

УДК 541.22

**І.В. Матейко**, асп.  
**В.С. Судацова**, д-р хім. наук, проф.  
**Н.О. Шаркіна**, канд. хім. наук, доц.

### ЗАКОНОМІРНОСТІ ВЗАЄМОДІЇ В РОЗПЛАВАХ СИСТЕМ Si – Al – Me

*Критично проаналізовано та узагальнено термодинамічні властивості сплавів трикомпонентних систем Si – Al – Me. Для одержання вказаних систем в усьому концентраційному інтервалі виконано їх моделювання з даних для подвійних систем за рівнянням Боньє – Кабо.*

*Are critically parsed and the thermodynamic properties of alloys of three-component systems Si - Al - Me are generalized. For obtaining the indicated systems in all a concentration interval their simulation from the data for double systems on an equation Bonnier – Cabo is made.*

#### Постановка проблеми

Силіцій та його сплави використовують для розплавів, легування сплавів, нанесення захисних покриттів, створення великих інтегральних схем, сонячних батарей.

Усі ці процеси пов'язані з плавленням, тому для їх удосконалення потрібні відомості про фізико-хімічні властивості рідких сплавів, основні з яких термодинамічні.

Систематичне вивчення термодинамічних властивостей рідких і твердих сплавів дозволяє встановити оптимальні умови їх одержання й експлуатації [1; 2].

Дослідивши термодинамічні властивості рідких сплавів систем Si – Al – Me до  $\chi_{Me} \approx 0,3$ , змогли встановити, що найсуттєвіше посилення взаємодії між різномісними атомами характерно для сплавів систем Si – Al – IVb-метал. Тому для детальнішого аналізу вважаємо за доцільне розрахувати ентальпії змішування потрібних систем Si – Al – Me з даних для подвійних граничних систем, застосувавши рівняння Боньє-Кабо.

#### Методика виконання та обговорення результатів

Ентальпії змішування подвійних систем Al – Ti(Fe, Co, Ni) визначені в усьому інтервалі складів.

Для багатьох інших сплавів алюмінію з тугоплавкими металами відомі їх парціальні й інтегральні ентальпії змішування до

$$\chi_{Me} \approx 0,1 - 0,2.$$

Припускаючи, що  $\Delta \bar{H}_{Me}$  будуть змінюватись за параболічним законом, проекстраполювали дослідні дані на всю область складів. Це припущення перевірили для розплавів системи Al – Ni, для якої є достовірні значення  $\Delta H$  і  $\Delta \bar{H}_i$  за  $0 < \chi_{Ni} < 1$ .

Розраховані  $\Delta H$  систем Al – Me зображено на рис. 1.

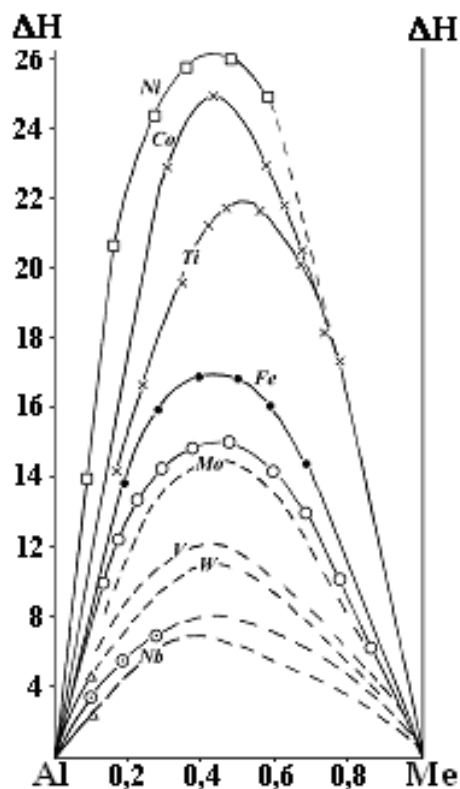


Рис. 1. Ентальпії змішування рідких сплавів систем Al – Me:

— експериментальні;  
 ---- розраховані

Силіцій з багатьма металами утворює сполуки, що плавляться конгруентно і для яких відомі стандартні термодинамічні властивості. Встановлено, що розраховані для цих даних ентальпії змішування частіше за все задовільно узгоджуються з дослідними даними.

На рис. 2 подано експериментально визначені і розраховані ентальпії змішування рідких сплавів системи Si – Cr.

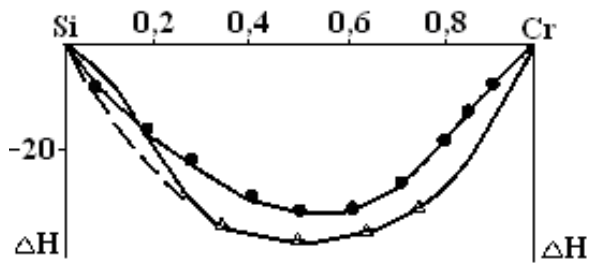


Рис. 2. Ентальпії змішування розплавів системи Si – Cr:  
 $\Delta$  експериментальні за температури 2000 К [18];

• розраховані з  $\Delta H_{298}^0$  силіцидів Cr

Ураховуючи складності високотемпературних та низькотемпературних досліджень, ясно, що узгодження непогане.

Наприклад, для добре вивчених сплавів системи Fe – Si отримали повний збіг ентальпій змішування експериментальних та розрахованих із  $\Delta H_{298}^0$  силіцидів заліза.

У зв'язку з зазначеним, усереднювали ентальпії змішування сплавів Al(Si) – Me, розрахованих із  $\Delta H_{298}^0$  сполук та  $\overline{\Delta H}_{Me}$ , відомих у вузькому інтервалі складу.

Використовуючи отримані ентальпії змішування розплавів Al(Si) – Me, розрахували  $\Delta H$  розплавів Si – Al – Me.

На рис. 3 зображено розраховані ентальпії змішування розплавів Si – Al – Me у вигляді проекцій на концентраційні трикутники.

Для рідких сплавів систем Si – Al – (IVb-, Vb-, VIb-метали) мінімуми  $\Delta H$  існують на системах Si – Me.

Причому сильна взаємодія між різноіменними атомами характерна для потрійних розплавів Si – Al – (IVb-, Vb-метали). Для розплавів систем Si – Al – VIb-метал, взаємодія між різноіменними атомами не дуже сильна.

Для потрійних сплавів Si – Al – Fe(Co, Ni) ентальпії змішування не були вивчені, тому їх розраховували з даних для граничних подвійних систем (рис. 3).

У розплавах Si – Al – (Fe, Co) мінімуми на поверхні ентальпії змішування припадають на подвійні сплави силіцію з Fe, Co.

Навпаки, у розплавах Si – Al – Ni є розмитий мінімум, який припадає на область з

$\chi_{Ni} \approx 0,5$ , і  $0,3 < \chi_{Al} < 0,7$ .

Це зумовлено тим, що мінімальні значення ентальпії змішування в подвійних сплавах Al(Si) – Ni подібні (– 54 кДж/моль) і припадають на еквіатомний склад. Це можна розглядати як виняток, тому що із заміною силіцію на алюміній найчастіше спостерігаються менші екзотермічні ефекти сплавоутворення.

Те, що є характерним для подвійних сплавів Al(Si) – Ni, найімовірніше обумовлене наявністю нікелю, у якого 3d-рівень містить дев'ять електронів, і тому він проявляє підвищену спорідненість до електронів, джерелом яких у нашому випадку є силіцій або алюміній.

Отримані нещодавно методом калориметрії ентальпії змішування розплавів трикомпонентних систем Al – Si – Mn(Fe, Ni, Cu) підтвердили наші прогнози (рис. 4) [3–8].

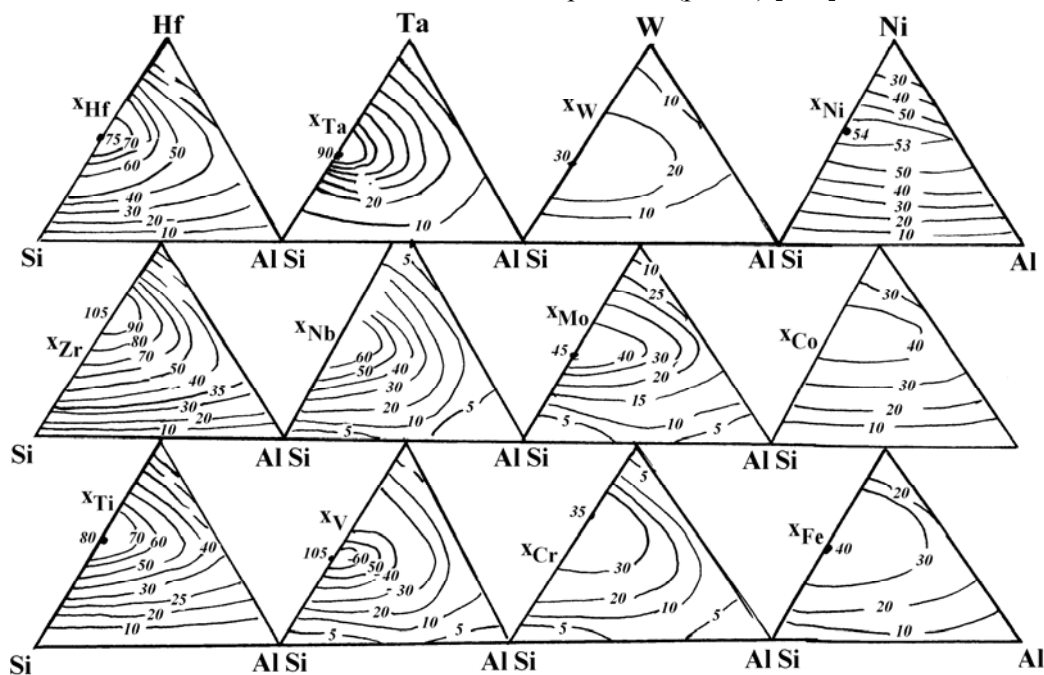


Рис. 3. Ізоентальпії змішування розплавів систем Si – Al – Me

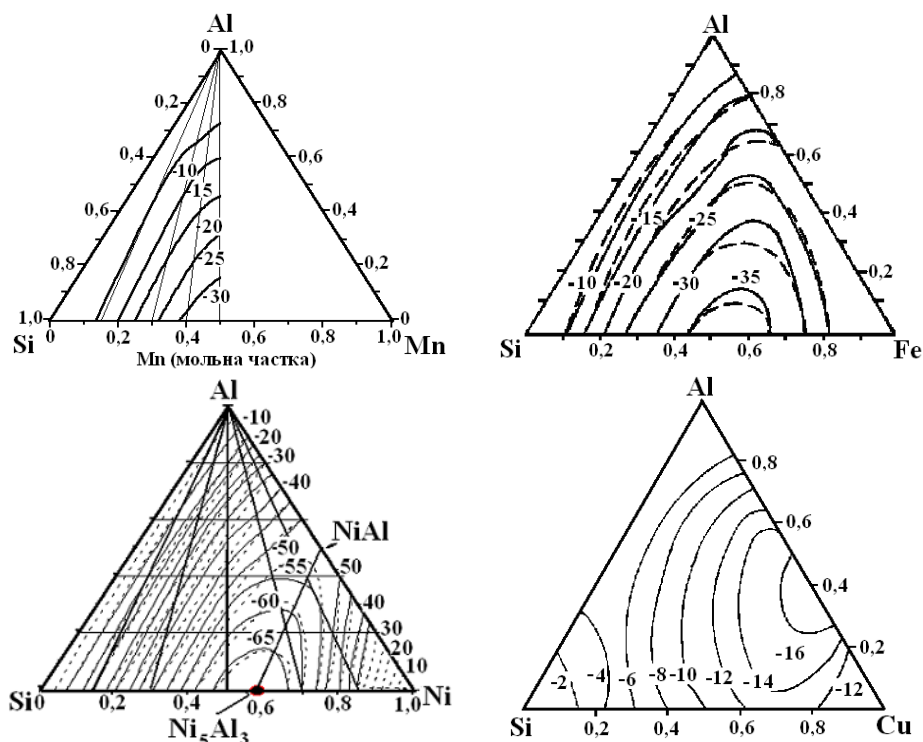


Рис. 4. Ізолнії ентальпій змішування розплавів потрійних систем Si – Al – Mn (Fe, Ni, Cu):

— експеримент;

----- розрахунок за моделлю Бонье – Кабо.

## Висновки

Характер міжчасткової взаємодії у потрійних сплавах Si – Al – Me обумовлений, переважно, властивостями подвійних систем Si(Al) – Me, за винятком системи Si – Al – Cu.

## Література

1. *Судавацова В.С., Кудин В.Г.* Термодинамические свойства сплавов тройных систем Si – Al – VІb-металл // *Металлы.* – 2001. – № 1. – С. 29–31.
2. *Термодинамические свойства неорганических веществ / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев и др.* – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
3. *Dubyna V. M., Bieloborodova O. A., Zinevich T. M., Kotova N. V.* Calorimetric investigation of component's interaction in Si – Mn – Al liquid alloys // *Abstracts of 6th International School-Conference "Phase Diagrams in Materials Science"* PDMS VI-2001, Kyiv. – 2001. – 14–20 Oct. – P. 43–44.

4. *Термохимические свойства расплавов тройных систем Si – Al – 3d-металл / В.С. Судавацова, Е.А. Белобородова, Н.В. Котова и др.* // *Металлы.* – 2004. – № 5. – С. 33–36.

5. *Thermodynamics of Liquid Aluminum – Copper – Silicon Alloys / D.S. Kanibolotsky, O.A. Bieloborodova, V.A. Stukalo et al.* // *Thermochimica Acta.* – 2004. – Vol. 412. – P. 39–45.

6. *Enthalpy of mixing in liquid Al – Fe – Si alloys at 1750 K / D.S. Kanibolotsky, O.A. Bieloborodova, N.V. Kotova, V.V. Lisnyak.* // *Thermochimica Acta.* – 2003. – Vol. 408. – P. 1–7.

7. *Калориметрическое определение энтальпий смешения в тройной системе Si – Fe – Al / Е.А. Белобородова, Д.С. Каниболоцкий, Т.Н. Зиневич и др.* // *Расплавы.* – 1999. – № 4. – С. 22–25.

8. *Thermodynamics of liquid and undercooled liquid Al – Ni – Si alloys / V.T. Witusiewicz, I. Arpshofen, H.J. Seifert et al.* // *J. All. Comp.* – 2000. – Vol. 305. – P. 157–171.

Статья надійшла до редакції 21.12.07.