}^{at}$ от уравнений /1–3/, являются линейными функциями разности электроотрицательностей компонентов. Так, при 1000 К независимо от типа кристаллической структуры имеем:

$$/-\Delta G_{AB_n}^{ион.стаб.}, \text{ ккал/г-атом} / = 1,39 + 34,60 \frac{|\chi_B - \chi_A|}{1+n}, / 4/$$

если величины электроотрицательностей взяты по Полингу.

Уравнение /4/ приемлемо и для интерметаллидов алюминия при условии, что электроотрицательность алюминия принимается не 1,5 /как принято Полингом/, а 2,1.

в/ Уравнения /I и 4/ позволяют по имеющимся в литературе данным оценить величины $\Delta G_{AB_n}^{\text{ат}}/a$, следовательно, и $\Delta_f G_{AB_n}^{\circ}$ интерметаллидов тугоплавких металлов, для которых средняя температура плавления компонентов, т.е. величина $[\frac{1}{2} \cdot (T_A^{\text{пл}} + T_B^{\text{пл}})]$ не превышает 2700 К. Для интерметаллидов, у которых средняя температура плавления компонентов больше 2700 К, дополнительная стабилизация на 3-6 ккал/г·атом выше, чем рассчитываемая, например, по уравнению /4/.

с/ Термодинамические данные для интерметаллидов в системах Nb-Fe; Nb-Co; Ta-Fe; Ta-Co; Mo-Co; Mo-Fe; W-Co; W-Fe; Y-Re; Th-Re; Zr-La; Zr-Ce; Pt-Ba; Mo-Zr; W-Zr; Ta-Zr приведены в следующих публикациях:

- Nb-Fe : В.Н.Дробышев, Т.Н.Резухина, „Изв.АН СССР, Металлы,“ 1966, № 2, 156.
- Nb-Co : В.Н.Дробышев, Т.Н.Резухина, „Ж.физ.химии,“ 1965, 39, 151.
- Ta-Fe : Т.Н.Резухина, Л.И.Кравченко, „Изв.АН СССР, Металлы,“ 1974, № 1, 164.
- W-Co : T.N.Rezikhina, T.A.Kashina. *J. Chem. Thermodynamics* 1976, 8, N5.
- Mo-Co : В.Н.Дробышев, Т.Н.Резухина, „Ж.физ.химии,“ 1965, 39, 141.
- Ta-Co : T.N.Rezikhina, A.I.Kraschenko, *J. Chem. Thermodynamics* 1972, 4, 655.
- W-Fe : T.N.Rezikhina, T.A.Kashina *J. Chem. Thermodynamics* 1976, 8, № 5.
- Y-Re : T.N.Rezikhina, B.S.Pokazev, A.I.Kraschenko *Proc. First International Conf. Calorimetry and Thermodynamics, Warszawa, 1969, 1033-1041*
- Ce-Zr : В.Н.Дмитриева, Т.Н.Резухина, Л.И.Кравченко, Л.М.Вареха, *Металлофизика*, вып.49, 109, 1973.
- Re-Th : T.N.Rezikhina, B.S.Pokazev, *J. Chem. Thermodynamics*. 1971, 3, 369.
- Zr-La : Т.Н.Резухина, *Металлофизика*, вып.46, 21, 1973.
- Pt-Ba : Т.Н.Резухина, В.Н.Дмитриева, *Металлофизика*, вып.25, 123, 1974.
- Mo-Fe : Т.А.Кашина. Термодинамическое исследование некоторых сплавов и кислородсодержащих фаз на основе вольфрама и молибдена, авт.канд.дис., Москва, МГУ, 1976.
- Mo-Zr : Т.Н.Резухина, Т.А.Кашина, Л.А.Холохонова, А.В.Касьянова, Исследование термодинамических свойств материалов для сплавных эмиттеров, ВНИИ информации, регистрационный № 73073268, инв.№ Б-425087 от 18/7-1975 года.
- W-Zr
- Ta-Zr

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С ЦИНКОМ

Винокурова Г.А., Самир Абу Али, Гейдерих В.А.

Московский государственный университет

Измерены величины электродвижущих сил /э.д.с./ концен-
трационных относительно электродов электрохимических элемен-
тов

$$\text{Zn}(\text{ж}) | \text{KCl} + \text{LiCl} | \text{ZnCl}_2 | \text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{т}) \quad (1)$$

в интервале 435–717°C с электродами-сплавами 13 различных составов от $x_{\text{Zn}} = 0,022$ до $x_{\text{Zn}} = 0,800$. Сплавы приготовлены из цинка чистоты 99,99% и восстановленного водородом карбонильного железа ос.ч. в вакуумированных кварцевых ампулах отжигом в течение двух недель при 800°C для α -твердых растворов и при 600°C для остальных сплавов. Содержание железа в сплавах определяли титрованием раствором KMnO_4 , содержание цинка – по разности. Методика эксперимента и обработка результатов описаны в [1]. В таблице 1 представлены значения парциальных термодинамических величин цинка при 900 К. Интегральные термодинамические функции образования сплавов $\text{Fe} - \text{Zn}$ из компонентов в стандартных состояниях при 900 К представлены в таблице 2.

Результаты измерений $E = f(T)$ для сплавов составов 2,2–80,0 ат.% Zn согласуются с фазовой диаграммой, приведенной в справочнике [2].

Полученные в настоящей работе значения $\Delta\mu_{\text{Zn}}$ и $\Delta\bar{G}_{\text{Zn}}$ согласуются с результатами измерения давления насыщенного пара цинка [3], приведенными в [2] для α -твердых растворов, и не согласуются с этими данными для других областей фазовой диаграммы. Полученные значения ΔH_f° сплавов $\text{Fe} - \text{Zn}$ меньше по абсолютной величине значений ΔH_f° сплавов $\text{Ni} - \text{Zn}$ и $\text{Co} - \text{Zn}$ [4, 5]. Это хорошо согласуется с фактом увеличения $|\Delta H_f^\circ|$ в ряду сплавов металлов (М) с элементами группы железа в последовательности $\text{M} - \text{Fe} \rightarrow \text{M} - \text{Co} \rightarrow \text{M} - \text{Ni}$, отмеченном ранее, например в [6].

Таблица I

Парциальные термодинамические функции цинка
в системе $Fe-Zn$

X_{Zn}	Температ. интервал, $^{\circ}C$	Фазовый состав	ΔH_{Zn} ккал г-ат Zn	ΔS_{Zn} кал град.г-ат Zn	$\Delta \mu_{Zn}(900 K)$ ккал/г-ат Zn
0,022	545-673	α	$-5,18 \pm 0,97$	$-2,50 \pm 0,94$	$-2,927 \pm 0,032$
0,064	465-644	α	$1,34 \pm 0,23$	$3,37 \pm 0,28$	$-1,686 \pm 0,027$
0,100	545-673	α	$2,42 \pm 0,71$	$4,18 \pm 0,79$	$-1,338 \pm 0,027$
0,191	630-702	α	$-0,18 \pm 0,86$	$0,55 \pm 0,92$	$-0,680 \pm 0,036$
0,253	669-717	α	$-0,76 \pm 0,77$	$-0,23 \pm 0,80$	
0,400 0,680*	438-691	$\alpha + \delta$	$-3,197 \pm 0,044$	$-2,808 \pm 0,051$	$-0,670 \pm 0,004$
0,688	517-702	δ	$-2,90 \pm 0,23$	$-2,54 \pm 0,25$	$-0,617 \pm 0,014$
0,730	435-688	δ	$-2,74 \pm 0,12$	$-2,56 \pm 0,14$	$-0,439 \pm 0,018$
0,738	435-688	δ	$-2,89 \pm 0,15$	$-2,88 \pm 0,17$	$-0,298 \pm 0,016$
0,773 0,800	438-669	$\delta + \gamma$	$-2,99 \pm 0,18$	$-3,06 \pm 0,22$	$-0,228 \pm 0,023$

* Используются также данные, полученные для сплавов составов $X_{Zn} = 0,064; 0,100; 0,191; 0,232$ и $0,253$ при температурах ниже границы области гомогенности α -фазы ($464; 531; 624; 670$ и $674^{\circ}C$ соответственно).

Таблица 2

Термодинамические функции образования сплавов железа
с цинком при 900 К из компонентов в стандартных
состояниях

x_{Zn}	Фазовый состав	$\Delta G + 0,008$ (ккал/г-ат)	$\Delta H + 0,18$ (ккал/г-ат)	$\Delta S + 0,20$ (кал/Град. г-ат)
0,022	α	-0,089	-0,15	-0,10
0,064	α	-0,184	-0,22	-0,04
0,100	α	-0,235	-0,14	0,10
0,191*	α	-0,313	-0,02	0,33
0,400	$(\alpha + \delta)$	-0,405	-0,84	-0,48
0,600	$(\alpha + \delta)$	-0,493	-1,62	-1,26
0,687*	δ	-0,532	-1,97	-1,59
0,688	δ	-0,532	-1,97	-1,60
0,730	δ	-0,532	-1,89	-1,47
0,738	δ	-0,527	-1,88	-1,51
0,763*	δ	-0,502	-1,98	-1,65
0,773	$(\delta + \xi)$	-0,490	-2,02	-1,71
0,800	$(\delta + \xi)$	-0,459	-2,14	-1,87
0,870 ^x	ξ	-0,378	-2,44	-2,28

*Фазовая граница при 900 К.

Л и т е р а т у р а

1. В.А. Гейдериx, А.В. Никольская, И.А. Васильева в книге "Соединения переменного состава" под редакцией Б.Ф. Ормонта. Ленинград, 1969, гл. IY.
2. R. Hultgren et al. "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys" Ohio 1973, p. 906.
3. H. A. Wriedt, Trans. Met. Soc. AIME, 232, 1120 (1967).
4. Самир Абу Али, В.А. Гейдериx, ЖФХ, 46, № 10, 2514 (1972).
5. Самир Абу Али, В.А. Гейдериx, ЖФХ, 45, № 5, 1248 (1971).
6. В.А. Гейдериx, Я.И. Герасимов, ЖФХ, 37, № 10, 2353 (1963).

ТЕРМОДИНАМИКА ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕМЕННОГО
СОСТАВА ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Гейдериx В.А.

Московский государственный университет

В системах, содержащих в качестве одного из компонентов переходные элементы, весьма распространено образование фаз переменного состава. В частности, такие фазы имеются в системах элемент группы железа — селен (или теллур).

Для фаз переменного состава, помимо общих аспектов термодинамического исследования, большое значение приобретает изучение зависимости парциальных термодинамических функций от состава в пределах областей гомогенности этих фаз. Такое изучение, с одной стороны, связано с повышенными требованиями к эксперименту, а с другой — дает ценную информацию об особенностях кристаллического строения изучаемых фаз. В частности, эта информация может быть использована для прогнозирования наличия упорядочения дефектов кристаллической решетки в определенных областях составов фаз.

В докладе результаты исследования методом электродвижущих сил термодинамических свойств сплавов в системах железо-теллур, кобальт-теллур, кобальт-селен, никель-теллур и никель-селен обсуждены в связи с наличием упорядочения дефектов в фазах переменного состава со структурой типа арсенида никеля. Показано, что информация, полученная из термодинамических данных, согласуется с известными из литературы данными структурных исследований.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДОВ НИКЕЛЯ

Шевелёва С.Н. Гейдерих В.А.

Московский государственный университет

В системе никель-теллур существует δ -фаза переменного состава с широкой областью гомогенности. В пределах этой области структура δ -фазы непрерывно изменяется от структуры типа $NiAs$ с вакансиями в подрешетке никеля до структуры типа $CdTe$ [1-3]

Термодинамические свойства теллуридов никеля составов 33,3-52,4 ат. % Ni исследованы в настоящей работе методом электродвижущих сил. Методика описана в [4].

Из экспериментальных данных рассчитаны значения парциальных для никеля и интегральных термодинамических функций образования сплавов никель-теллур из компонентов в стандартных состояниях при 700 К. Основные результаты представлены в таблице.

Термодинамические свойства δ -фазы системы $Ni-Te$
при 700 К

Таблица

x_{Ni}	$\Delta \mu_{Ni}$ ккал г-ат	$\Delta \bar{S}_{Ni}$ кал град. г-ат	ΔG_f° ккал г-ат	ΔH_f° ккал г-ат	ΔH^{am} ккал г-ат
			$\pm 0,005/$	$\pm 0,08/$	
0,333*	-18,829 $\pm$ 0,011	-2,04 $\pm$ 0,32	-6,276	-6,75	70,7
0,344	-11,784 $\pm$ 0,046	5,62 $\pm$ 1,13	-6,420	-6,86	71,4
0,348	-11,495 $\pm$ 0,051	6,55 $\pm$ 0,99	-6,449	-6,86	71,6
0,354	-11,158 $\pm$ 0,074	4,01 $\pm$ 1,71	-6,495	-6,87	72,0
0,360	-10,308 $\pm$ 0,028	5,46 $\pm$ 0,74	-6,536	-6,87	72,3
0,363	-7,983 $\pm$ 0,037	3,75 $\pm$ 0,70	-6,548	-6,87	72,5
0,391	-7,863 $\pm$ 0,012	3,29 $\pm$ 0,30	-6,609	-6,80	73,9
0,396	-7,263 $\pm$ 0,018	2,80 $\pm$ 0,25	-6,619	-6,79	74,2
0,409	-6,939 $\pm$ 0,022	3,72 $\pm$ 0,29	-6,627	-6,75	74,9
0,414	-6,476 $\pm$ 0,041	3,53 $\pm$ 0,54	-6,628	-6,73	75,2
0,431	-5,918 $\pm$ 0,045	3,39 $\pm$ 0,24	-6,615	-6,64	76,0
0,456	-5,168 $\pm$ 0,019	0,38 $\pm$ 0,26	-6,567	-6,54	77,3
0,476*	-3,106 $\pm$ 0,028	0,87 $\pm$ 0,37	-6,478	-6,43	-

Звездочками в таблице отмечены граничные составы области гомогенности δ -фазы при 700 К со стороны теллура и никеля.

Приведенные для этих составов парциальные величины относятся к двухфазным областям $\text{Te} + \delta$ и $\delta + \gamma$.

Значения энтропий образования удовлетворительно согласуются с данными [5], полученными (для трех составов) методом низкотемпературной теплоемкости, а значения энтальпий образования — с калориметрическими данными [6].

На основании найденных значений энтальпий образования и свойств чистых компонентов рассчитаны энтальпии атомизации теллуридов никеля. Величина энтальпии атомизации уменьшается с уменьшением концентрации никеля (т.е. с увеличением концентрации вакансий в подрешетке никеля), что свидетельствует об ослаблении межатомного взаимодействия в кристалле по мере накопления вакансий. Аналогичные результаты были получены ранее [7] для подобных систем кобальт — теллур и кобальт — селен.

Известно [7,8], что парциальные термодинамические функции весьма чувствительны к особенностям кристаллической структуры фаз переменного состава. Так, наличие частичного упорядочения распределения атомов и дефектов в кристалле приводит к появлению особых точек (точки перегиба или пары экстремумов) на зависимостях химического потенциала и парциальной энтропии от состава. На полученных нами зависимостях химического потенциала и парциальной энтропии никеля от состава обнаружены такие особые точки. Особенно отчетливо они проявляются вблизи составов 35,2 и 39,3 ат.% Ni. На основании этих данных можно предположить, что при низких температурах происходит упорядочение расположения дефектов в кристаллической решетке δ -фазы и образуются упорядоченные фазы с узкими областями гомогенности, разделенными двухфазными областями.

Зависимость химического потенциала никеля от состава представлена в виде аппроксимационного уравнения, полученного [7] методом статистической термодинамики из модельных представлений.

Из экспериментальных данных по $\Delta^{\text{M}}_{\text{Ni}}$ с использованием этого уравнения оценены значения энергий образования ($\approx 0,1$ э В.) и взаимодействия ($\approx 0,25$ э В.) вакансий в решетке δ -фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tengner S., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 126 (1938).
2. Barstad J., Gronvold F., Rost R.E., Vestersjo E.,
Acta Chem. Scand., 20, 2865 (1966).
3. Макаров Е.С. "Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке". Изд-во АН СССР, М-Л, 1947.
4. Гейдериx В.А., Никольская А.В., Васильева И.А., гл. IV в кн.: "Соединения переменного состава". Под ред. Б.Ф.Ормонта. "Химия", Л., 1969.
5. Westrum E.F, Chou C., Machol R.E., Gronvold F.,
J. Chem. Phys., 28, 497 (1958).
6. Соболева М.С., Васильев Я.В. "Вестник Ленингр. ун-та", № 16, 153 (1962).
7. Гейдериx В.А. В сб. "Современные проблемы физической химии", Изд-во Моск. ун-та, М, 1976, т. 9, стр. 163.
8. Вагнер К. "Термодинамика сплавов", Металлургиздат, М, 1957, стр. 72.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НИКЕЛЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ
/У и УІ/ В ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Тиханкин Г.А., Мешков Л.Л., Гузей Л.С.,
Соколовская Е.М.

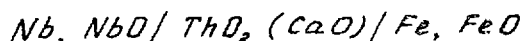
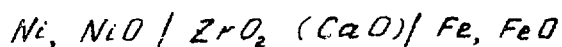
Московский государственный университет

Методом э.д.с. с твердым окисным электролитом исследованы термодинамические свойства сплавов систем никель-ниобий и никель-ниобий-вольфрам. В работе были использованы два типа ячеек:

а/ с разделенным газовым пространством над электродами с электролитом из $0,85 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,15 \text{ CaO}$;

б/ с общим газовым пространством над электродами с электролитом из $0,90 \text{ ThO}_2 \cdot 0,10 \text{ CaO}$.

Надежность работы электролитов была проверена калибровочными опытами со стандартными электродами в ячейках следующего типа:



Полученные результаты показали хорошую сходимость с совпадающими литературными данными и подтверждают ионную проводимость электролитов в исследованных интервалах температур.

Для точного установления потенциалообразующих процессов проводилось тщательное рентгеновское исследование равновесных электродов /смесей сплав - окисная фаза потенциалообразующего металла/. На основании рентгенофазового анализа представлен характер равновесий в системе $\text{Ni} - \text{Nb} - \text{O}$.

Получены интегральные термодинамические функции образования сплавов никелевого твердого раствора и интерметаллидов Ni_2Nb и NiNb в системе никель-ниобий.

При исследовании сплавов твердого раствора на основе никеля в системе никель-ниобий-вольфрам был использован метод симплекс-решетчатого планирования эксперимента. На основании полученных результатов построены модели поверхностей термодинамических свойств сплавов тройного твердого раствора на основе никеля.

АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ
ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ И ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ

Шшиков В.И., Кузнецов Ю.С., Кожеурова Н.В.

Челябинский политехнический институт

Фазовые диаграммы железо-кобальт-кислород и железо-никель-кислород в интервале температур 800–1200°С исследованы методом измерения э.д.с. гальванических концентрационных ячеек с твердым электролитом. Показано, что железо-кобальтовые сплавы во всем интервале составов находятся в равновесии с закисными растворами, степень окисленности которых изменяется в зависимости от температуры и состава сопряженного металлического сплава.

Для системы железо-никель-кислород подтверждены литературные данные о существовании металлического сплава, находящегося в равновесии одновременно с закисным и шпинельным твердыми растворами. Состав этого сплава зависит от температуры. Сплавы более богатые никелем равновесны со шпинельной фазой переменного состава. Сплавы же менее богатые никелем равновесны с вюститными растворами, содержащими незначительные количества никеля.

Выполненные экспериментальные исследования позволили определить составы существующих фаз, равновесные давления кислорода над ними, а также активности компонентов металлических сплавов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ
d - ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СВЯЗИ С ОСО-
БЕННОСТЯМИ ИХ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ

Лукашенко Г.М.

Институт проблем материаловедения АН УССР, г.Киев

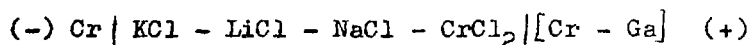
Энергетические характеристики сплавов d-переходных металлов рассмотрены с позиций донорно-акцепторного взаимодействия - заполнения недостроенных d-электронных оболочек атомов переходных металлов за счет валентных электронов. Подобное взаимодействие отчетливо проявляется на концентрационной зависимости термодинамических функций (системы типа Pd-Ag) и приводит к значительному росту термодинамической стабильности фаз, что особенно характерно для сплавов последних переходных металлов с поливалентными непереходными элементами (Ni с Mg, Al, Sn, Sb). В некоторых случаях электроны заполненных d-электронных оболочек также могут включаться в химическую связь, что повышает энергии взаимодействия компонентов (в ряду соединений Mg_2B^{1V}). В принципе аналогичный эффект приводит к экстремальной термодинамической стабильности фаз в сплавах двух переходных металлов, один из которых имеет пустые орбиты, другой - спаренные остовные электроны (Zr-Pt). Энергетический вклад донорно-акцепторного происхождения менее существен для сплавов переходных металлов, находящихся в середине ряда, полузаполненные 3 d-электронные оболочки которых обладают слабой акцептирующей способностью. Минимальная термодинамическая стабильность сплавов с поливалентными непереходными элементами наблюдается для хрома (Cr-Al, Ge, Sb). Для соединений NiAs-типа известная корреляция между ΔH_f^0 и отношением периодов решетки c/a, отражающая вклад гетерополярной компоненты связи, оправдывается только в случае, если донорно-акцепторное взаимодействие несущественно (соединения Mn) и не имеет места, когда последнее значительно (соединения Ni).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА С ГАЛЛИЕМ МЕТОДОМ ИЗ- МЕРЕНИЯ Э.Д.С.

Лукашенко Г.М., Гончарук Л.В.

Институт проблем материаловедения АН УССР, г.Киев

Методом измерения э.д.с. концентрационных гальванических элементов



изучены термодинамические свойства галлидов хрома " CrGa_4 " и " Cr_5Ga_6 " в интервале температур 460 - 640°С.

Температурные зависимости изобарных потенциалов образования " CrGa_4 " и " Cr_5Ga_6 " из хрома и жидкого галлия передаются уравнением (в ккал/г-ат):

$$\Delta G_f, \text{ "CrGa}_4\text{ " } = - (4,54 \pm 0,34) + (4,52 \pm 0,43) 10^{-3} T ;$$

$$\Delta G_f, \text{ "Cr}_5\text{Ga}_6\text{ " } = - (2,99 \pm 0,25) + (2,59 \pm 0,32) 10^{-3} T .$$

Теплоты и энтропии образования " CrGa_4 " и " Cr_5Ga_6 " из хрома и твердого галлия равны соответственно (в ккал/г-ат и кал/г-ат град.):

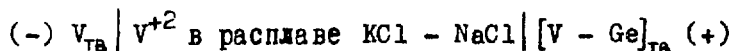
$$- 3,54 \quad \text{и} \quad - 1,16 \quad \text{для} \quad \text{ "CrGa}_4\text{ " } ;$$

$$- 2,26 \quad \text{и} \quad - 0,19 \quad \text{для} \quad \text{ "Cr}_5\text{Ga}_6\text{ " } .$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНИДОВ ВАНАДИЯ

Еременко В.Н., Лукашенко Г.М., Сидорко В.Р.
Институт проблем материаловедения АН УССР, г.Киев

Методом измерения электродвижущих сил концентрационных
гальванических элементов



исследованы термодинамические свойства германидов ванадия $V_{17}Ge_{31}$, $V_{11}Ge_8$, V_5Ge_3 и V_3Ge при 940 - 1170 К. В указанном температурном интервале определены изобарно-изотермические потенциалы, энтропии и теплоты образования германидов ванадия. Получены следующие температурные зависимости изобарно-изотермических потенциалов (в кал/г-ат):

$$\begin{aligned}\Delta G_f^\circ, V_{17}Ge_{31} &= -6413 + 0,93 \cdot T; \\ \Delta G_f^\circ, V_{11}Ge_8 &= -11140 + 2,25 \cdot T; \\ \Delta G_f^\circ, V_5Ge_3 &= -11394 + 2,22 \cdot T; \\ \Delta G_f^\circ, V_3Ge &= -10696 + 2,76 \cdot T.\end{aligned}$$

Концентрационная зависимость термодинамических функций аналогична полученной ранее для системы V-Si: максимальные (по абсолютной величине) значения ΔG_f° и ΔH_f° наблюдаются для соединения V_5Ge_3 , а отрицательные значения энтропии образования возрастают с ростом содержания ванадия в соединении.

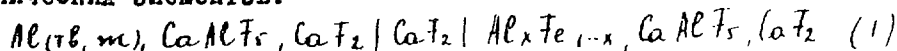
Полученные результаты хорошо согласуются с недавно предложенной диаграммой состояния системы V-Ge.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ЖЕЛЕЗОМ

Вечер А.А., Еськов В.М., Самохвал В.В.

Белорусский государственный университет
г. Минск

Изучены термодинамические свойства твердых сплавов системы алюминий-железо в интервале составов 5,7- 62,6 ат.% Al методом измерения электродвижущих сил /э.д.с./ гальванических элементов:



в температурном интервале 850-1025 К. Экспериментальная методика описана в работе [1. - В.В.Самохвал, А.А.Вечер. „Ж.физ.химии“, 1968, 42, 644]. Сплавы были получены сплавлением чистых компонентов в атмосфере аргона в дуговой печи с охлаждаемым медным подом с последующей трёхкратной переплавкой. Для приготовления сплавов применяли алюминий марки АВООО и железо карбонильное /99,98 Fe /. Приготовленные сплавы отжигались в течение 100 часов при 700°C, после отжига проводился химический анализ их валового состава.

Полученные опытные данные обработали методом наименьших квадратов с оценкой погрешностей по [2. - Химия соединений переменного состава, "Химия", Л., 1969, гл. IV].

Относительная парциальная молярная свободная энергия Гиббса рассчитывалась по формуле:

$$\Delta \bar{G}_{Al} = - 3FE, \quad (2)$$

где E -э.д.с. элемента /1/, F - число Фарадея, множитель "3" соответствует валентности алюминия в твердом соединении со фтором. Дальнейшая обработка экспериментальных данных проводилась по обычным формулам метода э.д.с.

Составы сплавов, полученные температурные зависимости электродвижущих сил гальванических элементов /1/ $E = f(T)$ и относительные парциальные термодинамические величины алюминия при 900 К приведены в таблице I.

Таблица I

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ
ЯЧЕЕК (I) И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ВЕЛИЧИНЫ АЛЮМИНИЯ В СПЛАВАХ Al-Fe при 900 К

Состав: X _{Al}	$E_{\text{шб}} = A + BT \pm \Delta E(T)$	$\Delta \bar{H}_{\text{Al}}$, ккал г-атом	$\Delta \bar{G}_{\text{Al}}$, ккал г-атом	$\Delta \bar{S}_{\text{Al}}$, э.е. г-атом
0,057	$390,0 - 0,087T \pm 1,17 t \sqrt{0,125 + 5,46 \cdot 10^{-5}(T-929)^2}$	$-26,98 \pm 1,32$	$-21,54 \pm 0,08$	$-6,00 \pm 1,47$
0,098	$366,3 - 0,078T \pm 1,14 t \sqrt{0,143 + 5,90 \cdot 10^{-5}(T-926)^2}$	$-25,34 \pm 1,38$	$-20,50 \pm 0,08$	$-5,37 \pm 1,49$
0,146	$300,3 - 0,068T \pm 0,63 t \sqrt{0,143 + 5,00 \cdot 10^{-5}(T-936)^2}$	$-20,78 \pm 0,71$	$-16,53 \pm 0,05$	$-4,72 \pm 0,76$
0,190	$265,8 - 0,062T \pm 0,81 t \sqrt{0,143 + 4,92 \cdot 10^{-5}(T-925)^2}$	$-18,39 \pm 0,90$	$-14,56 \pm 0,06$	$-4,26 \pm 0,96$
0,214	$254,5 - 0,059T \pm 0,67 t \sqrt{0,167 + 5,66 \cdot 10^{-5}(T-935)^2}$	$-17,61 \pm 0,83$	$-13,92 \pm 0,06$	$-4,09 \pm 0,90$
{ 0,236 0,248	$153,2 - 0,035T \pm 0,48 t \sqrt{0,143 + 3,69 \cdot 10^{-4}(T-886)^2}$	$-10,60 \pm 1,39$	$-8,42 \pm 0,04$	$-2,45 \pm 1,57$
0,312	$183,8 - 0,036T \pm 1,07 t \sqrt{0,143 + 7,94 \cdot 10^{-5}(T-924)^2}$	$-12,72 \pm 1,48$	$-10,47 \pm 0,08$	$-2,49 \pm 1,61$
0,347	$170,6 - 0,044T \pm 0,25 t \sqrt{0,143 + 8,43 \cdot 10^{-5}(T-918)^2}$	$-11,80 \pm 0,36$	$-9,06 \pm 0,02$	$-3,04 \pm 0,40$
0,380	$170,8 - 0,052T \pm 0,41 t \sqrt{0,143 + 7,40 \cdot 10^{-5}(T-924)^2}$	$-11,82 \pm 0,54$	$-8,58 \pm 0,03$	$-3,59 \pm 0,59$
0,460	$157,2 - 0,045T \pm 0,44 t \sqrt{0,143 + 7,55 \cdot 10^{-5}(T-937)^2}$	$-10,88 \pm 0,60$	$-8,07 \pm 0,04$	$-3,12 \pm 0,64$
0,494	$150,2 - 0,053T \pm 0,95 t \sqrt{0,125 + 5,20 \cdot 10^{-5}(T-933)^2}$	$-10,39 \pm 1,04$	$-7,09 \pm 0,07$	$-3,67 \pm 1,12$
0,626	$107,7 - 0,049T \pm 0,62 t \sqrt{0,125 + 4,53 \cdot 10^{-5}(T-933)^2}$	$-7,45 \pm 0,63$	$-4,41 \pm 0,04$	$-3,38 \pm 0,68$

t - двухсторонний критерий Стьюдента.

В таблице 2 приведены интегральные термодинамические величины, полученные графическим интегрированием соответствующих парциальных величин по уравнению Гиббса-Дюгема [4. — О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии. Изд-во иностр. литературы, 1954].

Таблица 2

Интегральные термодинамические величины образования сплавов системы железо-алюминий из твердых компонентов при 900 К

Состав X_{Al}	ΔH	$\frac{\text{ккал}}{\text{г-атом}}$	ΔG	$\frac{\text{ккал}}{\text{г-атом}}$	ΔS	$\frac{\text{э.е.}}{\text{г-атом}}$
0,057	$-1,61 \pm 0,07$		$-1,26 \pm 0,01$		$-0,39 \pm 0,08$	
0,098	$-2,70 \pm 0,13$		$-2,13 \pm 0,01$		$-0,63 \pm 0,14$	
0,146	$-3,78 \pm 0,18$		$-3,00 \pm 0,01$		$-0,87 \pm 0,20$	
0,190	$-4,58 \pm 0,21$		$-3,64 \pm 0,01$		$-1,04 \pm 0,23$	
0,214	$-4,98 \pm 0,23$		$-3,96 \pm 0,03$		$-1,13 \pm 0,25$	
0,236	$-5,22 \pm 0,26$		$-4,14 \pm 0,03$		$-1,20 \pm 0,28$	
0,248	$-5,30 \pm 0,28$		$-4,21 \pm 0,03$		$-1,21 \pm 0,30$	
0,312	$-5,83 \pm 0,37$		$-4,64 \pm 0,03$		$-1,32 \pm 0,41$	
0,347	$-6,16 \pm 0,40$		$-4,91 \pm 0,03$		$-1,39 \pm 0,44$	
0,380	$-6,45 \pm 0,40$		$-5,11 \pm 0,03$		$-1,49 \pm 0,44$	
0,460	$-7,08 \pm 0,42$		$-5,52 \pm 0,03$		$-1,73 \pm 0,47$	
0,494	$-7,30 \pm 0,45$		$-5,65 \pm 0,04$		$-1,83 \pm 0,49$	
0,626	$-7,42 \pm 0,51$		$-5,40 \pm 0,04$		$-2,24 \pm 0,55$	

Зависимость э.д.с. от состава хорошо согласуется с диаграммой состояния, приведенной в работе

[3. H. Okamoto, P. A. Beck, Met
Transaction, 1971, v. 2, 569]

К ВОПРОСУ ОБ ОЦЕНКЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ТВЕРДЫХ
СПЛАВАХ АЛЮМИНИЙ-3d -ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ, ПОЛУЧЕННЫХ
АЛЮМОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ

Еськов В.М., Вечер А.А., Самохвал В.В.

Белорусский государственный университет,
г. Минск

Представляет практический интерес, используя термодинамические данные, рассчитать содержание кислорода в сплавах алюминий-3d - переходный металл, полученных алюмотермическим восстановлением соответствующих окислов переходных металлов.

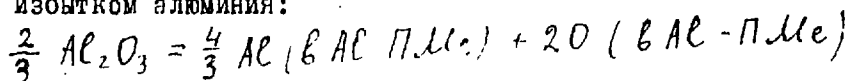
Методика оценочного расчёта аналогична предложенной ранее [1. - O. Kubaschewski, W. A. Dench.

Acta metallurgica, 1955, 3 (4), p. 344].

В настоящей работе расчёт произведен с использованием данных по парциальным свободным энергиям компонентов в сплавах алюминий-3d - переходный металл, полученных экспериментально в наших исследованиях.

Авторами работы [1] произведена такая оценка для системы титан-алюминий с использованием вместо парциальных свободных энергий Гиббса парциальных энтальпий, полученных проведением касательной к кривой концентрационной зависимости энтальпии образования сплавов титан-алюминий.

Равновесие в реакции восстановления при проведении её с избытком алюминия:

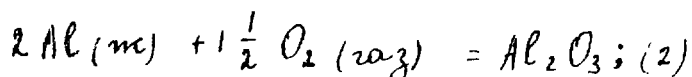


наступает, если [1]

$$\frac{4}{3} \Delta \bar{G}_1 - \frac{2}{3} \Delta \bar{G}_2 - 2 \Delta \bar{G}_3 + \Delta \bar{G}_4 = 0,$$

где $\Delta \bar{G}_1, \Delta \bar{G}_2, \Delta \bar{G}_3, \Delta \bar{G}_4$ - соответствующие свободные энергии Гиббса реакций /I-4/ :

$$Al (ж) = Al (в Al - П Me) ; \quad (1)$$



$$П Me (ТВ) = П Me (в Al - П Me) ; \quad (3)$$

$$O_2 = 2 O (в П Me) . \quad (4)$$

Используя известные значения величин $\Delta \bar{G}_1, \Delta \bar{G}_2, \Delta \bar{G}_3$, рассчитывали $\Delta \bar{G}_4$ и с помощью данных по концентрационной зависимости парциальной свободной энергии Гиббса кислорода в системе кислород - переходный металл, определяли равновесную концентрацию кислорода по отношению к переходному металлу и, соответственно, к тройному сплаву.

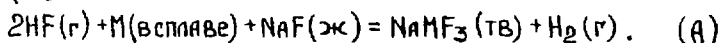
В связи с отсутствием соответствующих термодинамических данных для более высоких температур расчёт произведен при температурах около 1000 К, т.е. равновесное содержание кислорода в вышеуказанных сплавах можно считать лишь гипотетическим, т.к. процесс восстановления при этих температурах не протекает.

ОБ ОЦЕНКЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА К ВОЗДЕЙСТВИЮ ФТОРИДОВ

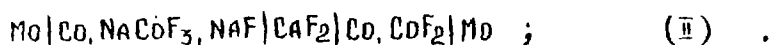
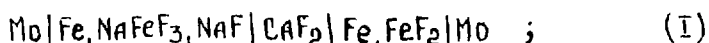
Петров Г.С., Вечер Р.А., Вечер А.А.

Белорусский государственный университет, г.Минск

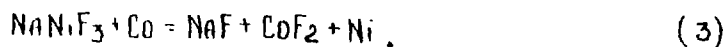
Как известно, фториды металлов являются весьма агрессивными соединениями по отношению к конструкционным материалам. Все расширяющееся их практическое использование требует наличия термодинамических данных, позволяющих рассчитывать различные равновесия коррозии сплавов. Из литературы известно о совместимости смесей расплавленных фторидов с никелем и его сплавами. Расплавленный фторид натрия предлагался в качестве составного компонента в смесях, используемых как соли - теплоносители. Знание свободных энергий Гиббса образования некоторых комплексных фторидов металлов NaMF_3 позволяет достаточно надежно оценить положение равновесия реакций коррозии, например с участием фторида натрия (А) :



Для изучения изменения свободной энергии Гиббса реакций образования комплексных фторидов в настоящей работе использовался метод измерения э.д.с. гальванических элементов с твердым электролитом CaF_2 . Были изучены температурные зависимости э.д.с. следующих гальванических элементов:



с потенциалобразующими реакциями, соответственно:



зависимость э.д.с. элементов (I-III) от температуры выражалась следующими уравнениями:

$$E_1 (\pm 3,4) = -39,8 (\pm 22,1) + 0,137 (\pm 0,025) T \quad (\text{мВ});$$

$$E_{II} (\pm 2,8) = 59,9 (\pm 20,5) + 0,050 (\pm 0,002) T \quad (\text{мВ}) ;$$

$$E_{III} (\pm 4,7) = -49,7 (\pm 31,0) + 0,076 (\pm 0,032) T \quad (\text{мВ}) .$$

Ошибки оценивались как доверительный интервал с вероятностью 0,95. Из наших экспериментальных результатов с привлечением необходимых литературных данных были получены уравнения зависимости свободной энергии Гиббса образования соответствующих комплексных фторидов от температуры:

$$\Delta G_{\text{обр. NaFeF}_3} = -305,6 + 52,2 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{ккал/моль}) ;$$

$$\Delta G_{\text{обр. NaCoF}_3} = -299,4 + 57,8 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{ккал/моль}) ;$$

$$\Delta G_{\text{обр. NaNiF}_3} = -298,9 + 63,6 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{ккал/моль}) .$$

Эти данные могут быть использованы для расчета равновесия реакции коррозии (А). При рассмотрении чистого никеля константа равновесия реакции (А) имеет вид:

$$\lg K(\text{Ni}) = -10,47 + \frac{8,47}{T} \cdot 10^3 .$$

Используя литературные данные по активности никеля в твердых растворах Cu-Ni, получаем для медно-никелевых сплавов типа монель-металла следующее уравнение зависимости константы равновесия для реакции (А) окисления никеля в сплаве:

$$\lg K(\text{Ni в сплаве}) = -10,73 + \frac{8,37}{T} \cdot 10^3 .$$

Для реакции окисления чистого железа получаем выражение:

$$\lg K(\text{Fe}) = -7,98 + \frac{9,94}{T} \cdot 10^3 .$$

Для окисления железа в сплаве с никелем (содержание железа около 2 вес.%, соответствующее составу монель-металла) имеем:

$$\lg K(\text{Fe в сплаве}) = -6,68 + \frac{9,94}{T} \cdot 10^3 .$$

Для реакции окисления чистого кобальта получаем:

$$\lg K(\text{Co}) = -9,20 + \frac{8,57}{T} \cdot 10^3 .$$

Из приведенных расчетов видно, что в смесях с водородом при высоких температурах могут быть использованы значительные парциальные давления HF без сильного окисления сплавов. Применение фторида натрия в смесях, где активность его невысока, может только повышать устойчивость сплавов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ НИОБИЙ-АЛЮМИНИЙ И НИОБИЙ-ОЛОВО

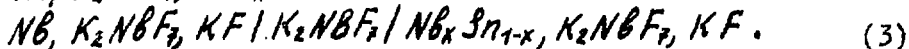
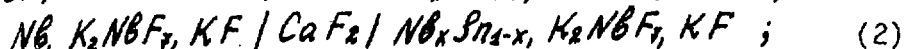
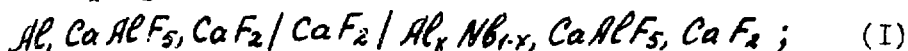
Малец Г.А.

Брестский инженерно-строительный институт

Исследования сверхпроводящих материалов позволили выявить влияние структуры и типа диаграммы состояний сплавов, числа валентных электронов на их сверхпроводящие характеристики. Но основная задача физхимии металлов - предсказание свойств сплавов из известных свойств чистых компонентов - не решена до сих пор.

Экспериментальных данных по термодинамическим свойствам сплавов металлов 4а группы очень мало из-за их высокой тугоплавкости и связанных с этим трудностей в проведении исследований. Нет и надежных теоретических методов расчета свойств сплавов переходных металлов. Исследования термодинамических свойств сплавов позволят оценить характер межчастичного взаимодействия, определить многие физико-химические свойства сплавов, полнее изучить свойства сверхпроводящих систем и, возможно, прогнозировать сверхпроводимость и её критические параметры в сплавах, разработать новые методы их получения.

Термодинамические свойства систем $Nb-Al$ и $Nb-Zn$ были исследованы [1, 2] методом измерения э.д.с. гальванических элементов:



Гальванические элементы (1) исследовались в вакууме не ниже 5×10^{-5} мм рт.ст. при температуре 830 - 933 К, (2) и (3) - в вакууме не ниже 5×10^{-3} мм рт.ст. при температуре 700 - 880 (3) и 840-1000 К (2).

Сплавы системы $Nb-Al$ готовились бестигельной плавкой в вакууме в высокочастотной печи с последующим отжигом. Состав сплавов уточнялся химическим анализом. Исследовались сплавы с содержанием 4; 10; 9; 13,5; 24; 26; 29; 45 и 70 ат.% алюминия.

Сплавы системы $Nb-Zn$ были получены методом порошковой металлургии с содержанием 10, 15, 20, 40, 45, 60, 65 ат.% ниобия.

Идентификация фазовых областей и интерметаллических соединений в сплавах проводилась по диаграммам фазовых равновесий,

предложенных в работах [3] для системы $Nb-Al$ и [4] для системы $Nb-Sn$.

Использование в качестве электролита K_2NbF_7 в элементах (3) позволило понизить нижнюю температурную границу исследований, повысить точность полученных термодинамических данных для системы $Nb-Sn$. Так как э.д.с., полученные в гальванических элементах (2) и (3), хорошо укладывались на одни и те же прямые зависимости от температуры, то это говорило о том, что K_2NbF_7 , как и CaF_2 [5], является чисто ионным проводником [6,7]. Твердофазная электропроводность K_2NbF_7 была исследована автором [8].

Полученные интегральные термодинамические величины представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Интегральные термодинамические величины
для сплавов ниобий-алюминий при 900 К

Соединение	ΔG изоб. $\frac{кДж}{г-ат}$	ΔH $\frac{кДж}{г-ат}$	ΔS изоб. $\frac{Дж}{град г-ат}$
$Nb_{0,96} Al_{0,04}$	$-8,13 \pm 0,01$	$-10,38 \pm 0,21$	$-2,50 \pm 0,24$
$Nb_{0,91} Al_{0,09}$	$-17,76 \pm 0,02$	$-23,82 \pm 0,48$	$-6,73 \pm 0,55$
$Nb_{0,83} Al_{0,17}$	$-24,97 \pm 0,03$	$-33,26 \pm 0,66$	$-9,21 \pm 0,74$
$Nb_{0,8} Al_{0,2}$	$-27,23 \pm 0,03$	$-36,10 \pm 0,78$	$-9,86 \pm 0,88$
$Nb_{0,66} Al_{0,34}$	$-35,60 \pm 0,04$	$-45,94 \pm 0,95$	$-11,48 \pm 1,07$
$Nb_{0,62} Al_{0,38}$	$-37,19 \pm 0,05$	$-48,53 \pm 1,13$	$-12,60 \pm 1,28$
$Nb_{0,25} Al_{0,75}$	$-43,94 \pm 0,07$	$-70,44 \pm 1,85$	$-29,44 \pm 2,08$

Таблица 2

Интегральные термодинамические величины
для сплавов ниобий-олово при 860 К

Соединение	ΔG изоб. $\frac{кДж}{г-ат}$	ΔH $\frac{кДж}{г-ат}$	ΔS изоб. $\frac{Дж}{град г-ат}$
$Nb_{0,33} Sn_{0,67}$	$-12,31 \pm 0,07$	$-18,21 \pm 0,81$	$-6,87 \pm 0,93$
$Nb_{0,25} Sn_{0,75}$	$-20,39 \pm 0,20$	$-32,06 \pm 1,97$	$-13,58 \pm 2,45$

Отклонение экспериментальных точек от полученного методом наименьших квадратов уравнения зависимости в.д.с. от температуры не превышало 1% для системы ниобий-алюминий [1] и 6% - для системы ниобий-олово [2].

Какие-либо данные по термодинамике сплавов ниобий-алюминий и ниобий-олово, кроме изложенных в работах [1,2], в литературе отсутствуют. Кубашевский указывал [9], что все его попытки исследовать термодинамические свойства системы ниобий-алюминий окончились неудачно.

Из представленных в таблицах I и 2 данных видно, что образование интерметаллических соединений в системах ниобий-алюминий и ниобий-олово, обладающих высокими критическими параметрами сверхпроводимости, происходит со значительным понижением изобарно - изотермического потенциала, энтропии, с выделением энергии. Это говорит о том, что в этих сплавах на обычную металлическую межатомную связь накладывается в значительной мере ковалентная. Это подтверждается и тем, что в соединениях со структурой типа Cu_3Si (β -фазы в системах $Nb-Al$ и $Nb-Sn$) и в δ -фазах (Nb_3Al) образуются цепочки атомов ниобия, расстояние между которыми в этих цепочках меньше минимального диаметра атома ниобия, принятого для чистого компонента.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г.А. Малец, "Изв. АН БССР", 1974, № 6, 127.
2. Г.А. Малец, "Изв. АН БССР", 1975, № 1, 126.
3. Свечников В.Н., Пан В.М., Латышева В.И., "Металлофизика", №22, 54-61, 1968.
4. Свечников В.Н., Пан В.М., Белецкий Ю.И. Сб. "Металловедение, физико-химия и металлофизика сверхпроводников", М., 1967, 152.
5. W. Poland, *J. Ure, J. Chem. Phys.*, 26, 1363, 1957.
6. Судариков С.А. Введение в электрохимическую термодинамику гальванических элементов, Минск, 1973.
7. В.Н. Чеботин, Исследования по теории твердых электролитов, Автореферат диссертации на соиск. ученой степени доктора хим. наук, Свердловск, 1971, 16-17.
8. Г.А. Малец, "Изв. АН БССР", 1975, № 2, 122.
9. Kubaschewski O. and Heymer J., *Trans. Farad. Soc.*, Vol. 56, April 1960, 473-478.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ МАРГАНЦА И ПЛАТИНЫ

Сирота Н.Н., Орлик Л.К.

Институт физики твердого тела и
полупроводников АН БССР, г.Минск

Целью настоящей работы было определение теплот образования, свободных энергий и других термодинамических функций сплавов марганца с платиной в зависимости от состава и температуры в интервале 850–920°C. Исследование термодинамических свойств сплавов изучаемой системы проводилось методом электродвижущих сил. Электродом сравнения служил образец металлического марганца.

Сплавы марганца с платиной были приготовлены путем прямого сплавления в высокочастотной печи платины и предварительно очищенного и переплавленного марганца в атмосфере аргона в корундизовых тиглях. Слитки подвергались гомогенизирующему отжигу. Состав сплавов контролировался химическим и рентгенографическим анализами. В качестве электролита применялась смесь определенного состава химически чистых хлоридов калия и натрия с небольшой добавкой хлористого марганца. Для определения термодинамических характеристик системы марганец–платина использовали прибор, описанный нами ранее [1]. Температура изменялась ступенчато через каждые 25–30°C во всем исследованном интервале температур.

Температурная зависимость электродвижущей силы для всех сплавов вполне удовлетворительно описывается зависимостью типа $E = A + BT$. Коэффициенты A и B рассчитывались по методу наименьших квадратов. Ход кривых парциальных значений свободной энергии и энтальпии сравнительно хорошо согласуется с диаграммой состояния системы марганец–платина. Методом графического интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема были получены интегральные значения теплоты и свободной энергии образования сплавов. Полученные значения свидетельствуют о сравнительно большой энергии межатомного взаимодействия в системе марганец–платина.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ

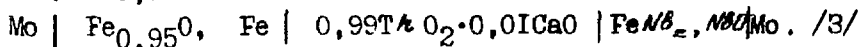
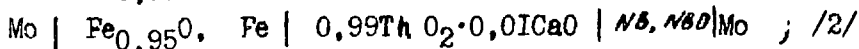
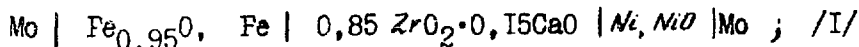
СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-НИОБИЙ

Центральный научно-исследовательский институт черной

металлургии им. И. П. Бардина, г. Москва

Алексеев В. И., Левшин Г. А.

В температурном интервале 700–1050°C исследованы э.д.с. ячеек:



Исследованные сплавы Fe – Nb отвечают содержанию 0,07 и 0,14 вес.% Nb /0,042; 0,0844 ат.% соответственно/.

Для температурной зависимости свободной энергии образования $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$; ~ NbO и Fe_2Nb соответственно найдено /кал/моль /

$$\Delta G_f^\circ / \text{Fe}_{0,95}\text{O}, 973\text{--}1323 \text{ K} / = -73140 + 26,0 T ;$$

$$\Delta G_f^\circ / \text{NbO}, 973\text{--}1323 \text{ K} / = -102066 + 24,30 T ;$$

$$\Delta G_f^\circ / \text{Fe}_2\text{Nb}, 973\text{--}1323 \text{ K} / = -37233 + 9,25 T .$$

Значения э.д.с. ячейки /3/ при концентрациях Nb в сплаве 0,07 и 0,14 вес.% практически совпадают, что свидетельствует о двухфазном состоянии сплава /твердый раствор Nb в Fe и Fe_2Nb /. Следовательно, растворимость Nb в Fe /по крайней мере до 1300 K/ не выше 0,07 вес.% Nb .

Для коэффициента активности ниобия γ_{Nb} / в твердом растворе на основе железа получена величина 0,016.

Сплавы выплавлены в индукционной вакуумной печи с разливкой в изложницы. С целью гомогенизации сплавы подвергали отжигу в вакууме при 1000°C в течение 60 часов. Электроды /в виде таблеток/ получали прессованием смеси порошков исследуемого сплава и небольшого количества NbO /~ 1 вес.%/. Таблетки снова отжигали при 1150°C в течение 3-х суток в вакуумированных кварцевых ампулах с титановым геттером.

Измерения э.д.с. ячейки проводились в условиях динамического вакуума порядка 10^{-5} мм рт.ст. Токоотводами служили две впаянные в стеклянный шлиф молибденовые пластины, которые одновременно являлись зажимами для электрохимической ячейки.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА Э.Д.С. ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ТЯЖЕЛЫХ ЛАНТАНОИДОВ С ρ -ЭЛЕМЕНТАМИ

Баянов А.П., Ганченко Е.Н., Афанасьев Ю.А.
Кубанский государственный университет,
г.Краснодар

Метод электродвижущих сил с жидким электролитом – катионным проводником – использован нами для исследования термодинамических свойств твердых сплавов тяжелых лантаноидов с некоторыми ρ – элементами /галлием, индием, свинцом и оловом/. Измерялась э.д.с. концентрационных относительно электродов элементов

$$-(Mo) Ln_{m\delta} / (KCe - L_{1Ce})_{\delta m} + 2\% Ln Cl_3 / Ln Me_3 + Me (Ln)_{\rho-\rho} (Mo) +,$$

где Ln – лантаноид, Me – исследуемый ρ – элемент. Содержание Ln отвечало двухфазному сплаву: соединение + насыщенный раствор лантаноида на основе ρ – элемента. Исследования проводились в интервале температур 673–873К. Для установления первоначального после сборки ячейки термодинамического равновесия требовалось время от 12 до 50 часов. В качестве равновесных принимали такие значения э.д.с., которые изменялись не более чем на 0,2–0,3 мВ в течение 2 часов и не имели тенденции к изменению в одном направлении. Для электрохимических элементов с тяжелыми лантаноидами требуется более жесткий контроль за обратимостью работы электрохимических элементов, чем в случае с легкими лантаноидами, где измерения можно было вести в изотермическом варианте.

На основе полученных значений э.д.с. и литературных данных по содержанию лантаноидов в насыщенном растворе на основе ρ – элементов с использованием типичных соотношений термодинамики рассчитали изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при образовании равновесных с расплавом соединений. Полученные данные сведены в таблицу. Здесь же указаны их доверительные интервалы, рассчитанные как произведение корня квадратного из выборочной дисперсии для единичного измерения и коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0,95. В крайней правой колонке таблицы приведены значения энтальпии образования соответствующих соедине-

Соедине- ние	$-\Delta G_{775}$: ккал/моль	$-\Delta H$: ккал/моль	$-\Delta S$: энтр.ед.	Калоримет- рия: $-\Delta H$: ккал/моль
$Gd In_3$	$39,6 \pm 0,1$	$44,9 \pm 1,3$	$6,9 \pm 1,6$	43,65
$Tb In_3$	$39,5 \pm 0,1$	$46,4 \pm 0,5$	$8,9 \pm 0,6$	42,63
$Er In_3$	$34,8 \pm 0,2$	$38,1 \pm 2,4$	$4,2 \pm 3,1$	37,16
$Lu In_3$	$27,3 \pm 0,1$	$29,7 \pm 1,2$	$3,1 \pm 1,6$	33,16
$Gd Ga_2$	$50,1 \pm 0,2$	$61,1 \pm 1,2$	$14,2 \pm 1,7$	-
$Er Ga_2$	$48,9 \pm 0,2$	$47,0 \pm 1,6$	$-2,5 \pm 2,0$	-
$Lu Ga_2$	$43,5 \pm 0,2$	$39,2 \pm 1,3$	$-5,6 \pm 1,6$	-
$Dy Pb_3$	$33,2 \pm 0,3$	$40,3 \pm 4,0$	$9,0 \pm 5,0$	40,88
$Lu Sn_x$	$34,02 \pm 0,04^{**}$	$37,4 \pm 0,8^{**}$	$4,2 \pm 1,0^{**}$	-

* Парциальные величины для литеция

ний при 298 К, найденные Палензоной и Сирафаки методом дифференциальной калориметрии с точностью 5-6% [*J. Palenzona, S. Sirafo, Thermochim Acta*, 6, 455, 1973; 9, 419, 1974]. Найденные методом э.д.с. и калориметрическим путем энтальпии образования соединений взаимно согласуются в пределах точности методов.

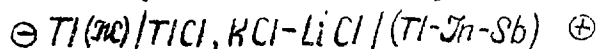
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ *Tl-In-Sb*

МАМЕДОВ А.Н., КУЛИЕВА Н.А.

Азербайджанский государственный университет, Баку

Диаграмма состояния и термодинамические свойства системы *Tl-In-Sb* до настоящего времени не исследованы.

Нами измерены э.д.с. концентрационных цепей типа



по линии разрезов $X_{\text{In}} : X_{\text{Sb}} = 1; 3$ и $1/3$ в интервале температур 360–580°C и концентраций $X_{\text{Tl}} = 0,1-0,8$. В температурной зависимости э.д.с. наблюдались изломы, обусловленные резким обогащением жидких сплавов таллием вследствие выделения твердой фазы антимонида индия. На основании значений температуры ликвидуса, определенных из измерений э.д.с. и по данным линии ликвидуса для систем *In-Sb* и *Tl-Sb* строилась поверхность ликвидуса тройной системы *Tl-In-Sb*.

Совпадение значения э.д.с. различных составов в гетерогенной фазе для разреза *Tl-In-Sb* свидетельствовало о его квазибинарности.

Положительное отклонение для активности таллия, наблюдаемое в данной системе, обусловлено более сильным взаимодействием сурьмы с индием, чем с таллием. Для сплавов с $X_{\text{Sb}} : X_{\text{In}} = 1$ положительное отклонение наибольшее, так как происходит насыщение связей индия с сурьмой с образованием группировок *InSb* в тройных сплавах.

Активность таллия для разреза *Tl-In-Sb* также определена расчетным путем на основании квазихимической теории Хагемарна [H. Hagemark, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2316, 1968], что находится в соответствии с экспериментальными данными.

Интегральные термодинамические характеристики тройных сплавов рассчитывались по методу Дарнена [L. S. Dargatzis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2909, 1950] с использованием данных для жидких сплавов *In-Sb* [F. E. Whittig, *Rev. Bunsenges.*, **71**, 29, 1967; А.Н.Мамедов, Автореф. канд. дис. . Баку, 1974]. Результаты расчета для 750 К приведены ниже:

Таблица

X_{Ti}	$X_{Sb}:X_{In}$	$-\Delta G^{490}$	$-\Delta H$	$X_{Sb}:X_{In}$	$-\Delta G^{490}$	$-\Delta H$	$X_{In}:X_{Sb}$	$-\Delta G^{490}$	$-\Delta H$
		кал/г-атом			кал/г-атом			кал/г-атом	
0,1	1 : 3	574	710	1 : 1	653	800	1 : 3	567	750
0,2		570	920		480	800		410	730
0,3		588	1060		340	750		258	650
0,4		558	1090		207	660		130	530
0,5		495	1020		73	540		30	410
0,6		393	880		-46	410		-38	280
0,7		245	650		-162	290		-73	140

Из таблицы следует, что жидкие сплавы $Tl-In-Sb$ из жидких чистых компонентов образуются с уменьшением энтальпии. Избыточная свободная энергия смешения в основном характеризуется отрицательными значениями. Положительные значения ΔG^{490} наблюдаются в области составов, богатых таллием и индием.

На основании значений свободной энергии тройных сплавов и твердого антимонид индия $InSb$ при 377, 417, 447, 477 и 507°C методом геометрической термодинамики определены составы, насыщенные $InSb$ для разреза $Tl-InSb$. Составы жидких сплавов, находящиеся в равновесии с твердым $InSb$, находились с помощью метода касательных. Для проверки надежности полученных данных для температуры ликвидуса из непосредственного измерения э.д.с. и методом геометрической термодинамики температура ликвидуса системы $Tl-InSb$ нами также была определена дифференциально-термическим анализом.

Температуры ликвидуса для разреза $Tl-InSb$, полученные различными методами, сопоставлены ниже:

X_{Tl}	0,082	0,184	0,269	0,368	0,496	0,578
$t^{\circ}C$ (э.д.с.)	520	502	483	448	398	360
$t^{\circ}C$ (ΔT_A)	515	500	480	455	402	365
X_{Tl}	0,125	0,275	0,390	0,480	0,580	
$t^{\circ}C$ (геом. терм.)	507	477	447	417	377	

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Co - Se

Морозова М.П., Владимирова В.А., Грудецкий А.В., Николаева Л.
Ленинградский государственный университет

Различными физико-химическими методами (калориметрическим, электрическим, рентгенографическим и пикнометрическим) исследованы сплавы в системе Co-Se.

I. Исследование характера зависимости энтальпий образования различных фаз, образующихся в кобальт-селенидной системе, способствует изучению природы взаимодействий, присущих кристаллическим решеткам соединений, существующих в этой системе. Кроме того, термохимические данные (в литературе они весьма скудны и противоречивы) [1-4] для этой системы, без сомнения, представляют и практический интерес.

Энтальпии образования различных селенидов кобальта получены путем определения тепловых эффектов реакций прямого взаимодействия селена с металлическим кобальтом. Тепловые эффекты реакций определялись на вакуумном блочном калориметре с изотермической оболочкой, подробное описание которого приводится в работах [5,6].

Результаты калориметрических определений для сплавов CoSe_{1+x} приведены в таблице I.

Таблица I

№ п/п	Состав препарата	$-\Delta H_{298}^0 \pm 1$ ккал/г-форм.	№ п/п	Состав препарата	$-\Delta H_{298}^0 \pm 1$ ккал/г-форм.
I.	CoSe _{0,40}	7,8	I2.	CoSe _{I,23}	20,0
2.	CoSe _{0,50}	8,6	I3.	CoSe _{I,25}	19,6
3.	CoSe _{0,56}	10,6	I4.	CoSe _{I,30}	20,2
4.	CoSe _{0,89}	16,4	I5.	CoSe _{I,33}	18,6
5.	CoSe _{I,00}	17,1	I6.	CoSe _{I,37}	21,3
6.	CoSe _{I,05}	17,8	I7.	CoSe _{I,40}	22,3
7.	CoSe _{I,06}	18,2	I8.	CoSe _{I,45}	22,3
8.	CoSe _{I,09}	19,5	I9.	CoSe _{I,50}	24,6
9.	CoSe _{I,10}	18,6	20.	CoSe _{I,65}	26,6
10.	CoSe _{I,15}	19,1	21.	CoSe _{I,80}	26,4
II.	CoSe _{I,20}	19,7	22.	CoSe _{2,00}	28,3

Констатируется линейный характер изменения энтальпии образования селенидов кобальта в пределах области гомогенности моноселенида. Экстраполяция полученной прямой к составу $\text{CoSe}_{2.00}$ дает практически точное совпадение с экспериментально определенной величиной для энтальпии образования диселенида.

2. Двумя методами проведен химический анализ препаратов, полученных в результате калориметрических реакций.

Содержание кобальта определялось объемным комплексонометрическим методом с использованием мурексида в качестве индикатора [7], а содержание селена определялось весовым методом [8]. Сходимость результатов этих определений была достаточно высока (меньше 0,1 % в определении содержания кобальта).

Результаты анализов показали, что при расчетах энтальпий образования селенидов можно брать состав препарата по шихте, так как при проведении калориметрической реакции заданный состав практически не сдвигается. Это подтверждается и тем, что после проведения опыта не наблюдались возгоны ни одного из компонентов.

3. Проведен рентгеноструктурный анализ полученных препаратов для всей области составов, указанной в таблице I.

Продукты калориметрических реакций всех составов, кроме $\text{CoSe}_{0.80}$, подвергались длительному отжигу при температуре 900°C , а препарат состава $\text{CoSe}_{0.89}$ отжигался при 500°C . Вычислены параметры элементарных ячеек.

4. Проводятся исследования электрической проводимости селенидов кобальта. По предварительным данным наших измерений в довольно широком интервале составов, включающем в себя и область гомогенности моноселенида кобальта, величина σ порядка $10^3 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что характерно для полупроводников. Диселенид кобальта обладает более высокой электропроводностью, близкой по величине к металлической ($10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

5. Путем пикнометрических взвешиваний установлены плотности селенидов кобальта в указанном в таблице 2 интервале составов. Все определения проводились при температуре 25°C в вакуумном пикнометре с керосином в качестве запорной жидкости (фракция с температурой кипения 240°C).

Результаты определения плотностей и вычисленные из них кристаллоформульные объемы селенидов кобальта приведены в таблице 2.

Таблица 2

№ п/п	Состав препарата	$d \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$V \frac{\text{см}^3}{\text{г-форм}}$
I.	Co Se 0,40	9,8382	12,4116
2.	Co Se 0,60	7,2336	14,6976
3.	Co Se 0,89	7,3553	17,5675
4.	Co Se 1,00	7,4272	18,5669
5.	Co Se 1,10	7,1669	20,3430
6.	Co Se 1,15	7,2177	20,7468
7.	Co Se 1,20	7,2197	21,2877
8.	Co Se 1,35	7,1261 ^o	23,2301
9.	Co Se 1,40	7,0240	24,1307
10.	Co Se 1,45	6,8473	25,3243
11.	Co Se 1,80	7,1040	28,3035
12.	Co Se 2,00	7,1523	30,3203
13.	Co	8,6359	6,8250
14.	Se	4,2488	18,5844

Отмечается, что характеры зависимостей грамм-формульных объемов и энтальпий образования от состава селенидов кобальта аналогичны.

Л и т е р а т у р а .

1. Selected Values of Chemie. Thermol. prop. Circ. NBS, USA, 500, 254, 1952.
2. О.Б.Матласевич, В.А.Гейдерих, ЖФХ, 46, 7, 1837, 1972.
3. C. Sabre Ann. de Chim. Phys., 10, 472, 1887.
4. Термодинамические константы веществ. М., 6 (1), 242, 1972.
5. Я.В.Васильев, М.С.Соболева, ЖФХ, 36, 907, 1962.
6. Я.В.Васильев, „Изм.техн.“ 1, 1966.
7. Р.Пришибл. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ., 1960.
8. Г.Шарло. Методы аналитической химии, ч.2, М., 1969.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ Ni Al

Аристова Н.М., Кучеренко Л.А., Трошкина В.А.

Московский государственный университет

Повышенный интерес исследователей к изучению свойств интерметаллического соединения Ni Al обусловлен тем, что в настоящее время Ni Al рассматривается как перспективная матрица для жаростойких материалов для работы при температурах 1000–1400°C.

В настоящем сообщении представлены результаты расчета термодинамических функций для Ni Al стехиометрического состава на основании данных по истинной теплоемкости. Измерение истинной теплоемкости проводили методом непрерывного адиабатического нагрева в интервале 298–1200 К. Скорость нагрева составляла 1–2 градуса в минуту. Теплоемкость измерялась с точностью 1–2%, ошибка воспроизводимости экспериментальных данных – 0,1% при 95%-ной доверительной вероятности.

Приготовление сплавов заданного состава проводили сплавлением металлов высокой степени чистоты в высокочастотной печи в атмосфере аргона с последующим гомогенизирующим отжигом в течение 1000 часов. Период решетки Ni Al в отожженном состоянии равен $2,8874 \pm 0,0005$ Å.

Расчет термодинамических функций для соединения Ni Al проводили в температурном интервале 0–1200 К с использованием сглаженной кривой температурной зависимости теплоемкости, полученной плавной интерполяцией между данными настоящего исследования и результатами работ [1, 2]. В работе [1] теплоемкость Al была измерена в интервале 2,2–4,2 К, на основании чего был рассчитан коэффициент электронной составляющей теплоемкости, равный $3,024 \cdot 10^{-4}$ кал/моль·град K^2 . Авторы работы [2] из значений теплоемкости в области температур 60–350 К рекомендуют следующие стандартные значения теплоемкости $C_p 298,15 = 11,03$ кал/моль·град; энтальпии $\Delta H_{298,15} = 2073,6$ кал/моль; энтропии $S_{298,15} = 12,96$ кал/моль·град. Интерполяция между приведенными данными позволила рассчитать термодинамические функции $H_T - H_0$ и T в интервале 0–1200 К.

В таблице I представлены значения $H_T - H_0$, S_T и значения величин электронной $/C_{\text{элек.}}/$, решеточной $/C_{\text{реш.}}/$ составляющих теплоемкости.

Таблица I

Теплоемкость, вклады теплоемкости и термодинамические функции $MgAl$

T, K	C_p кал/ моль град	C кал/ моль град	$C_{\text{элек.}}$ кал/ моль град	$C_{\text{реш.}}$ кал/ моль град	$H_T - H_0$ кал/моль	S_T кал/ моль град
20	0,18	0,18	0,006	0,17	1,8	0,08
100	5,80	5,78	0,03	5,75	223,2	3,36
200	9,68	9,60	0,06	9,54	1052,4	8,88
298,15	11,00	10,88	0,09	10,79	2085,1	12,96
300	11,04	10,90	0,09	10,81	2105,8	13,03
400	11,80	11,68	0,121	11,56	2254,7	16,25
500	12,23	11,98	0,151	11,83	4461,7	18,87
600	12,60	12,26	0,182	12,08	5702,7	21,07
700	13,01	12,52	0,213	12,31	6988,1	23,01
800	13,42	12,78	0,242	12,54	8314,7	24,75
900	13,82	13,06	0,273	12,79	9681,1	26,31
1000	14,24	13,29	0,302	12,99	11089,5	27,77
1100	14,64	13,48	0,333	13,15	12537,5	29,13
1200	15,10	13,75	0,363	13,39	14028,5	30,43

Аналогичные величины рассчитаны для β -твердых растворов на основе $MgAl$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сандакова М.И., Гельд П.В. и др. ВИНТИ, Деп. № 2629-71, М.
2. J. A. Seitchik, R. H. Walmsley, *Phys. Rev.* 131, 4, 1573, 1963.

ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИТРИДА ВАНАДИЯ В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

Литвиненко В.Ф., Болгар А.С., Касьян В.Н.,
Шведова Л.К., Тимофеева И.И.

Институт проблем материаловедения АН УССР, г.Киев

Впервые проведено исследование энтальпии и теплоемкости нитрида ванадия в области гомогенности при температурах 400 - 1400 К.

Препараты, полученные синтезом из ванадия марки ВЭЛ-1 и азота высокой чистоты, по данным рентгеновского и химических анализов, были однофазные и имели состав VN 0,79, VN 0,86 и VN 0,97.

Измерения энтальпии выполнены методом смешения в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. на установках с массивными медными калориметрами. Порошки нитридов ванадия заключались в тонкостенные танталовые ампулы, эффективное теплосодержание которых было определено в предварительной серии градуировочных опытов. Суммарная погрешность измерения энтальпии - 0,8-1,2%.

На основании экспериментальных данных рассчитано единое уравнение, позволяющее находить энтальпию /кал/г-форм./ любого состава нитрида ванадия V_xN_{1-x} в области гомогенности при температурах 400 - 1400 К:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = /1 - 0,419x/ \cdot /10,396 \cdot T + 13,14 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 187 \cdot 10^3 T^{-1} - 3830/$$

Дифференцируя уравнение энтальпии по температуре, находили концентрационно-температурную зависимость теплоемкости.

Значения энтальпии и теплоемкости нитрида ванадия стехиометрического состава, рассчитанные по установленным уравнениям, в пределах погрешности измерений согласуются с литературными данными [E.G.King. J.Am.Chem.Soc. 71, № 1, 316, 1949].

Сопоставлен характер изменения грамм-атомной теплоемкости моонитрида ванадия в области гомогенности с изменением прочности химической связи.

ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДИСУЛЬФИДА НИОБИЯ И ДИСУЛЬФИДА ТАНТАЛА

Воловик Л.С., Болгар А.С., Фесенко В.В., Дроздова С.В.,
Примаченко В.Ф., Тимофеева И.И.

Институт проблем материаловедения АН УССР, г.Киев

Сульфиды ниобия и тантала, обладающие удовлетворительными смазочными, полупроводниковыми и рядом других ценных физических и служебных свойств, могут рассматриваться как перспективные материалы для различных областей новой техники. Физико-химические характеристики, в частности такие как энтальпия и теплоемкость, этих соединений практически не изучены.

Целью работы являлось экспериментальное исследование энтальпии и теплоемкости сульфидов ниобия и тантала в широкой области температур.

В работе использовались порошки сульфидов, полученные взаимодействием при 1700 К сероводорода с исходными металлами, чистой около 99,7%.

Впервые методом смешения с использованием массивного медного калориметра исследованы энтальпия и теплоемкость дисульфидов тантала и ниобия в области температур 400–1800°K. Для предотвращения изменения состава препаратов за счет испарения порошки сульфидов помещали в герметичные ампулы из танталовой жести. Энтальпия ампул была определена в отдельной серии тарировочных опытов. Погрешность определения энтальпии – 0,8–1,2%.

Методом наименьших квадратов найдены температурные зависимости энтальпии и теплоемкости исследованных соединений.

На основании полученных данных по известным термодинамическим соотношениям с использованием литературных данных (Mills K.C. "Thermodynamic Data for Inorganic Compounds", Scientific and Technical Data, London, 1974) о энтропии сульфидов при 298 К оценены и табулированы в области температур 400–1800 К основные термодинамические характеристики: Энтальпия, теплоемкость, энтропия и приведенный термодинамический потенциал дисульфидов тантала и ниобия.

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СПЛАВОВ $(V_{1-x}Cr_x)_3(Si_{1-y}Ge_y)$ И V_3Ga

Суриков В.И., Штольц А.К., Гельд П.В.

Уральский политехнический институт, г.Свердловск

В работе исследовалась методом адиабатического калориметра теплоемкость сверхпроводящих фаз: V_3Si , легированного Cr и Ge , V_3Ge с добавками хрома и кремния, а также V_3Ga в интервале температур от 12 до 18К.

Обнаружено аномальное поведение низкотемпературной теплоемкости в исследованных объектах. Их электронная теплоемкость оказалась пропорциональной температуре лишь до некоторого значения последней, равного T_1 . Выше этой температуры электронная теплоемкость остается постоянной.

Обработка результатов эксперимента показала, что T_1 равна 14 - 18К для V_3Si и растет при легировании его и хромом и германием. Ее значение в сплаве $V_{2,55}Cr_{0,45}Si$ равно 20К, а в сплаве $V_3Si_{0,2}Ge_{0,8}$ - 22К. Для V_3Ge и сплавов на его основе эта температура значительно выше: $T_1 V_3Ge = 55К$, $T_1 V_{2,55}Cr_{0,45}Ge = 67К$, а $T_1 V_3Si_{0,2}Ge_{0,8} = 50К$.

Для V_3Ga была установлена иная аномальная зависимость электронной теплоемкости от температуры: с ростом температуры, примерно до 26К, теплоемкость росла пропорционально температуре, а затем уменьшалась. Подобная закономерность объясняется температурной зависимостью дебаевской температуры. Предполагается, что $\Theta_D V_3Ga$ в интервале температур от 40 до 80К должна возрастать примерно на 20К.

Учет аномальной зависимости электронной теплоемкости приводит к меньшим значениям дебаевской температуры для сплавов с низкой T_1 - сплавов, у которых уровень Ферми расположен вблизи особенностей электронного энергетического спектра. Так,

в частности, для V_3Si и сплавов на его основе она уменьшается на 80 - 20К.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ АНОМАЛИЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИЛИЦИДОВ МАРГАНЦА

Андреева Л.И., Зиновьева Г.И., Луцкая Л.Ф., Гельд П.В.
Уральский политехнический институт, г. Свердловск

Низкотемпературные магнитные, нейтронографические и ЯМР-исследования силицидов марганца $MnSi$, Mn_5Si_3 и Mn_3Si показали существование в них магнитоупорядоченных структур, разрушающихся соответственно при ~ 30 К, ~ 100 К и ~ 20 К. Однако, сведения о характере магнитного упорядочения в них неоднозначны.

В связи с этим в работе были изучены закономерности температурных зависимостей / от 20 до 300 К / скоростей распространения продольных и поперечных ультразвуковых колебаний, а также коэффициентов линейного термического расширения, теплоемкости и объемной сжимаемости в монокристаллических и поликристаллических образцах силицидов марганца / $MnSi$, Mn_5Si_3 и Mn_3Si /.

Установлены аномалии на политемах этих характеристик вблизи температур превращений и уточнены температуры магнитных фазовых переходов. Результаты обсуждены в рамках термодинамической теории молекулярного поля для магнитоупорядоченных кристаллов.

На основе экспериментальных данных подтверждена справедливость некоторых термодинамических соотношений, вытекающих из разложения свободной энергии в ряд по степеням параметра порядка и из условия минимума термодинамического потенциала. Величина "скачка" сжимаемости, найденная из эксперимента для $MnSi$ / $\Delta \chi$ эксп. $= 2,5 \cdot 10^{-14}$ см²/дин /, хорошо согласуется со значением, полученным из термодинамической теории / $\Delta \chi$ расч. $= 2,8 \cdot 10^{-14}$ см²/дин /.

Полученные данные о сжимаемостях и коэффициентах линейного термического расширения позволили уточнить тип магнитных превращений в изученных соединениях, а также характер взаимодействий, ответственных за перестройку магнитной структуры.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ
 ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ МАГНИТНЫХ ДИАГРАММ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 $Mn_5Si_3 - Fe_5Si_3$ И $Mn_3Si - Fe_3Si$

Андреева Л.П., Гельд П.В., Калишевич Г.И., Луцкая Л.Ф.,
 Михельсон А.Б., Путинцев Ю.Б., Судакова Н.П., Сычев Н.И.
 Уральский политехнический институт, г.Свердловск

С целью уточнения диаграммы магнитных состояний исследованы температурные зависимости теплоемкости, коэффициентов термического расширения, скоростей распространения продольных и поперечных ультразвуковых колебаний твердых растворов $(Mn_{1-x}Fe_x)_5Si_3$ и $(Mn_{1-x}Fe_x)_3Si$ разного состава / $0 \leq x \leq 1$ /. Диаграмма построена по концентрационным зависимостям температур Кюри (T_C) и Нееля (T_N), а также температуры превращения одного магнитоупорядоченного состояния в другое (T_P).

Для твердых растворов системы $Mn_5Si_3 - Fe_5Si_3$ установлено, что концентрационные зависимости T_P , T_N , T_C делят поле диаграммы магнитных состояний на четыре области. Первая область диаграммы / $0 \leq x \leq 0,2$ / при $T > T_P$ соответствует состояниям с преимущественной коллинеарной антиферромагнитной структурой. Вторая область диаграммы / $0 \leq x \leq 0,2$ / при $T < T_P$ связана с неколлинеарным антиферромагнетизмом сплавов. Третья область / $0,4 \leq x \leq 1$ / характеризует условия ферромагнитного упорядочения магнитных моментов, она выклинивается при содержании в твердых растворах около 50 мол.% Mn_5Si_3 . Четвертая область, расположенная выше температур превращения, соответствует сплавам, находящимся в парамагнитном состоянии.

На диаграмме магнитных состояний, построенной по термодинамическим данным для твердых растворов $(Mn_{1-x}Fe_x)_3Si$ можно выделить три основные области: ферромагнитную - при составах, близких к Fe_3Si , низкотемпературную область сложных магнитных состояний / $0,25 \leq x \leq 0,8$ / , трансформирующихся с изменением состава от ферромагнитного Fe_3Si к антиферромагнитному Mn_3Si и область парамагнитных состояний, расположенную выше T_C и T_N .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР ГЕРМАНИДОВ Me_5Ge_3

Белокуров Е.В., Калишевич Г.И., Гельд П.В.,
Затряпский В.И.
Уральский политехнический институт,
г.Свердловск

Методом адиабатической калориметрии исследованы температурные зависимости теплоемкостей $C_p(T)$ германидов Me_5Ge_3 ($Me = V, Cr, Mn, Fe, Co$ и Ni) в интервале от 12 до 300K.

Низкотемпературные (12-20K) экспериментальные данные о теплоемкостях изученных соединений хорошо описываются соотношением

$$C_p(T) = \gamma T + \beta T^3,$$

позволяющим осуществить разделение электронного и решеточного вкладов. Найденные таким образом коэффициенты электронной, γ , и решеточной, β , составляющих теплоемкости использованы для расчета плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми и дебаевской характеристической температуры. Полученная информация с привлечением имеющихся в литературе сведений об электрофизических и магнитных свойствах объектов исследования позволяет оценить степень заполнения соответствующей энергетической подполосы германидов Me_5Ge_3 .

Температурные зависимости теплоемкостей V_5Ge_3 , Cr_5Ge_3 , Fe_5Ge_3 , Co_5Ge_3 и Ni_5Ge_3 , в отличие от свойственной Mn_5Ge_3 , не имеют особых точек, связанных с фазовыми переходами.

По экспериментальным теплоемкостям, экстраполированным к абсолютному нулю, рассчитаны стандартные энтальпии и энтропии. Сравнение экспериментальных стандартных значений термодинамических функций с рассчитанными по правилам аддитивности обнаруживает различия, в случае соединений Mn_5Ge_3 и Fe_5Ge_3 , обусловленные, по-видимому, магнитным вкладом в их теплоемкость, а в случае соединений V_5Ge_3 , Cr_5Ge_3 , Co_5Ge_3 и Ni_5Ge_3 объясняющиеся резким различием в электронных теплоемкостях чистых металлов и их германидов.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТИТАНА И СПЛАВОВ $Ti_{0.95}Sc_{0.05}$, $Ti_{0.94}Sc_{0.06}$ В ИНТЕРВАЛЕ 4,2-II К

Томило Т.М., Кофман Н.А.
Институт физики твердого тела
и полупроводников, г. Минск

Измерена удельная теплоемкость чистого титана и сплавов $Ti_{0.95}Sc_{0.05}$, $Ti_{0.94}Sc_{0.06}$ в интервале 4,2-II К. Для получения сплавов использовался титан, который содержал в качестве примесей (в процентах) Fe - 0,006, C - 0,01, Ni - 0,0025, Mg < 0,01, Mn < 0,005, Si < 0,01, Al < 0,02, Cr < 0,01 и обладал сопротивлением 1 мОм·см при 4,2 К. Скандий содержал в качестве примесей Cu - 0,025, Fe - 0,035, Ca < 0,004 и обладал сопротивлением 41 мОм·см при температуре 4,2 К.

Сплавы получены в дуговой печи и подвергнуты гомогенизирующему отжигу при температуре 860°C в течение 72 часов. Измерения проводились в адиабатическом калориметре ступенчатым методом.

В качестве датчика температуры использовалась золото (с добавками 0,035 ат. % железа) - медная термopара.

По экспериментальным данным методом наименьших квадратов в приближении теории Зоммерфельда-Дебая определены величины коэффициентов электронной γ и решеточной α теплоемкостей исследованных веществ.

Теплоемкость аппроксимировалась уравнениями:
 $Ti, Ti_{0.95}Sc_{0.05} \quad C = (3,2 \pm 0,3)T + (0,023 \pm 0,002)T^2;$
 $Ti_{0.94}Sc_{0.06} \quad C = (4,4 \pm 0,4)T + (0,024 \pm 0,002)T^2;$

Обнаружено, что коэффициент электронной теплоемкости для исследованных сплавов отличается от значений, ожидаемых из предполагаемой линейной интерполяции.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В СПЛАВАХ
СИСТЕМ НИКЕЛЬ-ХРОМ И НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО-ХРОМ

Биннатов К.Г., Мехрабов А.С.
Азербайджанский инженерно-строительный
институт, Баку

Адиабатическим калориметром непрерывного ввода тепла изучалась температурная зависимость теплоемкости упорядоченных сплавов никель-хром и никель-железо-хром квазибинарного разреза $Ni_3Fe - Ni_3Cr$. Образцы изучались после различных термических обработок. На основании анализа кривых теплоемкости были определены температура, тепловой эффект и род фазового перехода порядок-беспорядок. Был установлен тип упорядоченной структуры, концентрационная и температурная области ее существования. Была выяснена кинетика процесса упорядочения, оценена энергия упорядочения в двойных сплавах и степень ближнего порядка в тройных сплавах.

Результаты измерения теплоемкости двойных сплавов были сравнены с результатами измерения модуля нормальной упругости.

На основании сравнения результатов исследования теплоемкости и ЯГР спектров тройных сплавов было заключено, что при легировании сплавов Ni_3Fe до 6 ат. % Cr происходит концентрационное разупорядочение сверхструктуры Ni_3Fe . Дальнейшее увеличение содержания хрома от 6 до 16,2 ат. % приводит к ближнему расслоению твердого раствора и появлению областей, обогащенных железом. При существенном увеличении содержания хрома наблюдается также упорядоченное расположение атомов никеля и хрома.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ
СВИНЕЦ-ТАЛЛИЙ МЕТОДАМИ ТЕПЛОФИЗИКИ И ДИЛАТО-
МЕТРИИ

Мехрабов А.О., Мустафаев Р.А., Аббасов Р.М.,
Биннатов К.Г.

Азербайджанский инженерно-строительный институт,
Баку

Азербайджанский политехнический институт, Баку

В работе приводятся результаты исследования температурных и концентрационных зависимостей теплоемкости, теплопроводности и коэффициента линейного расширения бинарных сплавов системы свинец-таллий после различных термических обработок.

Теплоемкость измерялась в адиабатическом калориметре непрерывного ввода тепла, теплопроводность измерена стационарным методом, а коэффициент линейного расширения на dilatометре ДКС-900 в атмосфере инертного газа.

На основании проведенного комплексного исследования было установлено, что в системе $Pb-Tl$ образуются три интерметаллических соединения типов Tl_2Pb , $TlPb$ и Tl_3Pb , а сплавы остальных составов представляют собой твердые растворы замещения.

На кривых температурной зависимости предварительно закаленных соединений были обнаружены минимумы теплоемкости с экзотермическими тепловыми эффектами. Последние были связаны с атомным упорядочением предварительно разупорядоченных в результате закалки интерметаллических соединений. Из кривых $c_p(T)$ были вычислены величины тепловых эффектов. Установлено, что в зависимости от режима термообработки величина теплового эффекта значительно изменяется. Результаты измерения свойств находятся в удовлетворительном согласии. Полученные данные подтверждаются и результатами рентгенофазового анализа.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ МЕДЬ-НИКЕЛЬ

Вечер А.А., Гусаков А.Г., Козыро А.А.

Белорусский государственный университет, г. Минск

Методами низкотемпературной адиабатической калориметрии и тройного теплового моста [1] измерена теплоемкость меди, никеля и пяти медно-никелевых сплавов: $83\text{Cu } 17\text{Ni}$, $61\text{Cu } 39\text{Ni}$, $52\text{Cu } 48\text{Ni}$, $41,5\text{Cu } 58,5\text{Ni}$ и $19\text{Cu } 81\text{Ni}$ в интервале температур 45 – 700 К. Погрешность измерений теплоемкости в области 45 – 350 К не превышает 0,2 %, а в области 350 – 700 К не более 2 %. Кроме того, для сплава $52\text{Cu } 48\text{Ni}$ было проведено измерение теплоемкости в диапазоне 5 – 45 К методом адиабатической калориметрии, описанным ранее [2]. Погрешность измерений в интервале 13 – 45 К не превышает 3 %, а при температурах ниже 13 К она возрастает и достигает 10 % при 5 К.

Для исследования и приготовления сплавов использовались электролитический никель чистотой 99,95 % и медь особой чистоты марки В 3. Сплавы были получены в индукционной вакуумной печи с последующим гомогенизирующим отжигом в вакууме при температуре на 20 – 30° ниже температуры солидуса в течение 200 часов. Химический анализ сплавов на содержание меди показал, что неоднородность состава по меди не превышала 0,5 %. Рентгеноструктурным анализом установлено наличие только одной фазы, что подтверждает получение твердых растворов. Постоянные решетки для сплавов, рассчитанные на основании рентгеноструктурных данных, близки к аддитивным величинам, найденным по правилу Вегарда.

Сглаженные значения теплоемкости исследованных веществ приведены в таблице 1.

На основании полученных нами значений теплоемкости и литературных данных (в области 1 – 20 К) для сплавов с содержанием меди 20, 40, 60 и 80 % [3] были вычислены термодинамические функции, которые представлены в таблице 2.

Из экспериментальных значений теплоемкости сплава $52\text{Cu } 48\text{Ni}$ в интервале 5 – 19 К были рассчитаны значения коэффициента электронной теплоемкости γ и дебаевской характеристической температуры Θ_D , которые оказались равными $(1,70 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}$ кал·г·ат⁻¹·К⁻² и 405 ± 20 К, соответственно.

Таблица 1

Температурная зависимость теплоемкости ($\text{кал} \cdot \text{г} \cdot \text{ат}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) меди, никеля и медно-никелевых сплавов

Состав :	Температура, К							
	50	100	150	200	300	400	500	700
Cu	1,478	3,834	4,895	5,397	5,861	6,10	6,25	6,49
83Cu 17Ni	1,336	3,711	4,829	5,365	5,882	6,12	6,33	6,68
61Cu 39Ni	1,215	3,601	4,795	5,383	5,943	6,23	6,49	6,89
52Cu 48Ni	1,183	3,562	4,778	5,392	5,972	6,29	6,54	6,94
41,5Cu 58,5Ni	1,152	3,570	4,844	5,459	6,048	6,39	6,61	7,14
19Cu 81Ni	1,043	3,392	4,725	5,465	6,318	7,05	6,89	7,11
Ni	0,958	3,264	4,627	5,379	6,214	6,78	7,40	7,41

Таблица 2

Термодинамические функции меди, никеля и медно-никелевых сплавов при $T = 298,15 \text{ К}$.

Состав :	C_p : $\text{кал} \cdot \text{г} \cdot \text{ат}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$H_T - H_0$: $\text{кал} \cdot \text{г} \cdot \text{ат}^{-1}$	$S_T - S_0$: $\text{кал} \cdot \text{г} \cdot \text{ат}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$-(G_T - H_0) \cdot T^{-1}$: $\text{кал} \cdot \text{г} \cdot \text{ат}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Cu	5,854	1196	7,92	3,91
83Cu 17Ni	5,876	1179	7,72	3,76
61Cu 39Ni	5,936	1171	7,57	3,64
52Cu 48Ni	5,966	1170	7,53	3,60
41,5Cu 58,5Ni	6,041	1181	7,59	3,63
19Cu 81Ni	6,305	1173	7,39	3,45
Ni	6,201	1146	7,15	3,31

ЛИТЕРАТУРА.

1. М.Ш.Ягфаров, Ж. физ. химии, **43**, 1620, 1969.
2. N.N.Sirota, Zh.K.Petrova and N.A.Kofman, Proc. 1-st Intern. Conf. Calorimetry and Thermodynamics, Warsaw, August 31 - September 4, 1969.
3. W. H. Keesom and B. Kuzelmeyer, Physica, **7**, 1003, 1940.

СОСТАВЛЯЮЩИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ МЕДИ, НИКЕЛЯ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 45 - 700 К

Вечер А.А., Гусаков А.Г., Козыро А.А.

Белорусский государственный университет, г. Минск.

На основании полученных нами экспериментальных значений теплоемкости меди, никеля, медно-никелевых сплавов $83\text{Cu } 17\text{Ni}$, $61\text{Cu } 39\text{Ni}$, $52\text{Cu } 48\text{Ni}$, $41,5\text{Cu } 58,5\text{Ni}$ и $19\text{Cu } 81\text{Ni}$ были рассчитаны составляющие теплоемкости указанных веществ в интервале температур 45 - 700 К. Для парамагнитных сплавов экспериментальные значения теплоемкости C_p представлялись в виде:

$$C_p = (C_p - C_v) + C_L + C_E, \quad (1)$$

где $C_p - C_v$ — вклад, обусловленный расширением вещества при нагревании; C_L и C_E — решеточная и электронная составляющие теплоемкости.

В случае ферромагнитных сплавов C_p включает также и магнитную составляющую C_M :

$$C_p = (C_p - C_v) + C_L + C_E + C_M. \quad (2)$$

Значение вклада $C_p - C_v$ для меди и никеля определялось по термодинамическому уравнению, а для сплавов — по уравнению Нернста-Линдемана. Температурная зависимость электронной теплоемкости при температуре ниже 150 К для меди, никеля, сплавов $83\text{Cu } 17\text{Ni}$, $61\text{Cu } 39\text{Ni}$ и $52\text{Cu } 48\text{Ni}$ описывалась уравнением:

$$C_E = \gamma T. \quad (3)$$

Значения коэффициента электронной теплоемкости γ были взяты из работы Диксона и др. [1].

Для магнитной составляющей теплоемкости никеля в области 0 - 150 К нами использовалось соотношение:

$$C_M = \beta T^{3/2}. \quad (4)$$

Коэффициент β , равный $1,04 \cdot 10^{-5}$ кал·г·ат⁻¹·К^{-2,5}, был найден на основании температурной зависимости намагниченности насыщения [2].

Решеточная теплоемкость в области температур 45 - 150 К

находилась вычитанием указанных вкладов из общей теплоемкости. — результате были получены значения характеристических температур Дебая θ_D меди, никеля, сплавов $83\text{Cu}17\text{Ni}$, $61\text{Cu}39\text{Ni}$ и $52\text{Cu}48\text{Ni}$, которые представлены в таблице I.

Таблица I

Состав :	Температура, К				
	50	75	100	125	150
Cu	311	315	316	318	318
$83\text{Cu}17\text{Ni}$	328	330	329	330	331
$61\text{Cu}39\text{Ni}$	346	346	347	348	350
$52\text{Cu}48\text{Ni}$	354	354	357	357	357
Ni	391	390	392	393	394

Из таблицы I следует, что в указанной области температур θ_D изменяется незначительно и имеет аддитивный характер. Для расчета решеточной составляющей теплоемкости при $T > 150$ К были использованы значения θ_D , найденные при 150 К. В случае ферромагнитных сплавов $41,5\text{Cu}58,5\text{Ni}$ и $19\text{Cu}81\text{Ni}$ значения решеточной составляющей теплоемкости вычислены в рамках приближения Дебая с применением аддитивных величин θ_D .

Электронная теплоемкость меди, сплавов $83\text{Cu}17\text{Ni}$, $61\text{Cu}39\text{Ni}$ и $52\text{Cu}48\text{Ni}$ при температурах выше 150 К находилась по уравнению (1). При выделении электронной теплоемкости никеля использовался метод, предложенный Краусом и Варнке [3], где учитывается температурная зависимость γ . При этом предполагалось, что для $T \geq 800$ К магнитная теплоемкость равна 0. На основании значений C_E (кал·г·ат⁻¹·К⁻¹) при 0; 150; 800 и 1000 К было найдено приближенное выражение:

$$C_E = 9,31 \cdot 10^{-13} T^4 - 1,788 \cdot 10^{-9} T^3 + 2,47 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,68 \cdot 10^{-3} T.$$

В результате по уравнению (2) для никеля были определены значения магнитной составляющей при $T > 150$ К. При вычитании величины C_M из общей теплоемкости была найдена теплоемкость парамагнитного никеля. Для выделения магнитной составляющей сплавов $41,5\text{Cu}58,5\text{Ni}$ и $19\text{Cu}81\text{Ni}$ использовалось уравнение:

$$C_M = C_{p\text{ Cu}_x\text{Ni}_{1-x}} - [x C_{p\text{ Cu}} + (1-x) C_{p\text{ Ni парамагн.}}], \quad (5)$$

где x — мольная доля меди в сплаве.

На основании значений C_M были определены энтальпия H_M и энтропия S_M магнитного превращения никеля, сплавов $19\text{Cu}81\text{Ni}$ и $41,5\text{Cu}58,5\text{Ni}$ (табл. 2).

Таблица 2

Состав	, кал·г-ат ⁻¹	, кал·г-ат ⁻¹ ·К ⁻¹
Ni	250	0,49
19Cu 81Ni	123	0,36
41,5Cu 58,5Ni	31	0,13

Электронная теплоемкость ферромагнитных сплавов в исследованном интервале температур находилась из уравнения (2). Температурная зависимость коэффициента электронной теплоемкости $\gamma \cdot 10^3$ (кал·г-ат⁻¹·К⁻²) исследованных веществ приведена в табл. 3

Таблица 3

Состав	Температура, К						
	100	200	300	400	500	600	700
Cu	0,17	0,15	0,17	0,21	0,16	0,19	0,15
83Cu 17Ni	0,29	0,30	0,37	0,33	0,38	0,44	0,45
61Cu 39Ni	0,90	0,81	0,74	0,70	0,75	0,79	0,77
52Cu 48Ni	1,48	1,02	0,89	0,86	0,88	0,87	0,86
41,5Cu 58,5Ni	1,14	1,04	1,03	1,14	1,04	1,07	1,14
19Cu 81Ni	1,45	1,40	1,35	1,23	1,26	1,28	1,19
Ni	1,68	1,67	1,62	1,55	1,47	1,39	1,30

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dixon, F.E. Hoare and T.M. Holden, *Proc Roy. Soc.*, A303, 339, 1968.
2. Е.И. Кондорский, В.Е. Роде, У. Гофман, *ЖЭТФ*, 35, 549, 1958.
3. F. Krausz and H. Warkne, *Z. Metallkunde*, 46, 61, 1955.

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ-МЕДЬ

Вечер А.А., Гусаков А.Г., Козыро А.А., Скоропанов А.С.

Белорусский государственный университет, г.Минск

Энтальпии образования твердых сплавов в системе никель-медь ΔH_{Ni-Cu}^{TB} были измерены рядом исследований [O. Kubaschewski, *Ber. Bunsenges.* 73 /6/, 601, 1969]. Однако результаты различных методов существенно различаются между собой. Поэтому представляло интерес измерить H_{Ni-Cu}^{TB} еще раз /независимым методом/.

Нами измерение энтальпий образования твердых сплавов в системе никель-медь выполнялось с помощью высокотемпературного динамического калориметра растворения. Исследуемые объекты растворялись /по 3-4 раза каждый/ в жидком олове при 790 ± 840 К. Загрязнение ванны растворения растворяемыми компонентами не превышало 1,4 ат.%. Время протекания одного опыта - до 40 минут.

Регистрируемые дифференциальные термограммы, соответствующие растворению в олове изучаемых сплавов и чистого никеля, имеют знакопеременный характер. В этом случае ограничение термограмм и расчет по ним величин тепловых эффектов проводился также, как и ранее для случая растворения в олове твердого теллура /А.С.Скоропанов, канд.дис., Минск, 1975/.

Результаты измерений энтальпий образования при 273 К сплавов никель-медь и энтальпий растворения в жидком олове /для различных температур T, K / металла-растворителя/ никеля и меди $\Delta \bar{H}_{\text{раств.}}$ приведены ниже /таблицы 1 и 2/.

Таблица 1. Энтальпии образования при 273 К сплавов никель-медь

x_{Ni}	ΔH_{Ni-Cu}^{TB} ккал/г-атом
0,17	$0,30 \pm 0,24$
0,392	$0,52 \pm 0,19$
0,48	$0,46 \pm 0,22$
0,585	$0,35 \pm 0,26$
0,81	$0,33 \pm 0,62$

Таблица 2. Энтальпии растворения в жидком олове никеля и меди

Me	T, K	$\Delta \bar{H}_{\text{раств.}}$ ккал/г-атом
Cu	790	$+3,02 \pm 0,18$
	806	$+3,30 \pm 0,18$
	810	$+3,55 \pm 0,18$
Ni	791	$-10,39 \pm 0,64$
	818	$-10,26 \pm 0,64$
	835	$-10,35 \pm 0,64$

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СПЛАВОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ III и IV⁰ ПОДГРУПП

Есин Ю.О., Серебренников Н.Н., Гельд П.В.

Уральский политехнический институт, г.Свердловск

С помощью выражения, полученного из определения относительной интегральной энтальпии образования:

$$\Delta H_{TK} = \Delta H_{298K} + \Delta H_{298K, \text{спл.}} - x_1 \cdot \Delta H_{298K, 1}^T - x_2 \cdot \Delta H_{298K, 2}^T,$$

где ΔH_{298K} , ΔH_{TK} — энтальпии образования сплава при 298 К и ТК;

$\Delta H_{298K, i}^T$ — изменения энтальпии чистого компонента или сплава от температуры 298 К до ТК. Можно установить температурную зависимость энтальпии образования сплава, если известна энтальпия его образования при одной температуре (ΔH_T) и температурная зависимость изменения энтальпии сплава ($\Delta H_{298K, \text{спл.}}$).

Изменения энтальпий сплавов с температурой изучались с помощью адиабатического калориметра, а концентрационные зависимости энтальпий образования устанавливались с использованием высокотемпературного калориметра с изотермической оболочкой. Данные по температурной зависимости изменения энтальпий чистых компонентов заимствовались из справочников.

В таблице приведены установленные таким образом значения энтальпий образования сплавов при 298 К. (кДж/г-атм).

	$Ni-Al$	$Co-Al$	$Fe-Al$	$Co-B$	$Fe-B$	$Zr-Al_3$	$Zr-Al_2$	Zr_2-Al_3
ΔH_{298K}	62,5	60,3	28,8	37,9	32,3	44,2	46,5	50,3
	Mn_3Si	Mn_5Si_3	$MnSi$	Ce_3Si	Ce_2Si_3	$CeSi$	$CeSi_2$	
$-\Delta H_{298K}$	17,0	24,8	30,5	34,6	39,5	36,5	26,4	

Найденные величины неплохо согласуются с опубликованными данными, полученными другими методами.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ЭНЕРГИЮ СВЯЗИ АТОМОВ ВОДОРОДА В РЕШЕТКЕ АЛЬФА-ЖЕЛЕЗА

Салий В.И., Рябов Р.Л., Гельд П.В., Китенев В.И.

Уральский педагогический институт им.С.М.Кирова,
г.Свердловск

Как известно, температурные зависимости коэффициентов проникновения, диффузии и растворимости водорода в металлах часто изучаются методом установления стационарного потока через мембрану. Вычисляемое из экспериментальных данных значение теплоты растворения водорода (H) дает возможность оценить энергию связи атомов водорода с атомами решетки с точностью до некоторой константы, включающей в себя энергию диссоциации молекулы водорода, а также энтальпию водорода в стандартном состоянии и при температуре эксперимента. Значение этих констант зависит от формы состояния водорода в металле (атом, экранированный ион), о котором к настоящему времени нет единого мнения. Однако, ввиду того, что для системы $Me_1 - Me_2 - H$ (в области гомогенности твердого раствора) состояние водорода можно считать пренебрежимо мало зависящим от состава сплава, значение этой константы будет одинаково для всех сплавов.

В связи с этим значения теплоты растворения водорода, определяемые из экспериментов по его проникновению через сплавы (основной металл - легирующий элемент), могут использоваться для установления зависимости энергии связи водорода в решетке сплава от его состава.

В работе приводятся экспериментальные данные о проникновении водорода через твердые альфа-растворы на основе железа и результаты оценки энергии связи водорода в сплавах железа с кремнием, германием, никелем, вольфрамом и молибденом.

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ СОСТАВА Me_2X

Кузнецов А.Н., Яценко С.П., Чунтонов К.А.

Институт химии Уральского научного центра
АН СССР, г. Свердловск

Калориметрически оценили энтальпию образования некоторых халькогенидов щелочных металлов состава Me_2X по величине теплового эффекта, сопровождающего процесс синтеза соединений из исходных компонентов в режиме нагревания. Для создания наиболее благоприятных условий протекания реакции взаимодействия использовали смесь с большим избытком щелочного компонента по отношению к стехиометрии соединения.

Наши результаты (отмечены звездочкой) сопоставляются в таблице с литературными данными. В тех случаях, когда это было возможно (при хорошей сходимости), приводятся средние значения, в противном случае указан весь набор имеющихся данных. Жирная линия отделяет соединения, кристаллизующиеся в структуре анти-флюорита, от других структурных типов.

Учитывая положение компонентов в Периодической системе, удобно принять за исходную схему связи модель ионного кристалла. Тогда для соединений, кристаллизующихся в структуре анти-флюорита, можно рассчитать энергию решетки по формуле Капустинского. Соответствующие величины содержатся в таблице в круглых скобках.

Видно, что для обсуждаемых веществ имеет место общая тенденция к увеличению стабильности соединений с уменьшением порядкового номера компонентов. В горизонтальных строках такая зависимость может быть связана с быстрым ростом электроотрицательности (ЭО) халькогена в ряду $Te \rightarrow Se \rightarrow S \rightarrow O$. В вертикальных столбцах подобная корреляция между ЭО щелочного компонента и стабильностью отсутствует. Вероятно, быстрое увеличение радиуса катиона в ряду $Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ (и соответствующее уменьшение энергии решетки) не компенсируется медленным уменьшением ЭО щелочного компонента в том же направлении.

Нарушение монотонного хода теплот образования в зависимости от состава наблюдается, во-первых, на границе, разделяющей соединения в структурном отношении. Усложнение структуры халькогенидов, происходящее одновременно с ростом радиусов катиона и аниона, по-видимому, обусловлено значительными поляризацион-

ными эффектами. Используя результаты рентгенографического и термографического исследований Rb_2Se и Rb_2Te , проведенных авторами, можно предположить, что указанное изменение структурного типа соединений реализуется в виде полиморфного превращения, происходящего при высоких температурах.

Во-вторых, выпадают из общей тенденции также сульфиды калия и рубидия. Причина этого не ясна. Но-видимому, здесь сказывается ковалентный вклад в связь, обусловленный особенностями электронного строения халькогена. Если привлечь для анализ:

Стандартные теплоты образования халькогенидов
состава Me_2X , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$

Таблица

	O	S	Se	Te
Na_2	100 (627,9)•	90 (539,6)	77,1*(522) 63,2 82,0	60*(495,4) 75
K_2 •	86,4 (558,4)	100 (487,1)	70*(472,6) 79,4 89	63*(450,7)
Rb_2	78,9 (531,4)	83,3 (466,3)	75* 68	63*
Cs_2	82,7	81,1 87	66	

цикл Габера-Горна $E = \Delta H + L + \frac{1}{2}D + J - A$, то при обсуждении поведения соединений по столбцам таблицы уравнение упростится: $E = \Delta H + L + J + const$, где $const$ — сумма теплоты сублимации халькогена и его сродства к электрону. В этом случае вывод о появлении дополнительной составляющей связи в Rb_2S и Rb_2Se следует непосредственно из экспериментальных теплот образования (ΔH) и монотонного изменения теплот сублимации (L) и потенциалов ионизации (J) в ряду щелочных металлов.

Для структурно-изомерных антифториту, предположение о наличии ковалентной составляющей связи также равносильно признанию су-

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $A^W B^Y$

Боднаръ И.В., Матяс Э.Е.

Институт физики твердого тела и полупроводников АН
БССР, Минск

Методом дифференциального термического анализа построены диаграммы плавкости квазибинарных систем $InAs - GaP$, $InAs - GaAs$ и $GaAs - GaSb$. Исследования проводились на образцах, полученных методом химических транспортных реакций (системы $InAs - GaP$ и $InAs - GaAs$) и методом гомогенизирующего изотермического отжига (система $GaAs - GaSb$). Установлено, что все исследованные системы характеризуются значительным интервалом кристаллизации. На основе полученных нами экспериментальных данных проведен термодинамический анализ указанных систем; рассчитаны параметры взаимодействия для жидкой (k^L) и твердой (k^S) фаз. Для системы $InAs - GaP$ $k^S = 0,9$ ккал/моль, для $InAs - GaAs$ $k^S = 2$ ккал/моль и для $GaAs - GaSb$ $k^S = 3,8$ ккал/моль. В жидкой фазе параметр взаимодействия для систем $InAs - GaAs$ и $GaAs - GaSb$ оказался зависящим от состава согласно уравнению $k^L = k_0^L + 2x$, где x — концентрация тугоплавкого компонента, а для системы $InAs - GaP$ $k^L = 3$ ккал/моль. По известным значениям параметров взаимодействия в приближении теории идеальных и регулярных растворов проведен расчет диаграмм состояния. Расчет выполнен на ЭВМ методом последовательных приближений.

Определены теплоты смешения в твердой и жидкой фазах и вычислены коэффициенты активности компонентов.

Так как теплота смешения компонентов в твердой фазе положительна, то это обстоятельство обуславливает появление области распада твердых растворов с верхней критической температурой, равной 227 К для системы $InAs - GaP$, 505 К для $InAs - GaAs$ и 956 К для $GaAs - GaSb$.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КУБИЧЕСКИХ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Великанова Т.Я.

Институт проблем материаловедения АН УССР, г.Киев

Непосредственное определение термодинамических свойств кубических карбидов молибдена и вольфрама затруднительно в связи с тем, что они реализуются в равновесных условиях при весьма высоких температурах. Для α - MoC_{1-x} это интервал 2230-2850 К, для α - WC_{1-x} 2800-3020 К. Для получения сведений об изотермо-изобарном потенциале этих фаз могут быть использованы экспериментальные данные о фазовых равновесиях при высоких температурах (в твердом состоянии) в тройных системах, образованных молибденом и вольфрамом с углеродом и переходными металлами. По нашим данным

$$\Delta \psi_{MoC_{0.67}}^T - \Delta \psi_{TiC_{0.69}}^T = / (17 \pm 1) + \sum \varphi_i \quad / - \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} - \text{ для } 2428 \text{ К}, (1).$$

$$\Delta \psi_{MoC_{0.61}}^T - \Delta \psi_{HfC_{0.92}}^T = (25 + \sum \varphi_i) \quad / - \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} - \text{ для } 2273 \text{ К}, \quad (2)$$

$$\Delta \psi_{MoC_{0.61}}^T - \Delta \psi_{HfC_{0.92}}^T = (30 + \sum \varphi_i) \quad / - \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} - \text{ для } 2623 \text{ К}, \quad (3).$$

$$\Delta \psi_{WC_{0.66}}^T - \Delta \psi_{HfC_{0.89}}^T = (35 + \sum \varphi_i) \quad / - \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} - \text{ для } 3073 \text{ К}. \quad (4).$$

По известным значениям $\Delta \psi_{MeC_{1-x}}^T$ отсюда можно оценить значения $\Delta \psi_{MoC_{1-x}}^T$ и $\Delta \psi_{WC_{1-x}}^T$. Например, учитывая, что интегральная свободная энергия образования карбида титана (отнесенная к г.-ат.) весьма мало меняется с концентрацией, и пренебрегая поправкой на неидеальность металлических и карбидных твердых растворов (поправка $\sum \varphi_i$ соизмерима с точностью определения $\Delta \Delta \psi_{MeC_{1-x}}^T$), получаем из (1)

$$\Delta \psi_{MoC_{0.67}}^{2428^\circ} = -12 \text{ ккал/г-моль}.$$

НАБЛЮДЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В АЛЮМИНИДАХ ТИТАНА МЕТОДОМ ЯГР НА ПРИМЕСНЫХ АТОМАХ ^{57}Fe

Зеленков И.А., Кулишенко В.М.

Киевский институт инженеров гражданской авиации, г.Киев

Изучение эффекта Мессбауэра на примесных атомах имеет важное значение как для изучения твердых растворов и сплавов, так и для исследования фазовых превращений с использованием резонансно поглощающего ядра в качестве наблюдателя. При фазовых переходах в некоторых случаях существенным образом меняются частоты и амплитуды колебаний атомов кристалла. Это должно приводить к заметному изменению вероятности эффекта Мессбауэра и к характерным особенностям температурной зависимости интенсивности мессбауэровской линии[1].

Сообщаются результаты исследования алюминидов титана: Ti_3Al , TiAl и TiAl_3 с помощью методики эффекта Мессбауэра на примесных атомах ^{57}Fe . Интерес к изучению физических свойств указанных металлических соединений связан с тем, что эти сплавы имеют ряд ценных свойств и могут служить основой новых жаропрочных сплавов. Измерения проводились на электродинамическом спектрометре в режиме постоянных скоростей в интервале температур от комнатной до 700°C . Источником служил ^{57}Co в хrome. Концентрация примесных атомов ^{57}Fe в сплавах составляла 0,5 вес.%. Во всех измерениях источник находился при комнатной температуре. Температура поглотителя задавалась спецификой измерения. Точность поддержания температуры в печи (инертная среда - аргон) составляла $0,3^\circ\text{C}$. Математическая обработка спектров на ЭВМ методом наименьших квадратов позволила получить точные значения параметров мессбауэровских спектров.

Проведенное температурное исследование эффекта Мессбауэра показало, что в интервале температур $440-540^\circ\text{C}$ в сплавах имеет место фазовый переход. Найдено, что в области $440-540^\circ\text{C}$ параметры спектров обнаруживают аномальные температурные зависимости. Наблюдается аномальное отклонение от линейной зависимости температурного сдвига линии, обусловленного эффектом Доплера второго порядка, в интервале температур $440-540^\circ\text{C}$. Такая аномалия, по-видимому, является результатом изменения строения электронных оболочек, т.е. связана с температурной

зависимостью изомерного сдвига в указанном интервале температур, пропорционального изменению зарядовой плотности электронов в области ядра. В области температур 440–510°С также отмечается аномальное изменение интенсивности, ширины мессбауэровской линии и площади под резонансной кривой поглощения. Характер аномалий температурной зависимости параметров мессбауэровских спектров в указанном интервале имеет обратимый характер. Произведена оценка силовых констант примесного атома в решетках исследуемых сплавов. Факт существования фазового перехода в соединении $TiAl$ и сплавах на его основе в интервале 450–550°С был установлен ранее по аномальному изменению температурной зависимости электросопротивления ($\frac{\Delta R}{R_0}$), коэффициента теплового расширения (к.т.р.), твердости, модуля упругости [2] и подтвержден в работе [3]. Особенности поведения к.т.р. в указанном интервале температур наблюдались нами и для сплавов Ti_3Al .

Анализ температурной зависимости физико-механических свойств соединений $TiAl$ и Ti_3Al и сплавов на их основе, а также данных термического анализа, свидетельствующих об отсутствии эффектов, связанных с поглощением или выделением тепла [2,3], и результатов настоящего исследования дают основание предположить, что в интервале температур 440–540°С имеет место фазовый переход второго рода. Природа его может быть связана с изменением симметрии электронных состояний примесных атомов и атомов матрицы.

Высказывается предположение, что фазовый переход в интервале температур 440–540°С связан с процессом spd -гибридизации в системе взаимодействующих коллективизированных и локализованных электронов, обусловленной действием кристаллического поля и их динамического (кулоновского) взаимодействия.

Литература

1. Квашина Л.Б. и Кривоглаз М.А. – ФММ, 25, вып.4, 1968, 577.
2. Зеленков И.А., Мартычук Е.Н. – Сб. "Металлофизика", вып. 50, "Наукова думка", К., 1974, 99.
3. Зеленков И.А., Духота А., Кулишенко В.М., Мартычук Е.Н. – В кн. "Тезисы докладов второго республиканского семинара по конфигурационной модели вещества", Львов, 1976, 31.

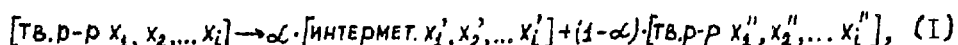
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ШИРОКОЙ ОБЛАСТЬЮ ГОМОГЕННОСТИ С ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ

Могутнов Б.М., Шапошников Н.Г.

Центральный научно-исследовательский институт
черной металлургии им. И.П. Бардина, г. Москва

В термодинамических расчетах диаграмм состояния, как правило, принимают, что интерметаллические соединения имеют постоянный состав [1, 2]. Между тем в большинстве случаев подобные соединения обладают областями гомогенности, ширина которых часто достигает десяти атомных процентов.

Для учета указанной особенности интерметаллидов предлагаются два идентичных способа вычисления, которые легко программируются на ЭВМ. В обоих случаях образование соединения рассматривается как химическая реакция



которая заканчивается достижением равновесия между продуктами. Здесь α обозначает количество грамм-атомов интерметаллида x_1, x_2' и x_i'' - концентрации компонентов в исходном твердом растворе, интерметаллиде и конечном твердом растворе.

В первом способе расчета равновесие определяется условием равенства химических потенциалов (μ) в продуктах реакции:

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad (2)$$

Недостающие для определения состава равновесных фаз уравнения находят из баланса масс.

Например, в случае образования фазы A_nC в тройном сплаве компонентов A, B, C необходимо решить следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \gamma_A' \cdot x_A' &= \gamma_A'' \cdot x_A''; \\ \gamma_C' \cdot x_C' &= \gamma_C'' \cdot x_C''; \\ x_A &= \alpha \cdot x_A' + (1-\alpha) \cdot x_A''; \\ x_C &= \alpha \cdot x_C' + (1-\alpha) \cdot x_C''. \end{aligned} \quad (3)$$

При втором способе используется правило произведения активностей, согласно которому образование интерметаллической фазы, например состава A_nB происходит при условии, что

$$a_A^n \cdot a_B > \alpha \cdot \exp(\Delta G_f^\circ(A_nB)/RT), \quad (4)$$

здесь a_i — активности компонентов в растворе, $\Delta G_f^\circ(A_nB)$ — стандартная свободная энергия образования соединения из компонентов.

Это уравнение позволяет определить состав твердого раствора, равновесного с соединением определенного состава. Для нахождения равновесного состава интерметаллида необходимо воспользоваться дополнительным условием. Разумно предположить, что такой состав отвечает минимуму свободной энергии реакции (I):

$$\Delta G = (1-\alpha) \Delta G_{p-ra}(x_1'', x_2'', \dots, x_l'') + \alpha \cdot \Delta G_f^\circ(\text{интермет.}) - \Delta G_{p-ra}(x_1, x_2, \dots, x_l). \quad (5)$$

Недостающие для расчета уравнения, как и в первом случае, находят из баланса масс.

В настоящей работе оба метода использовались для вычислений областей существования интерметаллидных фаз на основе $NiAl$ и Ni_3Al в практически важных сплавах $Fe - Ni - Al$ при 400–600°C. При этом термодинамические свойства тройного твердого раствора находили по свойствам бинарных систем $Fe - Ni$, $Fe - Al$ и $Ni - Al$ с помощью уравнений Бонье и Колера [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Кауфман, Х.Бернштейн. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М., "Мир", 1972.
2. L.Kaufman, H.Nesor. *Treatise on Solid State Chemistry* vol.5, New York-Lond., 1975, p.179.
3. C.Spenser, O.Kubaschewski. *Revue chim. minerale'*, 1972, 9, 13.

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ И ЭНТРОПИЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кузнецов Г.М., Леонов М.П.

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова
АН СССР

Московский институт стали и сплавов

Использование диаграмм состояния металлических систем для получения термодинамической информации (энтальпий и энтропий смещения в твердом и жидком состояниях, энтальпий и энтропий образования и плавления химических соединений и др.) значительно сокращает объем экспериментальных исследований.

В данной работе разработан метод оценки энтальпий и энтропий фазовых переходов химических соединений, основанный на оптимизации с помощью ЭВМ параметров уравнений, описывающих фазовые равновесия в многокомпонентных системах.

Проверка метода оценки энтальпий и энтропий фазовых переходов была произведена на примере определения этих характеристик в двойных системах Si и Ge с элементами IIIA и IVA подгрупп Периодической системы. Было установлено, что величинами энтальпий фазовых переходов Si и Ge , определенными предлагаемым нами методом, равны соответственно (12200 ± 250) и (8200 ± 260) кал/моль, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Нами были рассчитаны энтальпии и энтропии фазовых переходов соединений $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$, Bi_2Se_3 , Sn_3As_2 и Nb_3Sn .

Результаты расчета энтропии и энтальпии фазовых переходов соединений $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{VI}$ хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными, а также с теоретическими оценками энтропии фазовых переходов, приведенными Р.Рогом и В.М.Глазовым, а также Ван Вехтеном. Это указывает на то, что оптимизационный метод может быть успешно использован для оценки энтальпий и энтропий фазовых переходов химических соединений в тех случаях, когда отсутствуют экспериментальные данные.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ О ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В БОЛЕЕ СЛОЖНЫХ СИСТЕМАХ

Леонов М.П., Кузнецов Г.М., Аминов Т.Г., Кузнецова С.К.

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова
АН СССР

Московский институт стали и сплавов

В настоящее время изучены почти все двойные металлические системы. В связи с этим актуальной задачей является разработка термодинамических методов исследования многокомпонентных систем, базирующихся на результатах экспериментального определения термодинамических свойств фаз или термодинамического анализа диаграмм состояния более простых систем.

В настоящей работе разработаны термодинамические методы анализа фазовых равновесий в двойных системах с целью получения необходимой термодинамической информации. Получены уравнения, описывающие фазовые равновесия в многокомпонентных системах, содержащих химические соединения. Разработаны алгоритмы и программы расчета фазовых равновесий и термодинамических характеристик твердых и жидких растворов.

Произведены расчеты термодинамических характеристик многокомпонентных растворов и фазовых равновесий в системах $A^{\text{III}} - B^{\text{V}} - A^{\text{II}} - B^{\text{VI}}$ и $A^{\text{III}} - A_2^{\text{IV}} - B^{\text{V}} - A^{\text{II}} - B^{\text{VI}}$.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что на основе термодинамического анализа простых систем можно осуществлять исследование термодинамических свойств и фазовых равновесий более сложных систем.

РАСЧЕТ ДВОЙНЫХ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ КОМПОНЕНТОВ

Данилин В.Н., Шурай П.Е.

Расчетом на ЭВМ "Одра" и "Наири" диаграмм плавкости двойных систем галлия с индием, цинком, алюминием, оловом, свинцом, висмутом, кадмием, таллием, ртутью показано, что линия ликвидуса хорошо описывается уравнением

$$\Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i = \Delta H_i^{пл} + \frac{\Delta H_i^{пл}}{T_i^{пл}}, \quad /1/$$

где $\Delta \bar{H}_i$, $\Delta H_i^{пл}$, $T_i^{пл}$, $\Delta \bar{S}_i$ - парциальная теплота смешения, теплота и температура фазового перехода, парциальная энтропия компонента i соответственно. Для нахождения $\Delta \bar{H}_i$ по параметрам чистых компонентов взято уравнение из работы [1]. Учитывая изменение атомных объемов металлов с ростом температуры, произведена оценка влияния этого изменения на величину интегральной и парциальной теплот смешения. $\Delta \bar{S}_i$ определялось как для идеальной системы, так и с учетом избыточной энтропии, рассчитанной по уравнению Кубашевского [2] и Кромби-Довни [3] подстановкой вместо $\Delta H_{пл}$ текущего значения теплот смешения. Анализ полученных данных $\Delta S^{изб}$ показал, что наилучшие результаты дает учет уравнения Кубашевского.

Линия расслаивания определялась по методу Неккеля. Изобарно-изотермический потенциал рассчитывался по уравнению

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta H_i - T \Delta \bar{S}_i. \quad /2/$$

Рассчитанные линии расслаивания удовлетворительно согласуются с экспериментально установленными.

Состав и температура фазового перехода эвтектического сплава определялись из пересечения линий ликвидуса со стороны каждого компонента.

Л и т е р а т у р а

1. Данилин В.Н. и др., Изв. вузов. Цветная металлургия, 2, 1968.
2. Kubaschewski O. Phase Stability of Metals and Alloys, 1967, p.63.
3. Crambie R. and Downi D.B. Scripta Metallurgica, 6, 1972, p.272.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Данилин В.Н., Лаптев Д.М., Шурай П.Е.
Петренко Р.А., Шапошников Б.В.

Из уравнения, выведенного ранее как формула Гиббса для критического размера зародыша при гомогенной эвтектической кристаллизации двухкомпонентного расплава⁰[1], следует, что для систем с положительными отклонениями от закона Рауля критический размер зародыша будет минимальным, следовательно, минимальным будет изменение энергии Гиббса при образовании зародыша критического размера, что в свою очередь приведет к минимальным переохлаждениям.

Для двойных сплавов галлия с цинком, оловом и индием экспериментально установлена граница метастабильной области при концентрациях сплавов эвтектической области. Установлено, что максимальные переохлаждения для эвтектических галлиевых сплавов с цинком, индием, оловом соответственно равны 20° , 22° , 23° . Увеличение переохлаждения наблюдается по мере уменьшения положительных отклонений активностей сплавов от закона Рауля. Максимальные переохлаждения приходятся на сплавы эвтектической концентрации, т.е. пересыщение способствует уменьшению переохлаждения. Переохлаждение при эвтектическом превращении неэвтектических сплавов меньше, чем эвтектических, что находится в соответствии с уравнением, выведенным для оценки переохлаждения при гетерогенной кристаллизации ведущей фазы эвтектического сплава.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бурылев Б.П., Данилин В.Н., Срывалин И.Т., Лаптев Д.М., Чесноков А.В., Шурай П.Е. Труды Краснодарского политехнического института. Химия и хим.технология, вып.40, Краснодар, 1972, 162-169.

О КРИТИЧЕСКИХ ФАЗАХ В РАВНОВЕСНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ И ЭВТЕКТОИДНЫХ СИСТЕМАХ

Горох А.В.

Донецкий физико-технический институт АН УССР,
г.Донецк

При анализе фазовых взаимодействий между металлами и их соединениями /окислами, сульфидами, хлоридами/ в ряде эвтектических систем установлено, что эвтектическому превращению при нагревании предшествует взаимная твердофазная растворимость компонентов. Кривые растворимости со стороны обеих твердых фаз, выражающие на диаграммах зависимость концентрации компонентов в равновесных фазах от температуры $C = f(T)$, не претерпевают разрыва, как принято считать, а сходятся в эвтектической точке, достигая здесь максимума и имея общую касательную, параллельную оси концентраций. Таким образом, в эвтектической точке производная

$$\left(\frac{dc}{dT} \right)_p = \infty,$$

что отвечает условию неограниченной растворимости при критической температуре. Следовательно, эвтектическая температура — это критическая температура растворения, где состав равновесных твердых фаз сравнивается, и они превращаются в одну критическую фазу. При нагревании критическая фаза плавится с образованием эвтектического расплава, а при охлаждении распадается, в результате чего возникают эвтектические структуры. Есть основание полагать, что и в эвтектоидных точках образуются критические фазы, при распаде которых, в процессе охлаждения, возникают эвтектоидные /они же эвтектические/ структуры. Из полученных результатов следует, что твердофазным взаимодействиям в эвтектических и эвтектоидных системах присуща закономерность непрерывной взаимной растворимости компонентов посредством образования критических фаз. Диаграммы, построенные с учетом этой закономерности, находятся в полном соответствии с правилом фаз Гиббса.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ МЕДЬ-ХРОМ-ЦИРКОНИЙ

Кузнецов Г.М., Федоров Б.Н., Роднянская А.Л., Никонова И.В.
Московский институт стали и сплавов, Гипроцветметобработка,
г. Москва.

1. В настоящее время диаграмма состояния системы $Cu-Cr-Zr$, важная для разработки технологий изготовления и анализа структур большой группы электротехнических сплавов, исследована не достаточно подробно. Отсутствуют данные о температурах и составах инвариантных точек, не однозначно решен вопрос о триангуляции этой системы. Для ускорения исследования системы $Cu-Cr-Zr$ в настоящей работе был использован термодинамический расчет.

2. Термодинамические функции и параметры межатомного взаимодействия, необходимые для расчета линий диаграммы состояния $Cu-Cr-Zr$, определялись из экспериментальных данных по двойным системам, уточненным в настоящей работе.

3. Исследование сплавов систем $Cu-Cr$ и $Cu-Zr$ проводили методами микроскопического, рентгеноструктурного, дифференциального термического и микрорентгеноспектрального анализов. Экспериментально построенные диаграммы состояния $Cu-Cr$ и $Cu-Zr$ были использованы для определения параметров межатомного взаимодействия компонентов в твердом и жидком состояниях в приближении модели квазирегулярных растворов. Обнаружено, что полученные уравнения кривых диаграмм состояния $Cu-Cr$ и $Cu-Zr$ хорошо описывают экспериментальные данные.

4. Для расчета трехкомпонентной системы $Cu-Cr-Zr$ были использованы уравнения модели квазирегулярных растворов. Были разработаны алгоритмы и программы расчета кривых ликвидуса, солидуса, температур начала и конца кристаллизации двойных эвтектик в многокомпонентных системах.

5. С использованием полученных уравнений и разработанных программ были рассчитаны и построены политермические разрезы системы $Cu-Cr-Zr$, по которым был построен участок диаграммы $Cu-Cr-Zr$ в области до соотношения $Cu : Zr = 3:1$. Результаты расчета хорошо соответствуют данным проверочного термоанализа 5 сплавов системы $Cu-Cr-Zr$. Получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Определение термодинамических свойств и кинетических параметров испарения системы олово-углерод методом давления пара

Ожегов П.И., Кунин Л.Л., Китаев А.Д.

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского
АН СССР, г.Москва

По скорости испарения из молибденовых и графитовых тиглей с разной глубиной загрузки в широком интервале температур определены равновесное давление пара, скорость испарения с открытой поверхности, давление пара по Тенгмюу и коэффициент испарения соответственно чистого олова, олова, насыщенного углеродом, а также систем никель-олово-углерод и кобальт-олово-углерод. Установлено, что скорость испарения насыщенного углеродом олова при фиксированной температуре, достигнутой в процессе охлаждения, ниже, чем при нагревании, в то время как равновесное давление пара остается постоянным, что можно объяснить образованием выделений графита, так называемой "спелы". Выведены уравнения температурной зависимости равновесного давления пара $\lg P$ (мм.рт.ст.) = $6,95 - \frac{13200}{T, K}$ и коэффициента испарения насыщенного углеродом олова:

$$\text{при нагревании } \lg \alpha = -0,566 - \frac{112}{T, K} \quad (1100-1370 \text{ K}),$$

$$\text{при охлаждении } \lg \alpha = 9,22 - \frac{13530}{T, K} \quad (1370-1320 \text{ K}),$$

$$\lg \alpha = -0,898 - \frac{112}{T, K} \quad (1320-1100 \text{ K}).$$

Подобного рода уравнения выведены и для систем никель-олово-углерод и кобальт-олово-углерод.

Методом расчета молекулярных потоков показана справедливость формулы Мотсфелда, используемой для обработки экспериментальных данных эффузионных измерений. Установлены границы, в области которых применима формула Мотсфелда.

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЯ И ОБЪЁМА КАК СПОСОБ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАЗРУШЕНИЯ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОР- МИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ

Лариков Л.Н., Дрченко Д.Ф., Кононенко В.Л.
Институт металлофизики АН УССР, г.Киев

Между изменением дефектного состояния пластически деформированного металла и соответствующими изменениями его теплосодержания и объёма существует взаимосвязь, которая проявляется в том, что процессам упрочнения, обусловленным накоплением дефектов кристаллического строения в деформируемом металле, соответствует строго определённое для данной металлической системы значение соотношения между величинами изменения удельного теплосодержания и объёма. Это значение начинает отличаться лишь в случае возникновения несплошностей при деформации. Такое отклонение обусловлено различным вкладом несплошностей, в отличие от дефектов дислокационного и вакансионного типов, в величину теплосодержания и удельного объёма: изменение теплосодержания при возникновении и развитии несплошностей происходит медленнее, чем изменение объёма.

Так как уже начальные стадии образования несплошностей при деформации свидетельствуют о резком нарушении пластичности деформируемого металла и ведут к его разрушению при дальнейшем увеличении деформационных нагрузок, указанную зависимость между дефектным состоянием металла и изменением его термодинамических характеристик можно использовать для прогнозирования разрушения металлов при их обработке давлением [1].

Методом совместной калориметрии и волнометрии была исследована зависимость величины отношения между изменением удельного объёма $\frac{\Delta V}{V}$ и запасённой энергией Q от степени дефектности структуры пластически деформированных образцов железа, никеля, стали 70 и стали X18H10T. Калориметрические измерения проводились с помощью дифференциального сканирующего вакуумного калориметра, волнометрические — методами дифференциального гидростатического взвешивания и дилатометрии.

С целью введения в металл различного количества дефектов

Т а б л и ц а

Материал	Способ деформации	Степень деформации ϵ , % (nd/e)	$\frac{\Delta V}{V_0}$ $\cdot 10^{-4}$ г/кал
99,9% Fe	Кручение	0,05	4,11
		0,2	3,98
		0,4	4,20
		1,0	7,84
99,99% Ni	Волочение	5	5,96
		10	6,0
		30	6,11
		50	6,58
		70	7,72
		90	7,92
Сталь 70	Волочение	5	3,51
		15	3,96
		30	3,88
		50	4,40
		75	5,32
Сталь X18NiOT	Волочение	10	6,0
		30	6,0
		40	6,3
		50	7,0
		60	7,8
		70	8,6
		89	10,2
	Прокатка труб	40	5,87
		53,5	6,34
		68	7,12
		86	8,40
	Прокатка труб по "установочному" размеру	82	12,14
	Из мелкозернистой заготовки	82	12,78

образцы деформировались при комнатной температуре с широким набором степеней деформации.

Эталонами при всех измерениях служили бездефектные (отожжённые) образцы из тех же материалов, что и исследуемые.

Из представленных в таблице результатов исследования видно, что отношение $\frac{\Delta V}{V_0}$ остаётся в пределах постоянных значений (порядка $4 \cdot 10^{-4}$ г/кал для железа и стали 70 и порядка $6 \cdot 10^{-4}$ г/кал для никеля и стали X18NiOT) при возрастании nd/e до 0,4 (для железа), увеличении степени деформации до 30% при волочении никеля, стали 70 и стали X18NiOT и до 53,5 % при прокатке труб из стали X18NiOT. Превышение указанных значений $\frac{\Delta V}{V_0}$ при более высоких величинах деформации свидетельствует об образовании несплошностей.

Отмечается постоянство значений $\frac{\Delta V}{V_0}$, соответствующих деформированным без образования несплошностей металлам с ОЦК структурой (железо, сталь 70) - $4 \cdot 10^{-4}$ г/кал и с ГЦК структурой (никель, сталь X18NiOT) - $6 \cdot 10^{-4}$ г/кал. Очевидно, эти значения являются пороговыми при определении начальных стадий образования несплошностей, например, при зарождении субмикротрещин.

щин, залечивающихся при последующей термической обработке. Поэтому на образцах из холоднокатаных труб была произведена попытка определить пороговое значение $\frac{\Delta V}{V_0}$ для стали X18Ni9Ti, при котором образуются незалечивающиеся микротрещины. Образцы из труб, прокатанных по "ужесточённому" режиму (чрезмерный развал ручья калибров и большое линейное смещение) из нетермообработанной и обработанной на мелкозернистую структуру заготовки, а также образец из трубы, деформированной на 86 % при обычной холодной прокатке, были подвергнуты рекристаллизационному отжигу в вакууме с последующим определением разницы между их удельными объёмами и удельным объёмом эталонного образца. В результате оказалось, что несплошности в образцах труб, прокатанных по "ужесточённому" режиму, не залечились полностью в процессе отжига: их удельные объёмы остались в среднем на 0,1 % больше эталонного. Несплошности в образце из трубы, деформированной на 86 %, залечились: после отжига удельные объёмы образца и эталона были равны. Повидимому, для пластически деформированной стали X18Ni9Ti значение $\frac{\Delta V}{V_0}$, превышающее $9 \cdot 10^{-4}$ г/кал, свидетельствует об образовании несплошностей, которые не могут быть залечены термической обработкой.

Таким образом, путём анализа величины соотношения между изменениями теплосодержания и объёма пластически деформированного металла, определяемых современными калориметрическими и волюмометрическими методами, решена задача выявления несплошностей структуры как на пороге их зарождения, так и на стадии образования "раскрывшихся" трещин, незалечивающихся при последующей термической обработке.

Л и т е р а т у р а

1. 60In 3/28, Авт. свид. № 508721. Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, 1976, 12.

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЯ И СТРУКТУРЫ ПРИ НАГРЕВЕ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Брченко Д.Ф.

Институт металлофизики АН УССР, г.Киев

Анализируется избыточное, по сравнению с отожжённым состоянием, теплосодержание пластически деформированных железа, никеля, сталей (таблица).

Показано, что в результате пластической деформации стали обладают значительно большей величиной запасённой энергии по сравнению с чистыми металлами. Это обусловлено, в основном, повышенным количеством в них дефектов кристаллического строения, которые могут "запасаться" без макроразрушения.

Проанализировано изменение избыточного теплосодержания в чистых металлах и сталях при термическом заживлении дефектной структуры. Показано, что в чистых металлах изменение теплосодержания $Q_{\text{общ}}$ обусловлено: протеканием процессов уничтожения точечных дефектов Q_T , перераспределением дислокаций Q_D , аннигиляцией дислокаций противоположных знаков Q_A , уничтожением дислокаций при рекристаллизации Q_R . Оценивается вклад каждого из указанных процессов в общее изменение избыточного теплосодержания.

В сталях изменение теплосодержания при заживлении дефектной структуры деформации обусловлено, в основном, протеканием тех же физических процессов, что и в чистых металлах. Однако, в случае двухфазных сплавов некоторый вклад в общее изменение теплосодержания могут вносить и процессы фазовых превращений химически распавшейся в результате пластической деформации второй фазы, как это имеет место для цементита патентированной стали с 0,6 %_{вес.} углерода.

Показано, что в случае сплавов, особенно обладающих мелкопластинчатой структурой, значительно возрастает относительный вклад дорекристаллизационных процессов в общее изменение теплосодержания при заживлении дефектной структуры деформации по сравнению с чистыми металлами и объяснены причины этого явления.

Проанализирована плотность дислокаций и её изменение при нагреве исследовавшихся металлов.

Т а б л и ц а

Материал	Вид и степень деформации	$Q_{\text{общ}}$ кал/г	Q_T кал/г	$Q_{\text{п}} + Q_{\text{а}}$ кал/г	Q_p кал/г	$\rho_{\text{общ}}$ $\cdot 10^{10}$ см/см ³	ρ_p $\cdot 10^{10}$ см/см ³
Железо чистое	Кручение, $nd/\ell = 0,05$	0,06	0,005	0,015	0,04	2,1	1,9
	----" $nd/\ell = 0,2$	0,54	0,04	0,18	18,9	15,1	15,1
	----" $nd/\ell = 0,4$	0,91	0,07	0,31	31,3	24,9	24,9
	----" $nd/\ell = 1,0$	1,59	0,12	0,50	55,5	45,6	45,6
	Напиловка ($\phi = 150\text{мм}$)	6,0	0,46	1,74	209,0	179,0	179,0
Никель чистый	Кручение, $nd/\ell = 0,05$	0,05	0,01	0,01	0,03	2,2	2,0
	----" $nd/\ell = 0,2$	0,44	0,07	0,10	0,27	20,0	18,3
	----" $nd/\ell = 0,4$	0,82	0,12	0,20	0,50	37,8	33,8
	----" $nd/\ell = 1,0$	1,50	0,23	0,33	0,94	68,5	63,5
	Напиловка ($\phi = 150\text{мм}$)	21,7	0,65	15,05	5,4	797,0	252,0
Патенти- рованная сталь с 0,6% углерода	Волочение, 5%	2,1	0,06	1,54	0,5	77,0	23,5
	----" 18%	3,7	0,10	2,60	0,8	143,5	37,6
	----" 43%	5,4	0,13	4,17	1,1	198,0	51,6
	----" 72%	8,5	0,24	6,26	2,0	312,0	93,8
	----" 95%	9,5	0,25	7,15	2,1	349,0	98,5
Сталь с 0,7% углерода	Волочение, 5%	4,0	0,10	3,10	0,8	147,0	37,6
	----" 15%	5,4	0,17	3,83	1,4	186,0	65,8
	----" 30%	6,2	0,22	4,18	1,8	218,0	84,5
	----" 50%	7,5	0,29	4,81	2,4	276,0	116,0
	----" 75%	8,6	0,35	5,35	2,9	312,0	136,5
Сталь X19NiOT	Волочение, 10%	2,8	0,40	0,80	1,6	130,0	108,5
	----" 30%	5,3	0,58	2,42	2,3	255,0	156,0
	----" 40%	5,5	0,65	2,25	2,6	267,0	176,0
	----" 50%	6,1	0,78	2,22	3,1	288,0	210,0
	----" 60%	6,4	0,85	2,15	3,4	300,0	230,0
	----" 70%	6,9	0,95	2,15	3,8	322,0	257,5
	----" 89%	7,2	1,00	2,20	4,0	335,0	271,0

$\rho_{\text{общ}}$ и ρ_p - изменение общей плотности дислокаций и плотности дислокаций при рекристаллизации.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ УПРОЧНЕННЫХ СТАЛЕЙ

Дрченко Ю.Ф., Стеценко И.В.

Институт металлофизики АН УССР, г.Киев

Анализируется изменение избыточного, по сравнению с отожжённым состоянием, теплосодержания при отпуске углеродистых и легированных сталей, упрочнённых либо закалкой (таблица 1), либо низкотемпературной термомеханической обработкой (таблица 2).

Показано, что изменение избыточного теплосодержания при отпуске обусловлено карбидными превращениями, уничтожением дефектов кристаллического строения, внесенных в сталь закалкой, и распадом остаточного аустенита. Разделить вклад первых двух процессов в общее изменение теплосодержания возможно, используя анализ отношения между тепловыми и объёмными эффектами. Проанализирован относительный вклад указанных процессов в изменение теплосодержания в зависимости от химического состава сталей.

Проанализировано влияние легирующих элементов на изменение температурного интервала и величины тепловых эффектов отпуска.

Изучено влияние пластической деформации аустенита при НТМО на изменение теплосодержания сталей различного химического состава. Установлены процессы, обуславливающие изменение избыточного теплосодержания при отпуске сталей после НТМО. Объяснены причины отличия в изменении теплосодержания при отпуске по сравнению с закалённым состоянием.

Таблица 1. Тепловые эффекты при отпуске закалённых сталей

Сталь	20	45	60	У8	У12	65Г	60С2	70С2Х	45ХН5С	38Х5МДСГ
Тепловой эффект Q, кал/г	1,5	4,0	5,4	7,8	11,4	9,7	10,1	8,0	11,4	17,1

Таблица 2. Тепловые эффекты при отпуске сталей после НТМО

Сталь	У8			65Г			60С2			70С2Х		45ХН5С	38Х5МДСГ	
% деформ.	20	40	30	20	30	40	20	30	40	20	40	50	30	70
Тепловой эффект Q, кал/г	9,46	5,8	10,8	8,0	10,8	11,3	6,1	6,7	15,0	18,6	26,7			

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СОСТАВА И РАСТВОРИМОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ КАРБЕНИТРИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В МАЛОУГ- ЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

Гольдштейн М.И., Попов В.В., Черемных В.Г.
Уральский политехнический институт,
г. Свердловск

В настоящей работе излагается метод расчета состава и растворимости комплексных карбонитридов, образующихся в равновесии с аустенитом малоуглеродистых сталей, легированных малыми добавками сильных карбонитридообразующих элементов, таких как Ni , V , Ti , на основании данных о растворимости карбидов и нитридов этих элементов. Поскольку данные карбиды и нитриды обладают неограниченной взаимной растворимостью, то в первом приближении комплексный карбонитрид $Me_x Me_{2(1-x)} N_y C_{(1-y)}$ можно рассматривать как совершенный твердый раствор четырех компонентов Me, N ,

Me, C , Me, N и Me, C , мольные доли которых в комплексном карбонитриде соответственно равны: u , v , w и $1-u-v-w$, где $u+v=x$, а $u+w=y$. В расчете было сделано допущение, что комплексный карбонитрид является стехиометрическим соединением. Это допущение возможно, поскольку ряд экспериментальных работ показывает, что карбонитриды, образующиеся в сталях, имеют состав, очень близкий к стехиометрическому. Наконец, третье допущение, которое было сделано при выводе уравнений равновесия, заключается в том, что аустенит принимается разбавленным раствором. Используя данные допущения, можно показать, что уравнения, описывающие равновесие комплексного карбонитрида с аустенитом, будут иметь вид:

$$\ln N_{Me}, N_N = \Delta G_{Me,N}^0 / RT - \ln \gamma_{Me}, \gamma_N + \ln u; \quad (1)$$

$$\ln N_{Me}, N_C = \Delta G_{Me,C}^0 / RT - \ln \gamma_{Me}, \gamma_C + \ln v; \quad (2)$$

$$\ln N_{Me}, N_N = \Delta G_{Me,N}^0 / RT - \ln \gamma_{Me}, \gamma_N + \ln w; \quad (3)$$

$$\ln N_{Me}, N_C = \Delta G_{Me,C}^0 / RT - \ln \gamma_{Me}, \gamma_C + \ln (1-u-v-w); \quad (4)$$

где N_i - мольная доля i -го компонента в аустените; γ_i - его коэффициент активности, а $\Delta G_{Me,N}^0$ - стандартная свободная энергия образования соответствующего соединения.

Коэффициенты активности карбонитридообразующих элементов, углерода и азота, можно расписать через их коэффициенты активности в δ , железе - δ_i^0 , соответствующие параметры взаимодействия - δ_i^j и концентрации углерода, азота и легирующих элементов в аустените. Тогда уравнения /1/ - /4/ примут вид:

$$\begin{aligned} \lg N_{Me}, N_N = \Delta G_{Me,N}^0 / RT - \lg \delta_{Me}^0, \delta_N^0 - \epsilon_{Me}^N N_N - \epsilon_N^{Me} N_{Me} - \\ - \delta_{Me}^C N_C - \epsilon_N^{Me_2} N_{Me_2} - \delta_N^C N_C + \lg u; \end{aligned} \quad /5/$$

$$\begin{aligned} \lg N_{Me}, N_C = \Delta G_{Me,C}^0 / RT - \lg \delta_{Me}^0, \delta_C^0 - \delta_{Me}^C N_C - \delta_C^{Me} N_{Me} - \\ - \delta_{Me}^N N_N - \delta_C^{Me_2} N_{Me_2} - \delta_C^N N_N + \lg v; \end{aligned} \quad /6/$$

$$\begin{aligned} \lg N_{Me_2}, N_N = \Delta G_{Me_2,N}^0 / RT - \lg \delta_{Me_2}^0, \delta_N^0 - \delta_{Me_2}^N N_N - \epsilon_N^{Me_2} N_{Me_2} - \\ - \delta_{Me_2}^C N_C - \delta_N^{Me} N_{Me} - \epsilon_N^C N_C + \lg w; \end{aligned} \quad /7/$$

$$\begin{aligned} \lg N_{Me_2}, N_C = \Delta G_{Me_2,C}^0 / RT - \lg \delta_{Me_2}^0, \delta_C^0 - \delta_{Me_2}^C N_C - \delta_C^{Me_2} N_{Me_2} - \\ - \delta_{Me_2}^N N_N - \delta_C^{Me} N_{Me} - \delta_C^N N_N + \lg (1-u-v-w). \end{aligned} \quad /8/$$

Первые четыре члена в уравнениях /5/ - /8/ отвечают произведению растворимости соответствующего двойного соединения, и для разбавленных растворов хорошо аппроксимируются выражениями вида $A/T + B$. Поэтому, если перейти к десятичным логарифмам и концентрациям, выраженным в процентах, и учесть влияние на активность углерода и азота таких легирующих элементов, обычно присутствующих в сталях, как Mn , Si и C , то уравнения /5/ - /8/ можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \lg [\% Me], [\% N] \approx A_{Me,N} / T + B_{Me,N} - \epsilon_{Me}^C [\% C] - \epsilon_N^{Me_2} [\% Me_2] - \\ - \epsilon_N^C [\% C] - \epsilon_N^{Mn} [\% Mn] - \epsilon_N^{Si} [\% Si] - \epsilon_N^{C_2} [\% C_2] + \lg u; \end{aligned} \quad /9/$$

$$\begin{aligned} \lg [\% Me], [\% C] \approx A_{Me,C} / T + B_{Me,C} - \epsilon_{Me}^N [\% N] - \epsilon_C^{Me_2} [\% Me_2] - \\ - \epsilon_C^N [\% N] - \epsilon_C^{Mn} [\% Mn] - \epsilon_C^{Si} [\% Si] - \epsilon_C^{C_2} [\% C_2] + \lg v; \end{aligned} \quad /10/$$

$$\begin{aligned} \lg [\% Me_2], [\% N] \approx A_{Me_2,N} / T + B_{Me_2,N} - \epsilon_{Me_2}^C [\% C] - \epsilon_N^{Me} [\% Me] - \\ - \epsilon_N^C [\% C] - \epsilon_N^{Mn} [\% Mn] - \epsilon_N^{Si} [\% Si] - \epsilon_N^{C_2} [\% C_2] + \lg w; \end{aligned} \quad /11/$$

$$\begin{aligned} \lg [\% Me_2], [\% C] \approx A_{Me_2,C} / T + B_{Me_2,C} - \epsilon_{Me_2}^N [\% N] - \epsilon_C^{Me_2} [\% Me_2] - \\ - \epsilon_C^N [\% N] - \epsilon_C^{Mn} [\% Mn] - \epsilon_C^{Si} [\% Si] - \epsilon_C^{C_2} [\% C_2] + \lg (1-u-v-w), \end{aligned} \quad /12/$$

где A_{MeX} и B_{MeX} могут быть взяты из экспериментально определенных формул для произведений растворимости соответствующих соединений.

Расчет равновесного состава и растворимости комплексных карбонитридов может вестись как по уравнениям /5/ - /8/, так и по уравнениям /9/ - /12/. При использовании первой системы уравнений необходимо знание соответствующих коэффициентов активности и стандартной свободной энергии образования соответствующих соединений. Однако, хотя в литературе имеются достаточно надежные значения коэффициентов активности углерода и азота, данных об активности растворенных в железе металлов имеется недостаточно, а стандартная свободная энергия образования для большинства карбидов и нитридов определена с малой точностью. Вследствие этих причин при расчете целесообразнее использовать систему уравнений /9/ - /12/, т.к. произведения растворимости в аустените определены с высокой точностью для большинства карбидов и нитридов.

Обозначим: C_1 = вес.% Me_1 в стали, C_2 = вес.% Me_2 в стали, C_3 = вес.% N в стали, C_4 = вес.% C в стали, C_5 = вес.% Mn в стали, C_6 = вес.% Si в стали, C_7 = вес.% Cr в стали, A_1 = ат.вес Me_1 , A_2 = ат.вес Me_2 , A_3 = ат.вес N , A_4 = ат.вес C , x = вес.% выделившегося Me_1 . Тогда, если кроме карбонитрида $Me_{1,x} Me_{2,(1-x)} N_y C_{(1-y)}$ никакие выделения не образуются, то

$$[\% Me_1] = C_1 - x;$$

$$[\% Me_2] = C_2 - x(1-x) A_2 / (x A_1);$$

$$[\% N] = C_3 - xy A_3 / (x A_1);$$

$$[\% C] = C_4 - x(1-y) A_4 / (x A_1);$$

$$[\% Mn] = C_5, \quad [\% Si] = C_6, \quad [\% Cr] = C_7.$$

Если подставить эти значения концентраций в формулы /9/ - /12/, то получим четыре уравнения с четырьмя неизвестными, которые можно численно решить.

По данной методике были рассчитаны составы карбонитридов, образующихся в равновесии с аустенитом для систем $Fe-Mn-V-C-N$, $Fe-Mn-Nb-C-N$, $Fe-Mn-Ti-C-N$, $Fe-Mn-Ti-V-N$ и $Fe-Mn-Nb-V-C-N$. Кроме того, для всех данных систем было проведено экспериментальное определение равновесного состава карбонитридов. Сравнение результатов расчета и эксперимента показало их хорошую сходимость.

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ КАРБИДОВ В АУСТЕНИТЕ

Гольдштейн М.И., Гервасьев М.А., Виницкий А.Л.
Уральский политехнический институт, Свердловск

Растворение выделений, в частности, растворение карбидных частиц в аустените, осуществляется за счет перехода атомов вещества из нестабильной второй фазы в стабильный при данной температуре твердый раствор. Перераспределение вещества в выделении и в твердом растворе осуществляется диффузионным путем. Процесс идет вплоть до установления равновесия. Условия равновесия определяются физической природой существующих фаз и могут быть описаны с помощью уравнений термодинамики. Механизм установления равновесия, роль различных процессов, происходящих при фазовом превращении, определяют его кинетику. Термодинамические условия равновесия карбидной фазы MeC_n в аустените могут быть описаны следующим уравнением:

$$\Delta G_{MeC_n}^{\circ} = RT \ln N_{Me} N_C^n + RT \ln \gamma_{Me} \gamma_C^n, \quad /1/$$

где $\Delta G_{MeC_n}^{\circ}$ - стандартная свободная энергия образования карбида; N_{Me}, N_C - равновесные концентрации металла и углерода в аустените /в мольных долях/; γ_{Me}, γ_C - коэффициенты термодинамической активности этих элементов в аустените. На основании известных из литературы данных о термодинамических характеристиках фаз, участвующих в реакции карбид $\rightleftharpoons$ аустенит, по уравнению /1/ была рассчитана растворимость ряда карбидов при различных температурах. При этом учитывалось влияние элементов, находящихся в твердом растворе как на коэффициент термодинамической активности углерода в аустените, так и на величину γ_{Me} по формуле:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\circ} + \sum_{j=1}^n N_j \sigma_{ij}^{\circ}, \quad /2/$$

где σ_{ij}° - параметры взаимодействия. Возникающие при расчетах трансцендентное уравнение решалось с помощью ЭЦВМ М-222 для большого числа точек и для различных температур. Результаты расчетов представлены в виде диаграмм растворимости. Полученные диаграммы тщательно сверялись с известными из литературы данными и собственными экспериментальными исследованиями по растворимости.

Так как выражение /2/ справедливо только для разбавленных растворов, т.е. для малых концентраций металла и углерода в аустените, то при высоких температурах были получены завышенные данные. Растворимость при этих температурах определялась путем экстраполяции низкотемпературных данных по закону Аррениуса.

Предложен способ, позволяющий с помощью построенной диаграммы растворимости определить для сталей различного состава как степень растворения карбидов при данной температуре, так и температуру, соответствующую заданной степени растворения.

Изменение растворимости карбидов при легировании аустенита связано в основном с влиянием легирующих элементов на коэффициент термодинамической активности углерода и может быть описано формулой:

$$\xi_{\pi} \frac{(N_{Me})_{д.д.}}{N_{Me}} = \pi \sigma_c^{д.д.} \frac{N_{д.д.}}{1 - N_c} \quad /3/$$

где N_{Me} - равновесная концентрация металла, образующего карбид MeC_{π} в аустените при данной температуре и данной содержания углерода, $(N_{Me})_{д.д.}$ - то же при дополнительном легировании аустенита. Формула /3/ позволяет перестроить полученные диаграммы растворимости для случая легированного твердого раствора, что позволяет определить условия растворения в различных легированных сталях.

Для описания кинетики процесса растворения карбидов в аустените было получено решение задачи о растворении большого числа сферических выделений второй фазы в твердом растворе. При этом учитывалось: 1/ коэффициенты диффузии металла и углерода в аустените много выше, чем в карбидной фазе, поэтому состав таких карбидов, как VC , Mn_3C , TiC и т.д. в процессе растворения не изменяется; 2/ эти карбиды являются труднорастворимыми и сдвиг межфазной границы не оказывает существенного влияния на концентрационное поле вокруг растворяющейся частицы; 3/ процесс растворения диффузионный и определяется диффузией металла в аустените.

Решение было найдено для системы частиц одинакового радиуса, равномерно распределенных в матрице. Это позволило свести задачу к задаче о растворении одной частицы радиусом r_0 в ячейке размером $a_0 = 0.01$, где λ - расстояние между частицами.

Решение имеет вид:

$$R = R_0 - 2(R_1 - R_0) \cdot \frac{C_1 - C_0}{C_K - C_1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - e^{-\mu_n^2 \frac{Dt}{(R_1 - R_0)^2}}}{\mu_n \cdot (\mu_n - \sin \mu_n \cdot \cos \mu_n)} \quad /4/$$

где C_1 - равновесная концентрация металла в твердом растворе;

C_0 - начальная концентрация в матрице;

C_K - концентрация в карбиде;

D - коэффициент диффузии;

t - время; μ_n - корни уравнения:

$$\operatorname{tg} \mu_n = \frac{R_1}{R_1 - R_0} \mu_n. \quad /5/$$

Получены также выражения для концентрации в твердом растворе рядом с растворяющейся пластицей и для суммарной объемной доли частиц.

Полученное решение позволяет для каждого конкретного случая вычислить время, необходимое для установления равновесия. Данные представлены в виде номограммы. Показано, что это время зависит не только от коэффициента диффузии и расстояния между частицами, но и от их суммарной объемной доли.

Найдено выражение, позволяющее рассчитать время полного растворения карбидов в аустените, при температурах, когда такое растворение возможно:

$$t = \frac{(R_1 - R_0)^2}{D \mu_1} \left[-\ln \left(1 - \frac{C_K - C_1}{C_1 - C_0} \frac{f_0}{1 - f_0} \right) \right], \quad /6/$$

где f_0 - начальная объемная доля частиц карбидной фазы в стали. Значения μ_1 для различных $\frac{R_1}{\sqrt{f_0}}$ табулированы.

Таким образом, использование диаграмм растворимости и формул, описывающих кинетику растворения большого числа частиц в твердом растворе, позволяет на практике определять для сталей различного состава температурно-временные условия аустенизации, необходимые для растворения в аустените определенного количества карбидной фазы.

О РАСТВОРИМОСТИ СЕРЫ И ФОСФОРА В α -Fe

Имельяненко Л.П., Рогов А.И., Улянов В.И.,
Шварцман Л.А.

Центральный научно-исследовательский институт черной
металлургии им. И.П. Бардина, г. Москва

Сера и фосфор - соседние элементы Периодической системы элементов - являются одними из наиболее вредных примесей в железе. Несмотря на это термодинамические свойства этих элементов в твердых растворах на основе железа изучены недостаточно. Особенно это относится к фосфору. В связи с этим представляет интерес сопоставить имеющиеся надежные данные о растворимости серы в α -Fe [1] с соответствующими данными для фосфора, полученными из рассмотрения диаграммы состояния Fe - P [2].

В работе [1] путем изучения равновесия между железом и смесями H_2 - H_2S для температурной зависимости растворимости FeS между 750 - 890°C



найдено уравнение

$$\lg [\%S] = -\frac{3800}{T} + 1,44, \quad (2)$$

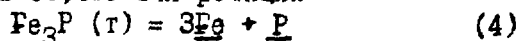
из которого следует, что для реакции $\Delta H^0 = 17100$ кал/моль.

В области температур 700 - 1100 К теплота образования FeS из Fe(α) и $1/2 S_2(г)$ близка к -35000 кал/моль. Комбинирование этой величины с приведенной выше приводит для реакции



к величине ΔH^0 , близкой к -18000 кал/моль.

Анализ данных, полученных разными авторами и приведенных в [2], показывает, что для реакции



она удовлетворительно описывается уравнением

$$[\%P] = -\frac{1700}{T} + 1,7. \quad (5)$$

Таким образом, теплота растворения Fe_3P в α -Fe между 700 - 1100°C близка к 7800 кал. Комбинируя эту величину с теплотой образования Fe_3P из α -Fe и красного фосфора, теплотами его плавления и испарения [3], можно оценить теплоту реакции



Теплота этой реакции $\Delta H^\circ = -46000$ кал/моль

Учитывая близость величин энтропий P_2 и S_2 [3] (например, при

1000 К $S_{S_2(g)} = 64,68$ кал/моль град, а $S_{P_2(g)} = 62,20$ кал/моль град) и приведенные величины ΔH° для реакций (3) и (6), можно считать, что тенденция фосфора к образованию растворов в железе существенно сильнее, чем у серы. Этим отчасти объясняется известная в практике металлургии значительная трудность рафинирования железа и стали от фосфора по сравнению с рафинированием серы. Этим же объясняется и более высокая растворимость фосфора в α -Fe, превышающая 2% (по массе) вблизи 1000°C, по сравнению с серой (около 0,030%).

Из-за различия в теплотах растворения Fe_3P и FeS в α -Fe при более низких температурах разница соответствующих растворимостей еще больше увеличивается.

Столь существенное отличие в термодинамическом поведении двух соседних легких элементов в растворах на основе железа, по-видимому, объясняется тем, что атом фосфора содержит на один валентный электрон меньше, чем сера, и разница в электроотрицательностях фосфора и железа больше, чем серы и железа /см., напр., [4] /.

Л и т е р а т у р а

1. W.H. Herrstein, F.H. Beck, M.G. Fontana, *Solubility and Permeability of Sulphur in Alpha-Iron* Trans. Met. Soc. of AIME, 242, №6, 1047-57, 1968.
2. M. Hansen, K. Anderka, *Constitution of binary alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill, New-York, 1958.
3. J.F. Elliot, M. Gleiser, *Thermochemistry for Steelmaking*, Mass, USA, London, 1960.
4. A.L. Allred, E.G. Rochow, *A scale of Electronegativity based on Electrostatic force*, Journ of Inorganic and Nuclear Chemistry, 5, №4, 264-274, 1958.

РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДА МАРГАНЦА В α -Fe, СОДЕРЖА-
ЩЕМ КРЕМНИЙ

Петрова Е.Ф., Рогов А.И., Шварцман Л.А.

Центральный научно-исследовательский институт черной
металлургии им. И.П.Бардина, г.Москва

Сульфид марганца является ингибиторной фазой, выделение которой из твердого раствора железа - кремний обеспечивает условия для получения необходимой текстуры при производстве трансформаторной стали. Поэтому для практики важно знать зависимость величины произведения растворимости $L_{MnS} = [\%Mn][\%S]$ от температуры.

Имеющиеся в литературе данные [1], [2] и [3], относящиеся к железу с 3 % S, противоречивы. В работах [1] и [2] измерения проводились лишь при одной концентрации марганца, в то время как в [3] исследовали выделение MnS при трех различных концентрациях этого элемента.

В настоящей работе ампульным методом проведены дополнительные определения L_{MnS} в диапазоне 950 - 1200°C для 3 % растворов кремния в железе, содержащем менее 1 % марганца, с использованием радиоактивного изотопа серы S^{35} .

При проведении опытов активность серы в ампуле задавалась "датчиком" - железом, содержавшим 0,08 % серы, т.е. двухфазной системой Fe - FeS.

При достижении равновесия в пластине изучаемого сплава в наружном слое возникала двухфазная область Fe - MnS, к которой непосредственно примыкала область твердого раствора насыщенного сульфидом марганца.

Таким образом, путем послойного радиометрического анализа определяли концентрацию серы в растворе, а содержание марганца определялось предварительно химическим анализом.

Полученные данные удовлетворительно согласуются с приведенными в [3]. Термодинамический анализ показывает, что результаты [3] и настоящей работы наилучшим образом отвечают известной теплоте образования сульфида марганца. Это позволяет

выбрать указанные результаты как наиболее достоверные и предложить следующее пригодное для практических расчетов уравнение для произведения растворимости сульфида марганца:

$$\lg Z_{MnS} = - \frac{9800}{T} + 3.74,$$

Рассмотрение имеющихся в литературе данных показывает, что присутствие в кремнистом феррите углерода при концентрациях выше 0,015% заметно увеличивает коэффициент активности серы.

1. N. Kinslie, A. Saybolt „Diffusion and solubility of sulfur in iron and silicon-iron alloys“, Journ. Iron and Steel Inst. 194, 3 (1960).
2. H. Fiedler „The solubility of sulfur in silicon-iron“ Trans. Met. Soc. A.I.M.E. 259, №2 (1962).
3. Молотиллов Б.Б., Петров А.К. и др. Поведение серы при тепловой обработке трансформаторной стали. В сб. "Сера в электротехнических сталях", г.Москва, Металлургиздат, 38-45 /1973/.

РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ АУСТЕНИТ-СМЕШАННЫЙ КАРБИД /Fe, C₂/, C₃ В СПЛАВАХ Fe-C₂-C

Мирзаев Д.А., Мирзаева Н.М.

Челябинский политехнический институт

На основе диаграммы состояния Fe-C при высоких давлениях

- [1] и данных о распределении хрома между γ -фазой и карбидом
- [2] рассчитана свободная энергия образования карбида

$$\Delta G = 4800 - 3,44T$$

и теплота смешения карбидов Fe, C₂ и C₂, C₃. Эти данные использованы для расчета равновесных концентраций аустенита и карбида /Fe, C₂/, C₃ в хромистых чугунах, которые нашли широкое применение как износостойкие материалы. Построены расчетные линии равновесных составов на диаграмме состояний системы Fe-C₂-C. Экспериментально изучено изменение распределения углерода и хрома между аустенитом и карбидами в зависимости от времени 10 часов. Отмечается согласие расчетных и экспериментальных данных. Рассчитанные концентрации использованы для оценки температур мартенситного интервала и выбора технологического режима закалки чугунов.

1. Zhukov A. I. et al. Acta Metal. 1973 v. 21, №3, 429-483.

2. Jellinghaus V.W., Heller R. Archiv Eisenhüttenwesen, 1972, №2, 108-110.

ТЕРМОДИНАМИКА $\gamma \rightarrow \alpha$ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА

Мирзаев Д. А., Пономарева Т. Н., Ульянов В. Г.

Челябинский политехнический институт

В работах [1,2] по скоростному охлаждению тонких образцов железа показано существование четырех ступеней $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, выявляющихся при повышении скорости охлаждения до $3 \cdot 10^5$ град/сек. Каждая ступень превращения реализуется в определенном интервале скоростей охлаждения и имеет определенную температуру (табл.1).

Таблица 1. Характеристики ступеней $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в железе

Номер ступени	Температура $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$ начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, °С	Интервал скоростей реализации, град/сек	Структура α -фазы
I	Снижается от 910 до 820° при увеличении охл. от 10 до $3 \cdot 10^4$ град/сек	$3 + 3 \cdot 10^4$	равноосные зерна
II	720	$3 + 8 \cdot 10^4$	массивный мартенсит
III	540	$(8 + 12) \cdot 10^4$	то же
IV	420	$(1,2 + 3) \cdot 10^5$	то же

В докладе обсуждается термодинамика бездиффузионного превращения в сплавах железа, у которых наблюдается четыре линии концентрационной зависимости $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$ соответственно числу ступеней в железе. Интенсивность изменения $dT_{\gamma \rightarrow \alpha}/dx_{\alpha}$ не одинакова для разных ступеней одной системы (табл.2).

Таблица 2. Влияние легирующих элементов на температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в железе.

легир. элемент	$\frac{dT_H^{\gamma \rightarrow \alpha}}{dX_{\text{л.э.}}}$ для ступеней $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения			
	I	II	III	IV
C	-	-	- 122	- 45
Ni	- 49	- 73	- 20	- 10,5
Mn	- 71	- 19	- 90	- 28
Cr	- 44	10	- 11	- 3
Mo	-	-	- 10	- 10

Это приводит к пересечению кривых $T_H^{\gamma \rightarrow \alpha} f(X_{\text{л.э.}})$ для разных ступеней. Установлена линейная связь между $T_H^{\gamma \rightarrow \alpha}$ четвертой ступени и свободной энергией перехода $(\Delta G_{\text{л.э.}}^{\gamma \rightarrow \alpha})$ легирующего элемента из γ -фазы в α -фазу. Существование этой зависимости объяснено в рамках классической теории зарождения. Зарождение α -мартенсита на четвертой ступени является гомогенным. Для остальных ступеней зарождению реализуется, по-видимому, на дефектах решетки. Рассчитаны зависимости движущих сил (разность свободных энергий при $T_H^{\gamma \rightarrow \alpha}$) от диффузионных $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений от концентрации. Показано, что движущие силы превращения на IV ступени уменьшаются с ростом концентрации и отличие от других ступеней, где рост $X_{\text{л.э.}}$ приводит к увеличению $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$. Поэтому существует критическая концентрация, начиная с которой превращение по четвертой ступени оказывается единственным и реализуется при всех, в том числе и малых, $V_{\text{охл.}}$. В сплавах Fe-Ni эта концентрация ($X_{\text{Ni}} = 0,30$) соответствует переходу к неравновесному мартенситу,

- [1] Жоргов С.Н., Мирзаев Д.А., Емельянов В.М. Физико-металлургия и металловедение, 1972, 34, вып. 7, 766.
- [2] Мирзаев Д.А., Жоргов С.Н., Емельянов В.М. Физико-металлургия и металловедение, 1973, 35, вып. 3, 5-7.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА В НИКЕЛЬ-ХРОМОВОМ СПЛАВЕ ПО ОТНОШЕНИЮ К КОНСТРУК- ЦИОННЫМ СТАЛЯМ

Земский С.В., Макашова Л.С., Голованенко С.А., Устименко В.А.
Центральный научно-исследовательский институт
им.Бардина, Москва

Ярославский политехнический институт
Коррозионная стойкость сплава ХН78Т в газообразном хлоре и
расплавах солей и щелочей зависит от содержания в сплаве углерода.
В биметаллах с плакирующим слоем из этого сплава содержание уг-
лерода в нем может повышаться при термической обработке за счет
углерода стали основного слоя. Степень науглероживания зависит
от термодинамической активности углерода в сплаве и сталях.

В работе с помощью радиоизотопа углерода определена рав-
новесная концентрация углерода в сталях и сплавах около границы
сплава ХН78Т со сталями 14Г2САФ или 12Х1МФ, соединенных диффузи-
онной сваркой, после отжига при 1200, 1100, 950°C. По данным о
распределении углерода найдены коэффициенты его термодинамичес-
кой активности и их температурные зависимости, которые выража-
ются уравнениями

$$f_1^c = \frac{\gamma_{14Г2САФ}}{\gamma_{ХН78Т}} = -0,96 + \frac{700}{T}; \quad f_2^c = \frac{\gamma_{12Х1МФ}}{\gamma_{ХН78Т}} = -0,34 - \frac{400}{T}.$$

Коэффициенты термодинамической активности углерода в сталях ниже,
чем в сплаве, в результате чего науглероживания сплава в рассмат-
риваемых биметаллах практически не происходит.

Найдены коэффициенты диффузии углерода в сталях и сплаве и
их температурные зависимости, определены энергии активации диф-
фузии, частотный множитель и изменение энтальпии.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА
В СТАЛЯХ 16ГС И 09Г2С

Алексеев В.И., Дерябина В.И., Парнис М.М.

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, г. Москва

Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимии, г. Ленинград

Термодинамический анализ химических реакций в сложнелегированных сталях затруднен, если неизвестны термодинамические активности и парциальные свободные энергии компонентов. Действительно, в ряде работ, например в [1, 2, 3], показано, что в пределах области гомогенности карбидов величины парциальной свободной энергии углерода и ванадия изменяются в несколько раз, в то время как интегральная свободная энергия остается практически постоянной. Скорость реакций и равновесие при взаимодействии стали с внешней средой, например при водородной коррозии и обезуглероживании, определяется величиной термодинамической активности углерода в стали. В этой связи изучение закономерностей изменения термодинамической активности углерода при изменении состава и температуры имеет определенный научный и технологический интерес.

В данной работе в интервале 550–1000°C определена термодинамическая активность углерода в сталях 16ГС и 09Г2С, весьма перспективных для использования в аппаратуре химического синтеза и котельных установок. С целью выявления связи между величиной α_c и стойкостью указанных сталей против водородной коррозии были проведены испытания в условиях всестороннего воздействия водорода при давлении 20 и 50 атм и температуре 350 и 400°C.

Термодинамическая активность углерода получена из данных о гетерогенном равновесии с участием газовых смесей H_2 – CH_4 . В условиях эксперимента осуществлялась практически лишь одна реакция: $\underline{C} + 2H_2 = CH_4$, где $\underline{C}$ – углерод в стали.

Показано, что во всем исследованном интервале температур величины α_c для сталей 16ГС и 09Г2С практически совпадают. Точки фазовых превращений C_1 и C_3 для указанных сталей соответствуют температурам 850 и 700°C, в то время как для сталей, легированных только марганцем, эти температуры равны 830 и 650°C [4].

Для области температур существования δ - твердого раствора /выше 850°C/ коэффициент активности углерода $f_c^{Mn, Si}$, обусловленный присутствием Mn и Si, найден равным 2,5.

Найдено, что в интервале температур сосуществования δ и δ' - фаз величина a_c в сталях 16ГС и 09Г2С значительно ниже, чем в углеродистой. Причем, по мере уменьшения доли δ - фазы указанная разница значений a_c увеличивается, что указывает на обогащение δ - фазы марганцем.

В области сосуществования δ - фазы и цементита термодинамическая активность углерода более чем в 100 раз ниже, чем в углеродистой стали. Это также свидетельствует о том, что цементит, находящийся в равновесии с δ - фазой, сильно обогащен марганцем. Влияние кремния на величину a_c при указанном фазовом составе практически не сказывается. По-видимому, кремний очень мало растворим в цементите. °

Результаты исследования механических свойств стали 20 и 16ГС в исходном состоянии и после обработки водородом показали, что у стали 20 после 1000 часов выдержки при 400°C и давлении водорода 50 кгс/см² в несколько раз снижаются пластические свойства. Примерно такое же снижение пластичности стали 16ГС наблюдается лишь после 10000 часов выдержки при тех же условиях. Иными словами, сталь 16ГС примерно в 10 раз более стойка против водородной коррозии, чем сталь 20.

Результаты исследования механических свойств стали 09Г2С, бывшей в эксплуатации в течение 80000 часов при 230-420°C и давлении 20 кгс/см² показали, что признаков водородной коррозии нет.

Таким образом, между величиной термодинамической активности углерода и водородостойкостью стали наблюдается устойчивая корреляция.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 В.И.Алексеев, Е.В.Фивейский, Л.Н.Палагин, А.С.Панов, ИФХ, 1968, 10, 3, 615-619. 2 В.И.Алексеев, А.С.Панов, Е.В.Фивейский, Л.А.Шварцман, "Thermodynamics of Nuclear Metals", 1967", "International Atomic Agency," Vienna, 1968. 3. В.И.Малкин, В.В.Покидышев, "Изв.АН СССР. Металлы", 1969, № 2, 183-187. 4. Metals Handbook, Amer. Soc. for Metals, Cleveland 1948.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА В АУСТЕНИТЕ И ЦЕМЕНТИТЕ

Алексеев В.И., Парнис М.М.

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им.И.П.Бардина, Москва

Циркуляционным методом [1] в интервале 900–1000°C исследованы равновесия газовых смесей $H_2 - CH_4$ с углеродом сплавов $Fe - V - C$, $Fe - Mn - C$, $Fe - V - Mn - C$, $Fe - V - Cr - C$, $Fe - Mo - C$. Концентрация легирующих элементов варьировалась в пределах от 0,40 до 9,0 вес.% /по массе/, а концентрация углерода – в пределах от 0,02 до 3,0 вес.%. Указанные интервалы составов охватывали широкий круг конструкционных и инструментальных сталей, а также дозвтектических чугунов. Исходные сплавы /практически безуглеродистые/, выплавленные в индукционной вакуумной печи, последовательно науглероживались из газовой фазы $H_2 - CH_4$, содержащей радиоактивный углерод. Концентрацию метана измеряли путем непрерывного контроля уровня радиоактивности газа, циркулирующего над исследуемым образцом [2]. Такая методика позволяла в одном опыте определять термодинамические и кинетические характеристики реакции $C + 2H_2 = CH_4$, где C – углерод в стали.

Показано, что термодинамическая активность углерода во всех исследованных сплавах ниже, чем в бинарных сплавах $Fe - C$. По мере повышения концентрации углерода активность его растет во всех случаях, когда фазовый состав исследуемого образца отвечает четырех-, трех-, и двухвариантному состоянию системы, независимо от числа и природы присутствующих в сплаве карбидов. Однако скорость указанного роста активности углерода закономерно уменьшается по мере увеличения числа фазовых составляющих образца. Отчетливо выраженная моновариантность, свидетельствующая о появлении третьей фазы /для трехкомпонентных систем/, наступает при разных концентрациях углерода в зависимости от состава сплава.

В табл. I приведены данные о концентрации углерода, при которой начинается образование цементита в сплавах $Fe - V - C$ и

Fe-Mn-C. В этой же таблице приведены данные о термодинамической активности углерода в цементите. Видно, что величины активности углерода в цементите, образующемся в указанных сплавах, существенно ниже, чем в цементите бинарных сплавов Fe - C / $a_c = 1,04$ [3] /, что свидетельствует о растворимости V и Mn в цементите.

Из полученных в работе результатов следует, что в двухфазной области, состоящей из аустенита и специального карбида, повышение термодинамической активности углерода по мере роста его концентрации в сплаве обусловлено изменением состава одновременно аустенита и карбида.

На основе полученных экспериментальных данных вычислены параметры взаимодействия углерода с легирующими элементами в твердых растворах и карбидах.

Таблица I

Система	Температура, °C	Содержание легирующих элементов в исходных сплавах, % по массе		Концентрация углерода, отвечающая началу образования цементита, % по массе	Активность углерода в цементите
		V	Mn		
Fe - V - C	900	0,43	-	1,38	0,92
	900	0,91	2	1,60	0,93
Fe-Mn-C	900	-	4,28	1,32	0,89 ^{x/}
	900	-	8,75	1,22	0,71 ^{x/}

x/ В системе Fe-Mn-C при исследованных здесь концентрациях марганца специальный карбид не образуется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В.И., Суровой Ю.Н. „Заводская лаборатория“, 1965, № 11, 1356-1358.
2. Алексеев В.И., Парнис М.М. „Заводская лаборатория“, 1972, № 10, 1207-1208.
3. Flender H, Weber H, *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 1962, 10, 723-732.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДА С МЕТАЛЛАМИ

Зотов В.С.

Московский инженерно-физический институт

В докладе рассматриваются некоторые закономерные изменения характера взаимодействия углерода с металлами в зависимости от их положения в Периодической системе элементов. Сделана попытка построения обобщенной многоэлементной равновесной диаграммы состояния углерод-металл четвертого периода. Максимальный предел растворимости углерода в металлах, вид областей гомогенности металлических фаз трактуются с позиций конфигурационной модели твердого тела Г.С.Самсонова и представлений Энгеля-Брюера, с помощью которых прослеживаются качественные аналогии зависимости указанных свойств и, например, СВАСК /статистический вес атомов со стабильной конфигурацией/ металлов от группы к группе четвертого периода.

Некоторые термодинамические характеристики взаимодействия углерода с металлами: теплота растворения, энергии образования карбидов, энергии активации диффузионных процессов в твердых фазах и т.п. могут быть определены по достаточно простым полумпирическим линейным выражениям, включающим физические характеристики металлов.

На ЭВМ на основе литературных данных произведена оценка достоверности аппроксимаций линейными выражениями. Проанализирована правомерность таких приближений, приведены прогнозируемые термодинамические параметры взаимодействия углерода с металлами, имеющими гексогональную плотноупакованную структуру.

ВЕКТОРНЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ДВУХ ФАЗ В n -КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Удовский А.Л., Гайдуков А.М., Иванов О.С.

Институт металлургии им.А.А.Байкова АН СССР, г.Москва

Наиболее общий вид условий фазового равновесия i и j фаз может быть представлен в векторной форме для n -компонентных систем [1].

Физический смысл уравнений фазового равновесия раскрывается при рассмотрении работы "обобщенной химической силы" $/G'_x = \Delta\mu/$; особенно наглядно раскрывает физический смысл соотношения площадей вдоль конноды в координатах $\Delta\mu - x$, аналогичное известному правилу Максвелла для фазового перехода жидкость-газ чистого компонента в координатах $P - V$ [2].

Понятие коннодной поверхности, образуемой "движением" фиксированной конноды в пространстве Т-Р-состав при изменении Т и Р, необходимо для изображения и расчета равновесных состояний, имеющих место в сплавах, в $/i + j/$ - фазной области, при изменении внешних параметров $/T, P, концентраций/$. В частности, коннодная поверхность, образуемая $1/$ "неравномерным вращением" вектора-конноды, проходящего через фиксированную точку $/$ средний состав сплава $/$, и $2/$ при изменении длин отрезков от концов вектора-конноды до этой фиксированной точки, определяется изменяющимися равновесными состояниями, происходящими с $/i + j/$ - фазным сплавом постоянного среднего состава. При изменении внешних параметров коннодные поверхности представляют непосредственный практический интерес. Уравнения фазового равновесия удобно представить в специальных координатах, естественных для конноды; при этом удается ликвидировать важнейший недостаток, присущий всем, начиная от Гиббса, термодинамическим расчетам, например [3], одно-двухфазных границ диаграмм состояния n -компонентных систем $/n > 2/$: благодаря удачному выбору параметров, характеризующих сплавы, находящиеся в $/i + j/$ фазной области, число уравнений фазового равновесия становится равным числу неизвестных в них, тогда как при традиционном рассмотрении число неизвестных на $/n - 2/$ боль-

ше числа уравнений при $T, P = const$.

Двухкомпонентная Т-Р-Х диаграмма состояния определяется простым вариационным соотношением [1], имеющим наглядный геометрический смысл.

1. А.М.Гайдуков, А.Л.Удовский, О.С.Иванов. ДАН, т.225, № 5, 1093 /1975/.
2. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика, "Наука", М., 1964, 84-85.
3. Л.Кауфман, Х.Бернштейн. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ, М."Мир", 1972.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аббасов А.С. 84, 86, 88
Аббасов Р.М. 153
Азизов Т.Х. 84, 86, 88
Акчурун Р.Х. 79
Алексеев В.И. 195, 196, 198
Алиев И.Я. 86, 88
Алиева Н.А. 86
Альфэр С.А. 70
Аминов Т.Г. 171
Андреев А.А. 28
Андреева Л.П. 148, 149
Антохов А.М. 99
Аристова Н.М. 143
Афанасьев Ю.А. 136
Бабанлы М.Б. 89
Баянов А.П. 8, 136
Белоруков Е.В. 150
Биннатов К.Г. 152, 153
Блудилин Е.М. 59
Болгар А.С. 145, 146
Боднарь И.В. 164
Борцевский А.С. 93
Бурылев Б.П. 17, 18
Бутенко Е.В. 79
Бушманов В.Д. 62
Быкова М.А. 10
Вайсбурд С.Е. 12, 31
Вареха Л.А. 103
Вашуков И.А. 41, 43
Великанова Г.Я. 165
Вечер А.А. 55, 57, 70, 72,
98, 124, 127, 129,
154, 156, 159
Вечер Р.А. 129
Вигдорович В.Н. 79
Виницкий А.Л. 186
Винокурова Г.А. 112
Владимирова В.А. 140
Воловик Л.С. 146
Воронин Г.Ф. 3
Гайдуков А.М. 201
Ганченко Е.Н. 196
Гейдериx В.А. 112, 115, 116
Гельд П.В. 147, 148, 149,
150, 160, 161
Генералова С.А. 76
Герасимов Я.И. 100
Гервасьев М.А. 186
Глазов В.М. 52, 53, 80, 81
Голобоков Н.Н. 86
Голованенко С.А. 195
Гольдштейн М.И. 183, 186
Гончарук Л.В. 122
Горох А.В. 174
Горшкова Т.И. 3
Горячева В.И. 100
Грудецкий А.В. 140
Гудин О.А. 6
Гузев Л.С. 119
Гуревич М.Е. 49, 60
Гусаков А.Г. 55, 57, 154,
156, 159
Данилин В.Н. 172, 173
Дерябина В.И. 196
Дроздова С.В. 146
Егоркин В.В. 65
Емельянов В.Н. 83
Емельяненко Л.П. 189

- Еременко В.Н. 128
Есин Ю.О. 160
Еськов В.М. 124, 127
Жетенов В.И. 161
Загряжский В.Л. 150
Зеленков И.А. 166
Земский С.В. 195
Зиновьева Г.П. 148
Зотов В.С. 200
Зотова Т.В. 80
Иванов О.С. 201
Иванченко Ю.М. 113
Иоффе П.А. 12
Исмаилов Ф.И. 84
Калишевич Г.И. 149, 150
Канторович И.И. 72
Карагодин Ю.А. 21, 80
Касьян В.Н. 145
Касьянова А.В. 103
Кауль А.Р. 54
Камина Т.А. 103, 106, 109
Каширин В.Б. 6
Китаев А.Д. 176
Кобер В.И. 20, 66
Коваленко Н.В. 77
Кожеурова Н.В. 120
Козлов Э.В. 6, 33, 36
Козыро А.А. 55, 57, 154, 156, 159
Кокоулин О.К. 66
Конonenko В.Л. 177
Корепанова Н.А. 96
Корнишин Ю.В. 46
Котман Н.А. 151
Котчурба Е.С. 93
Кремль Э.Л. 31
Кузнецов А.Н. 162
Кузнецов Г.М. 170, 171, 175
Кузнецов Ю.С. 120
Кузнецова С.К. 171
Кулиев А.А. 45, 89
Кулиева Н.А. 138
Кулишенко В.М. 166
Кунин Л.Л. 176
Кутолин С.А. 38, 43
Куцев В.С. 51
Кученок И.Б. 54
Кучеренко Л.А. 143
Лаптев Д.М. 173
Ларионов Л.Н. 46, 49, 59, 60, 177
Лебедев В.А. 14, 66
Левшин Г.А. 135
Леонов М.П. 170, 171
Леушина А.П. 90
Лисянский А.А. 23
Литвиненко В.Ф. 145
Лобанов А.А. 79
Лукашенко Г.М. 121, 122, 123
Луцкая Л.Ф. 148, 149
Майорова Е.А. 10
Макашова Л.С. 195
Малец Г.А. 131
Малкова А.С. 76
Мамедов А.Н. 45, 86, 89, 138
Маслова Э.В. 77
Матяс Э.Е. 164
Мелех Б.Т. 28, 77
Метлин Ю.Г. 54
Мешков Л.Л. 119
Мехрабов А.О. 152, 153
Мечковский Л.А. 98
Мирзаев Д.А. 192, 193
Мирзаева Н.М. 192
Михельсон А.В. 149

- Могутнов Б.М. 168
Морачевский А.Г. 10
Морозова М.П. 140
Мурадов В.Г. 64
Мустафаев Р.А. 153
Мустафаев Ф.М. 84, 86, 88

Николаева Л.Д. 140
Никольская А.С. 100
Никонова И.В. 175
Ничков И.Ф. 66

Ожегов П.И. 69, 176
Орлик Л.К. 134
Орлова Г.М. 96
Ощерин Б.Н. 25, 27

Павлова Л.М. 52, 53, 81
Пантелеева Т.С. 53
Парнис М.М. 196, 198
Пашинкин А.С. 76
Петренко Р.А. 173
Петров Г.С. 129
Петрова Е.Ф. 191
Петрова Ж.К. 82, 83

Пономарева Т.Н. 193
Попов В.В. 183
Примаченко В.Ф. 146
Путинцев Ю.В. 149

Распопин С.П. 66
Резухина Т.Н. 103, 106, 109
Рогов А.И. 189, 191
Роднянская А.Л. 175
Рябов Р.А. 161

Савицкий А.А. 70, 72
Салий В.И. 161
Самир Абу Али 98, 112

Самохвал В.В. 70, 72, 124, 127
Семенкович С.А. 28, 77
Серебренников Н.Н. 160
Сидорко В.Р. 123
Симонова М.В. 90
Синицкий Н.Е. 49, 60
Сирота Н.Н. 134
Скоропанов А.С. 98, 159
Смирнов А.В. 90
Смоляренко Э.М. 99
Соколовская Е.М. 119
Соколовский Т.Д. 82
Старенченко С.В. 36
Стеценко И.В. 182
Судакова Н.П. 149
Суриков В.И. 147
Сычев Н.И. 149

Тайлашев А.С. 36
Тимофеева И.И. 145, 146
Тиханкин Г.А. 119
Томило Ж.М. 151
Третьяков Д.Д. 54
Трошкина В.А. 143

Удовский А.А. 201
Ульянов В.Г. 193
Ульянов В.И. 189
Устищенко В.А. 195
Уфимцев В.Б. 65, 79

Фесенко В.В. 146
Федоров В.Н. 175
Цветкова Л.В. 77
Цемехман Л.Ш. 12

Черемных В.Г. 183
Чунтонов К.А. 62, 162

Напоминов Б.В. 173
Напоминов Н.Г. 168
Шварцман Л.А. 189, 191
Павлова Л.К. 145
Петрова С.Н. 116
Шинков В.И. 120
Штерн Д.И. 6

Штольц А.К. 147
Шурай П.Е. 172, 173
Юрченко Ю.Ф. 59, 177, 180, 182
Ямщиков Л.Ф. 66
Яценко С.П. 62, 162

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Воронин Г.Ф., Горшкова Т.И. Методика подбора и термодинамического расчета систем сплавов с незначительной зависимостью давления насыщенного пара от температуры	8
Козлов Э.В., Штерн Д.М., Каширин В.Б., Гудин О.А. Применение современных методов статистической физики в теории фазовых переходов порядок -- беспорядок	6
Баянов А.П. Вероятная информация о характере химической связи из термодинамических данных для сплавов с участием лантаноидов	8
Морачевский А.Г., Майорова Е.А., Быкова М.А. Термодинамические свойства соединений натрия с элементами второй -- шестой групп периодической системы	10
Иоффе П.А., Вайсбурд С.Е., Цемехман Л.Ш. Термодинамические свойства и природа химической связи в твердых сульфидах железа /по данным ЯГРС/	12
Лебедев В.А. Термодинамические свойства сплавов F-элементов и физико-химические свойства компонентов	14
Бурылев Б.П. О концентрационной и температурной зависимостях избыточных термодинамических свойств растворов	17
Бурылев Б.П. Метод расчета термодинамических свойств растворов из анализа линии ликвидус вблизи химических соединений	18
Кобер В.И. Термодинамические свойства металлических сплавов и химический характер взаимодействия атомов-компонентов	20
Иванченко Ю.М., Лисянский А.А. Электронные вклады в термодинамику разбавленных магнитных сплавов	23
Ощерин Б.Н. Прогнозирование свойств тройных полупроводниковых соединений	25
Ощерин Б.Н. О расчете характеристической температуры Дебая	27
Мелех Б.Т., Семенович С.А., Андреев А.А. О термодинамических критериях характера плавления полупроводниковых соединений	28

Вайсбурд С.Е., Кремер Э.Л. Термодинамические свойства и структурная модель твердого сплава, учитывающая концентрационные неоднородности	31
Козлов Э.В., Емельянов В.Н. Расчет скрытой теплоты перехода порядок — беспорядок в сплаве Cu_3Au	33
Козлов Э.В., Тайдашев А.С., Старенченко С.В., Голобоков Н.Н. Рентгеноструктурное исследование параметров порядка, температуры и типов превращения порядок — беспорядок в бинарных сплавах с ГЦК решеткой	36
Кутолин С.А. Упрощенные модели конденсированной среды и методы сравнительного расчета физико-химических свойств веществ	38
Вашуков И.А., Кутолин С.А. Термодинамические свойства и распределение электронных полос в карбидах d -переходных металлов	41
Вашуков И.А., Кутолин С.А. Термодинамические свойства и распределение электронных полос в соединениях железа с SP -элементами	43
Мамедов А.Н., Кулиев А.А. Аналитическое выражение термодинамических свойств сплавов	45
Корнюшин Ю.В., Лариков Л.Н. О применимости некоторых термодинамических соотношений для прогнозирования процессов, происходящих при нагреве металлических сплавов	46
Лариков Л.Н., Гуревич М.Е., Синицкий Н.Е. Методы оптимизации термической обработки сплавов с использованием термодинамических параметров	49
Куцев В.С. Суммы состояний и термодинамические свойства некоторых соединений переходных металлов	51
Глазов В.М., Павлова Л.М. Термодинамический анализ поведения соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ в системах с германием	52
Глазов В.М., Павлова Л.М., Пантелеева Т.С. О методе оценки степени диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения при температуре плавления на основе изучения фазовой диаграммы ...	53
Кауль А.Р., Куценок И.Б., Метлин Ю.Г., Третьяков Ю.Д. Новые твердые электролиты с катионной проводимостью для исследования термодинамики металлических сплавов	54

Вечер А.А., Гусаков А.Г., Козыро А.А. Низкотемпературный адиабатический калориметр с индиевым уплотнением	55
Вечер А.А., Гусаков А.Г., Козыро А.А. Термографическая установка для измерения теплоемкости и теплот фазовых превращений методом тройного теплового моста	57
Ларинов Л.Н., Юрченко Ю.Ф., Блудилин Е.Н. К теории дифференциальных сканирующих калориметров	59
Ларинов Л.Н., Гуревич М.Е., Синицкий Н.Е. Развитие методики исследований аномалий коэффициента термического расширения и объемных эффектов превращений в сплавах	60
Бушманов В.Д., Яценко С.П., Чунтонов К.А. Измерение теплот образования соединений щелочных металлов с элементами УВ подгруппы	62
Мурадов В.Г. Атомно-абсорбционный метод исследования термодинамических свойств металлических сплавов	64 822
Егоркин В.В., Уфимцев В.Б. Применение метода мгновенного фиксирования потенциала к исследованию термодинамических свойств твердых разбавленных растворов /на примере систем $In\ Sb - Zn$ и $In\ Sb - Cd$ /	65
Ямщиков Л.Л., Лебедев В.А., Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., Кокоулин О.К. Опыт одновременного измерения методом э.д.с. термодинамических свойств нескольких соединений с одним электроотрицательным элементом	66 822
Ожегов П.И. Распределение молекулярных потоков и отклонение определяемого давления пара от равновесного в эффузионной камере	69
Савицкий А.А., Самохвал В.В., Вечер А.А., Альфер С.А. Исследование электролитических свойств монокристаллического фторида кальция, применяемого при исследовании термодинамических свойств сплавов металлов методом э.д.с.	70

Савицкий А.А., Самохвал В.В., Вечер А.А., Канторович И.И. К вопросу об определении термодинамических свойств сплавов активных металлов методом э.д.с. с твердыми электролитами. Интеграл переноса	72
Пашинкин А.С., Малкова А.С., Генералова С.А. Определение давления диссоциации арсенопирита и некоторые методические особенности метода точек росы	76
Мелех Б.Т., Цветкова Л.В., Коваленко Н.В., Маслова Э.Б., Семенович С.А. Исследование термодинамических свойств халько- генидов сурьмы методом электродвижущих сил	77
Акчурин Р.Х., Бутенко Е.В., Вигдорович В.Н., Лобанов А.А., Уфимцев В.Б. Термодинамика дефектов и область гомогенности ...	79
Глазов В.М., Зотова Т.В., Карагодин Ю.А. Термодинамика квазибинарных систем одноименных халькогенидов меди, германия и олова	80
Глазов В.М., Павлова Л.М. К методике термодинамической оценки протяженности областей гомогенности в двойной сис- теме	81
Петрова Ж.К., Соколовский Т.Д. Теплосемкость теллурида кадмия	82
Петрова Ж.К. О нахождении значений теплосемкости твердых растворов халькогенидов кадмия	83
Мустафаев Ф.М., Исмаилов Ф.И., Азизов Т.Х., Аббасов А.С. Термодинамика, выращивание монокристаллов и некоторые физичес- кие свойства халькогенидов серебра	84
Азизов Т.Х., Алиев И.Я., Мустафаев Ф.М., Алиева Н.А., Аббасов А.С., Мамедов А.Н. Термодинамические свойства халько- генидов меди	86
Азизов Т.Х., Алиев И.Я., Мустафаев Ф.М., Аббасов А.С. Определение энтальпии образования La_2Se_3 , Gd_2Se_3 , Pb_2Se_3 , Nd_2Se_3 , $LaGaSe_3$ методом прямого синтеза в калориметри- ческой бомбе	88

- Кулиев А.А., Мамедов А.Н., Бабанлы М.Б. Термодинамическое исследование систем $Tl_2C''-Ga(In)_2C_3''$ ($C''=S, Se, Te$) (89) 822,55
- Леушина А.П., Смирнов А.В., Симонова М.В. Термодинамические свойства и электропроводность $PbTe$ (90) 822,55
- Борщевский А.С., Коцюрба Е.С. Термодинамические исследования полупроводников $A^2B^4C_2^5$ /эксперимент и расчеты/ (93) 822,55
- Корепанова Н.А., Орлова Г.М. Теплоемкость полупроводниковых стекол $SbGe_xSe_y$ в интервале 80-300 К 96
- Вечер А.А., Мечковский Л.А., Самир Абу Али, Скоропанов А.С. Энтальпии образования четверных интерметаллических соединений $CuCdInTe_3$ и $Cu_7Cd_3In_7Te_{17}$ (98) 822,55
- Антюхов А.М., Смоляренко Э.М. Энтальпия и энтропия перехода фосфора из аморфного в кристаллическое состояние 99
- Горячева В.И., Никольская А.С., Герасимов Я.И. Изучение термодинамических свойств промежуточных фаз в системе гадолиний-сурьма (100) 822,55
- Резухина Т.Н., Касьянова А.В., Кашина Т.А. и Варёха Л.А. Термодинамические свойства интерметаллидов и твердых растворов в системах $Mo-Zr, W-Zr, Ta-Zr, Re-Zr$ (103) 822,55
- Кашина Т.А., Резухина Т.Н. Термодинамические свойства интерметаллидов и твердых растворов в системах $Fe-W, Fe-Mo, Co-W$ (106) 822,55
- Резухина Т.Н., Кашина Т.А. Термодинамическая стабильность интерметаллидов тугоплавких металлов (109) 822,55
- Винокурова Г.А., Самир Абу Али, Гейдериx В.А. Термодинамические свойства твердых сплавов железа с цинком 112
- Гейдериx В.А. Термодинамика халькогенидов переменного состава элементов группы железа (115) 822,55

Шевелёва С.Н., Гейдериx В.А. Термодинамические свойства теллуридов никеля	116
Тиханкин Г.А., Мешков Л.Л., Гузей Л.С., Соколовская Е.М. Термодинамические свойства сплавов никеля с элементами /У и УI/ в групп периодической системы	119
Шишков В.И., Кузнецов Ю.С., Кожеурова Н.В. Активности компонентов металлических сплавов железо-кобальт и железо-никель	120
Лукашенко Г.М. Термодинамические свойства сплавов d-переходных металлов в связи с особенностями их электронного строения	121
Лукашенко Г.М., Гончарук Л.В. Исследование термодинамических свойств соединений хрома с галлием методом измерения э.д.с.	122
Еременко В.Н., Лукашенко Г.М., Сидорко В.Р. Термодинамические свойства германидов ванадия	123
Вечер А.А., Еськов В.М., Самохвал В.В. Термодинамические свойства твердых сплавов алюминия с железом	124
Еськов В.М., Вечер А.А., Самохвал В.В. К вопросу об оценке содержания кислорода в твердых сплавах алюминий-3d-переходный металл, полученных алюмотермическим восстановлением	127
Петров Г.С., Вечер Р.А., Вечер А.А. Об оценке термодинамической устойчивости некоторых сплавов элементов группы железа к воздействию фторидов	129
Малец Г.А. Термодинамические свойства интерметаллических соединений в системах ниобий-алюминий и ниобий-олово	131
Сирота Н.Н., Орлик Л.К. Термодинамические свойства сплавов марганца и платины	134

- Алексеев В.И., Левшин Г.А. Термодинамические свойства некоторых сплавов системы железо-ниобий 135 *342*
- Баянов А.П., Ганченко Е.Н., Афанасьев Ю.А. Применение метода э.д.с. для исследования термодинамических свойств сплавов тяжелых лантаноидов с Р-элементами 136 *822*
- Мамедов А.Н., Кулиева Н.А. Термодинамические свойства и диаграмма состояния системы $Tl-Zn-Sb$ 138
- Морозова М.П., Владимирова В.А., Грудецкий А.В., Николаева Л.Д. Физико-химическое исследование системы $Co-Se$ 140
- Аристова Н.М., Кучеренко Л.А., Трошкина В.А. Теплоемкость и термодинамические функции $Ni-Al$ 143
- Литвиненко В.Ф., Болгар А.С., Касьян В.Н., Шведова Л.К., Тимофеева И.И. Энтальпия и теплоемкость нитрида ванадия в области гомогенности 145 *343*
- Воловик Л.С., Болгар А.С., Фесенко В.В., Дроздова С.В., Примаченко В.Ф., Тимофеева И.И. Энтальпия и теплоемкость дисульфида ниобия и дисульфида тантала 146 *812*
- Суриков В.И., Штольц А.К., Гельд П.В. Электронная теплоемкость сплавов $(V_{1-x}Cr_x)_3(Si_{1-y}Ge_y)$ и V_3Ga 147 *823*
- Андреева Л.Н., Зиновьева Г.Н., Луцкая Л.Ф., Гельд П.В. Использование термодинамической теории для обсуждения аномалии термомеханических характеристик силицидов марганца 148
- Андреева Л.Н., Гельд П.В., Калишевич Г.Н., Луцкая Л.Ф., Михальсон А.В., Путинцев К.В., Судакова Н.П., Сычев Н.И. Использование термодинамических данных для построения магнитно-диagramм твердых растворов $Mn_5Si_3-Fe_5Si_3$ и Mn_3Si-Fe_3Si 149
- Белокурог В.В., Калишевич Г.Н., Гельд П.В., Загряжский В.Л. Термодинамические свойства и электронный спектр Германидов Mn_5Ge_3 150 *822*

- Томило Ж.М., Кофман Н.А. Теплоемкость титана и сплавов
в интервале 4,2-11 К (151)
- $Ti_{0,95} Sc_{0,05}$, $Ti_{0,91} Sc_{0,09}$
Биннатов К.Г., Мехрабов А.О. Калориметрическое исследование
фазового перехода порядок-беспорядок в сплавах систем никель-
хром и никель-железо-хром 152
- Мехрабов А.О., Мустафаев Р.А., Аббасов Р.М., Биннатов К.Г.
Исследование фазового состава сплавов системы свинец-таллий
методами теплофизики и дилатометрии 153
- Вечер А.А., Гусаков А.Г., Козыро А.А. Термодинамические
свойства сплавов системы медь-никель 154
- Вечер А.А., Гусаков А.Г., Козыро А.А. Составляющие тепло-
емкости меди, никеля и медно-никелевых сплавов в интервале
температур 45 - 700 К 156
- Вечер А.А., Гусаков А.Г., Козыро А.А., Скоропанов А.С.
Энтальпии образования твердых сплавов в системе никель-медь.. 159
- Есин Ю.О., Серебренников Н.Н., Гельд П.В. Температурные
зависимости энтальпий образования сплавов переходных металлов
с элементами III и IV^B подгрупп (160)
- Салий В.И., Рябов Р.А., Гельд П.В., Житенев В.И. Влияние
легирования на энергию связи атомов водорода в решетке альфа-
железа (161)
- Кузнецов А.Н., Яценко С.П., Чунтонов К.А. Теплоты образо-
вания халькогенидов щелочных металлов состава Me_2X (162)
- Боднарь И.В., Матяс Э.Е. Термодинамический анализ сплавов
квазибинарных систем на основе соединений $A^{III}B^V$ (164)
- Великанова Т.Я. Свободная энергия образования кубических
карбидов молибдена и вольфрама (165)
- Зеленков И.А., Кулишенко В.М. Наблюдение фазового перехода
в алюминиде титана методом ЯГР на примесных атомах ⁵⁷Fe .. (166)

Могутнов Б.М., Шапошников Н.Г. Термодинамический расчет равновесий интерметаллических соединений с широкой областью гомогенности с твердыми растворами 168

Кузнецов Г.М., Леонов М.П. Расчет энтальпий и энтропий фазовых переходов химических соединений 170 822

Леонов М.П., Кузнецов Г.М., Аминов Т.Г., Кузнецова С.К. Использование термодинамической информации о двойных системах для расчета фазовых равновесий в более сложных системах 171

Данилин В.Н., Шурай П.Е. Расчет двойных диаграмм плавления металлических систем по термодинамическим параметрам компонентов 172 822

Данилин В.Н., Лаптев Д.М., Шурай П.Е., Петренко Р.А., Шапошников Б.В. Влияние термодинамических свойств на кристаллизацию эвтектических сплавов 173 822

Горох А.В. О критических фазах в равновесных эвтектических и эвтектоидных системах 174

Кузнецов Г.М., Федоров В.Н., Роднянская А.Л., Никонова И.В. Термодинамический расчет диаграммы состояния и исследование сплавов системы медь-хром-цирконий 175 822

Ожегов П.И., Кунин Л.Л., Китаев А.Д. Определение термодинамических свойств и кинетических параметров испарения системы олово-углерод методом давления пара 176

Ларинов Л.Н., Юрченко Ю.Ф., Кононенко В.Л. Изменение теплосодержания и объема как способ прогнозирования разрушения пластически деформированных металлов 177 822

Юрченко Ю.Ф. Изменение теплосодержания и структуры при нагреве пластически деформированных металлов и сплавов 180 822

Юрченко Ю.Ф., Стеценко И.В. Термодинамические характеристики и структурные превращения при нагреве упрочнённых сталей 182 822

- Гольдштейн М.И., Попов В.В., Черемных В.Г. Термодинамический расчет состава и растворимости комплексных карбонитридов, образующихся в малоуглеродистых низколегированных сталях 188
- Гольдштейн М.И., Гервасьев М.А., Виницкий А.Л. Термодинамика и кинетика процесса растворения специальных карбидов в аустените 186
- Емельяненко Л.П., Рогов А.И., Ульянов В.И., Шварцман Л.А. О растворимости серы и фосфора в δ -Fe 189
- Петрова Е.Ф., Рогов А.И., Шварцман Л.А. Растворимость сульфида марганца в δ -Fe, содержащем кремний 191
- Мирзаев Д.А., Мирзаева Н.М. Расчет равновесия аустенит-смешанный карбид $Fe, C_2 / \gamma, C_2$ в сплавах $Fe - C - C_2$ 192
- Мирзаев Д.А., Пономарева Т.Н., Ульянов В.Г. Термодинамика $\gamma \rightarrow \delta$ превращения в сплавах железа 193
- Земский С.В., Макашова Л.С., Голованенко С.А., Устищенко В.А. Определение относительной термодинамической активности углерода в никель-хромовом сплаве по отношению к конструкционным сталям 195
- Алексеев В.И., Дерябина В.И., Парнис М.М. Термодинамическая активность углерода в сталях 16ГС и 09Г2С 196
- Алексеев В.И., Парнис М.М. Влияние легирующих элементов на термодинамическую активность углерода в аустените и цементите 198
- Естов В.С. Взаимодействие углерода с металлами 200
- Удовский А.Л., Гайдуков А.М., Иванов О.С. Векторный подход к проблеме термодинамического равновесия двух фаз в n -компонентных системах 201

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Тезисы докладов 3-го Всесоюзного
совещания по термодинамике метал-
лических сплавов

АТ 10754. Подписано к печати 31/УШ 1976 г. Формат 60x84^{1/16}.
Бумага типографская № 2. Ус.печ.л. 12,1. Уч.-изд.л. 10,58.
Заказ №409 Тираж 600 экз. XXXXXXXXXX 63 ж

Издательство Белорусского государственного университета
им.В.И.Ленина. Минск, ул.Кирова, 24.

Отпечатано в офсетной лаборатории Белорусского государ-
ственного университета им.В.И.Ленина

 63 K