

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет  
Кафедра фізичної хімії

Кваліфікаційна робота  
**Хоменко Олени Василівни**

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ СПЛАВІВ  
ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Al–Gd–Mn**

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»  
спеціальність 102 «Хімія»  
галузь знань 10 «Природничі науки»  
спеціалізація «Фізична хімія»

Науковий керівник:  
к.х.н., доцент Усенко Н.І.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

І.О. Фрицький.

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

Київ – 2021

## ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	5
1.1 Термодинамічні властивості сплавів граничних бінарних систем	5
1.1.1 Система Al–Gd	5
1.1.2 Система Al–Mn	7
1.1.3 Система Gd–Mn	9
1.2 Термодинамічні властивості потрійної системи Al–Gd–Mn	11
2. Методи експериментального дослідження	12
2.1 Матеріали, використані для дослідження	12
2.2 Методика калориметричного дослідження парціальних ентальпій змішування	13
2.3 Методика статистичної обробки результатів калориметричного дослідження	16
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	18
4. ВИСНОВКИ	29
ЛІТЕРАТУРА	30

## ВСТУП

Сплави на основі алюмінію давно і широко застосовуються в промисловості і техніці. Вони демонструють велике різноманіття властивостей залежно від того, які компоненти містять і від технології отримання того чи іншого сплаву. Насамперед, вони легкі, мають невелику густину. Чистий алюміній має невисоку міцність і корозійну стійкість, але добавки інших металів, зокрема, марганцю, значно її підвищують. Марганець взагалі відноситься до п'ятірки металів, які входять до складу більшості сплавів алюмінія, які використовуються в промисловості [1]. Сплави алюмінію з марганцем мають достатньо високу питому міцність при збереженні високої пластичності, характеризуються високою корозійною стійкістю, при цьому добавки інших елементів дозволяють отримувати сплави з новими комплексами властивостей. Так, останнім часом увагу дослідників привертають системи Al–Mn–РЗМ. В результаті додавання рідкісноземельних металів до системи Al–Mn утворюються сплави, які характеризуються магнітним впорядкуванням та низкою особливих електрофізичних властивостей.

Серед них і сплави потрійної системи Al–Gd–Mn, для яких спостерігаються різні типи магнітного впорядкування [2]. Залежно від концентрації перехідного металу вони в твердому стані можуть бути феро-чи феримагнетиками, з різними магнітними моментами атомів, які займають різні кристалографічні позиції в сполуках зі структурою типу [3], [4]. Інтерметалічні сполуки потрійної системи Al–Gd–Mn можуть проявляти надпровідні властивості, прояв яких асоційовано з існуванням стабільної потрійної сполуки  $GdMn_2Al_{20}$  [5]. Крім того, сплави цієї системи можна отримати в аморфному стані [6]. Поєднання магнітного впорядкування і схильності до аморфізації є цінним і перспективним для сучасної техніки комплексом властивостей. Так, магнітні металічні стекла найчастіше є магніто-м'якими матеріалами, з невеликою коерцитивною силою, малими

втратами на перемагнічування та великою магнітною проникністю в слабких магнітних полях. В деяких випадках вони можуть бути також і магнітно-жорсткими матеріалами, феромагнетизм яких обумовлений взаємодією між магнітно-жорсткими та магнітно-м'якими нанокристалітами сплаву. Аморфні магнітні матеріали є перспективними також в якості матеріалів з регульованою температурою магнітного переходу, які можна використовувати для магнітного охолодження. На температуру магнітного переходу ефективно впливають зміни складу аморфного сплаву та зміни температури відпалювання, завдяки цим змінам в аморфній матриці виникають нанокристаліти, що створює ефект композитного матеріалу. До того ж, температура магнітного переходу в аморфних РЗМ-вмісних сплавах алюмінію з 3d-металами може бути досить високою і наближатися до кімнатної. При всьому цьому аморфні металічні матеріали характеризуються надзвичайною механічною і корозійною стійкістю, яких позбавлені традиційні кристалічні матеріали [7]. У зв'язку з оцінкою перспектив отримання аморфних сплавів в системі Al–Gd–Mn експериментальне визначення термодинамічних властивостей рідких сплавів цієї системи є актуальним. Отримані дані по термодинамічній стабільності рідких сплавів є практично важливими для оцінки схильності до аморфізації сплавів різного складу. Також вони є цінною інформацією для проведення термодинамічного моделювання властивостей рідкої фази з метою побудови фазової діаграми вказаної потрібної системи. Дані по ентальпіях і ентропіях утворення рідких сплавів в потрібній системі Al–Gd–Mn в літературі на теперішній момент відсутні. Отже, проведене в даній роботі дослідження ентальпій утворення рідких сплавів потрібної системи Al–Gd–Mn має наукову новизну, актуальність і практичну цінність.

# 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

## 1.1. Термодинамічні властивості сплавів граничних бінарних систем

### Система Al–Gd

Термодинамічні властивості бінарної системи Al–Gd достатньо добре вивчені. В роботі [8] наведено фазову діаграму цієї подвійної системи, а також наведено оптимізовані дані по термодинамічним властивостям твердих і рідких сплавів.

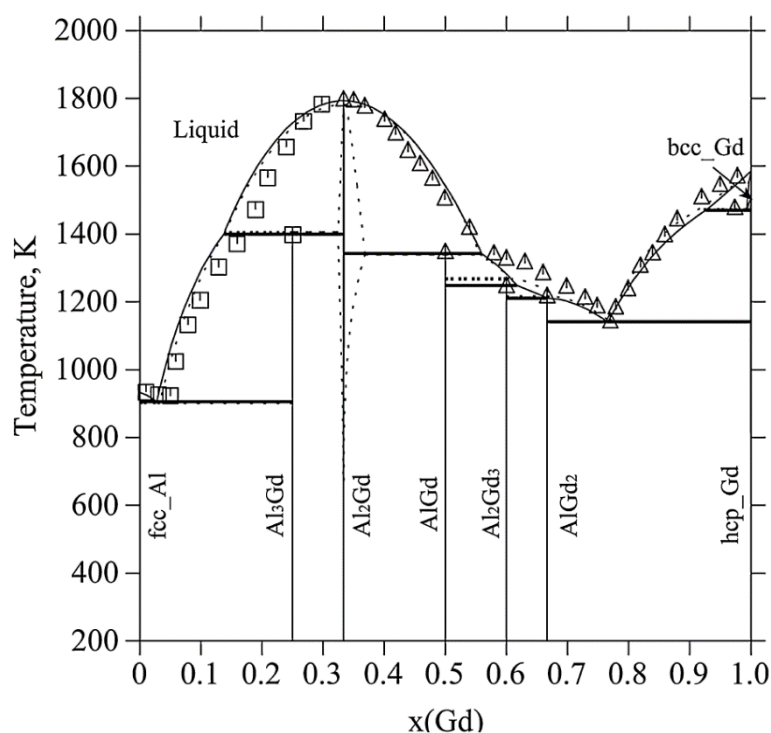


Рис.1.1. Фазова діаграма системи Al–Gd за даними [8]

Згідно з фазовою діаграмою, в системі утворюється 5 стабільних інтерметалічних сполук, області гомогенності для них не характерні. Одна з них, а саме Al<sub>2</sub>Gd, плавиться конгруентно при температурі 1800 К, 4 інших (Al<sub>3</sub>Gd, AlGd, Al<sub>2</sub>Gd<sub>3</sub> та AlGd<sub>2</sub>) – інконгруентно, в температурному інтервалі 1200–1400 К. Вигляд фазової діаграми свідчить про сильну взаємодію компонентів в системі. Такий самий висновок можна зробити з ентальпій утворення твердих сполук та ентальпій змішування рідких сплавів системи Al–Gd, які вивчалися в роботах [9],[10] та [11], відповідно. Слід зазначити,

що робота [11] є єдиною, в якій проведено пряме експериментальне дослідження термодинамічних властивостей рідкої фази. Ентальпії утворення твердих сполук ( $-51.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  та  $-53.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  для сполуки  $\text{Al}_2\text{Gd}$ , за даними [9] та [10]) виявились більш екзотермічними, ніж ентальпії утворення рідких сплавів. Останні також є суттєво екзотермічними, перші парціальні ентальпії становлять  $\Delta\bar{H}_{\text{Gd}}^{\infty} = -170,5 \pm 9,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta\bar{H}_{\text{Al}}^{\infty} = -91,5 \pm 6,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Мінімум інтегральної ентальпії змішування становить  $-37,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  при складі  $x_{\text{Gd}} = 0,4$ . Мінімум інтегральної ентальпії змішування спостерігається в ділянці концентраційній, в якій в твердому стані відповідає існування сполуки, що плавиться конгруентно, що є проявом тенденції до формування ближнього порядку в рідкому стані.

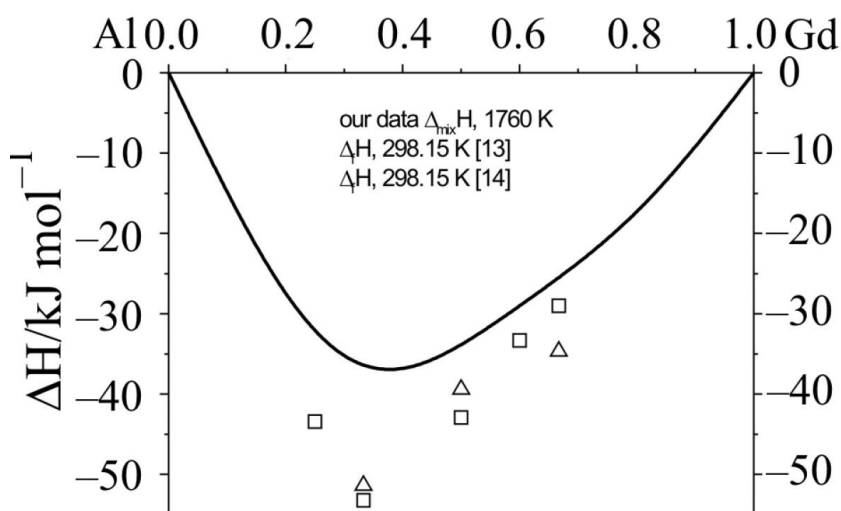


Рис.1.2. Ентальпії змішування рідких сплавів Al–Gd (суцільна лінія) та ентальпії утворення інтерметалічних сполук в цій системі (□ – за даними роботи [9], Δ – за даними роботи [10])

В роботі [11] також наведено самоузгоджений вираз для інтегральної ентальпії змішування в системі Al–Gd для усього концентраційного інтервалу:

$$\Delta H = x_{\text{Al}}(1 - x_{\text{Al}})(-91,5 - 143x_{\text{Al}} - 86x_{\text{Al}}^2 + 3600x_{\text{Al}}^3 - 12200x_{\text{Al}}^4 + 14500x_{\text{Al}}^5 - 5750x_{\text{Al}}^6) \quad (1.1)$$

## Система Al–Mn

З огляду на широке практичне використання сплавів марганцю з алюмінієм, термодинамічні властивості цієї системи вивчалися в багатьох роботах. Численні дані з дослідження фазових рівноваг та вивчення термодинамічних властивостей системи Al–Mn наведені в кількох оглядових роботах, присвячених термодинамічним асесментам цієї подвійної системи. [12–15]. Кожна наступна з наведених робіт уточнює деякі аспекти попередньої. Згідно з даними найсвіжішої оглядової роботи [15] фазова діаграма системи Al–Mn має вигляд, наведений на рис.1.3.

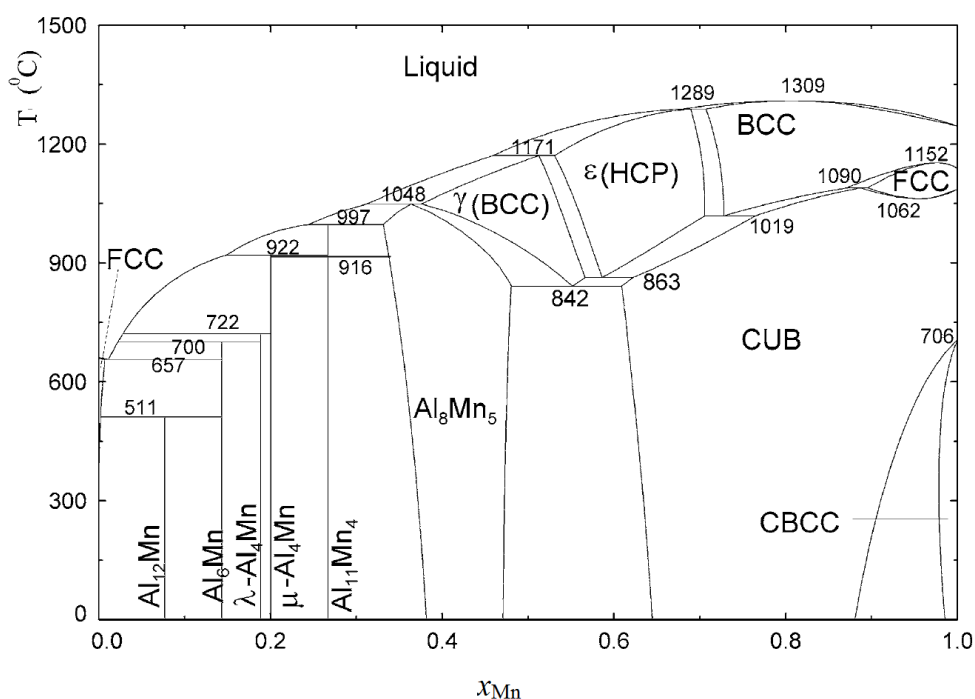


Рис.1.3. Фазова діаграма системи Al–Mn за даними асессменту [15].

У ділянці сплавів збагачених алюмінієм спостерігається утворення великої кількості не дуже термічно стабільних алюмінідів марганцю, що плавляться інконгруентно. В ділянці сплавів, збагачених на марганець можна спостерігати утворення значної кількості інтерметалічних сполук з широкими областями гомогенності, які утворюються за типом фаз Юм-Розері. Температури ліквідусу на фазовій діаграмі майже не перевищують

температури плавлення більш тугоплавкого компоненту – марганцю. Це свідчить про помірну взаємодію компонентів в розглядуваній системі.

Слід зазначити, що пряме калориметричне визначення ентальпій утворення рідких сплавів проводилось у роботі [16]. Отримані дані з парціальних ентальпій змішування компонентів при температурі 1630 К наведені на рис.1.4 разом з результатами останньої оптимізації [15], вони добре узгоджуються між собою і свідчать про помірну взаємодію компонентів рідкого сплаву. Максимум інтегральної ентальпії змішування становить 20 кДж·моль<sup>-1</sup>, і спостерігається при вмісті Mn 45 ат%.

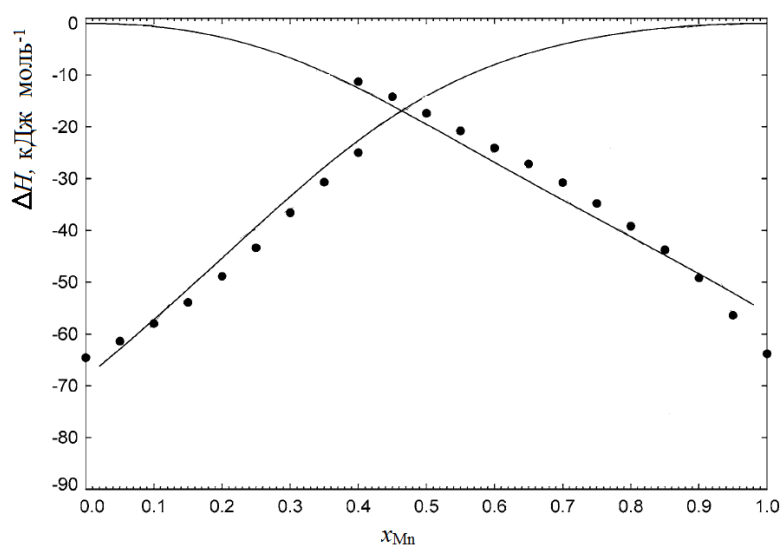


Рис.1.4. Парціальні ентальпії змішування компонентів у подвійній системі Al–Mn при температурі 1630 К. • – дані роботи [16], суцільна лінія – дані асесменту [15].

Згідно з даними [16] інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів в системі Al–Mn можна описати рівнянням:

$$\Delta H = x_{Mn} \cdot (1 - x_{Mn}) \cdot (-64,5 - 33,75x_{Mn} - 55,2x_{Mn}^2 + 480,9x_{Mn}^3 - 646,1x_{Mn}^4 + 255,0x_{Mn}^5) \quad (1.2)$$

Інші термодинамічні властивості сплавів Al–Mn досліджувались в роботах [17–19]. Вони стосувались визначення активностей компонентів рідких сплавів методами ЕРС та Кнудсена. Результати цих досліджень представлені на рис.1.5 разом з результатами термодинамічної оптимізації [15]. Можна зробити висновок, що в роботі [17] дещо переоцінена взаємодія компонентів

та від'ємні відхилення від ідеальності в розплавах з боку Mn, що може бути пов'язане з експериментальними труднощами вимірювання ЕРС при високих температурах.

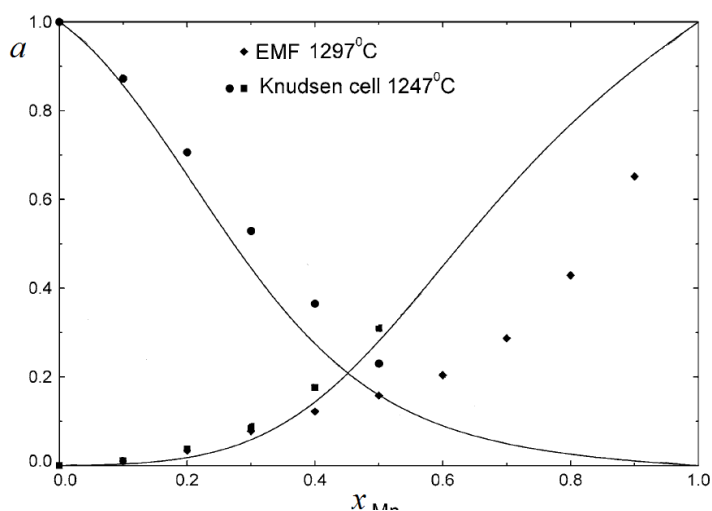


Рис.1.5. Результати експериментальних досліджень активностей методами ЕРС у роботі [17] та методом Кнудсена у роботах [18, 19] у порівнянні з даними асесменту [15].

Існує також кілька робіт з вивчення ближнього порядку і локальної атомної структури бінарних рідких сплавів Al–Mn, які свідчать про чітко виражену тенденцію атомів марганцю мати в своєму оточенні переважно атоми алюмінію, і навпаки [20, 21].

### Система Gd–Mn

Фазова діаграма системи Gd–Mn представлена в довіднику [22] Більш уточнений варіант з урахуванням усієї наявної на теперішній час термодинамічної інформації приведено в роботі [23]. Згідно з фазовою діаграмою граничної бінарної системи, наведеною на рис.1.6, в системі утворюється три досить легкоплавкі (в порівнянні із термічною стійкістю Mn компонента) сполуки у ділянці багатих на марганець сплавів.

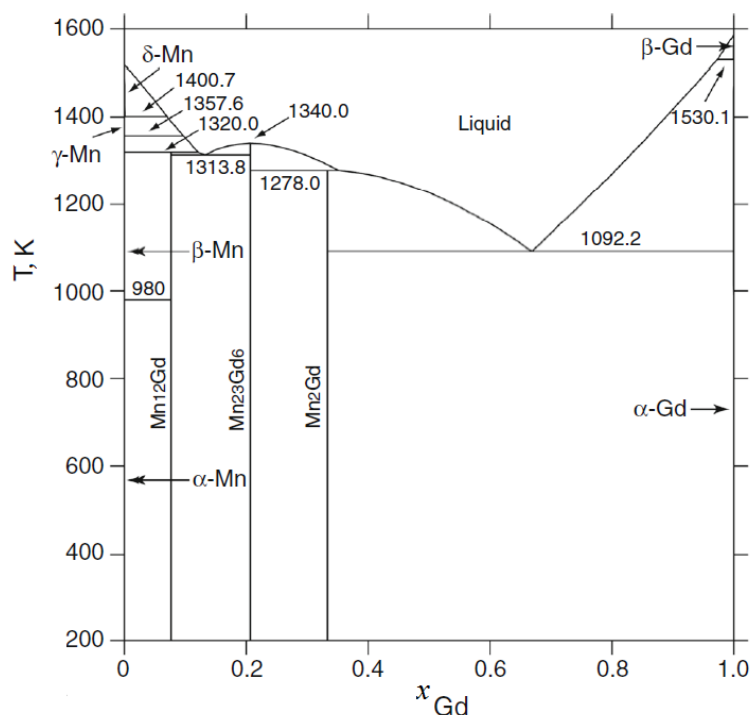


Рис.1.6. Фазова діаграма системи Gd–Mn за даними роботи [23].

Термодинамічні властивості, а саме ентальпії змішування рідких сплавів Gd–Mn досліджувались у роботі [24] при температурі 1650 К. Результати представлені на рис.1.7.

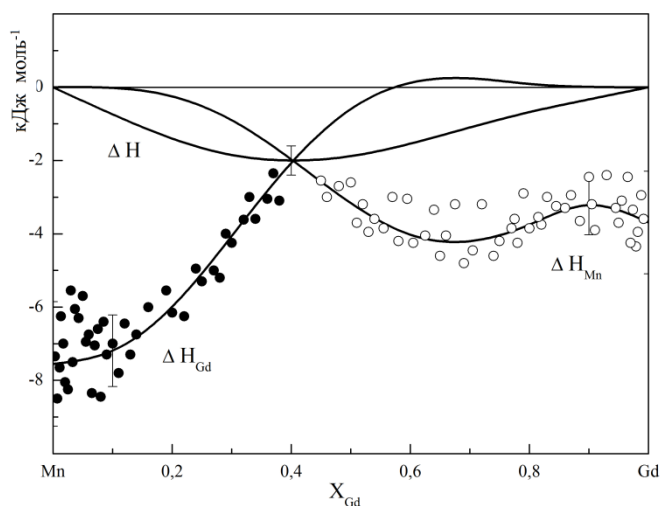


Рис.1.7. Парціальні і інтегральні ентальпії змішування при температурі 1650 К в обмежувчій подвійній системі Gd–Mn за даними [24]

Ентальпії демонструють невеликі екзотермічні ефекти змішування. Мінімум інтегральної ентальпії змішування становив  $-2.01 \pm 0.40$  кДж·моль<sup>-1</sup> при  $x_{Gd} = 0,40$ . Ці результати добре корелюють з отриманими для твердих

інтерметалідів  $Mn_{12}Gd$ ,  $Mn_{23}Gd_6$  and  $Mn_2Gd$  в роботі [25] ентальпіями утворення, які змінюються залежно від сполуки від  $-4.0$  до  $-6.5$  кДж·моль $^{-1}$ . Результуюче рівняння для системи Gd– Mn для інтегральної ентальпії змішування має такий вигляд:

$$\Delta H = x_{Gd}(1-x_{Gd})(-7.55 - 6.41x_{Gd} - 12.64x_{Gd}^2 + 95.24x_{Gd}^3 - 104.23x_{Gd}^4 + 31.90x_{Gd}^5) \quad (1.3)$$

## 1.2. Термодинамічні властивості потрійної системи Al–Gd–Mn

Стосовно потрійних сплавів системи Al–Gd–Mn, то в літературі існує інформація про кілька сполук, які відповідають, зокрема складам  $GdMn_2Al_{20}$  [5],  $GdMn_2Al_{10}$ ,  $GdMn_4Al_8$  та  $GdMn_6Al_6$ . Відомо, що три останні відносяться до кристалічної структури типу  $ThMn_{12}$  або  $CaCr_2Al_{10}$  [2]. Встановлені у дослідженні структурні типи представлені на рис.1.8.

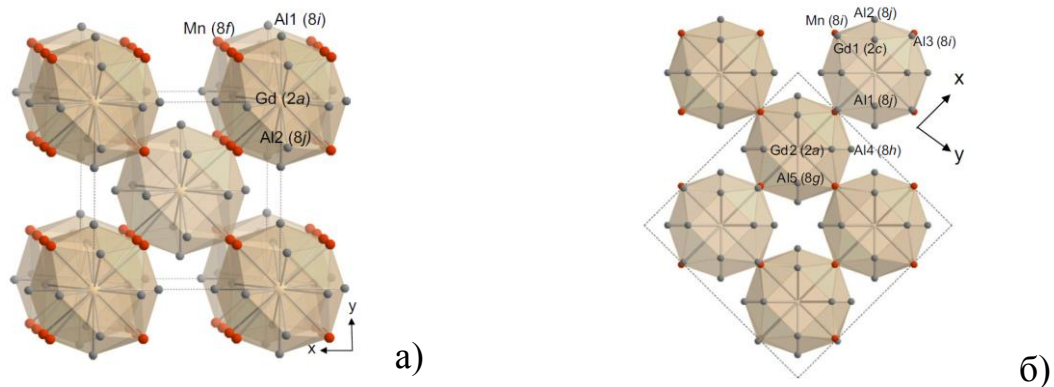


Рис.1.8. Кристалічні структури сполук  $GdMn_4Al_8$  та  $GdMn_2Al_{10}$  за даними роботи [2]

Даних про термодинамічні властивості сплавів цієї системи, а також про фазові рівноваги у відповідній потрійній системі в літературі немає.

Отже, дане дослідження, спрямоване на пряме калориметричне визначення ентальпій змішування сплавів потрійної системи Al–Gd–Mn є своєчасним і актуальним. Ентальпія змішування дає пряму інформацію про перебудову електронної структури компонентів в процесі утворення сплаву. В комбінації з оцінками ентропії сплавоутворення, ентальпії змішування дають можливість оцінити стабільність рідкої фази і сприятливі для аморфізації концентраційні ділянки на концентраційному трикутнику

системи Al–Gd–Mn. Отримані дані також будуть корисними для оцінки фазової діаграми відповідної трикомпонентної системи.

## **2. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ**

### **2.1. Матеріали, використані для дослідження**

В роботі використовували такі метали: Al з вмістом основного компонента 99,99 мас.%, Mn – 99,9 %, Gd – 99,9 %, W – 99,96 %. Експерименти виконували в атмосфері гелію високої чистоти, He – 99,95 %. Еталонним калібрувальним матеріалом було обрано W, який не взаємодіє з компонентами розплаву при температурі дослідів. Експерименти проводили в тиглях з ZrO<sub>2</sub>, футерованих Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **2.2. Методика калориметричного дослідження парціальних ентальпій змішування**

Ентальпія змішування є основною енергетичною характеристикою рідких сплавів, її значення безпосередньо пов'язане з енергією відповідних міжатомних взаємодій. Калориметричний метод є прямим і надійним методом визначення цієї величини.

Вимірювання проводились в ізопериболічному диференціальному калориметрі, сконструйованому у відділі фізичної хімії неорганічних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Термін ізопериболічний означає, що температура оболонки калориметра в процесі вимірювань залишається сталою, а змінюється тільки температура ядра.

Принципова схема калориметричної установки наведена на рис. 2.1. Масивний молібденовий блок 1 з двома тиглями – контейнером з розплавом 2 і еталонним тиглем 3 – розміщений в ізотермічній зоні печі 4 з коаксіальним молібденовим нагрівачем. Температура блоку автоматично підтримується постійною в межах  $\pm 0,5$  К.

Зразки компонентів сплаву або еталонних речовин скидають в тигель 2 з розплавом через керамічну трубку 6 з барабанного дозатора 5. Зразки, розташовані в барабанному дозаторі, мають кімнатну температуру. Після потрапляння зразка в розплав відбуваються такі процеси: 1) нагрівання зразка до температури досліду; 2) його розчинення в розплаві, яке супроводжується відповідним тепловим ефектом; 3) теплообмін між тиглем з розплавом і ізотермічною масивною молібденовою оболонкою блоку, в результаті чого температура тиглю з розплавом повертається до вихідної. Весь процес займає кілька хвилин.

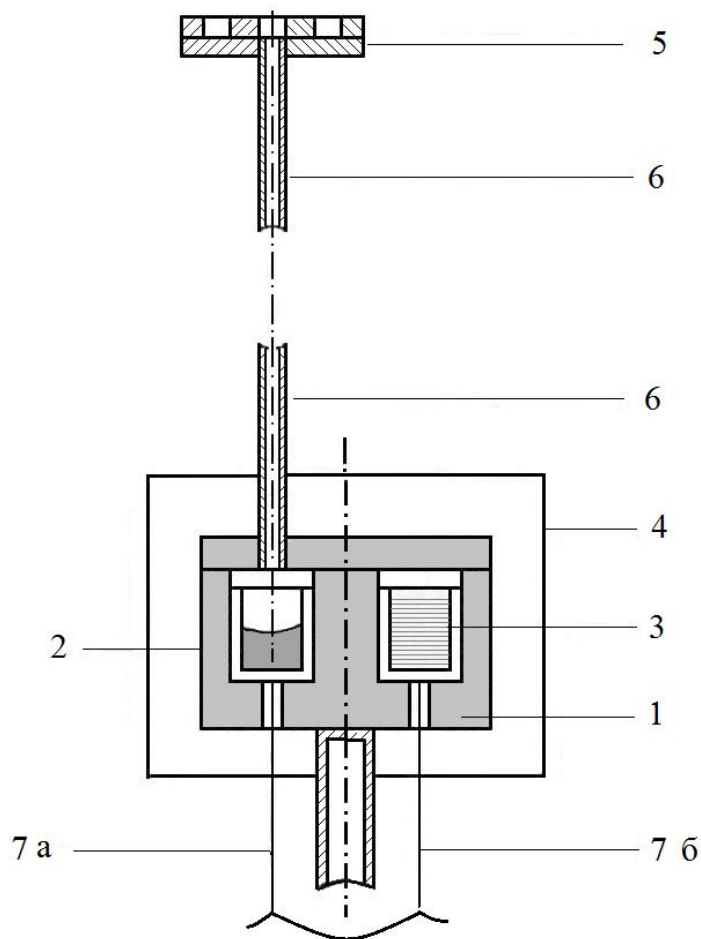


Рис.2.1. Схема калориметричної комірки високотемпературної калориметричної установки.

Зміну в часі температури тиглю з розплавом відносно температури молібденового блоку (а отже і еталонного тигля зі зразком молібдену), яка виникала внаслідок процесів, що перебігали в тиглі, вимірювали за

допомогою диференціальної термопари (7а, 7б), гарячі спаї якої знаходились безпосередньо біля дна тиглів з розплавом та еталонного. Зміна температури реєструвалась у вигляді термічної кривої, типовий вигляд якої представлений на рис. 2.2. Площа під термічною кривою, обмежена нульовою лінією, пропорційна тепловому ефекту  $Q$  процесу. Можемо записати рівняння:

$$Q = k \int_{t_0}^{t_{\infty}} \Delta T dt. \quad (2.1)$$

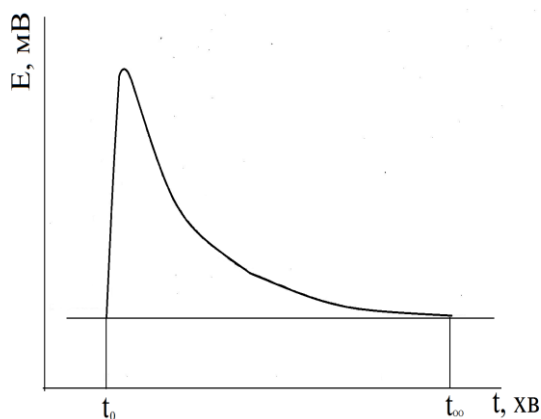


Рис.2.2. Типовий вигляд термічної кривої.

Тепловий ефект процесу складається з ентальпії нагріву зразка від кімнатної температури до температури досліду  $\Delta H_{298}^T$  та власне ентальпії розчинення зразка  $\Delta H_{\text{Me}}$  (з урахуванням кількості молів  $n_{\text{Me}}$  взятої наважки):

$$Q = n_{\text{Me}} \Delta H_{\text{Me}} + n_{\text{Me}} \Delta H_{298}^T = k \int_{t_0}^{t_{\infty}} \Delta T dt. \quad (2.2)$$

Остаточно для ентальпії розчинення зразка маємо:

$$\Delta H_{\text{Me}} = -\Delta H_{298}^T + \frac{k}{n_{\text{Me}}} \int_{t_0}^{t_{\infty}} \Delta T dt. \quad (2.3)$$

Якщо маса зразка невелика, така, що при введенні зразка у розплав склад останнього змінюється не більше, ніж на 1–1,5 ат.%, можемо стверджувати, що з високою точністю визначений тепловий ефект є

парціальною мольною ентальпією  $\Delta\bar{H}_{\text{Me}}$  розчинення компонента в сплаві. Ентальпію нагріва зразка можна розрахувати за довідниковими даними [26].

Другий доданок в рівнянні (2.2) розраховується автоматичним цифровим інтегруванням термічної кривої відносно нульової лінії. Коефіцієнт  $k$ , який є константою калориметра, визначають в окремих калібрувальних дослідах. Якщо ввести в тигель з розплавом метал, який не взаємодіє з ним, то тепловий ефект буде дорівнювати ентальпії нагріву металу до температури досліду, яка береться з довідника, і є точно відомою величиною. Тоді константа калориметра розраховується за рівнянням:

$$k = \frac{n_{\text{Me calibr}} \Delta H_{298}^T}{\int_{t_0}^{t_{\infty}} \Delta T dt} \quad (2.4)$$

Константа калориметра залежить від кількості розплаву в тиглі, тому калібрування проводили на початку і в кінці кожної серії дослідів. На початку калібрували, зазвичай, тим самим компонентом, який знаходився в тиглі, в кінці калібрування проводили вольфрамом. Після визначення константи калориметру за рівнянням (2.3) визначають парціальні ентальпії розчинення металів у відповідному сплаві. Оскільки температури дослідів були вище температури плавлення чистих компонентів, то визначені теплові ефекти фактично були парціальними ентальпіями змішування.

Перед проведенням кожної серії калориметричних експериментів проводили виготовлення 30 зразків заданої маси кожного необхідного компонента. Як правило, зразки були ізометричної форми діаметром близько 3 мм і масою 0,01–0,03 г. Зважували і завантажували у тигель вихідний компонент сплаву, маса якого становила порядку 1–1,5 г. Установку попередньо прогрівали при невисокій температурі, після чого відкачували з комірки повітря форвакуумним та вакуумним насосами до високого вакууму, після чого при постійному нагріванні заповнювали установку інертним газом з розрахунком, щоб тиск його при температурі досліду був дещо надлишковим відносно нормального атмосферного тиску. Після виходу на

задану температуру досліду, яка визначалась приблизно на 50 К вище температури ліквідусу для подвійних сплавів, і досягнення стабільного запису нульової лінії починали серію скидань наважок компонентів сплаву у розплав.

Оскільки досліджувались ентальпії змішування в трикомпонентних системах, то спочатку нагрівався тигель з чистим компонентом 1 ( $Me_1$ ), потім для визначення константи калориметра на початку досліду, в нього вводили 4–5 зразків  $Me_1$  з барабанного дозатора. Потім скидали 5–6 достатньо крупних зразків компоненту 2 ( $Me_2$ ) для досягнення потрібного співвідношення компонентів у бінарному сплаві  $Me_1$ – $Me_2$ . Після чого починали скидати в розплав невеликі зразки третього компоненту  $Me_3$ , з метою визначення парціальних ентальпій змішування цього металу з вихідним подвійним розплавом. Після скидання 15–18 зразків проводили калібрування кількома малими зразками молібдену, після чого установку зупиняли, охолоджували, перезаряджали зразками молібдену і третього компоненту, і після чергового циклу нагрівання, відкачування та напуску інертної атмосфери, продовжували скидати в той самий розплав зразки, щоб просунути якомога далі по складу вздовж променевого перерізу.

### **2.3. Методика статистичної обробки результатів калориметричного дослідження**

Отримані значення парціальної ентальпії змішування певного компоненту  $\Delta\bar{H}_{Me}$  є функціями ряду безпосередньо вимірюваних величин (температури, площі під термічними кривими, мас наважок металів) і несуть в собі інформацію про випадкові похибки вимірювання. Тому їх статистично обробляли як випадкові величини для знаходження характеристик дисперсії. Всі значення, отримані в одній серії дослідів вважалися незалежними і рівноточними. Сукупність отриманих в одній серії значень  $\Delta\bar{H}_{Me}$  у вигляді  $\alpha$ -функції ( $\alpha_{Me} = \Delta\bar{H}_{Me} \cdot (1 - x_{Me})^{-2}$ , де  $x$  – це мольна частка відповідного

компоненту в розплаві) обробляли за допомогою спеціальної програми, яка на виході давала поліном, який описував концентраційну залежність  $\alpha$ -функції від складу з довірчим інтервалом, який дорівнював двом середньоквадратичним відхиленням апроксимуючої функції. Адекватний ступінь поліному визначався на основі критерія Фішера. Вигляд поліноміальної залежності  $\alpha$ -функції  $i$ -го компоненту від його мольної частки  $x_i$  можна представити таким чином:

$$\alpha_i = q_0 + q_1x_i + q_2x_i^2 + \dots + q_jx_i^j + \dots \quad (2.5)$$

Для знаходження інтегральної ентальпії змішування в потрібній системі проводили інтегрування за Даркеном рівняння Гіббса-Дюгема [27], в результаті чого отримували такий вираз:

$$\Delta H = (1 - x_3) \cdot \left( \int_{x_3=0}^{x_3} \alpha_3 dx_3 + \Delta H_{x_3=0} \right)_{x_1/x_2} \quad (2.6)$$

В цьому рівнянні  $\Delta H_{x_3=0}$  є інтегральною ентальпією змішування вихідного подвійного рідкого сплаву  $Me_1$ – $Me_2$  з обраним відношенням  $x_1/x_2$  мольних часток першого та другого компонентів. Використана в роботі програма забезпечувала розрахунок значень  $\Delta H$  при округлених концентраціях із довірчим інтервалом рівним двом середньоквадратичними відхиленнями апроксимуючої функції.

Для аналітичного представлення термодинамічних даних в потрібних системах в літературі пропонувались різні методи, зокрема, методи Колера [28], Боньє-Кабо [29], Туца [30] та Муджиану [31]. Всі вони так чи інакше враховують значення в граничних бінарних системах з тими чи іншими ваговими коефіцієнтами [32]. Найбільш вдалим і загальноприйнятим на теперішній час визнано метод Редліха-Кістера-Муджиану, який враховує внески від подвійних систем найбільш оптимальним для більшості потрібних систем чином, і додатково, за наявних експериментальних значень термодинамічних властивостей для потрібної системи, адекватно презентує

відхилення експериментальних величин від значень, вирахованих на основі регулярних внесків від подвійних систем [33].

Згідно з методом Редліха–Кістера–Муджиану термодинамічні дані в граничній бінарній системі представляють у вигляді поліноміальної моделі Редліха-Кістера:

$$\Delta H(x_1, x_2) = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n {}^i L_{\text{Me1-Me2}} (x_1 - x_2)^i. \quad (2.7)$$

В цьому рівнянні  $x_1, x_2$  – це мольні частки компонентів у відповідній бінарній системі,  ${}^i L_{\text{Me1-Me2}}$  – це коефіцієнти поліномів Редліха-Кістера для подвійної системи,  $n$  – ступінь цього полінома. Дані для потрійної системи наводяться у вигляді:

$$\begin{aligned} \Delta H(x_1, x_2) = & x_1 x_2 \sum_{i=0}^n {}^i L_{\text{Me1-Me2}} (x_1 - x_2)^i + x_2 x_3 \sum_{i=0}^n {}^i L_{\text{Me2-Me3}} (x_2 - x_3)^i \quad (2.8) \\ & + x_1 x_3 \sum_{i=0}^n {}^i L_{\text{Me1-Me3}} (x_1 - x_3)^i + x_1 x_2 x_3 (x_1 {}^0 L_{\text{Me1-Me2-Me3}} + x_2 {}^1 L_{\text{Me1-Me2-Me3}} + x_3 {}^2 L_{\text{Me1-Me2-Me3}}) \end{aligned}$$

У виразі (2.8)  $x_1, x_2, x_3$  являють собою мольні частки компонентів у відповідній потрійній системі. Останній терм в цій моделі можна знайти, проводячи статистичну обробку експериментальних даних, якщо вони є в наявності, з використанням відповідного програмного забезпечення. В літературі цей терм часто називають термом специфічної потрійної взаємодії, хоча це відноситься скоріше до форми, а не до фізичної сутності цієї величини. Знаходження цього терму на основі масиву експериментальних даних дозволяє в максимально простій і логічній аналітичній формі презентувати дані з термодинамічних властивостей потрійних систем.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Парціальні ентальпії змішування алюмінію в потрійній системі Al–Gd–Mn були досліджені при температурі 1650 К для двох променевих перерізів зі

сталим співвідношенням двох інших компонентів  $x_{\text{Gd}}/x_{\text{Mn}} = 0,30/0,70$  та  $0,65/0,35$  до мольної частки алюмінію  $x_{\text{Al}}$ , що становила 0,3. Сукупність отриманих парціальних ентальпій змішування Al разом з апроксимуючими кривими для парціальної ентальпії змішування представлені на рис.3.1.

Парціальні і інтегральні ентальпії змішування сплавів вздовж досліджених променевих перерізів наведені при округлених концентраційних інтервалах наведені в таблицях 3.1 та 3.2.

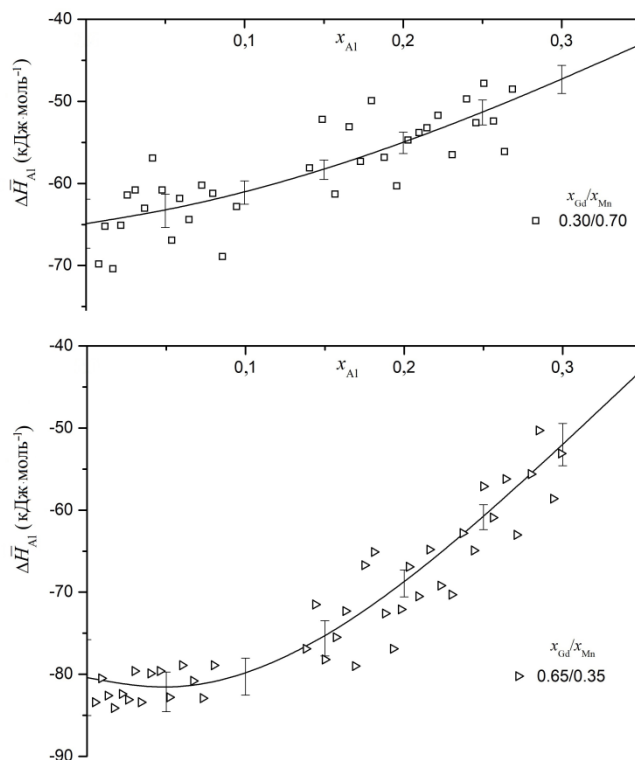


Рис.3.1. Парціальні ентальпії змішування алюмінію вздовж променевих перерізів  $x_{\text{Gd}}/x_{\text{Mn}} = 0,30/0,70$  та  $x_{\text{Gd}}/x_{\text{Mn}} = 0,65/0,35$ .

Таблиця 3.1.

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування в системі Al–Gd–Mn при температурі 1650 К вздовж променевого перерізу  $x_{\text{Gd}}/x_{\text{Mn}} = 0,30/0,70$ .

$x_{\text{Al}}$	$\Delta\bar{H}_{\text{Al}} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
0	$-64.9 \pm 3.0$	$-1.9 \pm 0.3$
0.05	$-63.3 \pm 2.0$	$-5.0 \pm 0.4$
0.10	$-61.1 \pm 1.4$	$-8.0 \pm 0.5$

0.15	$-58.3 \pm 1.2$	$-10.9 \pm 0.5$
0.20	$-55.0 \pm 1.3$	$-13.6 \pm 0.6$
0.25	$-51.3 \pm 1.5$	$-16.0 \pm 0.8$
0.30	$-47.3 \pm 1.7$	$-18.2 \pm 1.0$

Таблиця 3.2.

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування в системі Al–Gd–Mn при температурі 1650 К вздовж променевого перерізу  $x_{\text{Gd}}/x_{\text{Mn}} = 0,65/0,35$ .

$x_{\text{Al}}$	$\Delta\bar{H}_{\text{Al}} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
0	$-80.4 \pm 4.6$	$-1.3 \pm 0.3$
0.05	$-82.1 \pm 2.4$	$-5.3 \pm 0.4$
0.10	$-80.3 \pm 2.3$	$-9.3 \pm 0.6$
0.15	$-75.6 \pm 2.2$	$-13.2 \pm 0.7$
0.20	$-68.9 \pm 1.7$	$-16.6 \pm 0.7$
0.25	$-60.9 \pm 1.5$	$-19.7 \pm 0.8$
0.30	$-52.0 \pm 2.6$	$-22.1 \pm 1.4$

Перші парціальні ентальпії  $\Delta\bar{H}_{\text{Al}}^0$  при нескінченному розведенні являють собою доволі екзотермічні значення, величини  $\Delta\bar{H}_{\text{Al}}$  плавно зменшуються за абсолютною величиною при збільшенні мольної частки алюмінію в розплаві, а екзотермічні інтегральні ентальпії за абсолютною величиною зростають при наближенні до центра трикутника.

Парціальні ентальпії змішування гадолінію в потрійній системі Al–Gd–Mn були досліджені при температурі 1650 К для двох промєневих перерізів зі сталим співвідношенням двох інших компонентів  $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mn}} = 0,50/0,50$  та  $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mn}} = 0,80/0,20$  до мольної частки гадолінію  $x_{\text{Gd}}$ , що становила 0,3. Сукупність отриманих парціальних ентальпій змішування Gd разом з апроксимуючими кривими для парціальної ентальпії змішування представлені на рис.3.2.

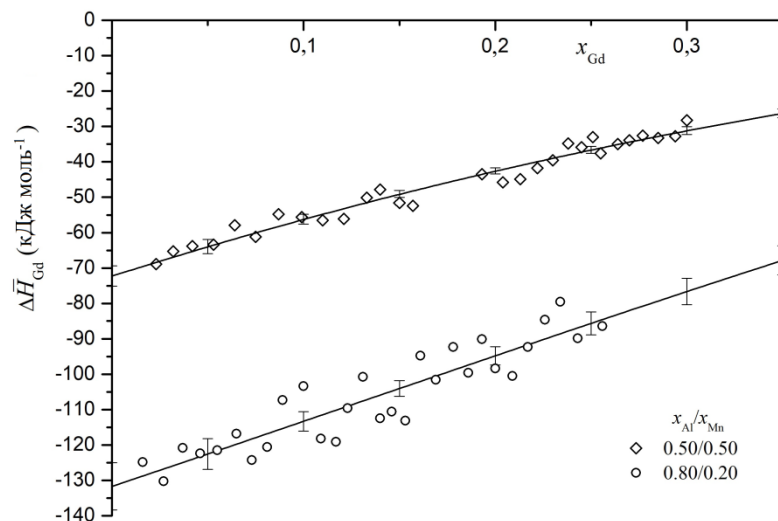


Рис.3.2. Парціальні ентальпії змішування гадолінію вздовж променевих перерізів  $x_{Al}/x_{Mn} = 0,50/0,50$  та  $x_{Al}/x_{Mn} = 0,80/0,20$ .

Парціальні і розраховані інтегральні ентальпії змішування сплавів вздовж досліджених променевих перерізів при округлених значеннях концентрації наведені в таблицях 3.3 та 3.4.

Таблиця 3.3.

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування в системі Al–Gd–Mn при температурі 1650 К вздовж променевого перерізу  $x_{Al}/x_{Mn} = 0,50/0,50$ .

$x_{Gd}$	$\Delta\bar{H}_{Gd} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
0	$-72.3 \pm 2.9$	$-16.9 \pm 0.3$
0.05	$-63.9 \pm 2.0$	$-19.4 \pm 0.4$
0.10	$-56.2 \pm 1.4$	$-21.6 \pm 0.5$
0.15	$-49.1 \pm 1.0$	$-23.3 \pm 0.5$
0.20	$-42.6 \pm 0.9$	$-24.6 \pm 0.5$
0.25	$-36.6 \pm 1.0$	$-25.5 \pm 0.6$
0.30	$-31.2 \pm 1.1$	$-26.1 \pm 0.7$

Таблиця 3.4.

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування в системі Al–Gd–Mn при температурі 1650 К вздовж променевого перерізу  $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mn}} = 0,80/0,20$ .

$x_{\text{Gd}}$	$\Delta\bar{H}_{\text{Gd}} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
0	$-131.7 \pm 6.7$	$-11.3 \pm 0.2$
0.05	$-122.6 \pm 4.4$	$-17.1 \pm 0.4$
0.10	$-113.3 \pm 2.7$	$-22.4 \pm 0.5$
0.15	$-104.1 \pm 2.2$	$-27.2 \pm 0.6$
0.20	$-94.8 \pm 2.6$	$-31.4 \pm 0.8$
0.25	$-85.6 \pm 3.2$	$-35.1 \pm 1.3$
0.30	$-76.6 \pm 3.8$	$-38.2 \pm 1.8$

Перші парціальні ентальпії  $\Delta\bar{H}_{\text{Gd}}^0$  при нескінченному розведенні є більш екзотермічними, ніж перші парціальні для алюмінію, абсолютна величина екзотермічних ентальпій змішування, як парціальних, так і інтегральних зростає при наближенні до граничної бінарної системи Al–Gd.

Парціальні ентальпії змішування мангану в потрійній системі Al–Gd–Mn були досліджені при температурі 1650 К для одного променевого перерізу зі сталим співвідношенням двох інших компонентів  $x_{\text{Al}}/x_{\text{Gd}} = 0,29/0,71$  до мольної частки мангану  $x_{\text{Mn}} = 0,3$ . Сукупність отриманих парціальних ентальпій змішування Mn разом з апроксимуючою кривою для парціальної ентальпії змішування представлена на рис.3.3.

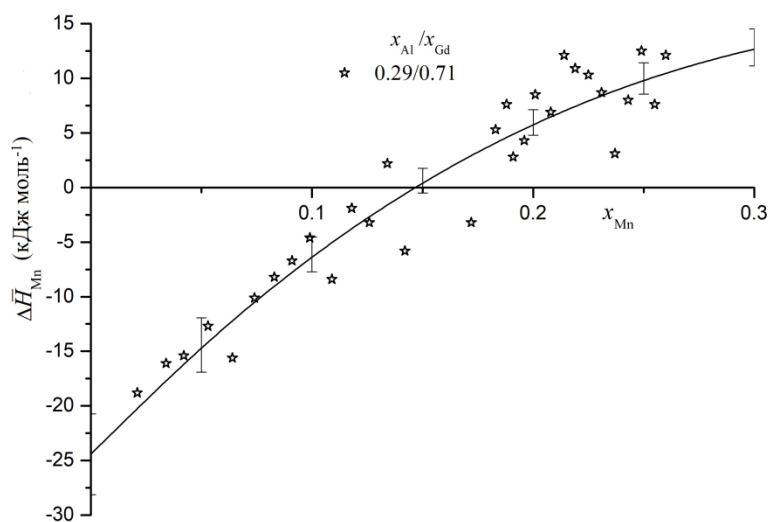


Рис.3.3. Парціальні ентальпії змішування мангану вздовж променевого перерізу  $x_{Al}/x_{Gd} = 0,29/0,71$ .

Парціальні і інтегральні ентальпії змішування сплавів вздовж дослідженого променевого перерізу наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5.

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування в системі Al–Gd–Mn при температурі 1650 К вздовж променевого перерізу  $x_{Al}/x_{Gd} = 0,29/0,71$ .

$x_{Mn}$	$\Delta\bar{H}_{Al} \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
0	$-24.4 \pm 3.7$	$-23.1 \pm 0.9$
0.05	$-14.4 \pm 2.5$	$-22.9 \pm 1.0$
0.10	$-6.1 \pm 1.6$	$-22.3 \pm 1.0$
0.15	$0.6 \pm 1.1$	$-21.2 \pm 1.0$
0.20	$6.0 \pm 1.2$	$-19.7 \pm 1.1$
0.25	$10.0 \pm 1.4$	$-18.0 \pm 1.2$
0.30	$12.8 \pm 1.7$	$-16.0 \pm 1.4$

Слід відзначити, що парціальні ентальпії змішування мангану є значно більш ендотермічними, ніж у алюмінію і гадолінію і навіть переходять в ендотермічну ділянку, а екзотермічні інтегральні ентальпії сплавоутворення

монотонно зменшуються при віддаленні від граничної бінарної системи Al–Gd із зростанням концентрації марганцю, що свідчить про ослаблення взаємодії компонентів із зростанням мольної частки мангану.

Концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування отримані вздовж досліджених перерізів в результаті статистичної обробки експериментальних даних, представлені у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування  $\Delta H$  (кДж·моль<sup>-1</sup>) вздовж досліджених перерізів в потрійній системі Al–Gd–Mn

Переріз $x_{Gd} / x_{Mn}$	
0,30/0,70	$\Delta H = (1 - x_{Al})(-1,9 - 64,9x_{Al} - 52,8x_{Al}^2)$
0,65/0,35	$\Delta H = (1 - x_{Al})(-1,3 - 80,4x_{Al} - 118,9x_{Al}^2 + 168,7x_{Al}^3)$
Переріз $x_{Al} / x_{Mn}$	
0,50/0,50	$\Delta H = (1 - x_{Gd})(-16,9 - 72,3x_{Gd} + 14,4x_{Gd}^2)$
0,80/0,20	$\Delta H = (1 - x_{Gd})(-11,3 - 131,7x_{Gd} - 41,1x_{Gd}^2)$
Переріз $x_{Al} / x_{Gd}$	
0,29/0,71	$\Delta H = (1 - x_{Mn})(-23,1 - 24,4x_{Mn} + 84,3x_{Mn}^2)$

В ході експериментального дослідження було отримано достатньо експериментальних даних для того, щоб зробити обґрунтовані припущення щодо вигляду концентраційної залежності інтегральної ентальпії змішування в усьому концентраційному трикутнику. Для представлення даних в усьому інтервалі концентрацій потрійної системи за методом Редліха–Кістера–Муджиану використали рівняння:

$$\begin{aligned}
 \Delta H(x_{Al}, x_{Gd}, x_{Mn}) = & x_{Al} x_{Gd} \sum_{i=0}^n {}^i L_{Al-Gd} (x_{Al} - x_{Gd})^i \\
 & + x_{Gd} x_{Mn} \sum_{i=0}^n {}^i L_{Gd-Mn} (x_{Gd} - x_{Mn})^i + x_{Al} x_{Mn} \sum_{i=0}^n {}^i L_{Al-Mn} (x_{Al} - x_{Mn})^i \\
 & + x_{Al} x_{Gd} x_{Mn} (x_{Al} {}^0 L_{Al-Gd-Mn} + x_{Gd} {}^1 L_{Al-Gd-Mn} + x_{Mn} {}^2 L_{Al-Gd-Mn}) \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

Дані з інтегральних ентальпій змішування в бінарних граничних системах, отримані раніше, концентраційні залежності яких описуються рівняннями (1.1) – (1.3), були апроксимовані поліномами Редліха–Кістера (рівн. (2.7)), параметри яких наведені у таблиці 3.6 для відповідних бінарних систем.

Таблиця 3.6

Параметри подвійних та потрійних взаємодій для інтегральної ентальпії змішування ( $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) у рідких сплавах системи Al–Gd–Mn при 1650 К

Система	Параметр взаємодії
Al–Gd	${}^0L_{\text{Al–Gd}} = -133.7$
	${}^1L_{\text{Al–Gd}} = -87.9$
	${}^2L_{\text{Al–Gd}} = -62.9$
	${}^3L_{\text{Al–Gd}} = 134.4$
	${}^4L_{\text{Al–Gd}} = 155.5$
	${}^5L_{\text{Al–Gd}} = -85.9$
	${}^6L_{\text{Al–Gd}} = -89.8$
Gd–Mn	${}^0L_{\text{Gd–Mn}} = -7.5$
	${}^1L_{\text{Gd–Mn}} = 5.1$
	${}^2L_{\text{Gd–Mn}} = 3.4$
	${}^3L_{\text{Gd–Mn}} = -4.2$
	${}^4L_{\text{Gd–Mn}} = -1.5$
	${}^5L_{\text{Gd–Mn}} = 1.0$
Al–Mn	${}^0L_{\text{Al–Mn}} = -67.5$
	${}^1L_{\text{Al–Mn}} = -14.2$
	${}^2L_{\text{Al–Mn}} = 3.9$
	${}^3L_{\text{Al–Mn}} = 21.7$
	${}^4L_{\text{Al–Mn}} = -0.5$
	${}^5L_{\text{Al–Mn}} = -8.0$
Al–Gd–Mn	${}^0L_{\text{Al–Gd–Mn}} = -156.0$
	${}^1L_{\text{Al–Gd–Mn}} = -49.1$
	${}^2L_{\text{Al–Gd–Mn}} = 138.6$

Розрахунок ентальпій змішування в потрійній системі Al–Gd–Mn за використанням регулярної моделі Редліха–Кістера–Муджиану без урахування потрійного терміну (останній рядок у рівнянні (3.1)) показав, що експериментальні ентальпії змішування для одних перерізів менш екзотермічні, а для інших – більш екзотермічні, ніж розраховані. Очевидно, що існує специфічний «потрійний внесок» в енергію утворення потрійних сплавів у цій системі. Параметри потрійної взаємодії, розраховані за методом найменших квадратів, також наведені в таблиці 3.6.

Інтегральні ентальпії, розраховані за допомогою цих параметрів потрійної взаємодії, добре узгоджуються з експериментальними результатами в межах експериментальних похибок для всіх досліджуваних перерізів, отже, ми можемо вважати, що отриманий вираз Редліха–Кістера–Муджиану з заданими параметрами потрійної взаємодії є доцільним для розрахунку ентальпій змішування в потрійній системі Al–Mn–Gd в усьому концентраційному трикутнику. Лінії ізоентальпій, розраховані за допомогою отриманого виразу з кроком  $2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , побудовані на рис. 3.4.

Рисунок демонструє, що спостерігається поступове підвищення екзотермічних ефектів сплавоутворення із збільшенням вмісту Al та Gd в сплаві. Таким чином, саме парні взаємодії Al–Gd значною мірою впливають на результуючу ентальпію утворення сплавів. Гранична подвійна система Al–Gd має найбільші екзотермічні ентальпії змішування серед усіх трьох граничних систем, з максимумом близько  $-37,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  при  $x_{\text{Al}} = 0,6$ . Таким значним екзотермічним ефектам сприяє суттєва різниця електронегативностей Al та Gd. Справді,  $\Delta\chi_{\text{Al-Gd}} = \chi_{\text{Al}} - \chi_{\text{Gd}} = 1,47 - 1,11 = 0,36 \text{ eV}$  за шкалою Олреда–Рохова [34]. Різниця в електронегативності Al та Mn майже втричі менша,  $\Delta\chi_{\text{Mn-Al}} = 1,60 - 1,47 = 0,13 \text{ eV}$ .

Відповідні екзотермічні ефекти змішування в подвійній системі Al–Mn удвічі менші, так  $\Delta H_{\text{min}} = -17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  при  $x_{\text{Al}} = 0,5$  [16]. Екзотермічні ефекти змішування в рідкій системі Al–Mn узгоджуються з наявністю

ближнього впорядкування, яке було встановлене для рідких сплавів Al–Mn в дослідженнях [20, 21]. Було показано, що в першій координаційній сфері

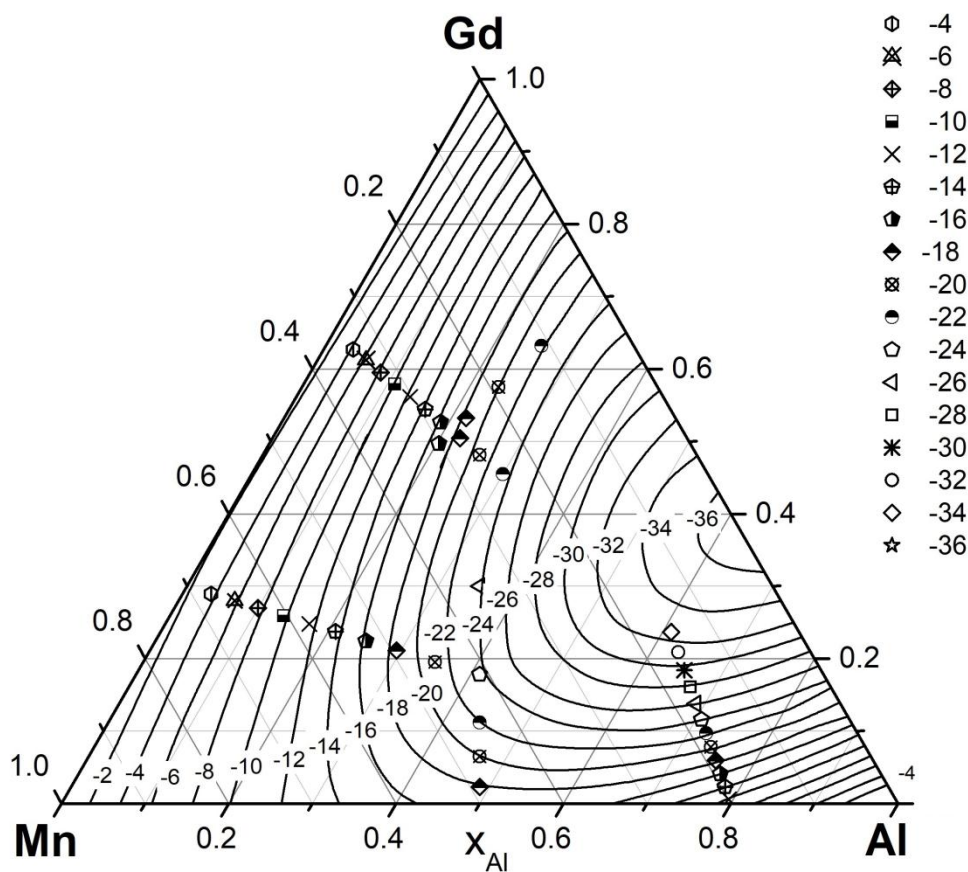


Рис.3.4. Ізолінії інтегральних ентальпій змішування в системі Al–Gd–Mn.

атомів Mn знаходиться більше атомів Al, ніж в середньому в розплаві, при цьому атоми Mn, навпаки, виштовхуються з першої координаційної сфери.

Дані про структуру рідких сплавів Al–Gd у літературі відсутні. Однак, беручи до уваги значну парну взаємодію різносортних атомів Al та Gd у цій системі можна аналогічно припустити, що існуючі асоціати різносортних атомів будуть більш стабільними, ніж в системі Al–Mn. Топологія ізоліній ентальпій змішування сплавів Al–Gd–Mn свідчить про переважний вплив парних взаємодій Al–Gd та Al–Mn на енергетику утворення сплавів у потрійній системі. Лінія максимальної взаємодії в цій системі пов'язує склади систем Al–Gd та Al–Mn, при яких спостерігаються відповідні максимуми парної взаємодії.

Варто також зазначити, що додавання перших порцій Mn до розплаву  $\text{Al}_{0,3}\text{Gd}_{0,7}$  супроводжується значним екзотермічним ефектом ( $\Delta\bar{H}_{\text{Mn}}^{\circ} = -24 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), хоча сам манган слабо взаємодіє з Gd, і алюміній взаємодіє з Mn також менше, ніж з Gd. Крім того, при низькому вмісті Mn теплові ефекти змішування для потрійних сплавів більш екзотермічні, ніж можна очікувати з моделі регулярного розчину без урахування потрійних параметрів взаємодії. При вмісті ж Mn, що перевищує 50%, вони менш екзотермічні, ніж розраховані за методом Редліха–Кістера–Муджиану без потрійного внеску. Обидва ці факти можуть свідчити про утворення відносно стабільних потрійних асоціатів при введенні невеликих кількостей марганцю в розплав Al–Gd. Можна припустити, що цей екзотермічний внесок при низькому вмісті Mn може бути результатом більш ефективного перекриття електронних оболонок компонентів завдяки розташуванню двох видів атомів, а саме Al і Mn, що мають розміри, досить близькі один до одного, навколо великих електропозитивних атомів гадолінію.

Ці факти також добре узгоджуються з висновками, зробленими раніше в посиланні [35] про утворення міцних ковалентно-подібних зв'язків між Al та перехідними металами, такими як Mn або Gd, в аморфних фазах  $\text{Al}_{86}\text{Gd}_6\text{Me}_8$  та сильної s-d гібридизації між електронами провідності та електронами d-оболонок. Така гібридизація спричиняє істотні зміни в механізмах передачі тепла та заряду в цих фазах порівняно з чистими металами.

Що стосується невеликих теплових ефектів змішування поблизу подвійної Gd–Mn граничної системи та у марганцевому куті концентраційного трикутника, то тут значну роль відіграє значна різниця атомних розмірів компонентів. Згідно з даними [36] про перші радіуси координаційної сфери в розплавах металів можна вважати, що середні радіуси рідких металів становлять 0,144, 0,177 та 0,133 нм для атомів Al, Gd та Mn відповідно. Різниця атомних розмірів сильно впливає на теплоти змішування в системі Mn–Gd, де встановлені слабкі екзотермічні ентальпії

змішування [24]. Згідно з розрахунками локальної щільності станів, зробленими в роботі [5], 4f-стани Gd не беруть участі у зв'язку з 3d-елекtrонами Mn. У традиційному підході для пояснення теплових ефектів сплавоутворення для двох перехідних металів, що мають стабільні наполовину заповнені внутрішні електронні оболонки ( $3d^5$  у Mn та  $4f^7$  у Gd), взагалі достатньо враховувати тільки електрони зовнішніх оболонок. Велика різниця атомних розмірів компенсує сприятливий ефект великої різниці електронегативностей компонентів ( $\Delta\chi_{\text{Mn-Gd}} = 1,60 - 1,11 = 0,49$  eV), що призводить до малих екзотермічних ентальпій змішування в сплавах Mn–Gd і, отже, поблизу цієї бінарної системи, та в багатій на манган ділянці концентраційного трикутника Al–Gd–Mn.

Отримані в даній роботі ентальпії утворення рідких сплавів в системі Al–Gd–Mn в комплексі з нещодавно зробленими оцінками надлишкової ентропії утворення цих сплавів [37], а також оцінками стабільності рідких сплавів бінарних граничних систем зробленими в роботах [8, 14, 15, 23] є важливими величинами для розрахунку стабільності рідкої фази і оцінки схильності її до аморфізації в різних ділянках концентраційного трикутника.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше експериментально визначено ентальпії змішування розплавів потрійної системи Al–Gd–Mn для п'яти променевих перерізів зі сталим співвідношенням концентрацій двох компонентів, а саме:  $x_{\text{Gd}}/x_{\text{Mn}} = 0,30/0,70$  та  $0,65/0,35$ ;  $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mn}} = 0,80/0,20$  та  $0,50/0,50$ ; а також  $x_{\text{Al}}/x_{\text{Gd}} = 0,29/0,71$ .

2. Статистичною обробкою експериментальних даних з використанням моделі Редліха–Кістера–Муджиану отримано аналітичний вираз для ентальпій змішування в усьому концентраційному трикутнику, встановлено параметри терму потрійних взаємодій.

3. Встановлені характерні риси поверхні ентальпій змішування рідких сплавів системі Al–Gd–Mn проаналізовані з позицій впливу електронної будови компонентів на енергетику сплавоутворення.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Неорганическое материаловедение: Энциклопед. изд. Т.2. Материалы и технологии. Под. ред. Г.Г. Гнесина, В.В. Скорохода. – Киев: Наукова думка, 2008. 856 с.
2. Fulfer B.W., Haldolaarachchige N., Young D.P., Chan J.Y. Crystal growth and magnetic properties of Ln–Mn–Al (Ln=Gd, Yb) compounds of the  $\text{CaCr}_2\text{Al}_{10}$  and  $\text{ThMn}_{12}$  structure types. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. V.194. P.143–150. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.05.002
3. Duong N.P., Klaasse J.C.P., Brück E., de Boer F.R., Buschow K.H.J. Magnetic properties of  $\text{GdT}_4\text{Al}_8$  and  $\text{GdT}_6\text{Al}_6$  compounds (T = Cr, Mn, Cu). *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. V. 315. P. 28–35. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01288-3
4. Sefat A.S., Bin Li, Bud'ko S. L., Canfield P. C. Magnetic behavior of  $\text{RMn}_{2+x}\text{Al}_{10-x}$  (R=La,Gd) crystals. *Physical Review B*. 2007. V.76. P.1-13. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.174419
5. Yaniv G., Fuks D., Meshi L. Structure and peculiarities of bonding in the Al-rich A-Mn-Al alloys (where A=Y, Gd, Th and U). *Intermetallics*. 2018. V.100. P. 44–51. DOI: [10.1016/j.intermet.2018.05.017](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.05.017)
6. Mayer C, Chevalier B, Gorsse S. Magnetic and magnetocaloric properties of the ternary Gd-based metallic glasses  $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{X}_{10}$ , with X = Al, Ga, In. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. V.507, P.370–375. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.07.210
7. Gorsse S., Chevalier B., Orveillon G. Magnetocaloric effect and refrigeration capacity in  $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Mn}_{30}$  nanocomposite. *Applied Physics Letters*. 2008. V.92. 122501. DOI: 10.1063/1.2884326
8. Bo H., Liu L.B., Hu J.L., Zhang X.D., Jin Z.P. Thermodynamic reassessment of the Al–Gd and Gd–Zr systems. *Thermochimica Acta*. 2014. V.591. P.51–56. DOI: 10.1016/j.tca.2014.07.014

9. Sommer F., Keita M. Thermodynamic investigations of Al–La alloys. *Journal of the Less-Common Metals*. 1987. V.136. P.95. DOI:10.1016/0022-5088(88)90092-6
10. Colinet C., Pasturel A., Buschow K. H. J. Cohesive properties in the Al–Gd system. *Physica B*. 1988. V.150. P.397 DOI:10.1016/0378-4363(88)90080-0
11. Kanibolotsky D.S., Golovataya N.V., Lisnyak V.V. Calorimetric study of liquid gadolinium-based alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004. V.76. P.323–327. DOI: 10.1023/B:JTAN.0000027831.78906.0a
12. Jansson A. A Thermodynamic Evaluation of the Al-Mn System. *Metallurgical Transactions*. 1992. V.23A. P.2953–2962. DOI: 10.1007/BF02646113
13. Liu X. J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Thermodynamic Assessment of the Aluminum-Manganese (Al-Mn) Binary Phase Diagram. *Journal Phase Equilibria*. 1999. V.20. P.45–56. DOI: 10.1361/105497199770335938
14. Du Y., Wang J., Zhao J., Schuster J. C., Weitzer F., Schmid-Fetzer R., Ohno M., Xu H., Liu Z., Shang S., Zhang W. Reassessment of the Al –Mn system and a thermodynamic description of the Al –Mg –Mn system. *International Journal of Materials Research (formerly Zetschrift Metallkunde.)*. 2007. V.98. P.855–871. DOI: 10.3139/146.101547
15. Shukla A., Pelton A. D. Thermodynamic Assessment of the Al-Mn and Mg-Al-Mn Systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2009. V.30. P.28–39. DOI: 10.1007/s11669-008-9426-5
16. Есин Ю.О., Бобров Н.П., Петрушевский М.С., Гельд П.В. Концентрационная зависимость энтальпии образования Mn–Al расплавов при 1628 К. *Журнал физической химии*. 1973. Т. 47. № 8. С. 1959–1962
17. Баталін Г.І., Белобородова О.А., Стукало В.А., Чеховський А.А. Термодинамічні властивості розплавів алюмінію з марганцем. *Український хімічний журнал*. 1972, Т.38(8), С.825–827.
18. Chastel R., Saito M., and Bergman C. Thermodynamic Investigation on Al<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> Melts by Knudsen Cell Mass Spectrometry. *Journal of Alloys and Compounds*. 1994, V.205. P.39. DOI: 10.1016/0925-8388(94)90762-5

19. Bergman C., Saito M. and Chastel B. Thermodynamic properties of quasi-crystal-forming AlMn alloys from Knudsen mass spectrometric measurements. *Material Science and Engineering*. 1994. V.178. P.89–92. DOI: [10.1016/0921-5093\(94\)90524-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90524-X)
20. Li R.-Y., Qin J.-Y., Gu T.-K., Bian X.-F. Structure of liquid Al<sub>80</sub>Mn<sub>20</sub> alloy by Reverse Monte Carlo simulation. *Non-Cryst. Solids*. 2008. V.354. P.1736–1739. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2007.08.086](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.08.086)
21. Roik O.S., Kazimirov V.P., Sokolskii V.E., Galushko S.M. Formation of the short-range order in Al-based liquid alloys. *J. Non-Cryst. Solids*. 2013. №364 C.34–39. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.040](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.040)
22. Massalski T.B. (Ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*, 1<sup>st</sup> ed., ASM International, Metals Park, OH. 1986.
23. Wang, J., Lin, S., Rong, M., Rao, G., & Zhou, H. Experimental investigation and thermodynamic re-assessment of the Mn–Gd binary system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. V.128 (2), P.1009–1018. DOI: [10.1007/s10973-016-6000-y](https://doi.org/10.1007/s10973-016-6000-y)
24. Ivanov M., Berezutski V., Usenko N. Mixing enthalpies in liquid alloys of manganese with the lanthanides. *International Journal of Material Research*. 2011. V.102. P.277–281. DOI: [10.3139/146.110474](https://doi.org/10.3139/146.110474)
25. Gröbner J., Pisch A., Schmid-Fetzer R. Thermodynamic optimization of the systems Mn–Gd and Mn–Y using new experimental results. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. V.317–318. P.433–437. DOI: [10.1016/S0925-8388\(00\)01364-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01364-5)
26. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *Calphad*. 1991. V.15. P.317. DOI: [10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
27. Darken L.S. Application of the Gibbs-Duhem Equation to Ternary and Multicomponent Systems. *Journal of American Chemical Society*. 1950. V.72. P.2909. DOI: [10.1021/ja01163a030](https://doi.org/10.1021/ja01163a030)

28. Kohler F. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen. *Monatshefte für Chemie*. 1960. V.91, №.4. P.738–742. DOI: [10.1007/BF00899814](https://doi.org/10.1007/BF00899814)
29. Bonnier E., Caboz R. Sur l'estimation de l'enthalpie libre de mélange de certains alliages métalliques liquides ternaires. *Compte Rendus Chimie*. 1960. V.250. P.527–529
30. Toop G.W. Predicting ternary activities using binary data. *Transactions of the Metallurgical Society of the AIME*. 1965. V.233. P.850–855.
31. Muggianu Y.N., Gambino M., Bros J.P. Enthalpies de formation des alliages liquides Bismuth-Etain-Gallium à 723 K. *Journal de Chimie Physique*. 1975. V.72. P.83–88. DOI: [10.1051/JCP/1975720083](https://doi.org/10.1051/JCP/1975720083)
32. Hillert M. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *Calphad*. 1980. V.4(1). P.1–12. DOI: [10.1016/0364-5916\(80\)90016-4](https://doi.org/10.1016/0364-5916(80)90016-4)
33. Chartrand P., Pelton A. D. On the choice of “Geometric” thermodynamic models. *Journal of Phase Equilibria*. 2000. V.21(2), P.141–147. DOI: [10.1361/105497100770340192](https://doi.org/10.1361/105497100770340192)
34. [https://www.webelements.com/periodicity/eneg\\_allred\\_rochow](https://www.webelements.com/periodicity/eneg_allred_rochow)
35. V. Vykov, S. Uporov, T. Kulikova *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 25 (2015) 1911. DOI: [10.1016/S1003-6326\(15\)63798-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63798-0)
36. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. Москва: Металлургия, 1983 г. 240 с.
37. Котова Н., Головата Н., Усенко Н. Моделивання термодинамічних властивостей та схильності до аморфізації розплавів потрійної системи Mn–Al–Gd. Вісник КНУ. Серія Хімія. 2018. Т.55. С.46–50