

Таблиця. Ентропії змішування компонентів розплавів системи Al-Si, Дж/К-моль

$x_{Si}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$-\Delta_m \bar{S}_{Al}^{надн.}$	0,2	1,3	2,3	2,5	1,9	0,4	-1,7
$-\Delta_m \bar{S}_{Si}$	-5,5	-2,1	5,2	5,8	4,7	2,8	0,6
$-\Delta_m \bar{S}_{Si}^{надн.}$ [16]		4,7	3,8	3,1	2,6	2,1	1,7

1. Berthon O., Petot-Ervas G., Petot C. etc. Thermodynamique des alliages aluminium-silicium contenant de 2 à 35 at. % de silicium // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. Serie C. – 1969. – 268. – P. 1939–1942. 2. Bonnet M., Rogez J., Castanet R. EMF Investigation of Al-Si, Al-Fe-Si and Al-Ni-Si Liquid Alloys // Thermochimica Acta. – 1989. – V. 155. – P. 39–56. 3. Bros J.P., Eslami H., Gaune P. Thermodynamics of Al-Si and Al-Ge-Si liquid alloys enthalpies of formation by high temperature calorimetry // Ber. Bunsen Phys. Chem. – 1981. – Bd.85. – S. 333–336. 4. Chatillon C., Allibert M. Étude thermodynamique par spectrométrie de masse des alliages aluminium-silicium de 1000 à 1700 K // High Temp. – 1975. – V. 7. – P. 583–594. 5. Körber F., Oelsen W., Lichtenberg H. Zur Thermochemie der Legierungen // Mitt. KWI Eisenforschung Düsseldorf. – 1937. – B. 19, №11. – S. 131–137. 6. Kanibolotsky D.S., Bieloborodova O.A., Kotova N.V. etc. Thermodynamic properties of liquid Al-Si and Al-Cu alloys // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2002. – Vol. 70. – P. 975–983. 7. Kozuka Z., Yasugi S., Makajima W. etc. Thermodynamic Properties of Al-Si Liquid Alloys // Denki Kagaku. – 1966. – V. 34, №1. – P. 35–39. 8. Mathieu I.C., Jourse A., Desre P. etc. Chaleurs de dissolution de l'etain de l'ageant du silizium et du fer dans l'aluminium liquide // In Thermodynamic of nuclear materials IAEA. – Vienne, 1988. 9. Mitani H., Nagai H. Determination of Equilibrium Constant of  $2Al(l)+AlCl_3(g)=AlCl(g)$

Reaction and Activities of Aluminium and Silicon in Al-Si Binary Alloys // J. Jpn. Inst. Met. – 1967. – V. 31, № 11. – P. 1296–1300. 10. Schaefer S.C. Thermodynamics of the Al-Si system // Rept. Invest. Bur. Mines. U. S. Dep. Inter. – 1974. – № 7895. – P. 1–15. 11. Баталін Г.І., Белобородова Е.А., Шлапак А.Н. и др. Теплоты образования жидких сплавов алюминия с кремнием // Журн. физ. химии. – 1981. – Т. 55, № 6. – С. 1580–1582. 12. Гизенко Н.В., Емлин Б.И., Килессо С.Н. и др. Энтальпии образования жидких сплавов алюминия с кремнием // Изв. Ан СССР. Металлы. – 1983. – № 1. – С. 33–35. 13. Есин Ю.О., Демина Е.Л., Демин С.Е. и др. Изотермы энтальпий образования жидких бинарных сплавов алюминия с кремнием // Журн. физ. химии. – 1986. – Т. 60, № 7. – С. 1796–1793. 14. Лосева А.Ф., Альмухамедов А.И., Тюменцев В.Н. и др. Термодинамические свойства жидких сплавов системы Al-Si // Журн. физ. хим. – 1977. – 51, №2. – С. 495–496. 15. Судавцова В.С., Баталін Г. И., Тутевич В.С. Теплота смешения жидких сплавов системы Si-Al-Ti // Укр. хим. журн. – 1986. – Т. 52, № 10. – С. 1029–1031. 16. Судавцова В.С., Макара В.А., Ющенко К.А. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Частина 3 (сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей). – К., 2005.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 539.234:546.6+546.83

О. Заславський, д-р хім. наук

## ФОРМУВАННЯ "НЕЗВИЧАЙНИХ" СТАНІВ РЕЧОВИНИ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ

*В результаті дослідження структури вакуумних конденсатів, одержаних методом електронно-променевого і лазерного випаровування, створена модель, яка зв'язує особливості їх формування з основними параметрами конденсації. Показано, що ступінь дисперсності кристалітів є одним з визначальних параметрів стану системи при розлядді речовини на нанорівні, а величина хімічних потенціалів мікрокількостей речовини визначається реальною будовою їх кристалітів.*

*In the result of research of the vacuum condensates, which were prepared by methods of electron-beam and laser evaporation, the model connecting the peculiarities of vacuum condensates formation with main condensation parameters was making. It was shown that degree of crystallites dispersion is one of the determinative parameters of the system state on nano-level consideration of the matter, while the value of the chemical potentials of the agent microquantities, is determined by their real crystallite structure.*

Створення сучасних елементів мікроелектроніки, оптики, машинобудування, ядерної техніки неможливо уявити без використання оксидних композицій. Спектр застосування оксидних матеріалів значно поширюється, якщо вони використовуються у вигляді плівок, в яких можна сформувати "незвичайний" стан речовини, не притаманний масивним зразкам.

Перспективним методом одержання плівок оксидів є електронно-променево і лазерне випаровування в вакуумі порошкоподібних пресованих мішеней з подальшою конденсацією парового потоку на підкладці з різних матеріалів, підігрітих до визначеної температури. Змінюючи співвідношення компонентів у мішені і температуру підкладки, можна прогнозовано одержувати плівки з необхідною структурою та властивостями.

Оскільки загальна кількість речовини, що зазнає фазових переходів від одного твердого стану у мішені до іншого твердого стану у плівці (через газоподібний та іноді рідкий стани) досить мала, а густина потужності енергетичних потоків надзвичайно велика, в плівках стає можливою реалізація "незвичайних" станів речовини, які у минулому сторіччі вважали "нерівноважними".

Теоретичні основи одержання речовини у "незвичайному" стані були сформульовані ще в класичних роботах Д.В. Гіббса по рівновагах в гетерогенних системах [1], але майже сто років потому їм не приділялося належної уваги. Можна вважати, що першою у коли-

шньому СРСР до розгляду особливостей формування структур в гетерогенних оксидних системах з позицій класичної термодинаміки звернулася наукова школа, зформована під керівництвом доктора хімічних наук професора Г.І. Баталіна.

Оскільки поверхнева енергія часточок конденсатів є одним з чинників рівноваги, а для визначення часу досягнення системою термодинамічної рівноваги слід брати до уваги дифузійно-кінетичні фактори, які також залежать від розмірів окремих часточок, ступінь дисперсності кристалітів виступає на передній план як один з найбільш значущих параметрів стану системи.

Одна з особливостей методу вакуумного випаровування полягає в тому, що високоенергетична пара компонентів гомогенно перемішується на молекулярному рівні, що призводить до суттєвого скорочення часу досягнення плівкою термодинамічної рівноваги при конденсації пари на підігрітій підкладці.

Рушійна сила утворення "незвичайних" фаз у конденсатах так чи інакше не може бути відмінною від тих, що розглядаються класичною термодинамікою. Тобто, повинні існувати такі стани системи для яких ці фази будуть цілком термодинамічно рівноважними.

Для їх визначення слід розглянути термічні особливості формування кінцевої структури конденсатів. Після конденсації на підкладці парової фази, плівка, що утворилася, починає остигати, знаходячись під впливом

значно більш масивної нагрітої підкладки. За час остигання системи підкладка-конденсат, в останньому відбуваються процеси рекристалізації і упорядкування статистичних структур. Ці процеси аналогічні тим, що протікають при спіканні керамічних порошків, але за рахунок суттєво більших: дисперсності, ступеню гомогенізації і енергетичного впливу, перебігають значно швидше та практично до кінця.

Формування конденсату, незважаючи на те, що товщина його незначна, відбувається за умов не однако-вих з різних його боків. Один бік конденсату контактує з масивною нагрітою підкладкою, а інший — охолоджується у вакуум. Це означає, що по товщині конденсату створюється певний градієнт температури, який існує деякий проміжок часу. Таку систему можна розглядати як стаціонарну, що є суперпозицією нескінченної кількості рівноважних систем, кожна з яких характеризується своїм розміром кристалітів, що утворились за певних температурних умов, різних за товщиною конденсату. На подальшому етапі формування плівки температура системи конденсат-підкладка різко знижується, унеможливаючи протікання дифузійних процесів. В плівці загартовуються всі структури, які є термодинамічно обумовленими розмірами кристалітів всього отриманого інтервалу ступенів дисперсності системи.

При розгляді гетерогенних рівноваг нанокількостей речовини слід також брати до уваги особливості реальної будови їх кристалічної ґратки. Умовою рівноваги є тотожність хімічних потенціалів компонентів в усіх фазах. Хімічний потенціал є частковою похідною від термодинамічного потенціалу Гіббса, який визначається ентальпійною і ентропійною складовими частинами. Ентропія, через формулу Больцмана, зв'язана з різними можливостями розташування структурних складових у системі. Отже, мікрокристаліти системи з різним типом координаційних полієдрів, різними мотивами розташування атомних шарів, дефектами, наявністю ближнього і дальнього порядку будуть мати різні хімічні потенціали. Для однієї температури можна отримати декілька значень хімічних потенціалів, які будуть відповідати різним поліморфним модифікаціям речовини. Тому завдяки особливостям внутрішньої будови кристалітів при формуванні конденсатів в них можуть утворюватися зовсім "незвичайні" стани речовини, які будуть термодинамічно рівноважними і кінетично стабільними в широкому температурному інтервалі.

При використанні для випаровування мішеней зфокусованого імпульсного лазерного випромінювання великої потужності конденсація високоенергетичної пари відбувається за механізмом  $P \rightarrow R \rightarrow K$  (пара  $\rightarrow$  рідина  $\rightarrow$  кристал) з утворенням на поверхні підкладки оксидного розплаву. Традиційні технології одержання керамічних виробів, а також методики дослідження діаграм стану практично ніколи не мають змоги одержувати і утримувати розплав суміші оксидів, котрі, як відомо, мають найвищі серед відомих речовин температури плавлення, що наближаються до 3000 °С. Тому наведені в довідниках "діаграми стану" оксидних систем фактично такими не є, а лише відображають певний ізохронний перетин довготривалого дифузійного процесу досягнення рівноваги полідисперсними частками вихідної суміші.

Оксидний розплав, що утворився на поверхні підкладки, починає остигати і кристалізуватися. Швидкість остигання розплаву і кристалів, що з нього утворюються, тим більша чим більша різниця температури між ними і поверхнею підігрітої підкладки. При низьких температурах осадження (менших за 900 °С) вона сягає значень  $10^7$  K/c і вище. Звісно, що при таких швидкостях охолодження утворюються високодисперсні кристаліти, розмі-

ри яких тим мені чим нижча температура підкладки. Цілоком природно, що часу формування конденсату не вистачає для проходження вторинних рекристалізаційних процесів і впорядкування статистичних структур. Але високотемпературні фази, які утворюються впритул до лінії ліквідусу і упорядковані мікродомени яких, скоріш за все, існують у розплаві, при його надшвидкому охолодженні загартовуються в конденсатах і стабілізуються за рахунок аномально малих розмірів кристалітів.

Якщо вже сформовані конденсати підігрівати до високих температур (1500 °С) протягом тривалого часу (100 годин), то у ряді випадків розміри їх кристалітів лишаються незмінними. Це можливо тоді, коли активаційний бар'єр дифузійних процесів, які ведуть до укрупнення кристалітів, лишається нездоланим. Загартовані структури виявляються цілоком кінетично стабільними і можуть існувати і використовуватися у плівкових виробках в широких температурних межах впродовж практично необмеженого часу. Вочевидь, що для кристалітів невеликого розміру ці "незвичайні" стани речовини будуть цілоком термодинамічно рівноважними і не будуть змінюватися, доки не зменшиться ступінь дисперсності конденсату.

Зразки для дослідження являли собою конденсати індивідуальних оксидів алюмінію, ітрію, лантану — ( $M^2$ ), титану, цирконію, гафнію — ( $M^1$ ) та їх бінарних композицій  $M^1O_2 - M^2O_3$ , одержані методом електронно-променевого випаровування, а також конденсати індивідуальних оксидів алюмінію, скандію, ітрію, лантану та лантанодів — ( $M^2$ ), титану, цирконію, гафнію — ( $M^1$ ) та їх бінарних композицій, одержані методом лазерного випаровування.

Як вихідні компоненти для одержання конденсатів використовували оксиди алюмінію (кваліфікації ч.д.а.), титану (спектрально чистий), цирконію, гафнію, скандію, ітрію, лантанодів від лантану до лютецію (кваліфікації ос.ч.).

Електронно-променеве випаровування індивідуальних оксидів проводилося з однієї мішені, а бінарних композицій — з двох відокремлених мішеней, виготовлених з індивідуальних компонентів, з подальшим перекриттям парових потоків, за стандартною промисловою технологією. Для виготовлення мішеней порошки індивідуальних оксидів спікали при високому тиску. Конденсація парового потоку відбувалася на товстих молибденових підкладках, які підігрівалися масивним нагрівальним блоком. Температура нагрівання контролювалася контактними Pt-Pt(Rh) термопарами з точністю до 5 °С. Товщина конденсатів складала 30 — 100 мкм.

Для одержання конденсатів методом лазерного випаровування вихідні оксиди відпалювали на повітрі при температурі 300 °С впродовж трьох годин для вилучення залишкової вологи та ретельно диспергували. Наважки з порошків індивідуальних оксидів або суміші оксидів, взятих у визначених співвідношеннях, перемішували і перетирали в агатовій ступці для одержання однорідної маси. З одержаної суміші пресували таблетки і відпалювали на повітрі при температурі 900 °С впродовж 5-ти годин. Отримані у такий спосіб таблетки являли собою мішені, готові до випаровування. Застосовані режими відпалювання таблеток не призводили до хімічної взаємодії між компонентами вихідних оксидних сумішей, що контролювалося рентгенографічним методом.

Отримані таблетки індивідуальних оксидів, або бінарних композицій, де в одній мішені містилася суміш індивідуальних оксидів, взятих в різних співвідношеннях, розміщували у вакуумній камері і випаровували за допомогою сфокусованого випромінювання імпульсного ОКГ. Мішені і підкладки знаходилися на карусельних механізмах, які забезпечували одержання 12-ти зразків без пезарядки і напуску повітря до вакуумної камери. Висока

густина потужності лазерного випромінювання дозволяла нехтувати різною легкістю компонентів, яка при електронно-променевому випаровуванні суттєво впливає на хімічний склад одержаних конденсатів і не дозволяє проводити випаровування композицій з однієї мішені.

Конденсація парової фази відбувалася на поверхні підкладок з тонкої полікристалічної молібденової фольги, які нагрівалися безінерційним танталовим нагрівачем, що вимикався в момент лазерного імпульсу. Температура контролювалася за допомогою контактних термопар. Точність вимірювання температури підкладки складала близько 5 °С. Товщина оксидних конденсатів, що наносилися за один імпульс, не виходила за межі інтервалу значень 0,2–0,8 мкм і залежала від відстані мішень-підкладка і точності фокусування лазерного променя.

Вивчення фазового складу одержаних зразків вакуумних оксидних конденсатів проводилося за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3.0 з використанням  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Запис дифрактограм проводили в кутовому інтервалі  $10^\circ < 2\theta < 140^\circ$  зі швидкістю 1 град/хв. Для визначення періодів ґратки виявлених фаз положення окремих дифракційних максимумів реєстрували у режимі запису зі швидкістю 0,25 град/хв. Положення максимуму встановлювали за точкою перетину лінії, що проходить через середини відрізків, з'єднуючих на його профілі точки однакової інтенсивності, з лінією фону. Ідентифікація фаз проводилася шляхом прямого порівняння розрахованих міжплощинних відстаней з опублікованими рентгенографічними даними. Параметри елементарних комірок обчислювали з використанням методу найменших квадратів, програмно реалізованого для комп'ютера. Товщина плівок визначалася за зменшенням інтенсивності дифракційних рефлексів від підкладки. У випадку електронно-променевих конденсатів застосовувалося також пряме вимірювання на мікрофотографії поперечного шліфа системи конденсат-підкладка.

За низьких температур осадження (до 900 °С) висока дисперсність кристалітів зрочиняє уширення дифракційних максимумів, що в свою чергу, призводить до відсутності на дифрактограмах конденсатів чітких рентгенівських відбивань низької інтенсивності, які є характерними для масивних зразків. При підвищенні температур осадження розміри кристалітів зростають і при температурах, вищих ніж 1300 °С, можуть сягати розмірів 150 нм. Тобто, при товщині плівки 0,5 мкм у її поперечному перетині розташовано не більш, ніж три шари кристалітів, які, крім того, можуть бути закономірно орієнтовані. Такі об'єкти можна розглядати як квазімонокристали, що орієнтовані певним чином по відношенню до рентгенівського пучка. Наслідком цього буде наявність на дифрактограмах таких зразків максимумів тільки певної системи відбивань.

Вкрай обмежена інформація, отримана від окремого зразка, (особливо такого, що містить фази низької симетрії) не дозволяє повною мірою застосувати класичний алгоритм структурних досліджень, розроблений для масивних зразків, і тому ідентифікації фаз у плівках потребує статистичного узагальнення.

Для дослідження плівок методом трансмісійної електронної мікроскопії зразки виготовляли у такий спосіб. На конденсат наносився спеціальний носій, після чого його відокремлювали від молібденової підкладки шляхом її розчинення у селективному розчиннику (суміші сірчаної та азотної кислот). Після промивання і висушування конденсат на носії диспергували в етиловому спирті, а потім (після осадження великих частинок) виділяли на предметну сітку дрібну фракцію. Дослідження фазового складу плівок методами мікродифракції та електронографії проводили за стандартними методиками.

Дослідження морфології поверхні плівок проводили у растровому електронному мікроскопі з елементним аналізатором РЕМ-200.

Хімічний склад конденсатів визначали методом рентгеноспектрального мікроаналізу, де за еталони правили чисті метали.

Узагальнення результатів дослідження конденсатів і створення математичної моделі їх утворення дозволило встановити, що формування кінцевої структури електронно-променевих і лазерних конденсатів відбувається за двома різними механізмами.

При електронно-променевому випаровуванні конденсація парового потоку на поверхні підкладки відбувається за механізмом П → К (пара → кристал). Збільшення маси конденсату на підкладці відбувається впродовж тривалого часу і практично пошарово. Плівка, що росте, весь час перебуває під термічним впливом масивної (у порівнянні з нею) молібденової підкладки, а та, в свою чергу, під впливом ще більш масивного нагрівального блоку. Після закінчення процесу конденсації нагрівальний блок ще тривалий час передає вже зформованій плівці через підкладку свою теплоту.

Результатом довготривалого інтенсивного термічного впливу з боку підкладки на конденсат в процесі формування є утворення в ньому правильно зформованих крупних кристалітів з чітким огрануванням і розвиненої поверхні з характерними формами росту. Дифузійні процеси упорядкування відбуваються значною мірою, наслідком чого є утворення в конденсатах оксидних сполук з не дуже складною структурою, що є похідною від статистичних твердих розчинів. Цілом природно, що сполуки, утворення яких можливо лише при температурах, вищих за температуру осадження, в електронно-променевих конденсатах не зафіксовані.

При лазерному випаровуванні конденсація високоенергетичного парового потоку відбувається за механізмом П → Р → К (пара → рідина → кристал). Товщина лазерних конденсатів значно менша ніж електронно-променевих, а час термічного впливу з боку підкладки і безінерційного нагрівача значно менший. Можна вважати, що домінуючими структуроутворюючими процесами в них є формування високодисперсних кристалітів і загартування високотемпературних станів, що знаходяться практично під лінією ліквідусу системи. Часу формування конденсатів виявляється недостатнім для суттєвого проходження вторинних дифузійних процесів і статистичні тверді розчини упорядковуються лише частково. В конденсатах одночасно можуть існувати оксидні сполуки складного складу і тверді розчини, з яких вони утворюються. Натомість, сполуки, що плавляються конгруентно, синтезуються в лазерних конденсатах в достатньо широких межах гомогенності.

Як і слід було очікувати, в конденсатах, одержаних електронно-променевим випаровуванням, ніякі "незвичайні" фази не знайдені. Виняток становлять лише конденсати оксиду алюмінію, в яких при високій швидкості осадження 70 нм/с і температурах конденсації 1025–1300 °С ідентифікована маловідома  $\xi$ -модифікація  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , яка за цих умов співіснує з  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В конденсатах індивідуальних оксидів цирконію і гафнію, одержаних методом лазерного випаровування, при температурах осадження нижчих за 700 °С сумісно з моноклінною утворюються більш високосиметричні модифікації — тетрагональна і кубічна. В свою чергу моноклінна модифікація оксиду цирконію залишається в конденсатах стабільною при високих температурах осадження і гомогенно існує в них при температурах вищих за 1100 °С, не перетворюючись у тетрагональну модифікацію.

В конденсатах оксиду ітрію фаза високого тиску — моноклінна модифікація  $\text{B-Y}_2\text{O}_3$  утворюється сумісно з кубічною С-формою при температурах осадження нижчих за  $500^\circ\text{C}$ .

Оксиди лантанодів тербієвої підгрупи при високих температурах осадження ( $1500^\circ\text{C}$  для  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  і  $900^\circ\text{C}$  для  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) кристалізуються в конденсатах виключно в кубічній С-формі. При більш низьких температурах осадження вона співіснує з фазою високого тиску — моноклінною В-формою. Причому, як і у випадку конденсатів оксиду ітрію, інтенсивність дифракційних відбивань В-форми зростає зі зменшенням температури осадження.

При температурах осадження вищих за  $1300^\circ\text{C}$  титанат самарію  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  утворюється в конденсатах в двох поліморфних модифікаціях — зі структурою пірохлору та шаруватого перовскіту, остання з яких є фазою високого тиску.

В конденсатах, одержаних методом лазерного випаровування, суттєво (у порівнянні з літературними даними) зменшується (до 7% мол) кількість оксиду  $\text{M}_2\text{O}_3$ , необхідна для стабілізації кубічних модифікацій оксидів цирконію та гафнію за рахунок утворення флюоритоподібних твердих розчинів в усьому інтервалі температур осадження. Причому, починаючи з ітрію, величина катіонного радіусу практично не впливає на стабілізуючу здатність оксиду  $\text{M}_2\text{O}_3$ .

В лазерних конденсатах збільшується гранична взаємна розчинність компонентів у твердій фазі. Внаслідок цього, області гомогенності кубічних твердих розчинів типу флюориту і С-типу розширюються, а гетерогенна область їх співіснування зникає. Тобто, перехід між зазначеними твердими розчинами двох типів з подібними структурами відбувається неперервно.

В оксидах церію, празеодиму та тербію метали можуть перебувати в двох ступенях окислення  $4+$  і  $3+$ . В оксидах празеодиму та тербію метали існують в обох

ступенях окислення і утворюють фази гомологічного ряду  $\text{M}^{2n}\text{O}_{n-1}$ . При температурах осадження, вищих за  $700^\circ\text{C}$ , празеодим і тербію повністю переходять в стан окислення  $3+$ , утворюючи модифікації  $\text{A-Pr}_2\text{O}_3$  і  $\text{C-Tb}_2\text{O}_3$ , або тверді розчини на їх основі. На відміну від них, церій при всіх температурах осадження залишається у стані окислення  $4+$ , утворюючи флюоритоподібні фази.

Але при температурах підкладки вищих за  $1000^\circ\text{C}$  і оксиди празеодиму та тербію і оксид церію при їх мольному співвідношенні до  $\text{M}^1\text{O}_2$  1:1 або 1:2 утворюють сполуки  $\text{M}_2^2\text{TiO}_5$  і  $\text{M}_2^2\text{M}_2^1\text{O}_7$ , що є непрямим доказом знаходження цих металів у стані окислення  $3+$ .

Цікаво, що перехід  $\text{M}^{4+} \rightarrow \text{M}^{3+}$  може спричинити не лише підвищення температури підкладки, а і збільшення вмісту в конденсатах, отриманих при одній і тій же самій температурі осадження, оксидів титану, цирконію і гафнію. Вочевидь, ще пов'язано з зануренням катіонів змінної зарядності в оксигенове координаційне оточення елемента, "хазяїна" ізоморфної кристалічної ґратки.

Іноді в концентраційних областях, де очікувалася кристалізація двох неспоріднених фаз (а у випадку трьох фаз-практично завжди), зародки кристалітів кожної з фаз починають заважати росту один одного, наслідком чого є формування аморфних конденсатів навіть при високих температурах підкладки.

Отже, сучасний розгляд і застосування речовини на нанорівні суттєво змінює традиційні умови описання термодинамічної рівноваги фаз і потребує створення зовсім іншого матеріалознавства. Можна сподіватися, що термодинаміка високодисперсних систем, розвинута у роботах школи Г.І. Баталіна, стане теоретичним підґрунтям для створення нового матеріалознавства наностанів речовини.

1. Гиббс Д.В. Термодинамика. Статистическая механика. — М., 1982.  
Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 536.7

Н. Вовкотруб, інж., В. Судавцова, д-р хім. наук,  
Н. Подопрігора, канд. хім. наук,  
Н. Котова, канд. хім. наук, Ю. Лагодюк, студ.

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ Ni-Al-M

*Проаналізовано встановлені методом калориметрії термодинамічні властивості рідких сплавів трикомпонентних Ni-Al-M і граничних подвійних систем. Із застосуванням цих даних змодельовані області легкої аморфізації для зазначених сплавів потрійних систем. Показано, що всі досліджені нікелеві суперсплави характеризуються сильною взаємодією між різноіменними атомами.*

*There has been lead the analysis of thermodynamic properties of liquid ternary Ni-Al-M alloys and the boundary systems, established by the method of calorimetry. The areas of easy amorphization for the specified ternary alloys were simulated with application of these data. It is shown, that all the investigated nickel superalloys are characterized by strong interaction between dissimilar atoms.*

Суперсплави на основі нікелю, які є основою більшості жароміцних та конструкційних матеріалів, знайшли широке застосування в авіаційній промисловості, турбінобудуванні та інших важливих галузях народного господарства. Відповідальне призначення виробів, що виготовляються з них, диктує високі вимоги до якості самих сплавів. Оскільки якість твердих сплавів формується здебільшого на стадії їх плавлення, тому при виробництві та зварюванні нікелевих сплавів важливо застосовувати оптимальні, науково обґрунтовані технології, які базуються на фізико-хімічних властивостях сплавів. Сплави систем Ni-Al-M (де М — перехідний метал) характеризуються високою схильністю до аморфізації при гартуванні з рідкого стану. Аморфні сплави, одержані при витримці поблизу температури кристалі-

зації, здатні утворювати матеріали, з особливими властивостями. В зв'язку з цим доцільно було дослідити термодинамічні властивості трикомпонентних сплавів систем Ni-Al-M, які поки що не вивчені.

Методом високотемпературної калориметрії в ізопериболічному режимі при  $1773\text{--}1940\text{ K}$  нами вивчені термохімічні властивості подвійних граничних систем, а також п'ятнадцяти перерізів потрійних систем Ni-Al-IIIb (IVb, Vb, VIb)-підгруп в широкому інтервалі концентрацій. Власні й літературні дані з ентальпій змішування розплавів подвійних систем Ni(Al)-M були критично проаналізовані та виведені найбільш достовірні. При розрахунках з експериментальних даних використані ентальпії плавлення тугоплавких металів для оцінки