

УДК 541.11

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).2](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).2)

Наталія КОТОВА, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0002-6221-2290

e-mail: nataliia.kotova@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Наталія УСЕНКО, канд. хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0002-8342-1884

e-mail: nusenko67@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Наталія ГОЛОВАТА, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0002-4690-4772

e-mail: golovatanataliya@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Ag-Ca-Ge

Вступ. Раніше авторами статті методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії було виконано дослідження ентальпій змішування розплавів Ag-Ca-Ge при 1300–1550 K в обмеженому інтервалі складу. Топологію ізоентальпій змішування для всієї області складу отримано моделюванням за теорією регулярного розчину. Для більш повного розуміння природи міжчастинкової взаємодії у цих розплавах необхідно отримати інші термодинамічні функції, опис яких наразі відсутній у літературі. Тому моделювання надлишкових енергій Гіббса й ентропій змішування розплавів Ag-Ca-Ge є актуальним. Об'єктом дослідження у пропонованій роботі є термодинамічні функції розплавів Ag-Ca-Ge.

Методи. Застосовано моделювання за теорією регулярного розчину з використанням формалізму Редліха – Кістера – Муджиану на базі відомостей про граничні подвійні системи Ag-Ca(Ge), Ca-Ge та ентальпій змішування розплавів Ag-Ca-Ge з урахуванням терму специфічної потрійної взаємодії. Особливості взаємодії різноименних компонентів у цій системі розглянуто з погляду загальних фізико-хімічних понять.

Результати. Для всього концентраційного трикутника системи Ag-Ca-Ge змодельовано надлишкові енергії Гіббса й ентропії змішування при 1400 K. Завдяки застосованій методиці розрахунку авторами визначено надлишкові енергії Гіббса змішування розплавів потрійної системи Ag-Ca-Ge з урахуванням терму специфічної потрійної взаємодії компонентів у цій системі.

Висновки. Максимум взаємодії різноименних компонентів у розплавах Ag-Ca-Ge припадає на область складу, наближеного до граничної системи Ge-Ca, з локалізацією, яка відповідає на фазовій діаграмі сполукам Ca_2Ge і CaGe , що плавляються конгруентно. Зі збільшенням вмісту срібла у потрійному розплаві спостерігається поступове зменшення за абсолютною величиною екзотермічних термодинамічних функцій змішування у напрямку кута срібла на концентраційному трикутнику. Показано, що значне зменшення вмісту кальцію у розплавах Ag-Ca-Ge сприяє руйнуванню ближнього порядку, який існує в бінарних сплавах Ca-Ge та Ca-Ag, що, загалом, понижує ефективність взаємодії різноименних компонентів у потрійних розплавах. Особливості взаємодії різноименних компонентів у цій потрійній системі розглянуто з погляду загальних фізико-хімічних понять (електронегативність і енергія Фермі компонентів, заповненість зовнішніх електронних оболонок атомів). Енергетику сплавоутворення в розплавах Ag-Ca-Ge визначає взаємодія різноименних компонентів у граничній системі Ca-Ge, дещо менший вплив спричиняє взаємодія компонентів у системі Ag-Ca.

Ключові слова: срібло, кальцій, германій; надлишкові енергії Гіббса, надлишкові ентропії змішування.

Вступ

Методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії нами в (Ivanov, Kotova, Usenko, 2021) виконано дослідження ентальпій змішування розплавів потрійної системи Ag-Ca-Ge при 1300–1550 K в обмеженому інтервалі складу. Для всього концентраційного трикутника топологію ізоентальпій змішування цих розплавів отримано моделюванням за теорією регулярного розчину з використанням формалізму Редліха – Кістера – Муджиану з урахуванням визначеного з експерименту терму специфічної потрійної взаємодії. Для більш повного розуміння природи міжчастинкової взаємодії у рідких сплавах Ag-Ca-Ge необхідно отримати інші термодинамічні функції, відомості про які наразі відсутні в літературі, тому у пропонованій роботі ми виконали моделювання надлишкових енергій Гіббса й ентропій змішування розплавів Ag-Ca-Ge на основі відомих із літератури даних про граничні бінарні системи й раніше отриманих нами в (Ivanov, Kotova, Usenko, 2021) інтегральних ентальпій змішування цих потрійних розплавів.

Огляд літератури. Об'єкти та методи дослідження. Коротко розглянемо застосовані в роботі відомості про термодинамічні властивості граничних подвійних систем Ag-Ca(Ge) та Ca-Ge.

Система Ag-Ca. Найсучасніший найбільш повний критичний аналіз і моделювання термодинамічних влас-

тностей рідких і твердих сплавів цієї системи проведено у (Wang, Chartrand, Jung, 2015), а в (Debski et al., 2014) визначено стандартні ентальпії утворення твердих сплавів системи. У системі утворюються, згідно з (Huang et al., 2008), шість стехіометричних інтерметалідних фаз: Ca_2Ag_9 , Ca_2Ag_7 , CaAg_2 , CaAg , Ca_5Ag_3 і Ca_3Ag , а такими інтерметалідами, що плавляються конгруентно, є найбільш високотемпературні сполуки Ca_2Ag_7 (1004 K) та CaAg (938 K). Значення стандартних ентальпій утворення цих інтерметалідів за (Debski et al., 2014) становлять, відповідно, 18,8 та $-28,0$ кДж·моль⁻¹. Ентальпії змішування рідких сплавів зазначеної системи визначені у (Ivanov, Berezutski, Usenko, 2009) методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії, яка забезпечує найбільш достовірне визначення цієї величини, при 1300 K для всього інтервалу складу. Рівняння, яке описує концентраційну залежність ентальпії змішування розплавів системи Ag-Ca, за даними (Ivanov, Berezutski, Usenko, 2009), таке (кДж·моль⁻¹):

$$\Delta H_{\text{Ag-Ca}} = x_{\text{Ag}}(1 - x_{\text{Ag}}) \times \\ \times (-63,1 - 74,1x_{\text{Ag}} + 270,3x_{\text{Ag}}^2 - 954,4x_{\text{Ag}}^3 + 1183,3x_{\text{Ag}}^4 - 450,6x_{\text{Ag}}^5) \quad (1)$$

Мінімум інтегральної ентальпії ΔH_{min} становить $-23,5 \pm 1,0$ кДж·моль⁻¹ при $x_{\text{Ag}} = 0,6$, а ентальпії змішування

для компонентів за нескінченного розведення такі:
 $\Delta \bar{H}_{Ag}^{\infty} = -63,3 \pm 5,1$, $\Delta \bar{H}_{Ca}^{\infty} = -88,7 \pm 7,6$ кДж·моль⁻¹.

У роботі (Dębski, Gašior, 2014) авторами проведено оптимізацію наявних у літературі експериментальних

$${}^{ex} \Delta G_{Ag-Ca} = x_{Ag} x_{Ca} \left[(-97846 - 1.381 \cdot T) + (-16719 + 11.004 \cdot T)(x_{Ag} - x_{Ca}) + \right. \\ \left. + (35892 - 29.384 \cdot T)(x_{Ag} - x_{Ca})^2 + 4714(x_{Ag} - x_{Ca})^3 \right] \quad (2)$$

Система Ca-Ge. Фазова діаграма системи Ca-Ge була досліджена в (Palenzona, Manfrinetti, Fornasini, 2002). Підтверджено наявність чотирьох інтерметалідних фаз: Ca₂Ge, Ca₅Ge₃, CaGe і CaGe₂, а також встановлено раніше невідому фазу Ca₇Ge₆. Такими, що плавляться конгруентно і за високої температури, є інтерметаліди Ca₂Ge (1583 K) та CaGe (1483 K). Термодинамічні властивості рідких і твердих сплавів системи вивчено у значній кількості робіт різними експериментальними методами. Слід зазначити, що інформація доволі сильно розрізняється. Тому нещодавно у (Shevchenko et al., 2015) не тільки проведено докладний критичний аналіз наявних у літературі відомостей про термодинамічні властивості твердих і рідких сплавів цієї системи, а також експериментально, методом ізопериметричної високотемпературної калориметрії, визначено ентальпії змішування розплавів у інтервалі концентрацій $0 < x_{Ge} < 0,08$ при 1270–1300 K та $0,54 < x_{Ge} < 1$ при 1370–1520 K. Так, у (Shevchenko et al., 2015) показано, що сплавоутворення у цій системі супроводжується значними екзотермічними ефектами ($\Delta H_{min} = -58,2$ кДж·моль⁻¹ при $x_{Ge} = 0,4$); а парціальні

$$\Delta H_{Ca-Ge} = x_{Ge}(1 - x_{Ge})(-199,8 - 351,7x_{Ge} + 228,6x_{Ge}^2 + 2023,7x_{Ge}^3 - 3202,0x_{Ge}^4 + 1363,6x_{Ge}^5), \quad (3)$$

$${}^{ex} \Delta S_{Ca-Ge} = x_{Ge}(1 - x_{Ge})(-52,1 - 207,0x_{Ge} + 487,1x_{Ge}^2 + 617,7x_{Ge}^3 - 1715,6x_{Ge}^4 + 865,8x_{Ge}^5). \quad (4)$$

Змодельовані авторами (Shevchenko et al., 2015) концентраційні залежності енергій Гіббса змішування розплавів і активності їхніх компонентів набагато більше симетричні, ніж ентальпія змішування рідких сплавів Ca-Ge. Оцінені ентропії змішування розплавів мають від'ємні значення з мінімумом, сильно зміщеним у бік кальцію.

Система Ag-Ge. Значна кількість досліджень присвячена вивченню термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Ag-Ge. Найновіші з них – найбільш докладний аналіз стану досліджень і термодинамічне оцінювання бінарної системи Ag-Ge в роботах (Delsante, Borzonea, Novakovic, 2019; Rajkumar, Chen, 2018).

Фазова діаграма цієї системи за (Rajkumar, Chen, 2018) – простого евтектичного типу. Проте система Ag-Ge є такою, у якій сплавоутворення супроводжується як екзотермічним, так і ендотермічним ефектами, тобто збагачені на Ag сплави характеризуються від'ємними значеннями ентальпії змішування і виявляють тенденцію до формування гетерокоординованих асоціатів у рідкій

$$\Delta H_{Ag-Ge} = x_{Ag}(1 - x_{Ag})(16,3 - 2,4x_{Ag} - 539,5x_{Ag}^2 + 4238,9x_{Ag}^3 - 14166,3x_{Ag}^4 + 23361,8x_{Ag}^5 - 18804,2x_{Ag}^6 + 5882,8x_{Ag}^7). \quad (5)$$

Екстремальні значення інтегральної ентальпії змішування розплавів подвійної системи Ag-Ge становлять: $\Delta H_{min} = -1,1$ кДж·моль⁻¹ при $x_{Ge} = 0,1$, $\Delta H_{max} = 2,3$ кДж·моль⁻¹ при $x_{Ge} = 0,7$.

Автором (Chevalier, 1988) на основі наявної на той час експериментальної інформації щодо термодина-

термодинамічних даних для системи Ag-Ca та запропоновано вираз для розрахунку надлишкової енергії Гіббса змішування рідких розчинів цієї системи у вигляді такого полінома Редліха – Кістера:

ентальпії змішування компонентів за нескінченного розведення при 1300 K становлять: $\Delta \bar{H}_{Ca}^{\infty} = -138$, $\Delta \bar{H}_{Ge}^{\infty} = -200$ кДж·моль⁻¹.

Ентальпії утворення твердих фаз у системі Ca-Ge, узяті авторами (Shevchenko et al., 2015) з різних джерел, також указують на великі екзотермічні ефекти утворення сплавів. Наприклад, стандартна ентальпія утворення твердої сполуки Ca₂Ge, найбільш стійкої у системі Ca-Ge, становить приблизно -66 кДж·моль⁻¹.

Усі інші термодинамічні функції, як то енергії Гіббса, ентропії змішування, активності компонентів тощо, розраховано для широкого інтервалу температур із використанням моделей ідеального й регулярного асоційованих розчинів, відповідно до наявних літературних даних із термодинамічних властивостей твердих сплавів і фазової діаграми системи Ca-Ge. Інтерполяційні рівняння для концентраційних залежностей ентальпії і надлишкової ентропії змішування розплавів системи Ca-Ge при 1300 K представлено у (Shevchenko et al., 2015) таким чином (кДж·моль⁻¹ та Дж·(моль·K)⁻¹, відповідно):

фазі (Kazimirov et al., 2008). При цьому сплави, збагачені на Ge та проміжного складу, демонструють незначне змішування, що підтверджується додатними значеннями їхніх термодинамічних функцій (Баталин, Белобородова, Стукало, 1971; Hultgren et al., 1973).

При термодинамічному моделюванні властивостей цієї системи за методом CALPHAD у (Delsante, Borzonea, Novakovic, 2019; Rajkumar, Chen, 2018) використовувались значення ентальпій змішування, наведені в (Баталин, Белобородова, Стукало, 1971), де для розрахунку ΔH було використано результати вимірювання активності компонентів методом електрорушійних сил, а також дані довідника (Hultgren et al., 1973). Виконана нами сумісна математична обробка даних (Баталин, Белобородова, Стукало, 1971) і (Hultgren et al., 1973) за МНК дозволила отримати ступеневий поліном, за яким можна обчислити ентальпію змішування рідких розплавів системи Ag-Ge у всьому інтервалі концентрацій при 1430 K, кДж·моль⁻¹:

мічних властивостей і фазових рівноваг було виведено нові самоузгоджені параметри термодинамічних моделей для рідкої і твердої фаз у системі Ag-Ge. Отримані коефіцієнти було оптимізовано за допомогою CALPHAD. Вираз для розрахунку надлишкової енергії Гіббса змішування розплавів системи Ag-Ge наведено у (Chevalier, 1988) у вигляді полінома Редліха – Кістера другого порядку:

$${}^{ex} \Delta G_{Ag-Ge} = x_{Ag} x_{Ge} \left[(8708,55 - 7,228525 \cdot T) + (-14467,9 + 5,10544 \cdot T)(x_{Ag} - x_{Ge}) + \right. \\ \left. + (-7955,55 + 2,875185 \cdot T)(x_{Ag} - x_{Ge})^2 \right] \quad (6)$$

На рис. 1 показано концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування рідких сплавів граничних подвійних систем Ag-Ge (Баталин, Белобородова,

Стукало, 1971; Hultgren et al., 1973), 1430 K, Ag-Ca за (Ivanov, Berezutski, Usenko, 2009), 1300 K і Ca-Ge за (Shevchenko et al., 2015), 1300 K.

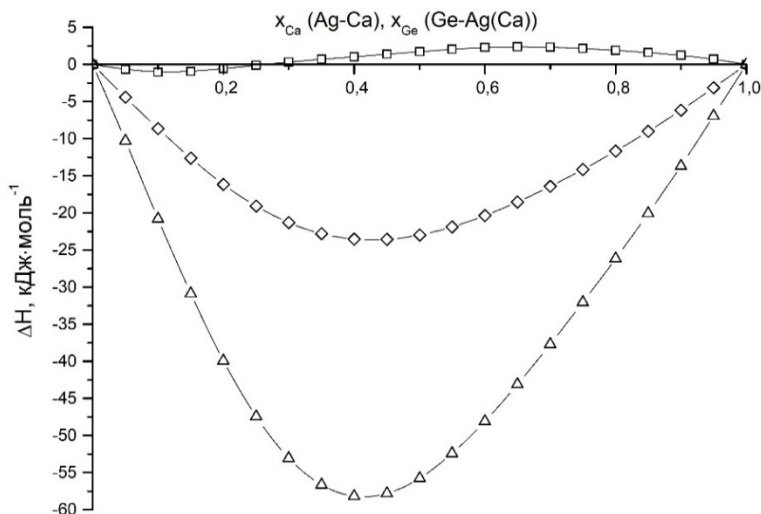


Рис. 1. Концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування рідких сплавів граничних подвійних систем:

□ – Ag-Ge, 1430 K, ◇ – Ag-Ca, 1300 K і △ – Ca-Ge, 1300 K

Методи

Для визначення повного набору термодинамічних властивостей рідких розплавів потрібної системи Ag-Ca-Ge було обрано формалізм Редліха – Кістера – Муджиану. При цьому ентальпії змішування потрібної системи вважали практично незалежними від температури, їх було взято з експериментальних результатів, отриманих авторами (Ivanov, Kotova, Usenko, 2021) для потрібної системи Ag-Ca-Ge з урахуванням визначеного терму специфічної потрібної взаємодії. Наближення слабкої залежності ентальпії змішування від температури для трикомпонентної системи має бути справедливим у достатньо широкому температурному інтервалі 1200–1600 K.

Температурною залежністю ентропії змішування потрібної системи також у першому наближенні можна знехтувати. Параметри ентропій змішування були розраховані

в наближенні регулярного внеску подвійних систем в ентропію змішування потрібної системи. Внески подвійних систем оцінили за даними робіт (Chevalier, 1988; Dębski, Gašior, 2014; Shevchenko et al., 2015). Внески потрібних взаємодій в ентропію ми не враховували, оскільки немає ніяких експериментальних даних, з яких можна було б зробити обґрунтовані припущення щодо них.

Результати

Параметри подвійної взаємодії для надлишкової ентропії змішування $^{\text{ex}}\Delta S_{A-B}$ у розплавах Ag-Ca, Ge-Ag та Ge-Ca в інтервалі температур 1200–1600 K (Дж·(моль·K)⁻¹) наведено в табл. 1.

На рис. 2 показано отримані концентраційні залежності надлишкової ентропії змішування розплавів подвійних граничних систем Ag-Ca(Ge) та Ca-Ge в усьому інтервалі складу при 1400 K.

Таблиця 1

Параметри подвійної взаємодії для надлишкової ентропії змішування $^{\text{ex}}\Delta S_{A-B}$ у розплавах Ag-Ca, Ge-Ag та Ge-Ca в інтервалі температур 1200–1600 K (Дж·(моль·K)⁻¹)

Система	Параметри взаємодії для $^{\text{ex}}\Delta S_{A-B}$
Ag-Ca	$^0L_{\text{Ca-Ag}} = 1,4$
	$^1L_{\text{Ca-Ag}} = 11,0$
	$^2L_{\text{Ca-Ag}} = 29,4$
Ge-Ag	$^0L_{\text{Ge-Ag}} = 7,2$
	$^1L_{\text{Ge-Ag}} = 5,1$
	$^2L_{\text{Ge-Ag}} = -2,9$
Ge-Ca	$^0L_{\text{Ge-Ca}} = -36,8$
	$^1L_{\text{Ge-Ca}} = 78,1$
	$^2L_{\text{Ge-Ca}} = -19,4$
	$^3L_{\text{Ge-Ca}} = -81,1$
	$^4L_{\text{Ge-Ca}} = 28,0$
	$^5L_{\text{Ge-Ca}} = 27,0$

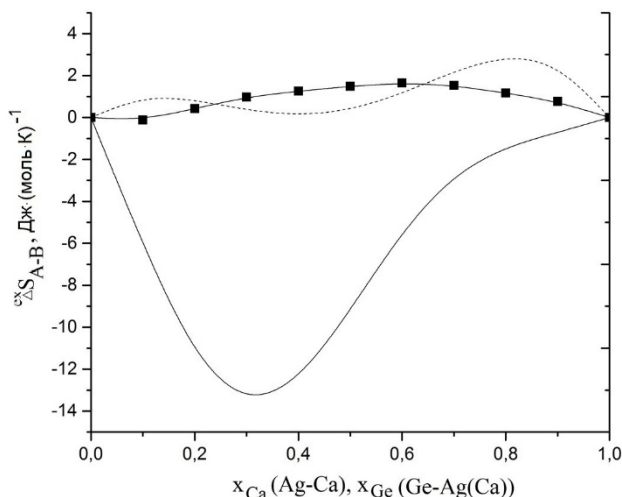


Рис. 2. Концентраційні залежності надлишкової ентропії змішування розплавів Ca-Ge (—), Ag-Ca (—■—) та Ag-Ge (---) систем при 1400 К

Видно, що для розплавів систем Ag-Ca та Ag-Ge характерні невеликі додатні значення надлишкової ентропії змішування. Утворення розплавів системи Ge-Ca супроводжується помітними екзотермічними ефектами. У всій області концентрацій спостерігаються великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів.

Параметри взаємодії для ентропії (табл. 1) і для ентальпії за (Ivanov, Kotova, Usenko, 2021) були застосовані для подальшого моделювання енергій Гіббса розплавів потрійної системи Ag-Ca-Ge у всьому діапазоні концентрацій за моделлю регулярного розчину з використанням поліномів Редліха – Кістера – Муджиану (Hillert, 1980) за таким формалізмом:

$$\begin{aligned} {}^{\text{ex}}\Delta G(x_{\text{Ag}}, x_{\text{Ca}}, x_{\text{Ge}}) = & x_{\text{Ca}} x_{\text{Ag}} \sum_{i=0}^n {}^iL_{\text{Ca-Ag}} (x_{\text{Ca}} - x_{\text{Ag}})^i + x_{\text{Ge}} x_{\text{Ag}} \sum_{i=0}^n {}^iL_{\text{Ge-Ag}} (x_{\text{Ge}} - x_{\text{Ag}})^i + \\ & + x_{\text{Ge}} x_{\text{Ca}} \sum_{i=0}^n {}^iL_{\text{Ge-Ca}} (x_{\text{Ge}} - x_{\text{Ca}})^i + x_{\text{Ca}} x_{\text{Ag}} x_{\text{Ge}} (x_{\text{Ca}} {}^0L_{\text{Ag-Ca-Ge}} + x_{\text{Ag}} {}^1L_{\text{Ag-Ca-Ge}} + x_{\text{Ge}} {}^2L_{\text{Ag-Ca-Ge}}), \end{aligned} \quad (7)$$

де ${}^iL_{\text{Ca-Ag}}$, ${}^iL_{\text{Ge-Ag}}$ і ${}^iL_{\text{Ge-Ca}}$ – коефіцієнти поліномів Редліха – Кістера для відповідних бінарних граничних систем, причому для них урахувалася температурна залежність; n – ступені поліномів, ${}^0L_{\text{Ag-Ca-Ge}}$, ${}^1L_{\text{Ag-Ca-Ge}}$ і ${}^2L_{\text{Ag-Ca-Ge}}$ – параметри специфічної потрійної взаємодії для опису властивостей потрійної системи згідно з методом Редліха – Кістера – Муджиану.

Параметри подвійної і потрійної взаємодії для надлишкової енергії Гіббса змішування в розплавах граничних

бінарних систем та Ag-Ca-Ge в інтервалі температур 1200–1600 К наведені в табл. 2.

На рис. 3 наведено проєкції змодельованих нами ізоліній надлишкових енергій Гіббса й ентропії змішування розплавів системи Ag-Ca-Ge на трикутник Гіббса – Дюгема в усій області концентрацій при 1400 К, а на рис. 4 – отриману нами в (Ivanov, Kotova, Usenko, 2021) топологію ізоліній інтегральних ентальпій змішування розплавів цієї системи при 1300–1550 К з урахуванням терму специфічної потрійної взаємодії, визначеного з експерименту.

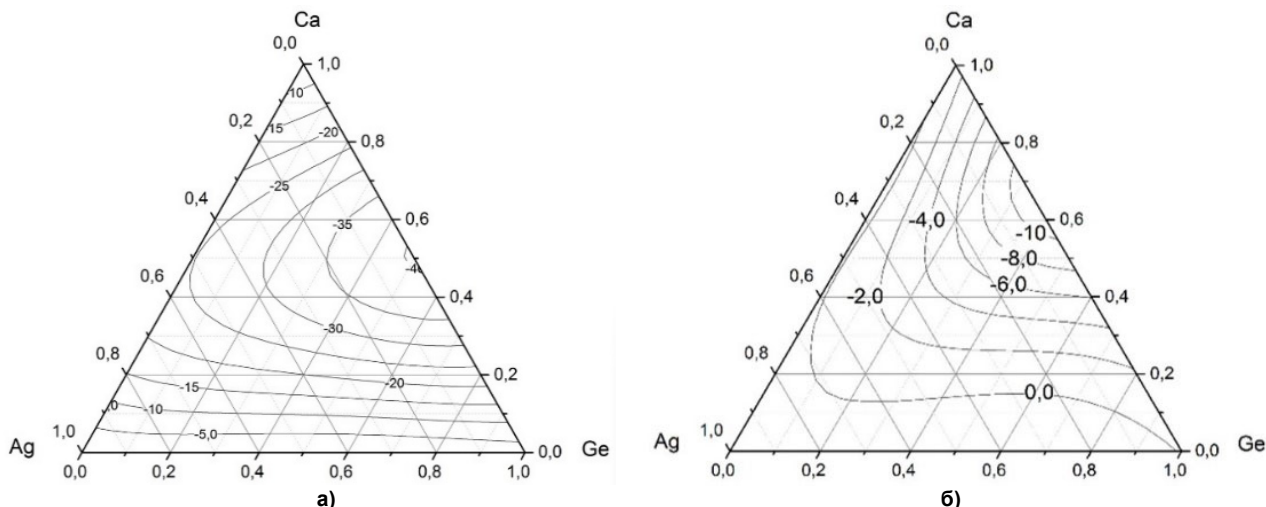


Рис. 3. Проєкції ізоліній надлишкових енергій Гіббса (а, кДж·моль⁻¹) та ентропії (б, Дж·(моль·К)⁻¹) змішування на трикутник Гіббса – Дюгема рідких сплавів потрійної системи Ag-Ca-Ge при 1400 К

Таблиця 2

Параметри подвійної і потрійної взаємодії для надлишкової енергії Гіббса змішування в розплавах граничних бінарних систем (${}^{\text{ex}}\Delta G_{\text{Ag-Ca(Ge),Ca-Ge}}$) та Ag-Ca-Ge (${}^{\text{ex}}\Delta G_{\text{Ag-Ca-Ge}}$) в інтервалі температур 1200–1600 К (Дж·моль⁻¹)

Система	Параметри взаємодії для ${}^{\text{ex}}\Delta G_{\text{Ag-Ca(Ge),Ca-Ge}}$ і ${}^{\text{ex}}\Delta G_{\text{Ag-Ca-Ge}}$
Ag-Ca	${}^0L_{\text{Ca-Ag}} = -91980 - 1,4 \cdot T$
	${}^1L_{\text{Ca-Ag}} = 34340 - 11,0 \cdot T$
	${}^2L_{\text{Ca-Ag}} = 2912610 - 29,4 \cdot T$
	${}^3L_{\text{Ca-Ag}} = -35700$
	${}^4L_{\text{Ca-Ag}} = 3550$
	${}^5L_{\text{Ca-Ag}} = 14080$
Ge-Ag	${}^0L_{\text{Ge-Ag}} = 6910 - 7,2 \cdot T$
	${}^1L_{\text{Ge-Ag}} = 13820 - 5,1 \cdot T$
	${}^2L_{\text{Ge-Ag}} = 830 + 2,9 \cdot T$
	${}^3L_{\text{Ge-Ag}} = -21110$
	${}^4L_{\text{Ge-Ag}} = -33770$
	${}^5L_{\text{Ge-Ag}} = 67690$
	${}^6L_{\text{Ge-Ag}} = 27900$
	${}^7L_{\text{Ge-Ag}} = -45960$
Ge-Ca	${}^0L_{\text{Ge-Ca}} = -223050 + 36,8 \cdot T$
	${}^1L_{\text{Ge-Ca}} = 109900 - 78,1 \cdot T$
	${}^2L_{\text{Ge-Ca}} = 41410 + 19,4 \cdot T$
	${}^3L_{\text{Ge-Ca}} = -121410 + 81,1 \cdot T$
	${}^4L_{\text{Ge-Ca}} = 12\,940 - 28,0 \cdot T$
	${}^5L_{\text{Ge-Ca}} = 42\,610 - 27,0 \cdot T$
Ag-Ca-Ge	${}^0L_{\text{Ag-Ca-Ge}} = -218\,950$
	${}^1L_{\text{Ag-Ca-Ge}} = 268\,840$
	${}^2L_{\text{Ag-Ca-Ge}} = -26\,740$

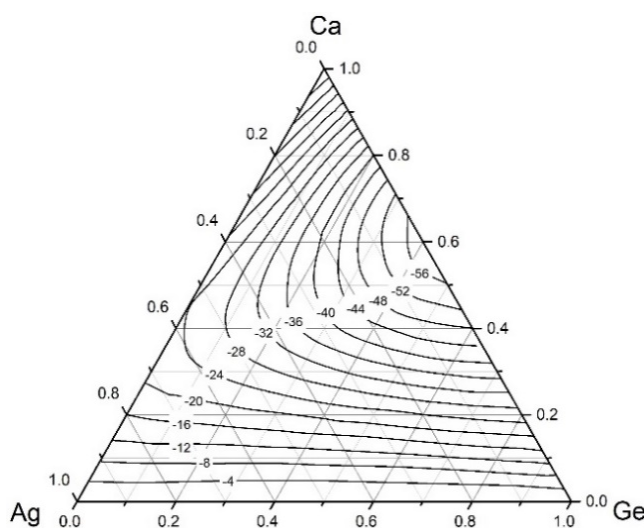


Рис. 4. Проекції ізоліній інтегральних ентальпій змішування на трикутник Гіббса – Дюгема розплавів потрійної системи Ag-Ca-Ge при 1300–1550 К за (Ivanov, Kotova, Usenko, 2021) (кДж·моль⁻¹)

Дискусія і висновки

Серед трьох граничних подвійних систем найбільші екзотермічні ентальпії, енергії Гіббса й ентропії змішування спостерігаються для рідких сплавів Ca-Ge. Отримані дані з термодинамічних функцій змішування потрійних розплавів (рис. 3, 4) дозволяють дійти висновку, що в області складів, наближених до цієї подвійної граничної системи, превалює внесок взаємодії між атомами Ca та Ge. Максимум взаємодії спостерігається поблизу складів, що відповідають на фазовій діаграмі системи Ca-Ge сполукам Ca_2Ge і CaGe , які плавляться конгруентно (Palenzona, Manfrinetti, Fornasini, 2002). Зі збільшенням вмісту срібла у потрійному розплаві спостерігається поступове зменшення за абсолютною величиною екзотермічних термодинамічних функцій змішування у напрямку кута срібла на концентраційному трикутнику (рис. 3, 4). Це пов'язано, насамперед, зі зменшенням частки атомів Ge, що знаходяться в першій координаційній сфері великих за розміром атомів Ca, і заміною їх на атоми Ag, взаємодія яких з атомами Ca суттєво менша. Останнє твердження можна проілюструвати величинами перших парціальних ентальпій змішування Ge та Ag із Ca ($\Delta \bar{H}_{\text{Ge}}^{\infty} = -200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta \bar{H}_{\text{Ag}}^{\infty} = -63 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, за даними (Shevchenko et al., 2015) та (Ivanov, Berezutski, Usenko, 2009), відповідно). Таке зменшення взаємодії свідчить про значно меншу спроможність атомів срібла порівняно з атомами германію акцептувати s-електрони активного електропозитивного кальцію у відповідних сплавах.

Це можна пояснити переважно двома факторами. По-перше, різниця електронегативностей атомів Ge та Ca ($\Delta \chi = 0,98$ за Олредом – Роховим (Electronegativity (Allred-Rochow), [Electronic resource]) суттєво вища, ніж для Ag та Ca ($\Delta \chi = 0,38$). По-друге, ємність незаповненої 4sp-зони германію у сплаві значно вища (4 ел/атом), ніж для Ag, який має заповнену 4d-зону й наполовину заповнену 5s-зону.

При збільшенні концентрації кальцію у подвійному сплаві 4sp-зона германію заповнюється електронами кальцію, при цьому у сплаві зберігається значна різниця енергій Фермі германієвого сплаву й металічного кальцію. Це можливо завдяки високому вихідному значенню цієї величини для чистих компонентів ($\Delta E_{\text{F Ge-Ca}} = 2 \text{ eV}$, (De Boer et al., 1988)), а також достатньо високій густині станів поблизу заповненої частини sp-зони сплаву.

У випадку сплавів срібла із кальцієм вихідна різниця енергій Фермі дещо нижча ($\Delta E_{\text{F Ag-Ca}} = 1,8 \text{ eV}$, (De Boer et al., 1988)). Густина незайнятих станів у s-зоні сплаву Ag-Ca, очевидно, також нижча. Як результат, величини екзотермічних надлишкових енергій Гіббса й ентальпій змішування відповідних подвійних сплавів є меншими.

Найменші екзотермічні надлишкові енергії Гіббса й ентальпії змішування потрійних сплавів спостерігаються при наближенні складу потрійного сплаву до граничної подвійної системи Ag-Ge. Остання характеризується найменшими тепловими ефектами сплавоутворення. Це пов'язано зі значною міжатомною взаємодією для чистих компонентів і незначними відмінностями в їхніх електро-негативностях. Результатом є відсутність помітного енергетичного виграшу при їх змішуванні. Поблизу зазначеної системи неможливо очікувати хоча б скільки-небудь помітного вмісту міцних германій-кальцієвих

і срібло-кальцієвих асоціатів у зв'язку з малою концентрацією атомів кальцію, тобто значне зменшення вмісту кальцію у розплавах потрійної системи Ag-Ca-Ge сприяє руйнуванню ближнього порядку, який існує в бінарних сплавах Ca-Ge та Ca-Ag, що, узагалі, понижує ефективність взаємодії різнойменних компонентів у потрійних розплавах системи.

Отже, енергетику сплавоутворення в розплавах потрійної системи Ag-Ca-Ge визначає взаємодія різнойменних компонентів у граничній подвійній системі Ca-Ge, дещо менший вплив спричиняє взаємодія компонентів у системі Ag-Ca.

Внесок авторів: Наталія Котова – концептуалізація, методологія, написання – оригінальна чернетка; Наталія Усенко – валідація даних, написання – перегляд і редагування; Наталія Головата – програмне забезпечення, формальний аналіз.

Джерела фінансування. Роботу виконано за підтримки бюджетного фінансування МОН України (номер теми 22БФ037-10).

Список використаних джерел

- Баталин, Г. І., Белобородова, Е. А., Стукало, В. А. (1971). Термодинамические свойства жидких сплавов германия с серебром. Журнал физической химии, 45(10), 2697.
- Chevalier, P.-Y. (1988). Critical assessment of thermodynamic data for the Ag-Ge system. *Thermochimica Acta*, 130, 25–32. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87047-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87047-3).
- Debbski, A., Debbski, R., Gąsior, W., Góral, A. (2014). Formation enthalpy of intermetallic phases from Ag-Ca system. Experiment vs. modeling. *Journal of Alloys and Compounds*, 610, 701–705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.076>.
- De Boer, F. R., Boom, R., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R., Niessen, A. K. (1988). *Cohesion in Metals*. North-Holland, Amsterdam.
- Debbski, A., Gąsior, W. (2014). Calorimetric studies and thermodynamic properties of liquid Ag-Ca alloys. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 77, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.05.021>.
- Delsante, S., Borzonea, G., Novakovic, R. (2019). Experimental thermodynamics, surface and transport properties of liquid Ag-Ge alloys. *Thermochimica Acta*, 682, 178432. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178432>.
- Electronegativity (Allred-Rochow). URL: https://www.webelements.com/periodicity/eneg_allred_rochow/
- Hillert, M. (1980). Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 4, 1–12. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(80\)90016-4](https://doi.org/10.1016/0364-5916(80)90016-4).
- Huang, G. X., Liu, L. B., Jia, B. R., Zhang, L. G., Jin, Z. P. (2008). Thermodynamic modeling of the Ca-Ag binary system. *Journal of Alloys and Compounds*, 460(1-2), 375–378. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.064>.
- Hultgren, R., Desai, P. D., Hawkins, D. T., Gleiser, M., Kelley, K. K. (1973). *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Materials Park: ASM International, 57–61.
- Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Usenko, N. I. (2009). Mixing enthalpies in Ag-Ca, Ag-Eu and Ag-Yb liquid alloys. *International Journal of Materials Research*, 100(7), 1001–1004. <https://doi.org/10.3139/146.110144>.
- Ivanov, M. I., Kotova, N. V., Usenko, N. I. (2021). The enthalpies of mixing of ternary liquid Ag-Ca-Ge alloys. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 9(1), 51–62. <https://doi.org/10.17721/fujcv9i1p51-62>.
- Kazimirov, V. P., Roik, O. S., Perevertailo, V. M., Loginova, O. B., Lisovenko, S. A. (2008). The nature of the ordering of atoms in a melt and the surface properties of simple eutectic systems. *Journal of Superhard Materials*, 30(4), 241–254. <https://doi.org/10.3103/S1063457608040035>.
- Palenzona, A., Manfrinetti, P., Fornasini, M. L. (2002). The phase diagram of the Ca-Ge system. *Journal of Alloys and Compounds*, 345, 144–147. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00326-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00326-2).
- Rajkumar, V. B., Chen, S.-W. (2018). Phase equilibria and thermodynamic descriptions of Ag-Ge and Ag-Ge-Ni systems. *Journal of Electronic Materials*, 47(7), 3666–3677. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6216-7>.
- Shevchenko, M. O., Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Sudavtsova, V. S. (2015). Thermodynamic Properties of Alloys in the Binary Ca-Ge System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 36, 554–572. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0408-0>.
- Wang, J., Chartrand, P., Jung, In-Ho (2015). Thermodynamic description of the Ag-(Ca, Li, Zn) and Ca-(In, Li) binary systems. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 50, 68–81. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.04.006>.

References

- Batalin, G. I., Beloborodova, E. A., Stukalo, V. A. (1971). Thermodynamic properties of germanium and silver molten alloys. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 45(10), 2697 [in Russian].

Chevalier, P.-Y. (1988). Critical assessment of thermodynamic data for the Ag-Ge system. *Thermochimica Acta*, 130, 25–32. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87047-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87047-3).

Dębski, A., Dębski, R., Gašior, W., Góral, A. (2014). Formation enthalpy of intermetallic phases from Ag-Ca system. Experiment vs. modeling. *Journal of Alloys and Compounds*, 610, 701–705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.076>.

De Boer, F. R., Boom, R., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R., Niessen, A. K. (1988). *Cohesion in Metals*. North-Holland, Amsterdam.

Dębski, A., Gašior, W. (2014). Calorimetric studies and thermodynamic properties of liquid Ag-Ca alloys. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 77, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.05.021>

Delsante, S., Borzone, G., Novakovic, R. (2019). Experimental thermodynamics, surface and transport properties of liquid Ag-Ge alloys. *Thermochimica Acta*, 682, 178432. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178432>.

Electronegativity (Allred-Rochow). URL: https://www.webelements.com/periodicity/eneg_allred_rochow/

Hillert, M. (1980). Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 4, 1–12. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(80\)90016-4](https://doi.org/10.1016/0364-5916(80)90016-4).

Huang, G. X., Liu, L. B., Jia, B. R., Zhang, L. G., Jin, Z. P. (2008). Thermodynamic modeling of the Ca-Ag binary system. *Journal of Alloys and Compounds*, 460(1-2), 375–378. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.064>.

Hultgren, R., Desai, P. D., Hawkins, D. T., Gleiser, M., Kelley, K. K. (1973). *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Materials Park: ASM International, 57–61.

Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Usenko, N. I. (2009). Mixing enthalpies in Ag-Ca, Ag-Eu and Ag-Yb liquid alloys. *International Journal of Materials Research*, 100(7), 1001–1004. <https://doi.org/10.3139/146.110144>

Ivanov, M. I., Kotova, N. V., Usenko, N. I. (2021). The enthalpies of mixing of ternary liquid Ag-Ca-Ge alloys. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 9(1), 51–62. <https://doi.org/10.17721/fujcv9i1p51-62>.

Kazimirov, V. P., Roik, O. S., Perevertailo, V. M., Loginova, O. B., Lisovenko S. A. (2008). The nature of the ordering of atoms in a melt and the surface properties of simple eutectic systems. *Journal of Superhard Materials*, 30(4), 241–254. <https://doi.org/10.3103/S1063457608040035>.

Palenzona, A., Manfrinetti, P., Fornasini, M. L. (2002). The phase diagram of the Ca-Ge system. *Journal of Alloys and Compounds*, 345, 144–147. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00326-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00326-2).

Rajkumar, V. B., Chen, S.-W. (2018). Phase equilibria and thermodynamic descriptions of Ag-Ge and Ag-Ge-Ni systems. *Journal of Electronic Materials*, 47(7), 3666–3677. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6216-7>.

Shevchenko, M. O., Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Sudavtsova, V. S. (2015). Thermodynamic Properties of Alloys in the Binary Ca-Ge System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 36, 554–572. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0408-0>.

Wang, J., Chartrand, P., Jung, In-Ho (2015). Thermodynamic description of the Ag-(Ca, Li, Zn) and Ca-(In, Li) binary systems. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 50, 68–81. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.04.006>.

Отримано редакцію журналу / Received: 07.05.023

Прорецензовано / Revised: 12.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 26.06.23

Natalia KOTOVA, PhD, Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0002-6221-2290

e-mail: natalia.kotova@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Natalia USENKO, PhD, Assoc. Prof.

ORCID ID: 0000-0002-8342-1884

e-mail: nusenko67@gmail.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Natalia GOLOVATA, PhD, Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0002-4690-4772

e-mail: golovatanataliya@gmail.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

MODELING OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF TERNARY AG-CA-GE MELTS

Background. Previously, we studied the mixing enthalpies of Ag-Ca-Ge melts at 1300–1550 K in a limited range of composition using the method of high-temperature isoperibolic calorimetry. The topology of isoenthalpies of mixing for the entire range of composition was obtained by modeling according to the theory of regular solution. For a more complete understanding of the nature of the interparticle interaction in these alloys, it is necessary to obtain other thermodynamic functions that are currently missing in the literature. Therefore, modeling of excess Gibbs energies and entropies of mixing of Ag-Ca-Ge melts is relevant. The object of research in the proposed work is the thermodynamic functions of Ag-Ca-Ge melts.

Methods. Modeling according to the theory of regular solution using the Redlich-Kister-Muggianu formalism was applied based on information about the constituent systems Ag-Ca(Ge), Ca-Ge and mixing enthalpies of the Ag-Ca-Ge melts taking into account the term of specific ternary interaction. The features of the interaction of unlike components in this ternary system are considered from the point of view of general physicochemical concepts.

Results. The excess Gibbs energies and entropies of mixing were modeled for the entire concentration triangle of the Ag-Ca-Ge system at 1400 K. Thanks to the applied calculation method, the authors determined the excess Gibbs energies of mixing of the Ag-Ca-Ge melts, taking into account the term of the specific ternary interaction of the components in this system.

Conclusions. The maximum interaction of unlike components in ternary Ag-Ca-Ge melts falls on the composition region close to the binary boundary Ge-Ca system, with a localization corresponding to congruently melting Ca_2Ge and CaGe compounds on the phase diagram of this binary system. With an increase in the silver content in the ternary melt, a gradual decrease in absolute value of the exothermic thermodynamic mixing functions in the direction of the silver angle on the concentration triangle is observed. It is shown that a significant decrease in the calcium content in melts of the ternary Ag-Ca-Ge system contributes to the destruction of the short-range order that exists in the binary Ca-Ge and Ca-Ag alloys, which, in general, reduces the efficiency of interaction of unlike components in ternary melts. The energy of alloy formation in liquid Ag-Ca-Ge alloys is determined by the interaction of unlike components in the constituent system Ca-Ge, the interaction of the components in the Ag-Ca system has a less effect.

Keywords: silver; germanium; calcium; excess Gibbs energies; excess entropies of mixing.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.