

УДК 541.11

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).11](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).11)Н. Котова, канд. хім. наук, nkotova61@gmail.com,

Н. Головата, канд. хім. наук,

Н. Усенко, канд. хім. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА СХИЛЬНОСТІ ДО АМОРФІЗАЦІЇ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Mn–Al–Gd

За допомогою моделі регулярного розчину з використанням методу Редліха–Кістера–Муггіану розраховано поверхню ентальпії змішування розплавів потрійної системи Mn–Al–Gd, проведено порівняння з визначеними експериментально термодинамічними властивостями рідких сплавів потрійної системи Mn–In–Gd в комплексі з особливостями взаємодії компонентів у граничних подвійних системах, їх фазовими діаграмами та металохімічними характеристиками (електронегативність, робота виходу електрона, розмірна невідповідність компонентів). Для двох зазначених потрійних систем розраховано ентропію розмірної невідповідності та визначено параметр S_r/k_B . На підставі проведеного комплексного аналізу запропоновано критерії ймовірності утворення областей аморфізації в цих потрійних системах. Визначення топології поверхні ентальпії змішування та параметра S_r/k_B розплавів потрійних систем надає можливість обґрунтовано запропонувати концентраційні області розташування зон, де досліджені потрійні сплави виявляють схильність до легкої аморфізації при швидкому охолодженні розплаву.

Ключові слова: манган, гадоліній, алюміній, індій, рідкі сплави, ентальпія змішування, модель регулярного розчину, метод Редліха–Кістера–Муггіану, аморфізація, ентропія розмірної невідповідності.

Вступ. Потрійні сплави алюмінію, перехідного металу (M) та лантанідів (Ln) упродовж останніх десятиліть є предметом інтенсивних досліджень з метою пошуку матеріалів з необхідними для техніки магнітними, транспортними та електричними властивостями [1]. Потрійні сплави таких систем, зокрема тих, що в якості РЗМ містять гадоліній, являють значний інтерес, оскільки ці матеріали проявляють цікаві магнітні та термомагнітні властивості у поєднанні із низьким електричним опором, високою корозійною стійкістю та гарними механічними властивостями. Завдяки своїм унікальним фізичним властивостям в аморфних та кристалічних станах ці сплави мають промислове застосування, таке як корозійно стійкі елементи та компоненти радіоелектроніки. Серед усіх потрійних Gd–M–X систем (M = перехідний метал та X = р-елемент) металічне скло, що містить Mn як перехідний метал, має більш високі температури Кюрі, причому переважна більшість їх містить Al як р-елемент [2]. Такі системи можуть бути складовими багатокомпонентних систем, що легко аморфізуються і мають технологічне значення [3]. Пошук концентраційних областей потрійних сплавів з високою аморфізуючою здатністю є важливим завданням. Зокрема, авторами [2] було проведено розрахунки на базі структурної моделі пакування сфер різного діаметру, які показали, що наноккомпозити складу $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$ (X = р-елемент) можуть мати великий потенціал до аморфізації. Для з'ясування питання співіснування аморфної матриці та нанопреципітатів сполук або чистих компонентів у цій роботі було синтезовано серію металічного скла складу $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$ (X = Al, Ga, In), у якій Al замінили на Ga або In для дослідження природи нанопреципітатів, отриманих внаслідок такої зміни р-елементу та з'ясування впливу природи компоненту X на магнітні властивості отриманих потрійних аморфних сплавів. В роботі показано, що заміна р-елемента з алюмінію на галій або індій індукує утворення різних за складом нанокристалітів, вбудованих в аморфну матрицю.

Об'єкти та методи дослідження. Важливою проблемою при дослідженні аморфних сплавів є модельні оцінки складів сплавів, схильних до аморфізації. Термодинамічні дослідження рідкої фази є важливим етапом такої оцінки, оскільки рідкий стан є вихідним для отримання аморфних матеріалів. Дослідження термодинамічних властивостей систем, в яких наявні сплави, схильні до аморфізації, є важливим для розуміння природи взаємодії компонентів у таких системах та чинників, що впливають на їх здатність до легкого утворення скла. Раніше нами у роботі [4] було докладно досліджено ентальпії утворення рідких розплавів потрійної системи Mn–In–Gd. Натепер у літературі відсутні аналогічні відомості про систему Mn–Al–Gd. Тому, з огляду на досить широкий інтерес саме до цієї системи та той факт, що Al і In є р-елементами однієї підгрупи Періодичної системи, мета нашої роботи полягала у визначенні ентальпії змішування ($\Delta_m H$) рідких сплавів Mn–Al–Gd. Експериментальне дослідження ентальпії змішування потрійної системи Mn–In–Gd показало, що найкраще отримані дані в системі описуються формулою Редліха–Кістера–Муггіану з потрійним термом, причому потрійний терм є невеликою додатною величиною, що в своєму максимумі поблизу середини концентраційного трикутника не перевищує значення $+3$ кДж·моль⁻¹. Це дає нам підстави припустити, що оцінка ентальпії змішування в потрійній системі Mn–Al–Gd у всьому складі концентрацій за моделлю регулярного розчину із застосуванням формули Редліха–Кістера–Муггіану без урахування потрійного терму буде достатньо обґрунтованою, з огляду на подібність металохімічних властивостей In та Al.

Вихідними даними для моделювання є дані з концентраційної залежності ентальпії змішування в граничних подвійних системах, отримані раніше методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії для системи Al–Mn при 1835 K в роботі [5], для Al–Gd при 1760 K у [6] та для Mn–Gd при 1650 K у [7]. Ці дані ми обробили за поліноміальною моделлю з використанням поліномів Редліха–Кістера:

$$\Delta_m H_{Me_1-Me_2} = x_{Me_1} x_{Me_2} ({}^0L_{Me_1-Me_2} + {}^1L_{Me_1-Me_2} (x_{Me_2} - x_{Me_1}) + {}^2L_{Me_1-Me_2} (x_{Me_2} - x_{Me_1})^2 + {}^iL_{Me_1-Me_2} (x_{Me_2} - x_{Me_1})^i),$$

де x_{Me} – мольні частки компонентів, ${}^iL_{Me_1-Me_2}$ – параметри взаємодії для інтегральної ентальпії змішування в рідких сплавах подвійних систем. У табл. 1 наведено отримані нами параметри взаємодії для інтегральної ентальпії змішування в рідких сплавах подвійних систем Al–Mn(Gd) та Mn–Gd. На рис. 1 представлено загальний

вигляд концентраційних залежностей інтегральних ентальпій змішування для граничних подвійних систем, що утворюють потрійну Mn–Al–Gd, оскільки саме від них залежить загальна топологія ентальпії змішування в потрійній системі. Також для порівняння на рис. 1 наведено дані для граничних систем, що утворюють потрійну Mn–In–Gd, а саме In–Mn(Gd).

Порівняння ентальпій змішування в парах аналогічних подвійних систем Gd–Al та Gd–In, а також Mn–Al та Mn–

In, показує, що співвідношення між ними добре пояснюється відмінностями у традиційних металохімічних характеристиках компонентів, які наведено в табл 2

Таблиця 1

Параметри подвійної взаємодії для інтегральної ентальпії змішування в рідких сплавах граничних систем, що утворюють потрійну Mn–Al–Gd, кДж·моль⁻¹

$iL_{Me_1-Me_2}$	Система $Me_1 - Me_2$		
	Al–Mn	Al–Gd	Mn–Gd
$^0L_{Me_1-Me_2}$	-72,127	-133,719	-7,528
$^1L_{Me_1-Me_2}$	8,224	-87,938	5,117
$^2L_{Me_1-Me_2}$	0,469	-62,906	3,438
$^3L_{Me_1-Me_2}$	-13,764	134,375	-4,184
$^4L_{Me_1-Me_2}$	-	155,469	-1,530
$^5L_{Me_1-Me_2}$	-	-85,938	0,997
$^6L_{Me_1-Me_2}$	-	-89,844	-

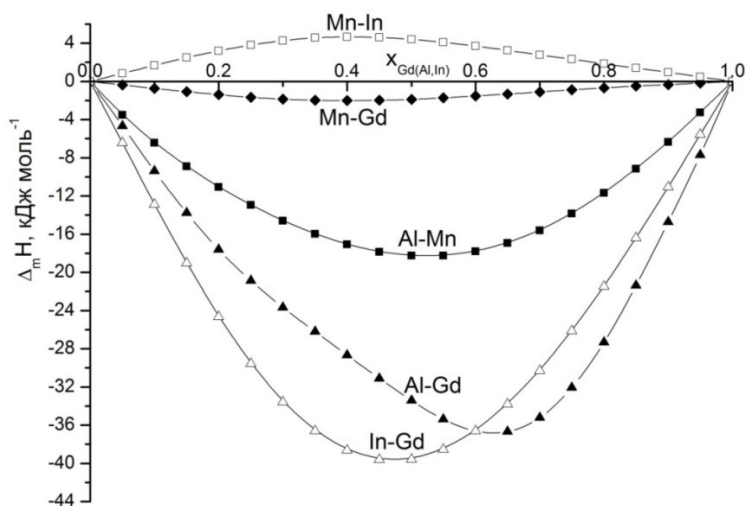


Рис. 1. Інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів граничних подвійних систем: Al–Mn при 1835 К [5] (■), Al–Gd при 1760 К [6] (▲), Mn–Gd при 1650 К [7] (◆), In–Gd при 1600 К [8] (△) та Mn–In при 1600 К [4] (□)

Таблиця 2

Металохімічні фактори компонентів досліджених потрійних систем

Me	r_{Me} , пм	$\epsilon_F \approx -W_{вух}$	χ_{Me}
Mn	1,33	-3,8	1,3
Gd	1,83	-3,1	1,0
Al	1,41	-4,2	1,4
In	1,62	-4,1	1,5

Дані про роботу виходу ($W_{вух}$) електронів з металу взято з [9], вони дозволяють в першому наближенні зробити висновок стосовно взаємного розташування рівнів Фермі (ϵ_F) компонентів (при цьому за нуль відліку приймається енергія електрону у вакуумі). Більша різниця енергій Фермі компонентів сприяє більш екзотермічним тепловим ефектам сплавоутворення. Це саме стосується і такого металохімічного фактора як електронегативність компонента χ_{Me} , при цьому для пояснення теплових ефектів утворення металічних сплавів до розгляду було взято значення для кристалічних електронегативностей елементів, рекомендовані в оглядовій роботі [10]. Дані про розміри атомів металів наведено для рідких металів згідно з даними [11] про радіуси першої координаційної сфери у розплаві. Близькість атомних розмірів компонентів сприяє більш екзотермічним ентальпіям змішування за рахунок ефективного перекидання зовнішніх електронних

орбіталей, при цьому не виникають додатні внески в енергію міжатомної взаємодії за рахунок деформації умовних комірок Вігнера–Зейтца атомів в рідкому сплаві [11].

Як видно з рис. 1, ентальпії змішування в системах Gd–Al та Gd–In дуже близькі за абсолютною величиною, в розплавах цих систем спостерігається найбільша взаємодія між різносортовними атомами, при цьому концентраційний хід і розташування мінімумів ентальпії змішування дещо відрізняється для цих двох систем. У подвійній системі Al–Gd максимум становить $\Delta_m H^{екстр.} = -36,7$ кДж моль⁻¹ при $x_{Gd} = 0,35$, а в In–Gd $\Delta_m H^{екстр.} = -39,6$ кДж моль⁻¹ при $x_{Gd} = 0,54$. У цілому співвідношення ентальпій добре пояснюється значною різницею електронегативностей (або рівнів Фермі) компонентів. У випадку системи Gd–Al більш негативний внесок в енергетику сплавоутворення за рахунок більшої $\Delta\epsilon_F$ компонентів компенсується додатним внеском за

рахунок їх більшої розмірної невідповідності. Обидві фазові діаграми систем Al–Gd та In–Gd характеризуються наявністю 5 сполук, три з яких мають однакову стехіометрію (Me₃Gd, MeGd та MeGd₂), причому в системі In–Gd чотири з них плавляться конгруентно, а в системі Al–Gd конгруентно плавиться лише AlGd [12, 13].

У системі Mn–In, що характеризується найменшою різницею електронегативностей компонентів, а також їх значною розмірною невідповідністю, спостерігаються додатні значення ентальпій змішування. Натомість рідким сплавам системи Mn–Al притаманні виражені від’ємні ентальпії змішування, що пов’язано, в основ-

ному, зі зменшенням розмірної невідповідності компонентів. Відмінності в ентальпіях сплавоутворення корелюють також з фазовими діаграмами подвійних систем Mn–Al(In). Наприклад, на фазовій діаграмі системи Mn–In існує тільки одна сполука InMn₃, що плавиться інконгруентно, в той час як діаграма стану системи Mn–Al характеризується наявністю значної кількості сполук із широкими областями гомогенності [12, 14].

З використанням наведених даних для граничних подвійних систем ми змоделювали концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування розплавів потрійної системи Mn–Al–Gd у всьому інтервалі складу за формулою Редліха–Кістера–Муггіану, яка має вигляд

$$\Delta_m H_{Me_1-Me_2-Me_3} = x_{Me_1} x_{Me_2} \sum_{i=0}^{n_1} i L_{Me_1-Me_2} (x_{Me_2} - x_{Me_1})^i + x_{Me_1} x_{Me_3} \sum_{i=0}^{n_2} i L_{Me_1-Me_3} (x_{Me_3} - x_{Me_1})^i + x_{Me_3} x_{Me_2} \sum_{i=0}^{n_3} i L_{Me_3-Me_2} (x_{Me_2} - x_{Me_3})^i$$

Результати дослідження. Проекції ізоліній розрахованих значень ентальпій змішування в потрійній системі Mn–Al–Gd було нанесено на концентраційний трикутник

Гіббса. Отримана топологія ізоентальпій змішування представлена на рис. 2а, а на рис. 2б наведено аналогічні дані для системи Mn–In–Gd за даними [4].

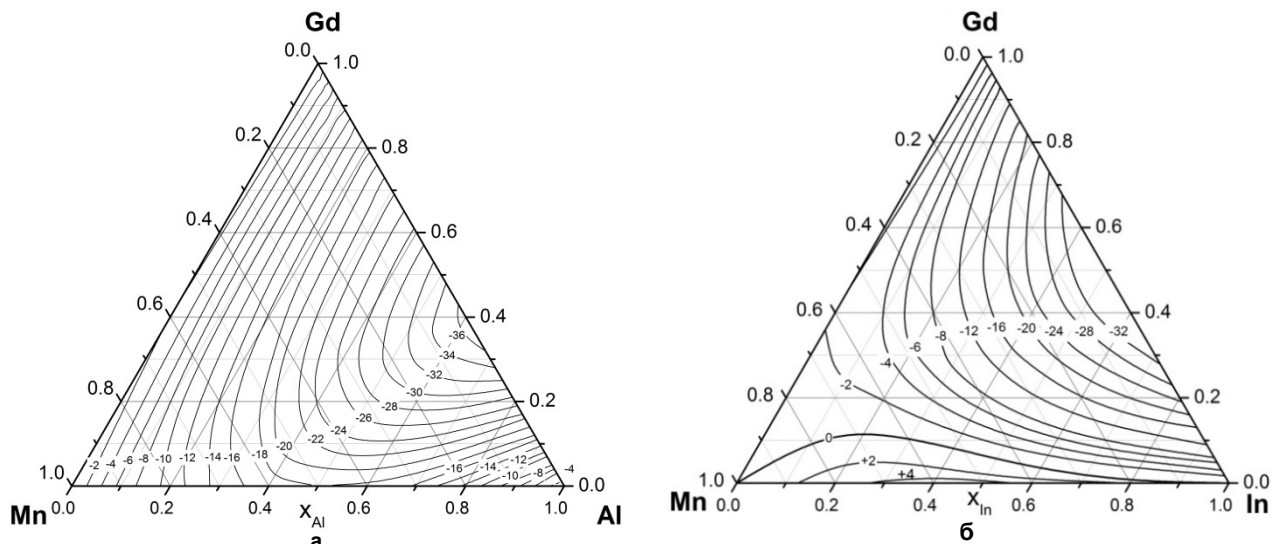


Рис. 2. Проекції ізоліній інтегральної ентальпії змішування в розплавах потрійних систем: Mn–Al–Gd, змодельовані з використанням методу Редліха–Кістера–Муггіану (а) і Mn–In–Gd при 1600–1650 К [4] (б), кДж моль⁻¹

Порівняння топології ізоентальпій змішування в зазначених потрійних системах (рис. 2а, б) дозволяє зробити висновок про значний внесок саме подвійної системи Mn–Al у відмінність енергетики сплавоутворення у системі Mn–Al–Gd порівняно з Mn–In–Gd. Із рис. 2а видно, що умовна лінія, проведена через максимуми ізоентальпій змішування в системі Mn–Al–Gd, зміщена до граничної подвійної системи Mn–Al, що суттєво розширює область значних екзотермічних теплових ефектів в цій потрійній системі.

Обидві згадані потрійні системи характеризуються великою розмірною невідповідністю компонентів, і при цьому мають достатньо екзотермічні ефекти змішування,

що може слугувати ознаками існування областей аморфізації в досліджуваних системах. Дійсно, як зазначалося вище, в роботі [2] було отримано аморфні зразки складу Gd₆₀Mn₃₀Al(In)₁₀. За допомогою моделі рідкого стану металічних розплавів, відомої як модель жорстких сфер, невідповідність атомних розмірів компонентів сплаву завжди призводить до появи додатного ентропійного внеску в термодинаміку утворення неупорядкованої фази, так званої ентропії розмірної невідповідності (size mismatch entropy, S_σ) [15, 16]. Згідно з підходом авторів [17] такий додатний внесок сприяє появі областей легкої аморфізації. Тож для двох розглядуваних потрійних систем нами було обраховано відповідний внесок S_σ в ентропію змішування. Обрахунки S_σ проводились за формулами:

$$S_{\sigma} = k_B \left[\frac{3}{2} (\zeta^2 - 1) y_1 + \frac{3}{2} (\zeta - 1)^2 y_2 - \left\{ \frac{1}{2} (\zeta - 1) (\zeta - 3) + \ln \zeta \right\} (1 - y_3) \right],$$

де k_B – константа Больцмана, параметр ζ пов’язаний з коефіцієнтом пакування сфер ζ як ζ = 1/(1–ζ), коефіцієнт пакування в наших розрахунках приймали рівним 0,64, що згідно з [17] відповідає рандомному пакуванню жорстких сфер в аморфній фазі. Безрозмірні параметри y₁, y₂,

та y₃, визначали згідно з такими рівняннями, враховуючи, що для них виконується співвідношення y₁ + y₂ + y₃ = 1:

$$y_1 = \frac{1}{\sigma^3} \sum_{j>i=1}^3 (d_i + d_j) (d_i - d_j)^2 c_i c_j,$$

$$y_2 = \frac{\sigma^2}{(\sigma^3)^2} \sum_{j>i=1}^3 d_i d_j (d_i - d_j)^2 c_i c_j,$$

$$y_3 = \frac{(\sigma^2)^3}{(\sigma^3)^2},$$

$$\sigma^k = \sum_{i=1}^3 c_i d_i^k; k = 2, 3.$$

Ізолінії отриманих значень S_{σ/k_B} для потрійних систем Mn–Al–Gd та Mn–In–Gd, нанесені на концентраційний трикутник Гіббса, наведено на рис. 3а та 3б, відповідно.

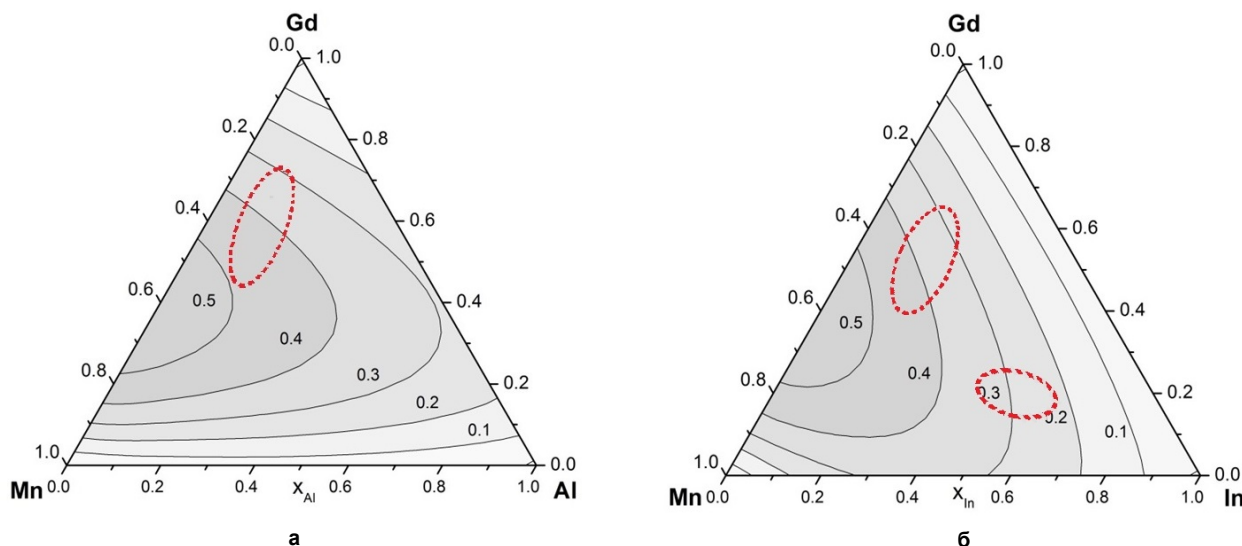


Рис. 3. Проекції ізоліній параметру S_{σ/k_B} для систем Mn–Al–Gd (а) і Mn–In–Gd (б) (суцільні лінії) та області ймовірного легкого утворення аморфних сплавів (пунктирні лінії)

Порівняння топології поверхонь S_{σ/k_B} та ентальпії змішування в сукупності з даними про подвійні [12] та потрійні сполуки [18, 19], що були знайдені в цих системах, дозволило нам зробити достатньо обґрунтовані припущення стосовно можливих областей легкої аморфізації сплавів, які нанесені на рис. 3 пунктирною лінією. При цьому було враховано, що ділянка з максимальною величиною $S_{\sigma/k_B} > 0,5$ припадає на область існування сполуки $GdMn_2$ із структурою фази Лавеса, а отже аморфізація сплавів в цій області малоімовірна. Значно більш імовірно є поява області аморфізації поблизу евтектичної точки в подвійній системі Gd–Mn, яка припадає на склад подвійного сплаву з $x_{Mn} = 0,35$. Оскільки екзотермічність ентальпії змішування з додаванням третього компоненту (як Al, так і In), значно підвищується, це сприяє появі схильності сплавів до легкої аморфізації. Критеріями ймовірності виникнення області аморфізації було прийнято значення абсолютної величини ентальпії змішування не менше $6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, значення S_{σ/k_B} поблизу $0,3-0,4$, а також віддаленість зазначених областей від складу потрійних чи подвійних сполук. Слід зазначити, що відповідно до зазначених критеріїв в потрійній системі Mn–In–Gd можна очікувати появу ще однієї області легкої аморфізації сплавів, яка не може спостерігатися в системі Mn–Al–Gd через наявність твердих розчинів складу $GdMn_xAl_{12-x}$ на основі потрійної сполуки $GdMn_6Al_6$.

Висновки. У роботі за моделлю регулярного розчину з використанням методу Редліха-Кістера-Мугґіану розраховано поверхню ентальпії змішування розплавів потрійної системи Mn–Al–Gd, проведено порівняння з визначеними експериментально термохімічними властивостями рідких сплавів потрійної системи Mn–In–Gd у комплексі з особливостями взаємодії компонентів у граничних подвійних системах, їх фазовими діаграмами та металохімічними характеристиками (електронегативність, робота виходу електрона, розмірна невідповідність компонентів). Для двох зазначених потрійних систем розраховано ентропію розмірної невідповідності

та визначено параметр S_{σ/k_B} . На підставі проведеного комплексного аналізу запропоновано критерії ймовірності утворення областей аморфізації у цих потрійних системах. Таким чином, визначення топології поверхні ентальпії змішування та параметру S_{σ/k_B} розплавів потрійних систем надає можливості обґрунтовано запропонувати концентраційні області розташування зон, де досліджені потрійні сплави виявляють схильність до легкої аморфізації при швидкому охолодженні розплаву.

Список використаних джерел

- Fulfer B.W., Haldolaarachchige N., Young D.P., Chan J.Y., J. Solid State Chem., 2012, 194, 143–150.
- Mayer C, Chevalier B, Gorsse S., J. Alloys Compd., 2010, 507, 370–375.
- Oliveira A.B., Silva R.A.G., Mater. Chem. Phys., 2018, 209, 112–120.
- Ivanov M., Usenko N., Kotova N., Int. J. Mater. Res., 2018, 109(4), 291–300.
- Sudavtsova V.S., Kotova N.V., Romanova L.A., Inorg. Mater., 2009, 45(6), 631–634.
- Kanibolotsky D.S., Golovataya N.V., Lisnyak V.V., J. Therm. Anal. Calorim., 2004, 76, 323–327.
- Ivanov M., Berezutski V., Usenko N., Int. J. Mater. Res., 2011, 102(3), 277–281.
- Shevchenko M.A., Ivanov M.I., Berezutski V.V., Sudavtsova V.S., Russ. J. Phys. Chem. A, 2016, 90(1), 1–10.
- Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: справочник. 4-е изд. / В.С. Фоменко. – Киев: Наук. думка, 1981. – 340 с.
- Fomenko V.S. Emission properties of materials. Handbook, 4 ed. Kiev: Naukova dumka, 1981, 340 p. (In Russian).
- Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С. Бацанов. М.: Диалог, 2002. – 292 с.
- Vacarov S.S. Structural chemistry. Facts and relationships. Moscow: Dialog, 2002, 292 p. (In Russian).
- Островский О.И. Строение металлических расплавов / О.И. Островский, В.А. Григорян, А.Ф. Вишкарёв. – М.: Металлургия, 1988. – 304 с.
- Ostrovskij O.I., Grigorjan V.A., Vishkarev A.F. The structure of metal melts. Moscow: Metallurgija, 1988, 304 p. (In Russian).
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. / под. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
- Diagrammy sostojanija dvojnyh metallicheskih sistem: Spravochnik. Vol. 1. Ed. by N.P. Ljakishev. Moscow: Mashinostroenie, 1996, 992 p. (In Russian).
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. / под. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – 1024 с.
- Diagrammy sostojanija dvojnyh metallicheskih sistem: Spravochnik. Vol. 2. Ed. by N.P. Ljakishev. Moscow: Mashinostroenie, 1997, 1024 p. (In Russian).

14. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т. / под. ред. Н.П. Лякишева М. : Машиностроение, 2001. – Т. 3, Кн. 1. – 872 с.

Diagrammy sostojanija dvojnih metallicheskih sistem: Spravochnik. Vol. 3, Chapter 1. Ed. by N.P. Ljakishev. Moscow: Mashinostroenie, 2001, 872 p. (In Russian).

15. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W., J. Chem. Phys., 1971, 54, 1523–1525.

16. Singh P., Khanna K.N., Physica, 1984, 124B, 369–374.

17. Takeuchi A., Inoue A., Mater. Trans., JIM, 2000, 41(11), 1372–1378.

18. Kotur B.Ya., Palasyuk A.M., Bauer E., Michor H., Hilscher G. J., Phys.: Condens. Matter, 2001, 13, 9421–9431.

19. Negri S. De, Kaczorowski D., Grytsiv A., Alleno E., Giovannini M., Gorzelnik R., Rogi P., Godart C., Saccone A., Ferro R., J. Alloys Compd., 2004, 365, 58–67.

Надійшла до редколегії 11.06.18

Н. Котова, канд. хим. наук, nkotova61@gmail.com,

Н. Головатая, канд. хим. наук,

Н. Усенко, канд. хим. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СКЛОННОСТИ К АМОРФИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Mn–Al–Gd

Методом Редлиха–Кистера–Муггиану рассчитана поверхность энтальпии смешения расплавов тройной системы Mn–Al–Gd; проведено сравнение с определенными экспериментально термодимическими свойствами жидких сплавов тройной системы Mn–In–Gd в комплексе с особенностями взаимодействия компонентов в граничных двойных системах, их фазовыми диаграммами и металлохимическими характеристиками (электроотрицательность, работа выхода электрона, размерное несоответствие компонентов). Для двух указанных тройных систем рассчитана энтропия размерного несоответствия и определен параметр $S_{\alpha/\beta}$. На основе проведенного комплексного анализа предложены критерии вероятности образования областей аморфизации в этих тройных системах. Определение топологии поверхности энтальпии смешения и параметра $S_{\alpha/\beta}$ расплавов тройных систем обеспечивает возможность обоснованно предполагать концентрационные области расположения зон, где исследованные тройные сплавы проявляют склонность к легкой аморфизации при быстром охлаждении расплава.

Ключевые слова: марганец, гадолиний, алюминий, индий, жидкие сплавы, энтальпия смешения, модель регулярного раствора, формула Редлиха–Кистера–Муггиану, аморфизация, энтропия размерного несоответствия.

N. Kotova, PhD, nkotova61@gmail.com,

N. Golovata, PhD,

N. Usenko, PhD,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MODELING OF THERMOCHEMICAL PROPERTIES AND GLASSFORMING TENDENCY OF THE MELTS OF TERNARY Mn–Al–Gd SYSTEM

In the present work, the enthalpies of mixing of liquid alloys of the ternary Mn–Al–Gd system have been calculated using the regular solution model by the Redlich–Kister–Muggianu formula. Also a comparison was made of calculated values of enthalpies of mixing in this system with the experimentally determined thermochemical properties of liquid alloys of the Mn–In–Gd ternary system obtained previously. In general, we estimate that the values of the enthalpies of mixing in the Mn–Al–Gd ternary system should be more exothermic than in the Mn–In–Gd one. This fact can be explained taking into consideration the main features of the component interaction in the boundary binary systems, namely, such important characteristics as electronegativity of the components, their electron work functions and large difference in size of atoms. It can be concluded that it is the binary Mn–Al system that makes a significant contribution to the formation energy of ternary alloys. An imaginary line drawn through the points of maximum curvature of the isoenthalpic lines is considerably shifted towards the binary Mn–Al boundary, thus expanding significantly the region of rather exothermic enthalpies of mixing in the corresponding ternary system. For the two indicated ternary systems the size mismatch entropy has been calculated within the framework of hard spheres model and the $S_{\alpha/\beta}$ parameter has been determined. On the basis of the comprehensive analysis carried out, the criteria for the probability of occurrence of regions of easy amorphization in these ternary systems are proposed. The determination of the topology of the mixing enthalpy surface and the $S_{\alpha/\beta}$ parameter for the melts of studied ternary systems together with the data on binary and ternary compounds existing in these systems allowed to reasonably assume the concentration regions where the investigated ternary alloys have tendency for easy amorphization while rapid cooling of the melt. The simultaneous realization of the following three conditions was taken as a criterion for the possible existence of a region of easy amorphization: the absolute value of the enthalpies of mixing is at least 6 kJ / mol, the $S_{\alpha/\beta}$ parameter is not less than 0.3–0.4 and a certain distance from the concentration region corresponding to the exact composition of binary or ternary compounds.

Keywords: manganese, gadolinium, aluminium, indium, liquid alloys, enthalpy of mixing, model of regular solution, Redlich–Kister–Muggianu formula, amorphization, size mismatch entropy.

УДК 547.24; 547.422.2; 547.449; 542.943

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).12](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).12)

Є. Івон, асп., ivonevgeniy@gmail.com,

В. Ле, студ.,

З. Войтенко, д-р хім. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ФЕНІЛАЦЕТИЛ МІДА БОРОНАТІВ ШЛЯХОМ ОКИСНЮВАЛЬНОГО РОЗЩЕПЛЕННЯ ВІЦИНАЛЬНИХ ДІОЛІВ

Розроблено синтетичний підхід до отримання ацил(Н-метилімінодиацетил)боронатів, виходячи з 1-заміщених алкенілборонатів. Проведено порівняння різних методів окиснювального розщеплення α -борильованого С–С-в'язку. Виявлено, що процедура дигідроксилування алкенілборонату з подальшим розщепленням віцинального діолу є оптимальною послідовною. Результати показано на прикладі модельної сполуки – фенілацетил МІДА боронату. Проведено попереднє вивчення стабільності даної сполуки.

Ключові слова: ацилборонати, дигідроксилування алкенів, розщеплення діолів.

Вступ. Ацилборонати є новим класом органічних сполук, довготривале існування та можливість виділення цих речовин донедавна ставились під сумнів [1, 2]. Нестабільність простих ацилборонатів зумовлена високою електрофільністю трикоординованого атому бору. Натомість було виявлено, що синтез ацилборонатів з повністю заповненою

зовнішньою електронною оболонкою, тобто з тетракоординуваним атомом бору є можливим. Перші представники даного класу було одержано в 2007–2012 роках [3–5]. Даний клас можна поділити на дві групи: ацилтрифлуороборати калію **1** та ацил(Н-метилімінодиацетил)боронати (ацил МІДА боронати) **2** (рис. 1).