ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Leszek A. ZABDYR

RÓWNOWAGI MIĘDZYFAZOWE W STOPACH TRÓJSKŁADNIKOWYCH Cd-Sb-Zn





HUTNICTWO

GLIWICE 1996

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1311

Leszek A. ZABDYR

RÓWNOWAGI MIĘDZYFAZOWE W STOPACH TRÓJSKŁADNIKOWYCH Cd-Sb-Zn





1996

OPINIODAWCY

Dr hab. inż. Andrzej Chojecki - Prof.nadzw. AGH Dr hab. inż. Marian Kucharski - Prof. AGH



KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY		Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski
REDAKTOR DZIAŁU	_	Dr hab. inż. Stanislaw Serkowski
		Prof. Politechniki Śląskiej
SEKRETARZ REDAKCJI		Mgr Elżbieta Leśko

REDAKCJA

Mgr Anna Blażkiewicz

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja Nowacka

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324 - 802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej ul. Kujawska 3, 44 - 100 Gliwice

 Nakl. 110+83
 Ark. wyd. 6,5
 Ark druk. 5
 Papier offset. kl. III 70 x 100, 80 g

 Oddano do druku 21. 12. 1995
 Podpis. do druku 21. 12. 1995
 Druk ukończ. w styczniu 1996

 Cena 3,30 (33.000)

Fotokopie, druk i oprawę wykonał: "ROLEK", Gliwice, ul. Kazimierza Wielkiego 4

Profesorowi dr. hab.inż. Zbigniewowi Moserowi składam podziękowania za umożliwienie mi rozpoczęcia niniejszej pracy, docentowi dr. hab.inż. Krzysztofowi Fitznerowi dziękuję serdecznie za stworzenie warunków do jej zakończenia

Autor

Spis treści

1. Wstęp
2. Aktualny stan wiedzy na temat topologii układu Cd-Sb-Zn 10
3. Metody obliczeń
3.1. Optymalizacja
3.2. Obliczenia równowagowe
4. Krytyczne opracowania układów dwuskładnikowych
4.1. Układ Cd-Zn
4.2. Układ Cd-Sb
4.3. Układ Sb-Zn
5. Dane doświadczalne dla faz trójskładnikowych Cd-Sb-Zn
5.1. Dane z literatury
5.2. Dane własne
5.2.1. Pomiary elektrochemiczne
5.2.2. Różnicowa analiza termiczna ciekłych stopów Cd-Sb-Zn 42
5.2.3. Analiza termiczna i rentgenowska fazy stałej ω
6. Optymalizacja faz trójskładnikowych 47
7. Obliczanie równowag międzyfazowych 50
7.1. Prezentacja wyników
7.2. Porównanie danych doświadczalnych z wynikami obliczeń
8. Równowagi metastabilne
9. Omówienie wyników
10. Podsumowanie
Literatura
Aneks
Streszczenia

Contents

1. Introduction	. 9
2. Literature survey on contitution of Cd-Sb-Zn system	10
3. Calculation methods	17
3.1. Optimization	17
3.2. Equilibrium calculations	20
4. Critical assessements of binary systems	22
4.1. Cd-Zn system	22
4.2. Cd-Sb system	27
4.3. Sb-Zn system	33
5. Experimental data for ternary phases of Cd-Sb-Zn system	39
5.1. Literature data	39
5.2. Experimental data	40
5.2.1. Electrochemical measurements	41
5.2.2. Thermal analysis of liquid Cd-Sb-Zn alloys	42
5.2.3 Thermal and X-ray analysis of solid ω phase	43
6. Optimization of ternary phases	47
7. Phase equilibria calculations	50
7.1. Results presentation	50
7.2. Comparison to experimental data	62
8. Metastable equilibria	63
9. Discussion	68
10. Conclusion remarks	71
Bibliography	72
Appendix	76
Summaries	77

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	9
2. Aktuelle Wissenzustand über die Topologie der Cd-Sb-Zn System	10
3. Berechnungsmethoden	17
3.1.Optimierung	17
3.2. Gleichgewichtsberechnungen	20
4. Kritische Ausarbeitung der binären Systemen	22
4.1. Cd-Zn System	22
4.2. Cd-Sb System	27
4.3. Sb-Zn System	33
5. Experimentelle Ergebnisse für die Cd-Sb-Zn ternären Phasen	39
5.1. Literatur Daten	39
5.2. Eigene Daten	40
5.2.1. Elektrochemische Messungen	41
5.2.2. Differenzthermoanalyse der Cd-Sb-Zn flüssigen Legierungen	42
5.2.3. Thermische- und röntgenographische Analyse der feste Phase ω	. 43
6. Optimierung der ternären Phasen	47
7. Berechnung der Phasengleichgewichte	50
7.1. Ergebnisse Vorstellung	50
7.2. Vergleichung der experimentellen und berechneten Angaben	62
8. Metastabile Gleichgewichte	63
9. Ergebnisse Besprechung	68
10. Auswertung	71
Literatur	72
Anhang	76
Zusammenfassungen	77

1. Wstęp

Zainteresowanie stopami Cd-Sb-Zn wynika w dużej mierze z faktu, że fazy międzymetaliczne, występujące w składowych układach podwójnych, wykazują własności półprzewodnikowe. Hipoteza, że występujące w omawianych stopach fazy trójskładnikowe posiadają podobne cechy, spowodowała wzrost ilości prac badawczych na ten temat w ostatnich czterech dekadach. Pomimo to, do chwili obecnej nie został jednoznacznie określony wykres fazowy układu Cd-Sb-Zn, a sytuację wydatnie komplikuje podatność omawianych stopów do przechodzenia w stany równowagi metastabilnej. Wiedza na temat składowych układów podwójnych też zawiera wciąż szereg znaków zapytania, pomimo opublikowanych ostatnio krytycznych opracowań na temat ich termodynamiki i równowagi faz.

Dlatego wyznaczenie układu równowagi rozpatrywanych stopów trójskładnikowych wymaga zgromadzenia, usystematyzowania i krytycznej oceny wyników własnych prac badaw-czych jak i danych z literatury odnośnie do:

- identyfikacji faz w stopach dwuskładnikowych Cd-Sb, Cd-Zn i Sb-Zn oraz w stopach trójskładnikowych Cd-Sb-Zn;
- własności termodynamicznych tych faz.

Tak opracowany materiał stanowi bazę wyjściową do przeprowadzenia stosownych obliczeń, dających w wyniku zestaw wszystkich równowag miedzyfazowych rozpatrywanego układu trójskładnikowego z dokładnie określonymi granicami faz, co realizuje cel niniejszej pracy. W następnych rozdziałach zostaną podane lub omówione kolejno:

- stan wiedzy na temat topologii układu Cd-Sb-Zn;
- opis metod obliczeń;
- układy podwójne Cd-Sb, Cd-Zn i Sb-Zn, ich topologia, własności termodynamiczne i optymalizacja;
- optymalizacja własności termodynamicznych faz trójskładnikowych układu Cd-Sb-Zn;
- obliczenie równowag międzyfazowych w układzie Cd-Sb-Zn;
- prezentacja i omówienie wyników;
- zagadnienie równowag metastabilnych.

W końcowym rozdziale podkreślono skomplikowany charakter oraz nietypowe cechy omawianego układu, takie jak skłonność do przechodzenia w stan równowagi metastabilnej, czy utworzenie fazy trójskładnikowej pomiędzy związkami: kongruentnym i niekongruentnym. Znajomość odpowiedniej strategii postępowania w tak trudnych przypadkach pozwala na wyznaczenie wykresu fazowego dowolnego układu wieloskładnikowego.

2. Aktualny stan wiedzy na temat topologii układu Cd-Sb-Zn

W opracowaniu zbiorczym A.Prince'a [1] na temat danych bibliograficznych z lat 1955-1973 o topologii wykresów fazowych układów wieloskładnikowych pod hasłem Cd-Sb-Zn podano 22 pozycje, w tym 20 opublikowanych w czasopismach radzieckich, a dwie pozostałe to prace naukowców z Czechosłowacji.

W corocznie uaktualnianych "Diagrammach Sostoyanya Metallicheskich Sistem 1990" [2] zebrane są (według oświadczenia we wstępie) wszystkie opublikowane w literaturze światowej prace na temat wykresów fazowych układów dwu- i wieloskładnikowych; indeks na końcu tomu 2 tej pracy zbiorczej podaje, że w latach 1955-1990 opublikowano na temat wykresu fazowego stopów trójskładnikowych Cd-Sb-Zn cztery prace, w których zamieszczono fragmenty układu równowagi tych stopów. Omówiono je poniżej.

Keloglu i Chernogorenko [3] podają wyniki analizy termicznej przekroju pomiędzy związkami CdSb a SbZn (rys.1); reakcja perytektyczna przy 30-40% wag.CdSb oraz dwie eutektyki: przy 50-60 i 90% wag.CdSb. Można tylko stwierdzić, że na podstawie bardzo skąpych danych wyciągnięto daleko idące wnioski.

Keloglu i Fedorko [4] zbadali trzy przekroje poprzeczne przez omawiany układ trójskładnikowy, pomiędzy następującymi związkami składowych układów podwójnych: CdSb-SbZn, CdSb-Sb₂Zn₃ oraz CdSb-Sb₃Zn₄ metodą analizy termicznej, rentgenowskiej i metalograficznej. Zmierzono również gestość badanych stopów metoda piknometryczna. W rezultacje zaproponowano kontury granic międzyfazowych w trzech wymienionych przekrojach, przedstawione kolejno na rysunkach 2, 3 i 4. W układzie CdSb-SbZn (rys.2) linie likwidusu i solidusu zbiegają się od strony związku SbZn w jednym punkcie na osi temperatur, co jest sprzeczne z układem równowagi Sb-Zn. Składy stopów podano w procentach wagowych, co nie koresponduje ze stechiometrią postulowanych związków potrójnych. Stop nr 9 na rysunku 2 powinien mieć strukturę eutektyczną, natomiast z komentarza do badań rentgenowskich wynika, że jest to roztwór stały (?). Również przypisywanie struktury heksagonalnej związkowi CdSb jest błędne wobec wielokrotnie potwierdzonego faktu, że posiada strukture rombowa. Watpliwy jest przebieg linii likwidus w okolicach 70% CdSb (maksimum) na przekroju CdSb-Sb₂Zn₃ (rys.3); w tekście podano, że związek CdZn₃Sb₃ tworzy się przy 35% CdSb, podczas gdy z rysunku wynika, że zjawisko to ma miejsce przy 25% CdSb; obydwa składy nie odpowiadają ponadto zakładanej stechiometrii związku (w % wagowych). Niekonsekwencją jest stwierdzenie, że związek Sb₂Zn, jest fazą metastabilną, podczas gdy z tekstu pracy wynika, że przyjęto wersję układu Sb-Zn z monografii Hansena, gdzie jest to faza stabilna. Wreszcie w przekroju CdSb-Sb₃Zn₄ (rys.4) linie likwidusu i solidusu zbiegają się w jednym punkcie na osi temperatur od strony Sb₃Zn₄, co jest sprzeczne z przyjętą wersją układu równowagi Sb-Zn z



Rys.1. Przekrój CdSb-SbZn wg pracy [3] Fig.1. Vertical section CdSb-SbZn after [3]

Rys.2. Przekrój CdSb-SbZn wg pracy [4] Fig.2. Vertical section CdSb-SbZn after [4]



Rys.3. Przekrój CdSb-Sb₂Zn₃ wg pracy [4] Fig.3. Vertical section CdSb-Sb₂Zn₃ after [4]



Rys.4. Przekrój CdSb-Sb₃Zn₄ wg pracy [4] Fig.4. Vertical section CdSb-Sb₃Zn₄ after [4]

perytektycznie tworzącą się fazą Sb₃Zn₄. Pomimo znacznego zaangażowania metod eksperymentalnych nie podano żadnych danych liczbowych z pomiarów DTA czy gęstości; nie ma też żadnego śladu badań metalograficznych, poza kilkoma stwierdzeniami typu jakościowego. Reasumując, praca ta zawiera zbyt wiele sprzeczności i niejasności, by stanowić wiarygodny materiał wyjściowy do badań nad układem Cd-Sb-Zn.



Rys.5. Przekrój CdSb-SbZn wg pracy [5] Fig.5. Vertical section CdSb-SbZn after [5]

Rys.6. Przekrój CdSb-SbZn wg pracy [6] Fig.6. Vertical section CdSb-SbZn after [6]

Belotsky, Novalkovsky i Panchuk [5] zbadali przekrój CdSb-SbZn metodami: analizy termicznej oraz pomiaru przewodności elektrycznej i siły termoelektrycznej. Z podanych konturów linii likwidus i solidus (rys.5) wynika, że związki CdSb i SbZn tworzą ze sobą ciągły roztwór stały, zaznaczono jednak, że w warunkach nierównowagowych tworzy się eutektyka przy 60% mol. CdSb. Krzywe zależności przewodności i siły termoelektrycznej od składu wykazują maksimum przy 50% mol. CdSb, z czego autorzy [5] wnioskują o istnieniu struktury uporządkowanej w tym regionie stężeń. Popełniono jednak ten sam błąd jak w pracy [4], lokując końce linii likwidus i solidus w jednym punkcie na osi temperatur od strony związku SbZn.

W czwartej pracy Keloglu i Fedorko [6] prezentują wyniki badań przekroju CdSb-SbZn metodą analizy termicznej i rentgenowskiej, wsparte pomiarami gęstości, mikrotwardości i przewodności elektrycznej oraz analizą metalograficzną. Potwierdzono wnioski pracy [5] o stałym roztworze ciągłym pomiędzy związkami CdSb i SbZn (rys.6), zastrzegając jednak, że w

warunkach nierównowagowych tworzy się eutektyka. Z przebiegu krzywych, zbadanych własności od składu chemicznego, wysnuwają wniosek o istnieniu uporządkowania w roztworze stałym przy 50% mol.CdSb.

Oprócz opisanych powyżej prac istnieje szereg publikacji na temat relacji międzyfazowych w stopach Cd-Sb-Zn, które nie zostały wyszczególnione w opracowaniu [2]; niektóre pominięto również w monografii [1]. Jest rzeczą charakterystyczną, że zainteresowania badaczy koncentrowały się wyłącznie na zakresie stężeń pomiędzy związkiem CdSb a fazami międzymetalicznymi układu Sb-Zn, co wiązało się z poszukiwaniem nowych materiałów półprzewodnikowych. Inne zakresy stężeń układu Cd-Sb-Zn: stopy o zawartości antymonu powyżej 50% at., jak również region w pobliżu układu Cd-Zn pozostały nie zbadane.

Pierwsze, znane w literaturze badania przekroju CdSb-SbZn przeprowadził Shmelev [7]. Stosując metodę analizy termicznej, popartą badaniami metalograficznymi, podaje przebieg linii likwidus i solidus badanego przekroju (rys.7). Świadom skłonności badanych stopów do przechłodzenia, przyjmuje jako wiarygodne wyniki uzyskane w czasie nagrzewania stopów. Zbadano 11 składów, w tym również macierzyste związki, podając dane liczbowe; zamieszczono fotogramy czterech, arbitralnie wybranych mikrostruktur. Oprócz tego wykonano badania własności fizycznych: oporności elektrycznej, siły termoelektrycznej i przewodności cieplnej badanych stopów. Na podstawie przebiegu zależności odnośnych wielkości od składu, wykazujących ekstrema w okolicy 50% mol. SbZn, wysunięto hipotezę o istnieniu związku Sb₂CdZn, sugerując podjęcie odpowiednich badań strukturalnych w tym zakresie.

Przy okazji badania relacji międzyfazowych w czteroskładnikowych stopach Zn-Cd-Al-Sb Ugai, Mankova i Rusadova [8] stwierdzili istnienie ciągłego roztworu stałego w przekroju CdSb-SbZn, zaznaczając, że chodzi o układ równowagi stabilnej.

I.M.Pilat, L.D.Chizh i S.J.Voytyshen [9] zbadali następujące własności fizyczne stopów z przekroju CdSb-SbZn: przewodność elektryczną, siłę termoelektryczną, podatność magnetyczną i efekt Halla. Na podstawie analizy wyników potwierdzono istnienie ciągłego roztworu stałego z tendencją do uporządkowania przy 50% mol. SbZn.

Uzupełnieniem badań [9] była praca Tomana [10], który wyznaczył wartości parametrów sieciowych szeregu stopów z ww. przekroju metodą rentgenowską. Stwierdzono ciągłą zmianę wielkości parametrów sieci rombowej od jednego do drugiego związku macierzystego, wykazując znaczne, dodatnie odstępstwo od reguły Vegarda; nie stwierdzono natomiast zmiany struktury przy 50% mol. CdSb.

I.M.Pilat, G.S.Borodinets, L.A.Kosyachenko i W.I.Maiko [11] skoncentrowali swe zainteresowanie na centralnym regionie przekroju CdSb-SbZn, przeprowadzając badania przewodności elektrycznej i cieplnej, siły termoelektrycznej oraz efektu Halla, wsparte pomiarami mikrotwardości i analizą metalograficzną. Wszystkie badane wielkości wykazywały ekstrema na krzywych własność-skład w okolicy 50% mol. CdSb, a przedstawione fotogramy mikrostruk-



Rys.8. Projekcja politermiczna układu Cd-Sb-Zn wg pracy [14] Fig.8. Polythermic projection of the Cd-Sb-Zn system after [14]

tur wykazują odmienny ich charakter dla stopu o tym składzie od pozostałych stopów. Na tej podstawie wyciągnięto wniosek o istnieniu uporządkowania w stopie lub związku chemicznego w tym punkcie badanego przekroju.

Giller, Shmayevsky i Vadets [12] przedstawiają wyniki swoich badań jako pierwszą próbę rentgenowskiej analizy strukturalnej stopów z przekroju CdSb-SbZn, nie biorąc pod uwagę wcześniejszej pracy [10]. Podano zależność parametrów sieciowych od składu w formie wykresów i tabeli; stwierdzono, że zmiana składu stopu nie powoduje zmiany jego struktury, a tylko jej uporządkowanie przy 50% mol. SbZn. Wyznaczone wielkości parametrów **a i b** są zgodne z danymi [10], natomiast parametr c jest o około 5% mniejszy.

Wyniki badań rentgenowskich Keloglu i Fedorko [13] zgadzają się dobrze z rezultatami pracy [10], a maksimum dodatniego odstępstwa od reguły Vegarda w środkowym regionie przekroju przypisano uporządkowaniu roztworu lub utworzeniu się związku CdZnSb₂ o takiej samej sieci krystalicznej jak macierzyste związki podwójne.

Pierwszy wykres fazowy całego układu trójskładnikowego Cd-Sb-Zn opublikowano w pracy Palatnika, Fedorova, Kornienki, Bogdanova i Toptygina [14] w postaci projekcji politermicznej na płaszczyznę trójkąta Gibbsa (rys.8). Stopy otrzymywano metodą osadzania z fazy gazowej i badano następnie rentgenograficznie. Jak twierdzą autorzy pracy, zastosowana metoda pozwoliła na otrzymanie w tej samej próbce zarówno stopów równowagowych, jak i nierównowagowych. Dzięki temu stwierdzono istnienie ciągłego roztworu stałego pomiędzy metastabilną fazą Cd₃Sb₂ a niskotemperaturową modyfikacją związku Sb₂Zn₃: ζ. Potwierdzono również fakt istnienia roztworu stałego CdSb-SbZn. Umieszczenie na jednej płaszczyżnie relacji pomiędzy fazami stabilnymi i niestabilnymi wydaje się jednak być komplikacją, nie oddającą prawdziwej natury topologii układu równowagi stabilnej.

Ugai, Marshakova, Shevtshenko i Demina [15] założyli istnienie roztworu stałego pomiędzy metastabilną fazą Cd_4Sb_3 a obydwoma modyfikacjami fazy Sb_3Zn_4 , badając ten przekrój metodami: rentgenowską, metalograficzną i analizy termicznej. Przeprowadzili również pomiary mikrotwardości, gęstości, oporu elektrycznego i siły termoelektrycznej badanych próbek. W rezultacie podali kontury linii likwidus i solidus oraz szereg bliżej nie zidentyfikowanych punktów, świadczących o efektach energetycznych dalszych przemian w stanie stałym.

Psarev i Eremeeva [16] wysunęli niedawno hipotezę o istnieniu w ciekłych stopach Cd-Sb-Zn różnych stanów strukturalnych, w zależności od temperatury ich przegrzania. Według tej hipotezy struktura roztworu zależy tylko od temperatury osiągniętej przy jego nagrzaniu i jest zachowana przy procesie chłodzenia i późniejszej krystalizacji. Na podstawie rezultatów różnicowej analizy termicznej stwierdzono, że istnieją trzy zakresy temperatur i odpowiadające im stany strukturalne przegrzanej cieczy: tuż powyżej likwidusu tworzą się kompleksy CdSb SbZn; w cieczy przegrzanej powyżej 833 K istnieją asocjaty typu Cd₃Sb₂ Sb₂Zn₃, natomiast w temperaturach pośrednich formują się cząsteczki Cd₄Sb₃ Sb₃Zn₄. Należy zwrócić uwagę na fakt, że obydwa niższe antymonki kadmu: $Cd_4Sb_3 i Cd_3Sb_2$ są fazami metastabilnymi, które w równowagowym diagramie fazowym układu Cd-Sb-Zn nie mogą występować. Z drugiej strony poznano zjawiska krystalizacji różnych struktur w układach podwójnych: Cd-Sb i Sb-Zn [17] w zależności od stopnia przegrzania i szybkości chłodzenia stopu.

Ostatnią informację na temat wykresu fazowego omawianych stopów zamieszczono w pracy z serii opracowań krytycznych trójskładnikowych układów równowagi: Marathe, Ballal i Mallik [18] cytują bez jakichkolwiek nowszych danych diagram z pracy [14].

Na podstawie zaprezentowanego w 16 omówionych powyżej pracach, znacznego materiału doświadczalnego, można sformułować następujące, wiarygodne wnioski:

- w układzie Cd-Sb-Zn istnieje faza trójskładnikowa roztwór stały pomiędzy związkami CdSb i SbZn;
- faza ta posiada sieć krystaliczną rombową, analogiczną do sieci związków macierzystych, z parametrami zmieniającymi się w sposób ciągły, i wykazującymi dodatnie odstępstwo od reguły Vegarda;
- synteza fazy z elementów składowych nie przedstawia większych trudności.

W świetle tego ostatniego wniosku zastanawiające jest skoncentrowanie znacznych wysiłków na badaniu i konstrukcji przekroju CdSb-SbZn, który nie jest przekrojem pseudopodwójnym, ponieważ w jego płaszczyźnie nie leżą linie równowagowe (konody). Jest to rezultatem perytektycznego rozkładu związku SbZn, nie można więc uzyskać informacji na temat równowagowych składów faz: ciekłej i stałej, co jest istotne przy syntezie fazy o określonym, z góry zadanym składzie. Pomimo przedstawienia w pracach [14] i [18] nowej fazy o pewnej "grubości" nie podjęto żadnych badań nad zakresem stężeń, w jakich ta faza miałaby występować. Należy również zwrócić uwagę na problemy z interpretacją wyników doświadczeń, pochodzących z tej samej metody eksperymentalnej - rozbieżność pomiędzy rezultatami prac [3] i [4] a [5], [6] i [7]. Podkreślono przy tej okazji łatwość uzyskania stanów nierównowagowych.

Na podstawie powyższych konkluzji postawiono tezę, że aby uzyskać wiarygodny obraz równowag międzyfazowych w rozpatrywanym układzie Cd-Sb-Zn, należy wybrać drogę obliczeń równowagi termodynamicznej, opartą na wyselekcjonowanych i sprawdzonych danych termodynamicznych. Wyniki obliczeń powinny być następnie zweryfikowane doświadczalnie, tam gdzie jest to możliwe w wiarygodny sposób. Do realizacji tego zadania wybrano dwa z najlepiej do tego celu przystosowanych narzędzi: programy optymalizacyjne Lukasa [19-23] oraz pakiet ThermoCalc [24].

3. Metody obliczeń

Obliczenie układu równowagi sprowadza się do wyznaczenia granic pomiędzy poszczególnymi fazami danego układu, pozostającymi w stanie równowagi termodynamicznej. Stan taki osiąga układ, gdy jego energia swobodna Gibbsa przyjmuje wartość najniższą - minimum. Energia swobodna układu jest z kolei sumą arytmetyczną energii swobodnych wszystkich jego faz. Aby więc wyznaczyć to minimum, konieczna jest znajomość formuł, określających zależność energii swobodnej Gibbsa każdej fazy od jej składu chemicznego, temperatury i ciśnienia. W przypadku faz skondensowanych, z którymi będziemy mieli do czynienia w dalszej części niniejszej pracy, przyjęto dla ciśnienia wartość stałą, równą ciśnieniu atmosferycznemu. Tak więc konstrukcja wykresu fazowego danego układu na drodze obliczeń przebiega w dwóch etapach:

określenie wzorów na energię swobodną Gibbsa poszczególnych faz układu - optymalizacja,
wyznaczenie minimum energii swobodnej Gibbsa układu - obliczenie układu równowagi.

Ze względu na skomplikowany charakter obliczeń są one wykonywane na komputerze za pomocą specjalistycznego oprogramowania.

3.1. Optymalizacja

Energię swobodną Gibbsa fazy Φ można wyrazić ogólnym wzorem:

$$G(\Phi) = G^{ref}(\Phi) + G^{id}(\Phi) + G^{ex}(\Phi)$$
(1)

Pierwszy człon zależności (1), $G^{ref}(\Phi)$, odpowiada wartości energii swobodnej Gibbsa mieszaniny mechanicznej czystych pierwiastków składowych danej fazy i jest obliczany ze wzoru:

$$G^{ref}(\Phi) = X_A G^0_A(\Phi) + X_B G^0_B(\Phi)$$
⁽²⁾

gdzie: G⁰_A(Φ), G⁰_B(Φ) - wielkości standardowej energii swobodnej Gibbsa czystych pierwiastków A i B w fazie Φ;

 X_A , X_B - stężenia składników A i B w fazie Φ , wyrażone w ułamkach molowych.

Wielkości standardowych energii swobodnych Gibbsa zaczerpnięto z najnowszej bazy danych SGTE, opublikowanej w periodyku CALPHAD [25]. Podano tam wartości liczbowe współczynników zależności temperaturowej energii swobodnej Gibbsa danego pierwiastka, $G^0(\Phi)$, jak poniżej:

$$G_{1}^{0}(\Phi) = A + BT + CT \ln T + DT^{2} + E / T + FT^{3} + IT^{4} + JT^{7} + KT^{-9}$$
(3)

Drugi człon zależności (1), $G^{id}(\Phi)$, odpowiada energii swobodnej Gibbsa roztworu idealnego, który w najpospolitszym przypadku nieuporządkowanego roztworu substytucyjnego przybiera dobrze znaną formę:

$$G^{id}(\Phi) = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$
(4)

W przypadku stosowania innych modeli człon idealny może przybierać bardziej skomplikowaną formę, w zależności od sposobu zdefiniowania zmiennych składu chemicznego danej fazy.

Trzeci człon, tzw. człon nadmiarowy, również zależy od modelu; najczęściej, dla faz nieuporządkowanych jest to forma wielomianu, zaproponowanego przez Redlicha i Kistera [26]:

$$G^{\text{ex}}(\Phi) = X_{\text{A}} \cdot X_{\text{B}} \cdot \sum_{j=0}^{m-1} C_{j} \cdot (X_{\text{A}} - X_{\text{B}})^{j}, \qquad (5)$$

przy czym współczynniki wielomianu, C_p są zależne od temperatury tak jak sześć pierwszych wyrazów prawej strony wzoru (3).

W przypadku faz, dla których zakłada się brak zakresu rozpuszczalności, czyli dla tzw. związków liniowych, energię swobodną Gibbsa takiej fazy wyraża relacja:

$$G(\Phi) = G^{rel}(\Phi) + G^{l}(\Phi)$$
(6)

Znaczenie pierwszego członu, $G^{ref}(\Phi)$, w zależności (6) jest identyczne jak dla wzoru (1), natomiast energia swobodna tworzenia fazy lub związku Φ , $G^{f}(\Phi)$, jest w relacji (6) wielkością zależną tylko od temperatury, analogicznie jak parametry C_{j} równania (5). Powyższe relacje 'określają matematyczną postać opisu energii swobodnej Gibbsa danej fazy, która to postać, jak już kilkakrotnie wspomniano, zależy od wybranego modelu. Dobór modelu zależy z kolei od natury danej fazy, np.: model liniowy dla związku stechiometrycznego, różne wersje modelu Wagnera-Schottky'ego lub modelu sieciowego (*sublattice model*) Hillerta dla faz częściowo uporządkowanych, alternatywne wersje modelu roztworu międzywęzłowego dla roztworów metal-niemetal, model asocjatów lub model cieczy jonowej dla różnych przypadków faz ciekłych o silnych oddziaływaniach, itd.

Z drugiej strony mamy do czynienia z pewnymi wielkościami, zmierzonymi podczas eksperymentu i określającymi w sposób bezpośredni lub pośredni własności termodynamiczne danej fazy, lub jeden z parametrów granicy międzyfazowej, czyli z danymi doświadczalnymi.

Proces optymalizacji polega na takim doborze parametrów modelu, aby wartość z niego wyliczona była jak najbardziej zbliżona do wielkości zmierzonej dla tych samych wartości zmiennych niezależnych w modelu i w eksperymencie. Podstawowym pojęciem jest tutaj tzw. równanie błędu, będące w specyficzny sposób skonstruowaną różnicą pomiędzy wielkością zmierzoną i obliczoną.

Pojedynczy rezultat doświadczenia składa się ze zmierzonej wielkości W i związanej z nią

pary zmiennych niezależnych X,T, reprezentujących skład chemiczny i temperaturę badanej fazy. Jeszcze raz warto przypomnieć, że niniejsze rozważania dotyczą faz skondensowanych przy założeniu stałej wartości ciśnienia, równego ciśnieniu atmosferycznemu. Z drugiej strony wybrany model ustala formułę pomiędzy wielkością P, symulującą rozpatrywaną wielkość fizyczną fazy, i parą zmiennych niezależnych X,T, poprzez zestaw dobieralnych parametrów C_j jak następuje: $P = P(C_p, X, T)$. Różnica pomiędzy tak zdefiniowanymi wielkościami pomnożona przez pewien czynnik, zwany wagą, stanowi właśnie wspomniane równanie błędu:

$$[W - P(C_p X, T)] p = v$$
⁽⁷⁾

określające wielkość błędu v. Wielkość czynnika p jest proporcjonalna do dokładności wyznaczania W, X i T. Równanie błędu jest definiowane dla każdego punktu w posiadanym zbiorze danych doświadczalnych, określając indywidualne wielkości v za pomocą dobieralnych parametrów C_j. Rozwiązanie problemu polega na znalezieniu takiego zestawu współczynników C_j, dla których suma kwadratów błędów, liczona dla całego zbioru danych, jest najmniejsza:

$$\sum_{i=1}^{n} \mathbf{v}_{i}^{2} = \min$$
 (8)

gdzie: n - liczba punktów w zbiorze danych doświadczalnych.

Miarą dokładności dopasowania formuły modelu do realnych własności danej fazy jest tzw. średni błąd kwadratowy, mse, zdefiniowany następująco:

$$mse = \sum \frac{v_i^2}{(n-m)}$$
(9)

przypominając, że: n - ilość danych; m - ilość współczynników C, wielomianu,

Wyznaczanie takiego minimum przeprowadza się, jak już wspomniano, za pomocą specjalistycznych programów komputerowych. W pracy niniejszej stosowano programy optymalizacyjne Lukasa: BINGSS dla układów dwuskładnikowych oraz TERGSS dla układu trójskładnikowego, wersje 91-03.

Do uruchomienia programu BINGSS potrzebne są trzy zbiory: zbiór współczynników, zbiór danych oraz zbiór sterujący. Zbiór współczynników zawiera parametry równań (3) dla pierwiastków tworzących dany układ, określa modele dla poszczególnych faz oraz liczbę współczynników C_j dla każdej z nich; może również zawierać informację o wzajemnych relacjach pomiędzy tymi współczynnikami. Zbiór danych zawiera dane doświadczalne oraz informacje o ich dokładności, natomiast zbiór sterujący określa parametry procesu optymalizacji. Ten ostatni nie jest jednak konieczny, ponieważ samą procedurą minimalizacyjną można kierować bezpośrednio poprzez klawiaturę komputera. Analogiczny zestaw zbiorów jest wymagany do optymalizacji programem TERGSS. Zbiory danych można konstruować ręcznie lub używając pomocniczych programów BINDAT i TERDAT. W wyniku optymalizacji otrzymuje się zestaw parametrów C_i dla każdej fazy, zapisany automatycznie w zbiorze współczyn

ników, informacje na temat ilości wykorzystanych danych oraz wielkość średniego błędu kwadratowego, mse. Można również uzyskać informacje na temat błędu dopasowania poszczególnych danych. Operowanie programami optymalizacyjnymi nie jest jednak łatwe i wymaga dużej wprawy w ich obsłudze. Żle dobrany model, niewłaściwa ilość współczynników czy też błędne ustalenie parametrów w zbiorze sterującym lub za pośrednictwem klawiatury mogą stanowić o niepowodzeniu optymalizacji – niemożności znalezienia minimum wyrażenia (8).

3.2. Obliczenia równowagowe

Do obliczania równowagi termodynamicznej faz we wszystkich rozpatrywanych w niniejzej pracy układach zastosowano pakiet programów ThermoCalc, wersja "J". W zależności od aktualnie wykorzystywanej bazy danych ThermoCalc służy do obliczeń równowagowych w zakresie chemii, metalurgii, inżynierii materiałowej i geochemii. Pakiet ThermoCalc składa się z szeregu modułów, które są używane w pewnej kolejności i w pewnych zestawieniach, zależnie od aktualnie wykonywanego zadania. Na rysunku 9 przedstawiono schemat blokowy zestawu modułów stosowanych przy obliczeniach równowagowych w niniejszej pracy. Ze względu na brak polskiej terminologii zachowano oryginalne nazwy modułów.



- Rys.9. Schemat blokowy zestawu modułów pakietu ThermoCalc, stosowanych do obliczeń równowagowych w niniejszej pracy
- Fig.9. Flow chart of ThermoCalc module's package, employed for the equilibrium calculations in this work

Po uruchomieniu pakietu ThermoCalc użytkownik znajduje się w module System Utility; jest to rodzaj przedsionka do pakietu i umożliwia przejście do dowolnego, innego modułu, w zależności od realizowanego zadania; definiuje się tutaj nazwę rozpatrywanego układu przez podanie symboli jego pierwiastków składowych. Moduł Database służy do komunikacji z wybraną bazą danych; można także pobrać dane z bazy przygotowanej przez użytkownika. Właściwe obliczenia równowagowe są wykonywane w module Poly-3, a ich wyniki przetwarzane w module Postprocessor na tabele lub wykresy. Aby wykonać obliczenia równowagi, należy oprócz pozyskania danych z odpowiedniej bazy ustalić szereg warunków początkowych dla danego układu, tak aby zredukować ilość stopni swobody układu do zera. Warunki ustala sie przez podanie wielkości odnośnych zmiennych stanu, charakteryzujących układ, takich jak: temperatura, ciśnienie, skład chemiczny, aktywność oraz wielkości pochodne. Rezultatem obliczeń jest wskazanie faz pozostających w równowadze oraz podanie ich składu, jest to tzw. równowaga wstępna, punkt wyjścia do uruchomienia automatycznej procedury obliczania punktów równowagowych całego układu - mapping. Obliczanie to odbywa się po zdefiniowaniu jego kierunków, tzn. należy określić osie współrzędnych, wzdłuż których zmieniają się zmienne stanu, określone wcześniej w warunkach wstępnych. Wyniki obliczeń są przetwarzane w module Postprocessor na kolumny współrzędnych, które można następnie prezentować w postaci diagramów lub tabel. Jak wspomniano, obliczenia energii swobodnej poszczególnych faz danego układu wykonuje się zgodnie z formulą, określoną przez model termodynamiczny zastosowany dla danej fazy, która po uzupełnieniu o współczynniki z bazy danych daje konkretną wartość liczbową dla zestawu podanych warunków. Formuły dla poszczególnych modeli termodynamicznych zawarto w module GES (Gibbs Energy System), skąd przez odpowiednie polecenia są przekazywane do Poly-3. W module GES można dokonywać operacji na pozyskanym już z modułu Database zbiorze danych: uzupełnień, zmian, przeglądu danych, ich wydruku itp.

Najistotniejsze dla sprawnego działania pakietu są: prawidłowo skonstruowana baza danych oraz odpowiednio dobrane punkty obliczania równowagi wstępnej. W wyniku uruchomienia automatycznej procedury *mappingu* obliczone są wszystkie możliwe równowagi w rozpatrywanym układzie, czasem również metastabilne. Dlatego rezultaty obliczeń zapisane w specjalnym zbiorze należy przeanalizować pod tym kątem za pomocą specjalnie w tym celu zaprogramowanych w module *Poly-3* poleceń. Uzyskujemy w ten sposób zbiór wszystkich punktów równowagowych w rozpatrywanym układzie, które w module *Postprocessor* można dowolnie przetwarzać, polecając np. sporządzenie wykresu powierzchni likwidus, przekroju izotermicznego w wybranej temperaturze, czy też dowolnego przekroju poprzecznego przez układ wieloskładnikowy. Ponieważ możliwości graficzne pakietu są ograniczone, można uzyskać zamiast wykresu dane liczbowe do przetworzenia w bardziej wyspecjalizowanym programie graficznym.

4. Krytyczne opracowania układów dwuskładnikowych

Dla określenia równowag pomiędzy fazami omawianego układu trójskładnikowego Cd-Sb-Zn niezbędne jest krytyczne opracowanie jego składowych układów podwójnych. Poniżej zaprezentowano takie opracowania, korzystając głównie z wcześniejszych prac własnych na ten temat. Optymalizację funkcji termodynamicznych faz przeprowadzono za pomocą programu Lukasa - BINGSS, natomiast układy równowagi obliczono stosując pakiet Thermo-Calc.

4.1. Układ Cd-Zn

Najnowsza wersja wykresu fazowego układu równowagi Cd-Zn została ostatnio podana przez Zabdyra i Zakulskiego [23] wraz z krytyczną oceną własności termodynamicznych występujących faz, na podstawie dostępnych danych literaturowych, zebranych w latach 1897 -1991. Cytuje się tam również trzy poprzednie opracowania krytyczne tego układu: Dutkiewicza i Zakulskiego [27], Murray [28] oraz Choi [29], wyliczając mankamenty tych prac i tym uzasadniając potrzebę ponownego opracowania. W podsumowaniu stwierdzono dobrą zgodność wyników obliczeń własnych z danymi doświadczalnymi. Wynikły jednak pewne rozbieżności pomiędzy obliczoną linią likwidus a danymi doświadczalnymi, w okolicy punktu eutektycznego.

Biorąc to pod uwagę, postanowiono dokonać ponownej optymalizacji tego samego zbioru danych doświadczalnych co w pracy [23], i przy tych samych założeniach modelowych. Przyłożono wagi 300% na dwa zbiory danych kalorymetrycznych: Kleppy [30] oraz Wittiga, Müllera i Schillinga [31], co pozwoliło na lepsze dopasowanie obliczonej linii likwidus do punktów doświadczalnych w okolicy punktu eutektycznego, przy zachowaniu bardzo dobrej zgodności obliczonych funkcji termodynamicznych fazy ciekłej z odnośnymi danymi doświadczalnymi. Na rysunku 10 przedstawiono obliczony układ równowagi Cd-Zn (linia ciągła) z naniesionymi dla porównania punktami doświadczalnymi likwidusu z wszystkich dostępnych źródeł literatury; zwraca tutaj uwagę punkt przegięcia linii likwidus, usytuowany w regionie stężeń $X_{zn} = 0.6$ $\div 0.7$. Zakres roztworu stałego na osnowie kadmu z odnośnymi danymi doświadczalnymi oraz zakres stałego roztworu kadmu w cynku z charakterystyczną dla tej fazy linią tzw. cofniętego solidusu (*retrograde solidus*) przedstawiono na rysunkach 11 i 12. Rysunek 13 pokazuje wykres obliczonego ciepła tworzenia fazy ciekłej układu Cd-Zn (linia ciągła), natomiast punktami oznaczono dane doświadczalne różnych autorów. W podobny sposób zaprezentowano na rysunku 14 wykres resztkowego potencjału chemicznego cynku w fazie ciekłej, obliczonego w



Rys. 10. Obliczony układ równowagi Cd-Zn na tle odnośnych danych doświadczalnych Fig. 10. Calculated Cd-Zn phase diagram compared with the available experimental data



- Rys.11. Obliczone granice stałego roztworu (Cd) w układzie Cd-Zn na tle danych doświadczalnych
- Fig.11. Calculated cadmium solubility limits in the Cd-Zn system against the related experimental data



- Rys.12. Obliczone granice stałego roztworu (Zn) w układzie Cd-Zn na tle danych doświadczalnych
- Fig.12. Calculated zinc solubility limits in the Cd-Zn system against the related experimental data



- Rys.13. Obliczone ciepło tworzenia ciekłych stopów Cd-Zn w porównaniu z odnośnymi danymi doświadczalnymi
- Fig. 13. Calculated integral enthalpy of the liquid Cd-Zn alloys compared to experimental data



Rys. 14. Resztkowy potencjał chemiczny cynku, G^{ex}_{Zn}, w ciekłych stopach Cd-Zn obliczony dla 773 K, porównany z odnośnymi danymi doświadczalnymi

Fig.14. Excess partial Gibbs energy of zinc, G^{ex}_{Zn}, calculated at 773 K in the liquid Cd-Zn alloys comparet to the experimental data

temperaturze 773 K. W tabeli 1 porównano obliczone w niniejszej pracy parametry punktów charakterystycznych układu równowagi Cd-Zn z rezultatami uzyskanymi w cytowanych wyżej wcześniejszych opracowaniach tego typu na temat stopów Cd-Zn.

Tabela 1

	Eute	ektyka		Maks.rozpuszczalność w Zn(hcp)		Źródło
ТК	Skła (Cd)	ad fazy, L	X _{Zn} : (Zn)	ТК	Skład, X _{Zn}	
539	0.0435	0.2660	0.9875	593	0.9854	Dutkiewicz [27]
535	0.0500	0.2440	0.9890	602	0.9850	Murray [28]
539	0.0434	0.2645	0.9874	59 0	0.9855	Choi [29]
540	0.0452	0.2440	0,9883	598	0.9853	Zabdyr [23]
538	0.0453	0.2596	0.9885	597	0,9856	niniejsza praca

Punkty charakterystyczne układu równowagi Cd-Zn według różnych źródeł

Tabela 2 zawiera zależności temperaturowe energii swobodnej Gibbsa kadmu i cynku, zgodnie ze wzorem (3), zaczerpnięte z bazy danych SGTE [24], podczas gdy w pracy [23] korzystano z wcześniejszej wersji [51]. Podobnie jak w pracach [23], [28], [29], założono tutaj ten sam opis matematyczny obydwu stałych roztworów granicznych: (Cd) i (Zn), traktując je jako tę samą fazę o strukturze heksagonalnej. Zastosowano do tego wielomiany Redlicha-Kistera (R-K); ten sam sposób opisu przyjęto również dla fazy ciekłej. Uzyskane w procesie optymalizacji parametry zaprezentowano w zależnościach tabeli 3. Jak widać, fazę stałą opisuje model subregularny, a obydwa roztwory wykazują niewielkie, dodatnie odstępstwo od modelu idealnego.

Dzięki precyzyjnie przeprowadzonej optymalizacji uzyskano opis własności termodynamicznych układu Cd-Zn adekwatny do istniejących danych doświadczalnych, o czym świadczy bardzo dobra zgodność porównywanych wielkości, widoczna na wykresach rysunków 13 i 14. Z drugiej strony obliczone linie granic międzyfazowych układu Cd-Zn aproksymują w sposób możliwie najlepszy odnośne dane doświadczalne; obliczone parametry punktu eutektycznego bardzo dobrze zgadzają się z odnośnymi wartościami publikowanymi w monografiach Hansena [52], Hultgrena [53] i Massalskiego [54].

Tabela 2

Zależności standardowych energii swobodnych Gibbsa kadmu i cynku w fazie stałej i ciekłej na podstawie bazy danych SGTE [24] w J/mol

208 15 K 504 210 K
$(2^{0} \text{ (her)}) = 7082.460 \pm 00.506108 \text{ T}$ 22.0442408 T m C 272008E 2 T ² 6066 T ¹
$G_{Cd}(hcp) = -7085.409 \pm 99.5001981 - 22.04424081 htt = 0.2759082-51 - 09001$
594.219 K = 1300 K
$G_{cd}(ncp) = -20064.971 + 256.812233 I - 45.1611543 I InI + 8.832011E-3 I^{-1}$
-0.899004E-01 + 12412901
298.15 K - 400 K
$G^{0}_{Cd}(L) = -955.025 + 89.209282 \text{ T} - 22.0442408 \text{ T} \ln \text{T} - 6.273908\text{E-3 T}^{2} - 6966 \text{ T}^{-1}$
400 K - 594.219 K
$G^{\circ}_{ca}(L) = 21716.884 - 371.046869 T + 53.1313898 T \ln T - 1.15159917E-1 T^{2}$
+ 2.8899781E-5 T ³ -1271815 T ⁻¹
594.219 K - 1500 K
$G^{0}_{Cd}(L) = -3252.303 + 138.251107 \text{ T} - 29.7064 \text{ T} \ln T$
298.15 K- 692.68 K
$G_{2n}^{0}(hcp) = -7285.787 + 118.470069 T - 23.701314 T lnT - 1.712034E-3 T^{2} - 1.264963E-6 T^{3}$
692.68 K - 1500 K
$G_{2n}^{0}(hcp) = -11070.559 + 172.34566 \text{ T} - 31.38 \text{ T} \ln \text{T} + 4.7051\text{E} + 26 \text{ T}^{-9}$
298.15 K - 692.68 K
$G_{7n}^{0}(L) = -128.574 + 108.177079 \text{ T} - 23.701314 \text{ T} \ln \text{T} - 1.712034\text{ E} - 3 \text{ T}^{2} - 1.264963\text{ E} - 6 \text{ T}^{3}$
-3.5896E-19 T ⁷
692.68 K - 1500 K
$G_{Zn}^{0}(L) = -3620.391 + 161.608594 \text{ T} - 31.38 \text{ T} \ln T$

Tabela 3

Zależności energii swobodnej Gibbsa dla faz układu Cd-Zn w J/g.atom

 $G^{\text{ex}}(\text{hcp}) = (17845.78 - 0.63938 \text{ T}) - (7167.36 - 7.95545 \text{ T})(X_{\text{Cd}} - X_{\text{Zn}})$ $G^{\text{ex}}(\text{L}) = (8376.48 - 0.4786 \text{ T}) - (58.19 + 0.4118 \text{ T})(X_{\text{Cd}} - X_{\text{Zn}}) + 567.54(X_{\text{Cd}} - X_{\text{Zn}})^2$

4.2. Układ Cd - Sb

Krytyczne opracowanie własności termodynamicznych i wykresu fazowego układu Cd-Sb zostało ostatnio (w 1993 r.) opublikowane przez Zabdyra [55]. Należy zaznaczyć, że na temat tego układu ukazała się wcześniej tylko jedna tego typu praca: Ansary i Bernarda [56] w 1980 r.

Na podstawie przeglądu literatury z lat 1902-1991 autor [55] dokonał oceny danych na temat równowagi faz i ich własności termodynamicznych. Przyjmując założenie, że CdSb jest związkiem liniowym, przeprowadził optymalizację wyselekcjonowanych danych, zakładając dwa alternatywne opisy własności termodynamicznych fazy ciekłej: model asocjatów Sommera [57] oraz wielomiany R-K. Do optymalizacji i do obliczenia wykresu fazowego użyto, podobnie jak w pracy [23], programów Lukasa, wersja 88-01, korzystając z bazy danych SGTE [24]. Porównanie wyników obliczeń z odnośnymi danymi doświadczalnymi wykazało nieco lepsze dopasowanie wielomianami R-K niż modelem asocjatów, dlatego ten pierwszy opis został ostatecznie przyjęty dla fazy ciekłej omawianego układu. Należy dodać, że ciekłe stopy Cd-Sb posiadają właściwość łatwego przechodzenia w stan równowagi metastabilnej, co zostało omówione m.in. w pracy [55]. Model asocjatów opisuje taki właśnie przypadek, zakładając istnienie w fazie ciekłej cząsteczek Cd₄Sb₃, będące wynikiem występowania metastabilnej fazy stałej o tej samej formule.

W pracy niniejszej dokonano ponownej optymalizacji z tego samego zbioru danych programem Lukasa - BINGSS, wersja 93-01, przyjmując dla własności termodynamicznych fazy ciekłej opis wielomianami R-K. Różnice pomiędzy uzyskanymi tutaj parametrami punktów charakterystycznych układu równowagi stabilnej Cd-Sb a prezentowanymi w pracy [55], chociaż niewielkie, mogą mieć znaczący wpływ na wyniki dalszych obliczeń dla układu trójskładnikowego. W tabeli 4 porównano parametry punktów charakterystycznych układu równowagi stabilnej Cd-Sb, pochodzące z różnych źródeł literaturowych, z pracą [55] włącznie, z rezultatami obliczeń niniejszej pracy. Tabela 5 podaje równania (3) dla antymonu z bazy danych [24] (odnośne wartości dla kadmu jak w tabeli 2), natomiast wyniki optymalizacji funkcji termodynamicznych faz zawiera tabela 6. Z danych zamieszczonych w tej ostatniej wynika, że ciepło tworzenia fazy ciekłej jest zależne od temperatury, co jest wynikiem niezerowych wartości ΔC_p tej fazy; fakt ten doświadczalnie stwierdzili Schick i Komarek [65]. Wynika to również pośrednio z eksperymentów Scheila i Lukasa [66], Geffkena, Komarka i Millera [67] oraz Hayera [68]. Ta istotna cecha tego układu została pominięta we wspomnianym opracowaniu Ansary [56], chociaż jego autorzy dysponowali danymi prac [65-68].

Na wykresach rysunków 15 i 16 porównano ciepło tworzenia fazy ciekłej układu Cd-Sb obliczone w dwóch temperaturach: 773 i 913 K. W tej ostatniej do porównania służyły oryginalne dane kalorymetryczne Wittiga i Gehringa [69], które następnie ekstrapolowano do tem-

Tabela 4

Reakcja	Składy odnośnych faz			Temperatura	Źródło
	X _{sb}			К	
L = (Cd)	0			594.26	[58]
$\mathbf{L} = (\mathbf{Cd}) + \delta \mathbf{CdSb}$	0.074	0	0.5	565	Treitschke [59]
	0.070	0	0.5	563	Kurnakov [60]
	0.070	0	0.5	565	Abel [61]
	0.070	0	0.5	563	Murakami [62]
	0.0711	0	0.5	566.5	Fisher [63]
	0.070	0	0.5	565	Yarembash [64]
	0.0791	0	0.5	566	Zabdyr [55]
	0.0781	0	0.5	566.2	praca niniejsza
$L = \delta C dS b$		0.5		738	Treitschke [59]
		0.5		728	Kurnakov [60]
		0.5		731	Abel [61]
		0.5		729	Murakami [62]
		0.5		732	Fisher [63]
		0.5		731	Yarembash [64]
		0.5		729	Zabdyr [55]
		0.5		729.0	praca niniejsza
$L = \delta C dSb + (Sb)$	0.58	0.5	1.0	728	Treitschke [59]
	0.58	0.5	1.0	718	Kurnakov [60]
	0.589	0.5	1.0	719	Abcl [61]
	0.57	0.5	1.0	718	Murakami [62]
	0,56	0.5	1.0	726	Fisher [63]
	0.57	0.5	1.0	723	Yarembash [64]
	0.589	0.5	1.0	721	Zabdyr [55]
	0.5886	0.5	1.0	721	praca niniejsza
L = (Sb)		1.0		903.905	[58]

Punkty charakterystyczne układu równowagi stabilnej Cd-Sb według różnych źródeł

peratury 773 K za pomocą danych ΔC_p z pracy [65]. Rysunki 17 i 18 prezentują porównanie wielkości resztkowego potencjału chemicznego kadmu w fazie ciekłej omawianego układu, obliczone w temperaturach 773 i 923 K, z danymi doświadczalnymi Seltza i de Witta [70], Elliotta i Chipmana [71], Gerasimenki, Kirichenki, Lozhkina i Morachevskiego [72], Geffkena i Komarka [67], Hayera [68] oraz Ptaka i Zabdyra [73]. Jak widać z przedstawionych porównań, zgodność wielkości obliczonych z danymi doświadczalnym jest na ogół bardzo dobra. Rezultaty obliczeń funkcji termodynamicznych fazy stałej CdSb nie wykazują tak dobrej zgodnoś-

Tabela 5

Zależności standardowych energii swobodnych Gibbsa antymonu w fazie stałej i ciekłej na podstawie bazy danych SGTE [24] w J/mol
298.15 K - 903.78 K
$G_{sb}^{0}(\text{rhombo}) = -9242.858 + 156.154689 \text{ T} - 30.5130752 \text{ T} \ln \text{T} + 7.748768\text{E-3 } \text{T}^{2}$ $- 3.003415\text{E-6 } \text{T}^{3} + 100625 \text{ T}^{-1}$
903.78 K - 1500 K G ⁰ _{sb} (rhombo) = -11738.83 + 169.485872 T - 31.38 T lnT + 1.6168E+27 T ⁻⁹
298.15 K - 903.78 K
$G_{sb}^{0}(L) = 10579.47 + 134.231525 \text{ T} - 30.5130752 \text{ T} \ln \text{T} + 7.748768\text{E-3 T}^{2}$ -3.003415E-6 T ³ + 100625 T ⁻¹ - 1.7485E-20 T ⁷ 903.78 K - 1500 K
$G_{sb}^{0}(L) = 8175.359 \text{ T} + 147.455986 \text{ T} - 31.38 \text{ T} \ln T$
$G^{0}_{sb}(hcp - rhombo) = 19874 - 13 T.$

Tabela 6

Rezultaty optymalizacji funkcji termodynamicznych faz układu Cd-Sb w J/g.atom

$G^{ex}(L) = -1$	1398.74 - 64.57226 T + 7.728242 T InT
-	$(1650.31 + 2.54769 \text{ T}) (X_{Cd} - X_{sb})$
+	$(9674.21 - 7.47090 \text{ T}) (X_{cd} - X_{sb})^2$
+	$(3924.09 - 1.90586 \text{ T}) (X_{Cd} - X_{sb})^3$
G ^f (CdSb) =	-12476.23 + 60.51031 T - 7.794379 T InT



- Rys.15. Ciepło tworzenia ciekłych stopów Cd-Sb obliczone w 773 K w porównaniu z danymi doświadczalnymi Schicka i Komarka [65]
- Fig.15. Integral enthalpy of the liquid Cd-Sb alloys calculated at 773 K, compared to the experimental data of Schick and Komarek [65]



- Rys.16. Ciepło tworzenia ciekłych stopów Cd-Sb obliczone w 913 K w porównaniu z danymi doświadczalnymi Wittiga i Gehringa [69]
- Fig. 16. Integral enthalpy of the liquid Cd-Sb alloys calculated at 913 K, compared to the experimental data of Wittig and Gehring [69]



- Rys.17. Wielkości resztkowego potencjału chemicznego kadmu, G^{ex}_{Cd}, w fazie ciekłej, obliczone w 773 K, porównane z odnośnymi danymi doświadczalnymi
- Fig. 17. Excess partial Gibbs energy of cadmium, G_{Cd}^{ex} , in the liquid Cd-Sb, calculated at 773 K, compared to the experimental data



- Rys.18. Wielkości resztkowego potencjału chemicznego kadmu, G^{ex}_{Cd}, w fazie ciekłej, obliczone w 923 K, porównane z odnośnymi danymi doświadczalnymi
- Fig.18. Excess partial Gibbs energy of cadmium, G_{Cd}^{ex} , in the liquid Cd-Sb, calculated at 923 K, compared to the experimental data

ci z wynikami eksperymentów, co wynika po części z przyjętego założenia o związku liniowym. Ölander [74] wyznaczył ciepło tworzenia fazy CdSb ze stałych pierwiastków w temperaturze 523 K: -7.8 kJ/g.atom, podczas gdy odnośna wielkość wyliczona w niniejszej pracy wynosi: -9 kJ/g.atom. Na podstawie pomiarów SEM w fazie stałej Zabdyr [75] podaje entropie tworzenia CdSb w temperaturze pokojowej: 7.8 J/K.g. atom, a odnośna wielkość obliczona wynosi 8.45 J/K.g.atom. Ciepło topnienia związku CdSb, obliczone w temperaturze 729 K wynosi 19 kJ/g.atom, natomiast Seltz i de Haven [76] obliczyli je na 17.3 kJ/g.atom, w pracy [65] podano 15.5 kJ/g.atom, w pracy [75] +17.5 kJ/g.atom, a w pracy [56] +17.4 kJ/g.atom. Na podstawie przytoczonych liczb można uznać zgodność obliczeń z eksperymentem za zadowalającą. Analiza danych tabeli 4 wskazuje, że obliczone punkty charakterystyczne układu równowagi stabilnej Cd-Sb dobrze zgadzają się z przytoczonymi danymi doświadczalnymi. Na rysunku 19 przedstawiono obliczony układ równowagi, porównując go z arbitralnie wybranymi trzema zbiorami danych doświadczalnych. Ze względu na czytelność rysunku nie przytoczono wszystkich, bardzo licznych punktów. Jak widać, oprócz założenia o liniowości fazy CdSb, przyjęto również brak stałych roztworów granicznych, wobec braku wiarygodnych danych na ten temat w cytowanej literaturze.



Rys.19. Obliczony układ równowagi Cd-Sb w porównaniu z wybranymi danymi doświadczalnymi



4.3. Układ Sb-Zn

Chociaż układ ten tworzą dwa dość pospolite, łatwo topliwe metale, a obecność w układzie faz międzymetalicznych o właściwościach półprzewodnikowych spowodowała znaczny wzrost ilości prac na jego temat w ostatnich trzech dekadach, wykres fazowy Sb-Zn wciąż jeszcze zawiera w sobie pewne niejasności. Podobnie jak w przypadku stopów Cd-Sb, dodatkowym elementem, utrudniającym prace poznawcze, jest łatwość przechodzenia stopów Sb-Zn w stan równowagi metastabilnej. Znamienny jest fakt, że układ ten nie doczekał się jeszcze krytycznego opracowania w ramach międzynarodowego programu *American Society for Materials*, przygotowującego m.i. materiały do monografii Massalskiego [54], w której zamieszczono wersję wykresu fazowego z 1927 roku z korektami z 1966 roku. Sytuację tę poprawiło opublikowane ostatnio przez Zabdyra [77] krytyczne opracowanie wykresu fazowego układu równowagi stabilnej Sb-Zn, będące pierwszą tego rodzaju pracą w tym przedmiocie.

Na podstawie studiów literatury z okresu 1897-1991 krytycznie oceniono i wyselekcjonowano w pracy [77] dane doświadczalne o własnościach termodynamicznych faz omawianego układu oraz na temat jego wykresu fazowego. Stosując, podobnie jak w pracach [23,55], program Lukasa, dokonano optymalizacji przygotowanego zestawu danych. Założono brak granicznych roztworów stałych, trzy występujące w układzie fazy międzymetaliczne uznano za związki liniowe, natomiast dla własności termodynamicznych fazy ciekłej przyjęto alternatywnie dwa rodzaje opisu matematycznego: wielomiany R-K oraz wspomniany już uprzednio model asocjatów [57], postulując obecność w fazie ciekłej cząstek Sb₃Zn₄. Uzyskane drogą optymalizacji parametry pozwoliły obliczyć układ równowagi stabilnej dla obydwu wersji opisu stopów ciekłych. Najistotniejszym rezultatem obliczeń było potwierdzenie na drodze teoretycznej wyników doświadczeń Vuillarda i Pitona [78] nad kształtem układu Sb-Zn w środkowym zakresie stężeń. Wychodząc z założenia termodynamicznych warunków równowagi faz wykazano, że:

- wysokotemperaturowa odmiana fazy Sb₃Zn₄ γ topi się kongruentnie, podczas gdy jeszcze w monografii Hansena [52] postulowano perytektyczny rozkład tej fazy;
- istnieje reakcja eutektyczna pomiędzy wysokotemperaturowymi modyfikacjami faz: γ-Sb₃Zn₄ i η-Sb₂Zn₃; w przypadku stosowania modelu asocjatów omawiana reakcja wykazuje wysoki stopień degeneracji.

Należy podkreślić, że wyniki obliczeń wskazały jednoznacznie na obecność eutektyki, pomimo, że warunki wstępne obliczeń zakładały w tym regionie reakcję perytektyczną. W niniejszej pracy dokonano ponownej optymalizacji funkcji termodynamicznych faz w warunkach analogicznych jak dla dwóch poprzednich układów: Cd-Zn i Cd-Sb. Tutaj, w niektórych przypadkach różnice w wartościach parametrów punktów charakterystycznych, w porównaniu z pracą [77], są znaczące, co widać w tabeli 7.

Tabela 7

Reakcja	Składy poszczególnych faz X _{Za}			Temperatura K	Źródło
L = (Sb)	0		903.91	[58]	
$L = (Sb) + \alpha SbZn$	0.33 0.344 0.32 0.317 0.329	0 0 0 0	0.5 0.5 0.5 0.5 0.5	780 778 778 778.9 781.55	[79] [80] [81],[82] [77] R-K praca niniejsza
$L + \gamma Sb_3 Zn_4 = \alpha SbZn$	0.4 83 0.477 0.468	0.554 0.571 0.571	0.5 0.5 0.5	819 810 819 814.8 812.55	[82] [81] [78],[80] [77] R-K praca niniejsza
$L = \gamma Sb_3 Zn_4$		0.57 0.571 0.571		837 835.6 835.8	[78] [77] R-K praca niniejsza
$L = \gamma Sb_3 Zn_4 + \eta Sb_2 Zn_3$	0.58 0.577 0.588	0.57 0.571 0.571	0.60 0.60 0.60	836 835.5 835.1	[78] [77] R-K praca niniejsza
$L = \eta Sb_2 Zn_3$		0.60 0.60 0.60		839 836.95 835.55	[78] [77] R-K praca niniejsza
$\gamma Sb_3Zn_4 = \beta Sb_3Zn_4$		~0.57 ~0.57 0.571 0.571		764 -766 765 - 767 765.1 765.9	[82] [78] [77] R-K praca niniejsza
$\eta Sb_2Zn_3 = \zeta Sb_3Zn_3$		0.60 0.60 0.60 0.60 0.60		710 710 - 728 713 - 728 717.5 719.85	[80] [82] [78] [77] R-K praca niniejsza

Punkty charakterystyczne układu równowagi stabilnej Sb-Zn na podstawie różnych źródeł

cd.Tabeli 7

$\zeta Sb_2Zn_3 = \beta Sb_3Zn_4 + (Zn)$	0.60	0.57	1.0	678	[80],[82],[83]
	0.60	0.57	1.0	678.1	[70] [77] R-K
	0.60	0.571	1.0	676	praca niniejsza
$L = \zeta Sb_2 Zn_1 + (Zn)$	0.986	0.60	1.0	684	[79]
	0.988	0.60	1.0	685	[81]
	0.985	0,60	1.0	684	[80]
	0.984	0.60	1.0	684	[82]
	0.983	0,60	1.0	684.5	[77] R-K
	0.9805	0.60	1.0	683.3	praca ninicjsza
L = (Zn)		1.0		692.73	[58]

Tabela 8

Równania energii swobodnej Gibbsa faz tego układu Sb-Zn, w J/g.atom

$$\begin{split} G^{ex}(L) &= -43058.40 + 290.87961 \ T - 37.673917 \ T \ln T \\ &\quad - (11870.53 - 85.64061 \ T + 10.309281 \ T \ln T) \ (X_{sb} - X_{zn}) \\ &\quad + (25102.09 - 14.00542 \ T) \ (X_{sb} - X_{zn})^2 \\ &\quad - (9302.83 - 2.11954 \ T) \ (X_{sb} - X_{zn})^3 - 9190.96 \ (X_{sb} - X_{zn})^4 \\ \hline \\ \hline \\ G^{f}(\alpha SbZn) &= -9647.88 + 2.88019 \ T \\ G^{f}(\alpha Sb_{z} n_{4}) &= -4749.05 - 3.71825 \ T \\ G^{f}(\beta Sb_{3} Zn_{4}) &= -7303.20 - 0.38392 \ T \\ G^{f}(\eta Sb_{2} Zn_{3}) &= -3926.88 - 4.59433 \ T \\ G^{f}(\zeta Sb_{z} Zn_{3}) &= -4344.40 - 4.01433 \ T \end{split}$$

Potrzebne do obliczeń współczynniki energii swobodnej Gibbsa dla antymonu i cynku zaczerpnięto z tabel 5 i 2, natomiast wyniki optymalizacji funkcji termodynamicznych poszczególnych faz układu Sb-Zn zebrano w tabeli 8. Na rysunkach 20, 21 i 22 przedstawiono obliczony wykres fazowy układu równowagi stabilnej oraz jego dwa powiększone fragmenty. Dla zachowania czytelności wykresów naniesiono dane doświadczalne tylko dla linii likwidus w celu porównania z wynikami obliczeń. Rysunki 23 i 24 prezentują krzywe zależności ciepła tworzenia ciekłych stopów Sb-Zn od ich składu, obliczone w dwóch temperaturach: 843 i 913 K; dla porównania naniesiono dane kalorymetryczne z [65] i [69]. Jak widać, lepsze dopasowanie



Rys.20. Obliczony układ równowagi Sb-Zn na tle odnośnych danych doświadczalnych Fig.20. Calculated Sb-Zn phase diagram compared to the experimental data





Fig.21. Calculated Sb-Zn equilibrium diagram; central part



- Rys.22. Obliczony układ równowagi Sb-Zn; zakres dużych stężeń cynku
- Fig.22. Calculated Sb-Zn equilibrium diagram; Zn-rich region



- Rys.23. Ciepło tworzenia ciekłych stopów Sb-Zn, obliczone w 843 K w porównaniu z danymi doświadczalnymi Schicka i Komarka [65]
- Fig.23. Integral enthalpy of liquid Sb-Zn alloys, calculated at 843 K compared to experimental data of Schick and Komarek [65]



- Rys.24. Ciepło tworzenia ciekłych stopów Sb-Zn, obliczone w 913 K w porównaniu z danymi doświadczalnymi Wittiga i Gehringa[69]
- Fig.24. Integral enthalpy of liquid Sb-Zn alloys, calculated at 913 K compared to experimental data of Wittig and Gehring [69]


Rys.25. Wielkości resztkowego potencjału chemicznego cynku, G^{ex}_{2n}, w fazie ciekłej, obliczone w 923 K w porównaniu z danymi doświadczalnymi Rubina [84] oraz Zabdyra [85]

Fig.25. Excess partial Gibbs energy of zinc, G_{2n}^{ex} , calculated at 923 K in the liquid Sb-Zn alloys compared to the experimental data of Rubin et.al.[84] and Zabdyr [85]

do danych doświadczalnych uzyskano dla wyższej temperatury; dane niskotemperaturowe wykazują znaczny rozrzut, stąd większe trudności w znalezieniu właściwego opisu analitycznego. Na rysunku 25 pokazano obliczoną krzywą zależności resztkowego potencjału chemicznego cynku w fazie ciekłej od jej składu w temperaturze 923 K, którą porównano z danymi doświadczalnymi Rubina, Komarka i Millera [84] oraz Zabdyra [85], pochodzącymi z pomiarów elektrochemicznych. Nieregularny przebieg przedstawionych funkcji termodynamicznych jest odbiciem skomplikowanego charakteru oddziaływań wzajemnych cząstek w fazie ciekłej omawianego układu.

5. Dane doświadczalne dla faz trójskładnikowych Cd-Sb-Zn

Na podstawie badań własnych oraz studiów literaturowych ustalono, że w układzie trójskładnikowym Cd-Sb-Zn można wyróżnić następujące fazy:

- faza ciekła, L, występująca w całym zakresie stężeń trójkąta Gibbsa;
- dwa stałe roztwory graniczne (Cd) i (Zn) o strukturze metali macierzystych, hcp;
- romboedryczny (Sb) o praktycznie zerowej rozpuszczalności pozostałych składników;
- roztwór stały (Cd_{1-z}Zn_z)Sb o strukturze rombowej związków macierzystych faza ω;
- γ Sb₃Zn₄ o nieznanej strukturze, przechodzący w temperaturze 766 K w niskotemperaturową odmianę β Sb₃Zn₄ o strukturze określanej jako jednoskośna lub heksagonalna;
- ηSb₂Zn₃, krystalizujący w sieci rombowej, przestrzennie centrowanej przechodzący poniżej temperatury 720 K w ζSb₂Zn₃ o prymitywnej sieci regularnej.

Tak więc można w rozpatrywanym układzie wyróżnić dziewięć faz, przy czym struktura niższych antymonków cynku jest nadal sprawą otwartą. Taki stan rzeczy potwierdzają informacje zawarte w najnowszym wydaniu kompendium *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Compounds* [86].

5.1. Dane z literatury

Własności termodynamiczne fazy ciekłej zbadali Fiorani, Valenti i Oleari [87] oraz A.F.Alabyshev i M.F. Lantratov [88], posługując się metodą pomiaru siły elektromotorycznej, SEM, ogniw stężeniowych z ciekłym elektrolitem. Autorzy [87] zbadali w sumie 21 różnych stopów: 10 dla składów $X_{cd}/X_{sb}= 0.5$ oraz 11 dla przekroju $X_{cd}/X_{sb}= 2.0$ w przedziałe temperatur 723 - 893 K. Dokładność pomiaru SEM określono na ± 0.5 mV oraz stwierdzono jej prostoliniową zależność od temperatury. Na podstawie zmierzonych sił elektromotorycznych i ich współczynników temperaturowych wyliczono metodą Darkena [89] cząstkowe i molowe funkcje termodynamiczne, które przedstawiono w postaci izoterm na trójkącie Gibbsa. Na podstawie niewielkiego materiału doświadczalnego dokonano daleko idącej ekstrapolacji, prezentując komplet funkcji termodynamicznych omawianych stopów.

W pracy [88] zbadano 43 stopy o różnych składach, odpowiadających przekrojom X_{zn}/X_{cd} : 1/9, 2/8, 3/7, 4/6, 5/5, 6/4, 7/3, 8/2 i 9/1 w trzech temperaturach: 723, 873 i 923 K. Dla stopów o zawartości powyżej 50% atomowych Sb wykonano pomiary tylko w jednej temperaturze: 873 K. Dokładność pomiaru SEM oszacowano na ± 0.2 mV, stwierdzając, podobnie jak w poprzedniej pracy, prostoliniową zależność siły elektromotorycznej od temperatury(?). Aktywność cynku oraz resztkową energię swobodną Gibbsa obliczono także metodą

Darkena, a wyniki obliczeń przedstawiono zarówno w prostokątnym układzie współrzędnych, jak i w postaci izoterm na trójkącie Gibbsa. Praca jest przedstawiona w sposób niestaranny i zawiera szereg błędów redakcyjnych, np.: na rysunku 1 mylnie podano układ Sb-Sn (?) na górnej osi odciętych, podobnie na rysunku 2 na tej samej osi podano Zn-Sb, podczas gdy ma być Zn-Cd; w tabeli 1, która zawiera całość danych doświadczalnych, nie podano jednostek SEM, nie ma takiej informacji nawet w tekście opisującym tabelę; nie podano również temperaturowych współczynników SEM. Analiza temperaturowej zależności SEM na podstawie wielkości tabeli 1 pozwala jednoznacznie stwierdzić prostoliniową zależność tylko dla 8 spośród zbadanych próbek, a w 6 innych przypadkach jest to zależność krzywoliniowa; dla pozostałych składów jest po prostu za mało danych, by stwierdzić rodzaj zależności. Reasumując, wiarygodność danych doświadczalnych tej pracy wydaje się być problematyczna.

Przy okazji pomiarów oporności elektrycznej w ciekłych stopach Cd-Sb-Zn, Mian, Mikula i Komarek [90] wyznaczyli 39 punktów powierzchni likwidus. Stosując metodę różnicowej analizy termicznej, DTA, oraz wyznaczając szereg punktów z załamania linii oporności w funkcji temperatury, przeprowadzono pomiary dla czterech przekrojów o stałym stosunku stężenia Cd do Zn równym kolejno: 9:1, 3:1, 1:1 oraz 1:3. Dokładność określenia temperatury oceniono na ±5 K.

Jak już wspomniano w rozdziale 2, znakomita większość prac na temat budowy układu Cd-Sb-Zn zajmowała się stopami o zawartości antymonu pomiędzy 50 a 60%.at., w związku z sugestiami o występowaniu tam faz trójskładnikowych. Jednak tylko dwie spośród nich, [6] i [7], zasługują według autora niniejszej pracy na dalsze omówienie. Autorzy pracy [6] posługując się metodą analizy termicznej wyznaczyli punkty początku krzepnięcia roztworów stałych (Cd_{1.x}Zn_x)Sb dla 21 różnych stopów. W analogiczny sposób 11 punktów likwidus w przekroju X_{sb} = 0.5, z macierzystymi związkami CdSb i SbZn włącznie wyznaczono w pracy [7].

5.2. Dane własne

Własne dane doświadczalne dla układu trójskładnikowego Cd-Sb-Zn pochodzą z trzech różnych źródeł:

- pomiarów elektrochemicznych dla fazy ciekłej,
- pomiarów DTA dla tej samej fazy,
- pomiarów DTA oraz badań rentgenowskich dla fazy stałej ω.

5.2.1.Pomiary elektrochemiczne

Przy ocenie danych doświadczalnych prac [87,88] dużą wagę przywiązano do temperaturowej zależności SEM, nie znajdując niestety podstaw do jednoznacznego określenia rodzaju tej relacji. Wiadomo jednocześnie, że zarówno w ciekłych stopach Cd-Sb, jak i Sb-Zn stwierdzono bez wątpienia nieliniowy charakter tej zależności, co jest przejawem istnienia stanu bliższego uporządkowania w fazach ciekłych tych układów. Można więc przypuszczać, że stan ten występuje także w ciekłych stopach Cd-Sb-Zn, co zainspirowało specjalną procedurę badawczą przy pomiarach SEM odpowiednich ogniw stężeniowych w pracy Zabdyra [85]. Schemat takiego ogniwa jest następujący:

$$(-) Zn(l) || KCl + LiCl + ZnCl_2 || Cd-Sb-Zn(l) (+)$$
(13)

natomiast na rysunku 26 przedstawiono uproszczony przekrój naczynia pomiarowego, mieszczącego powyższe ogniwo.

Ciekły elektrolit znajdował się w naczyniu kwarcowym, zamkniętym od góry pokrywą



Rys.26. Schematyczny przekrój przez naczynie pomiarowe mieszczące ogniwo (13):

- naczynie kwarcowe, 2) kształtka ceramiczna, 3) elektroda odniesienia Zn,
 termopara, 5) elektroda stopowa Cd-Sb-Zn
- Fig.26. Schematic section of the cell (13) assembly: 1) quartz container, 2) ceramic moulder, 3) reference electrode, 4) thermocouple, 5) alloy electrode

mosiężną. Jednorazowo umieszczano w naczyniu elektrodę odniesienia (Zn) i pięć elektrod stopowych, podwieszonych centralnie wokół osłony termopary w rurkach szklanych, zanurzonych w elektrolicie. Kontakt elektryczny zapewniały druty molibdenowe, zatopione w osłonach szklanych dla ochrony przed korozyjnym działaniem elektrolitu. Temperature wnętrza ogniwa kontrolowano termoparą Pt-PtRh10, natomiast siłę elektromotoryczną ogniwa mierzono woltometrem cyfrowym V-541 Meratronik. Elektrody stopowe przygotowano z czystych (co najmniej 99.99%) metali, ważonych z dokładnościa 10⁻⁴ g, następnie topionych bezpośrednio w naczyniu pomiarowym pod warstwa ciekłego elektrolitu i w atmosferze oczyszczonego argonu. Elektroda odniesienia zawierała cynk o czystości 5N; masa poszczególnej próbki wynosiła około 3 g. Zastosowano, podobnie jak w pracy [84], ciągły pomiar siły elektromotorycznej zarówno przy chłodzeniu, jak i ogrzewaniu ciekłego stopu oraz, dla sprawdzenia odtwarzalności pomiarów, dokonywano wyrywkowo pomiarów w kilku stałych temperaturach równowagowych. W sumie zbadano 96 różnych próbek, których skład chemiczny określano definiując następujące zmienne składu: Y = 1-X_{ze} przyjmującą wartości od 0.1 do 0.9 co 0.1, oraz $X=X_{sb}/(X_{cd}+X_{sb})$ zmieniającą się od 0.1 do 1.0 w tych samych interwałach, a nadto pięć próbek o stałej zawartości X_{sh}=0.5 i różnych stężeniach pozostałych składników. W zakresie temperatur od likwidusa aż do 923 K dokonano w sumie ponad 2200 pojedynczych pomiarów SEM; krzywoliniową zależność SEM od temperatury stwierdzono w 37 próbkach. Wyniki pomiarów opisano metoda Peltona [91] i przedstawiono graficznie w prostokatnym układzie współrzędnych dla czterech przekrojów X=0.2, 0.4, 0.6 i 0.8. Dla porównania naniesiono doświadczalne wielkości resztkowego potencjału chemicznego cynku; porównano również wyniki obliczeń z rezultatami [87] i [88]; zgodność obliczeń z własnymi danymi doświadczalnymi jest bardzo dobra. Na uwagę zasługuje w zakończeniu pracy [85] próba obliczenia fragmentu powierzchni likwidus dla stopów o wysokiej zawartości antymonu i konfrontacja uzyskanych wyników z własnymi pomiarami DTA w tym regionie; biorąc pod uwagę przyjęte założenia upraszczające uzyskano zadowalającą zgodność wyników.

5.2.2. Różnicowa analiza termiczna cieklych stopów Cd-Sb-Zn

Korzystając z próbek pozostałych po opisanych powyżej pomiarach elektrochemicznych, przeprowadzono różnicową analizę termiczną, DTA, tych stopów. Po usunięciu powierzchniowej warstwy próbki i dokładnym jej oczyszczeniu pozostałe 1.5÷2 g stopu zatapiano w wyewakuowanych ampułkach kwarcowych, posiadających specjalne wgłębienie dla ulokowania końcówki termopary. Próbkę odniesienia stanowił tygiel korundowy, wypełniony sproszkowanym Al₂O₃ w iłości ok.5 g, a pomiary wykonano na urządzeniu *DTA 404 S/3, Netzsch,* w Instytucie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Wiedeńskiego. Ze względu na skłonność badanych stopów do przechłodzenia wybrano niską prędkość zmiany temperatury: 5K/min, a po analizie uzyskanych wyników wybrano tylko te zdjęte z krzywych ogrzewania. Dokładność określenia temperatury likwidus oceniono na ± 10 K. Spośród zbadanych 96 próbek zadowalające wyniki, mieszczące się w przyjętym limicie, uzyskano dla 36 stopów. Szczegółowe dane zamieszczono w tabeli 9.

Tabela 9

X _{Sb}	X _{2n}	ТК	X _{Sb}	X _{Zn}	ТК	X _{Sb}	X _{Zn}	ТК
0.5	0.2	717	0.18	0.8	759	0.56	0.2	715
0.5	0.25	738	0.09	0.9	745	0.49	0.3	756
0.5	0.3	754	0.72	0.1	785	0.42	0.4	781
0.5	0.4	790	0.64	0.2	752	0.35	0.5	786
0.81	0.1	826	0.56	0.3	743	0.28	0.6	773
0.72	0.2	790	0.48	0.4	807	0.21	0.7	753
0.63	0.3	746	0,40	0.5	816	0.14	0.8	738
0.54	0.4	780	0.32	0.6	791	0.48	0.2	731
0.45	0.5	821	0.24	0.7	770	0.42	0.3	761
0.36	0.6	811	0.16	0.8	754	0.36	0.4	768
0.27	0.7	785	0.63	0.1	746	0.30	0.5	762
0.25	0.5	727	0.1	0.8	724	0.05	0.9	718

Parametry punktów powierzchni likwidus układu Cd-Sb-Zn, wyznaczone za pomocą różnicowej analizy termicznej

5.2.3 Analiza termiczna i rengenowska fazy stałej ω

W celu potwierdzenia doświadczalnego faktu występowania ciągłego roztworu stałego pomiędzy związkami CdSb i SbZn Zabdyr i Styczyńska [92] powtórzyli pomiary DTA dla kilku punktów przekroju CdSb-SbZn, wyznaczając temperatury początku i końca krzepnięcia fazy trójskładnikowej ω. Zaplanowano zbadanie dziewięciu składów o zawartości od 0.1 do 0.9 ułamka molowego SbZn. Próbki o masie ok.5 g przygotowywano z metali o czystości 5N (antymon - 4N) i topiono w tyglu grafitowym, w atmosferze wodoru, zapewniając mieszanie stopu przez nagrzewanie indukcyjne. Po schłodzeniu stop rozdrabniano i proszkowano, a następnie starannie mieszano, biorąc do analizy termicznej ok 1 g sproszkowanego stopu.

Analizę termiczną przeprowadzono na prototypowym aparacie DTA-5, skonstruowanym w Instytucie im. Baikova, podczas nagrzewania i chłodzenia stopu w atmosferze helu. Prędkość zmian temperatury 25 K/min wybrano drogą prób, uzyskując przy takiej właśnie prędkości najmniejsze różnice w efektach energetycznych przy nagrzewaniu i chłodzeniu. Temperature próbki mierzono termopara Pt-PtRh10, rejestrowano automatycznie i odczytywano na skali wycechowanej na punkty topnienia cyny, ołowiu, cynku, glinu i miedzi. Dokładność wyznaczenia temperatury likwidus oceniono również na ±10 K.

Pozostałe ilości sproszkowanych próbek zostały poddane rentgenowskiej analizie dyfrakcyjnej na dyfraktometrze Philips PW 1710, z zastosowaniem źródła promieniowania Co Ka Sterowanie goniometru i obróbkę dyfraktogramów prowadzono z zastosowaniem programu Diffraction Software PC-APD. Potwierdzono istnienie fazy - roztworu stałego o strukturze rombowej związków macierzystych oraz obliczono stałe sieciowe tej fazy.

Tabela 10

Temperatury początku i końca krzepnięcia roztworów stałych (Cd, Zn,)Sb oraz wielkości parametrów sieci rombowej tych roztworów w zależności od ich składu w temperaturze

T The second	Temperatura p	rzemiany, T K	Stała sieciowa nm			
molowySbZn	początek	koniec	a	b	с	
0.1	723	-	0.6464	0.7978	0.8495	
0.2	733	708	0.6471	0.7954	0.842	
0.3	738	-	0.6401	0.7869	0.8399	
0.4	743	698	0.6396	0.7852	0.8313	
0.5	748	713	0.6346	0.7845	0.8258	
0.6	763	738	0.6295	0.7872	0.8208	
0.7	778	748	0.6256	0.7804	0.8198	
0.8	788	768	0.6259	0.7754	0.8162	
0.9	798	783	0.6234	0.7663	0.8153	

pokojowej

Wyniki powyższych eksperymentów zebrano w tabeli 10, a na rysunku 27 zamieszczono wykresy zależności wielkości parametrów sieciowych od składu stopu, uzyskanych we wzmiankowanej pracy; linią przerywaną połączono skrajne punkty na osiach pionowych, odpowiadające wartościom odnośnych parametrów związków macierzystych: CdSb i SbZn na podstawie pracy [86]. Można stwierdzić, że parametry sieciowe rozpatrywanej fazy spełniają z pewnym przybliżeniem regułę Vegarda, podobnie jak w pracach [6], [12] i [16], co ma istotne znaczenie przy ustalaniu modelu opisującego własności termodynamiczne tej fazy. Równie



- Rys.27. Zależność wielkości parametrów sieciowych fazy ω od jej składu na podstawie pomiarów rentgenowskich Zabdyra i Styczyńskiej [92]
- Fig.27. Lattice parameter vs. composition plots after X-ray measurements of Zabdyr and Styczyńska [92]



- Rys.28. Temperatury początku i końca wydzielania fazy ω z ciekłych stopów Cd-Sb-Zn na podstawie pomiarów DTA Zabdyra i Styczyńskiej [92]
- Fig.28. Temperatures of start and end of ω phase precipitation from the liquid Cd-Sb-Zn alloys after DTA measurements of Zabdyr and Styczyńska [92]

ważną cechą, wynikającą z analizy uzyskanych rezultatów jest ciągła zmiana parametrów a, b i c ze zmianą składu, świadcząca o niezmienności typu sieci krystalicznej.

Rysunek 28 przedstawia w sposób graficzny trzy pierwsze kolumny tabeli 10: skład roztworu stałego - fazy ω, wyrażony przez ułamek molowy związku SbZn w tej fazie, oraz temperaturę początku i końca krzepnięcia tej fazy; temperatury przemiany są średnią zdjętą z linii nagrzewania i chłodzenia. Punkty reprezentują dane doświadczalne, natomiast linie wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów. W podsumowaniu zestawiono w tabeli 11 wszystkie dostępne dane doświadczalne do optymalizacji własności termodynamicznych faz trójskładnikowych układu Cd-Sb-Zn.

Tabela 11

Faza	Metoda	Źródło	Uwagi
L	SEM	Fiorani [87]	21 punktów
L	SEM	Alabyshev [88]	43 punkty
L	SEM	Zabdyr [85]	556 punktów
L	DTA	Mian [90]	39 punktów - likwidus
L	DTA	niniejsza praca	36 punktów - likwidus
ω	DTA	Keloglu [6]	21 punktów - likwidus
۵	DTA	Shmelev [7]	11 punktów - likwidus
ω	DTA	Zabdyr [92]	9 punktów - likwidus 7 punktów - solidus

Zestawienie danych doświadczalnych dla faz trójskładnikowych układu Cd-Sb-Zn

6. Optymalizacja faz trójskładnikowych

Jak już wspomniano w rozdziale 3, przez optymalizację rozumiemy procedurę matematyczną, mającą na celu wyznaczenie wartości liczbowych parametrów zależności energii swobodnej Gibbsa dla modelu przyjętego dla danej fazy na podstawie dostępnych informacji doświadczalnych.

W celu określenia orientacyjnego przebiegu powierzchni likwidus w regionach stężeń, w których wykonano pomiary DTA, przeprowadzono wstępną optymalizację fazy ciekłej, na bazie danych doświadczalnych otrzymanych z pomiarów elektrochemicznych. Było to konieczne dla późniejszego wykorzystania wyników analizy termicznej w ostatecznym procesie optymalizacji. Procedurę wykonano programem Lukasa - TERGSS, zakładając, że faza jest roztworem nieuporządkowanym, a jej energię swobodną Gibbsa można opisać kombinacją wielomianów Redlicha-Kistera [25] z modelem "geometrycznym" Muggianu, Gambino, Brosa [93] i Fitznera-Jacoba [94]. Spośród ośmiu kombinacji, które były testowane, wybrano zestaw parametrów opisujący za pomocą pięciu współczynników człon oddziaływań potrójnych - "*ternary term*". Kryterium wyboru była wielkość średniego błędu kwadratowego, mse, zdefiniowanego w rozdziale 3, zależność (9). Następnie utworzono bazę danych dla rozpatrywanego układu trójskładnikowego, CdSbZn tdb, korzystając z wyników optymalizacji, parametrów odnośnych zależności dla składowych układów podwójnych (rozdział 4) oraz współczynników relacji (3) dla kadmu, antymonu i cynku z bazy SGTE [24].

Mając do dyspozycji bazę danych oraz znając procedurę postępowania, przystąpiono do obliczeń równowag międzyfazowych, ze szczególnym uwzględnieniem równowag z udziałem fazy ciekłej, tak aby można je skonfrontować z wynikami DTA. Tak więc obliczono powierzchnię likwidus oraz równowagi faz w następujących przekrojach poprzecznych układu trójskładnikowego Cd-Sb-Zn:

- X_{cd}/ X_{sb} = 1/9, 1/4, 3/7, 2/3, 1/1 i 9/1 dla porównania z danymi tabeli 9,
- $X_{Cd} / X_{Zn} = 9/1$, 3/1, 1/1 i 1/3 dla porównania z rezultatami pracy [90];
- przekrój $X_{sb} = 0.5$ dla porównania z wynikami prac [6], [7] i [92] oraz odnośnych danych tabeli 9,

a następnie porównano wyniki obliczeń z odpowiednimi danymi doświadczalnymi.

Rysunek 29 pokazuje usytuowanie rozważanych przekrojów na płaszczyźnie trójkąta Gibbsa.

Porównanie obliczonych linii z punktami doświadczalnymi wykazało, że tylko nieliczne dane DTA będzie można wykorzystać do dalszej optymalizacji, natomiast znaczna część danych w ogóle nie koresponduje z obliczonym przebiegiem powierzchni likwidus. Przykład tego typu zamieszczono na rysunku 30, gdzie przedstawiono przekrój poprzeczny $X_{cd} / X_{zn} = 9/1$,



- Rys.29. Usytuowanie przekrojów o stałym stosunku $X_{cd}/X_{sb}i = X_{cd}/X_{zn}$ w trójkącie Gibbsa: X_{cd}/X_{sb} : a=1/9; b=1/4; c=3/7; d=2/3; e=1/1; f=9/1, X_{cd}/X_{zn} : g=9/1; h=3/1; i=1/1; k=1/3, X_{sb} : l=0.5
- Fig.29. Localization of sections of constant X_{cd}/X_{sb} and X_{cd}/X_{zn} ratio within Gibbs triangle: X_{cd}/X_{sb} : a=1/9; b=1/4; c=3/7; d=2/3; e=1/1; f=9/1, X_{cd}/X_{zn} : g=9/1; h=3/1; i=1/1; k=1/3, X_{sb} : l=0.5



- Rys.30. Obliczone kontury granic międzyfazowych w przekroju poprzecznym X_{cd} / X_{zn}= 9/1 w porównaniu z danymi Miana i współpracowników [90]
- Fig.30. Calculated phase boundaries in the vertical section X_{cd} / X_{2n} = 9/1 compared to data of Mian et.al. [90]

usytuowany w pobliżu boku Cd-Sb. Obliczone kontury granic międzyfazowych przypominają kształtem sąsiedni układ, natomiast dane doświadczalne pracy [90] układają się wprawdzie blisko linii obliczonej, ale trudno tu dopatrzyć się jakiejś korelacji, a zbliżenie jednego z punktów na odległość przedziału błędu wydaje się być raczej przypadkowe. Analiza porównawcza danych z przekroju X_{sb} = 0.5 wykazała, że rezultaty prac [6] i [7] są obciążone błędem systematycznym, o czym dobitnie świadczą punkty skrajne przekroju: punkt topnienia kongruentne- go związku CdSb jest w tych pracach wyższy odpowiednio o 3 K i 7 K niż wielkość rekomen- dowana w niniejszej pracy (tabela 4 w rozdz.4.2). W drugim punkcie końcowym przekroju, w układzie Sb-Zn, temperatura reakcji perytektycznej 1 + γ = SbZn jest odpowiednio wyższa o 14 K i 17 K w porównaniu z odnośną wielkością tabeli 7 (rozdz.4.3).

W rezultacie do ponownej optymalizacji faz trójskładnikowych użyto tylko własnych danych doświadczalnych: 556 z pomiarów elektrochemicznych oraz 22 rezultaty DTA z powierzchni likwidus. Biorąc pod uwagę wyniki badań rentgenowskich fazy ω (praca [92]) oraz rezultaty wstępnych obliczeń wykresu fazowego założono, że faza ta jest substytucyjnym roztworem stałym, nieuporządkowanym, o własnościach zbliżonych do roztworu regularnego. W związku z tym wybrano do opisu energii swobodnej Gibbsa tej fazy model "*line compound – quasibinary phase 613*" według nomenklatury Lukasa z członem nadmiarowym w postaci wielomianu R-K. Stosując jak poprzednio program TERGSS, przetestowano cztery kombinacje współczynników i zgodnie z oczekiwaniami najlepsza okazała się kombinacja z jednym parametrem, niezależnym od temperatury, co potwierdziło hipotezę o roztworze regularnym. W rezultacie optymalizacji ze zbioru 578 danych uzyskano wartość mse = 5.5 J² przy doborze pięciu parametrów dla fazy ciekłej i jednego dla fazy stałej - ω , co wydaje się być bardzo dobrym rezultatem. W ten sposób uzyskano wszystkie potrzebne dane do korekty parametrów bazy danych CdSbZn.tdb. Zależności energii swobodnej Gibbsa faz trójskładnikowych układu Cd-Sb-Zn od ich składu i temperatury zamieszczono w aneksie.

7. Obliczanie równowag międzyfazowych

Parametry funkcji termodynamicznych faz, uzyskane w procesie optymalizacji programami Lukasa, można bez trudności przetransponować dla potrzeb pakietu ThermoCalc. Należy tylko pamiętać, że w przypadku faz - związków stechiometrycznych, funkcje te są wyrażane w metodzie Lukasa w jednostkach J/g.atom, podczas gdy ThermoCalc operuje w takich przypadkach jednostką J/mol. Tak więc odnośne parametry relacji energii swobodnej Gibbsa dla faz: ω , γ , β , η oraz ζ należy pomnożyć przez odpowiednie współczynniki stechiometryczne. Po dokonaniu odpowiednich korekt w bazie danych przystąpiono do ostatecznych obliczeń równowag międzyfazowych. W ich rezultacie otrzymano:

- wykaz wszystkich równowag czterofazowych (niezmienniczych) w układzie Cd-Sb-Zn z podaniem temperatury i składów koegzystujących faz;
- zbiór danych umożliwiający za pomocą modułu *Postprocessor* wykreślenie granic międzyfazowych w dowolnym przekroju poprzecznym lub izotermicznym, oraz politermicznej projekcji powierzchi likwidus na płaszczyznę trójkąta Gibbsa.

7.1. Prezentacja wyników

Na rysunku 31 przedstawiono politermiczny rzut powierzchni likwidus na płaszczyzne trójkąta Gibbsa: przebieg jednozmienniczych równowag trójfazowych reprezentują linie ciągle, a strzałki wskazują kierunek spadku temperatury, natomiast kółkami zaznaczono lokalizację niezmienniczych równowag czterofazowych, które ponumerowano kolejno według spadku temperatury oraz opatrzono symbolami właściwymi dla schematu reakcji Scheila [95]. Przedstawia on w sposób jakościowy niezmiennicze i jednozmiennicze reakcje międzyfazowe, odpowiednio cztero- i trójfazowe, w układzie trójskładnikowym oraz ich relacje z reakcjami niezmienniczymi w składowych układach dwuskładnikowych. Równowagi czterofazowe przedstawiono w postaci prostokątów z wpisaną odnośną reakcją, jej temperaturą, symbolem i numerem. Są one połączone między sobą liniami prostymi lub łamanymi, reprezentującymi z kolei równowagi trójfazowe, trójskładnikowe, co zaznaczono w postaci symboli faz, połączonych znakami "+". Początki takich linii wychodzą z innych prostokatów - trójfazowych równowag w składowych układach podwójnych, symbole reakcji są oznaczone dla odróżnienia małymi literami. Cechą charakterystyczną schematu reakcji Scheila jest zachowanie wyraźnej hierarchii temperatur w osi pionowej, ale bez stosowania skali ilościowej. Brak natomiast jakichkolwiek informacji odnośnie ilości i składu chemicznego poszczególnych faz.

Tabela 12

Symbol reakcji	Równanie reakcji	Skład fazy= X_{Sb} ; X_{Zn}	Temperatura K
Ul	$L + \gamma = \beta + \eta$	L = 0.380, 0.487	766.02
U2	$L + \gamma = \beta + \omega$	L = 0.412; 0.450 $\omega = 0.5; 0.449$	766.02
U3	$L + \eta = \beta + \zeta$	L = 0.288; 0.545	719.86
U4	$L + \zeta = \beta + (Zn)$	L = 0.021; 0.961 $(Zn) = 0.0013; 0.997$	676.47
U5	$L + \beta = \omega + (Zn)$	L = 0.012; 0.333 $\omega = 0.5; 0.364$ (Zn) = 0.0003; 0.987	551
El	$L = \omega + (Cd) + (Zn)$	L = 0.0072; 0.257 $\omega = 0.5; 0.358$ (Cd) = 0.0003; 0.045 (Zn) = 0.0002; 0.988	536.2

Parametry reakcji niezmienniczych - równowag czterofazowych w układzie Cd-Sb-Zn

Politermiczna projekcja powierzchni likwidus na płaszczyznę trójkąta stężeń Gibbsa podaje natomiast w sposób jednoznaczny skład chemiczny dowolnego stopu.

Skala temperatur jest tutaj z kolej ograniczona do sieci izoterm, co daje informację półilościową. Obliczenia wszystkich możliwych równowag w zakresie temperatur 300-950 K wykazały, że eutektyka potrójna E1 jest ostatnią przemianą w rozpatrywanym układzie, a poniżej temperatury 536 K nie zachodzą już w nim żadne przemiany faz. Dało to podstawy do skonstruowania schematu reakcji Scheila układu Cd-Sb-Zn, co przedstawia rysunek 32, natomiast tabela 12 zawiera obliczone parametry niezmienniczych równowag czterofazowych w tym układzie. Informacje zawarte w niej wraz z wymienionymi rysunkami 31 i 32 nie dają jednak kompletnego opisu relacji międzyfazowych w rozpatrywanym układzie, nie uwzględniają bowiem równowag dwu- i jednofazowych. Dla uzupełnienia tych informacji na rysunku 33 przedstawiono obraz równowagi faz w stopach stałych Cd-Sb-Zn w 400 K, rysunek 34 prezentuje relacje międzyfazowe w przekroju poprzecznym, gdzie $X_{cd}=X_{zn}$, uzupełnione o detale tego przekroju na rysunku 35, a przekrój izotermiczny w temperaturze 300 K (pokojowej) pokazano na rysunku 36.



- Rys.31. Politermiczny rzut obliczonej powierzchni likwidus Cd-Sb-Zn na powierzchnię trójkąta Gibbsa
- Fig.31. Polythermic projection of the calculated Cd-Sb-Zn liquidus surface on the Gibbs triangle plane



Rys.33. Równowaga faz w stałych stopach Cd-Sb-Zn, obliczona w temperaturze 400 K Fig.33. Phase equilibria in the solid Cd-Sb-Zn alloys, calculated at 400 K







- Rys.34. Obraz równowag międzyfazowych w przekroju poprzecznym X_{cd}= X_{zn} (od wierzchołka Sb do środka boku Cd-Zn w trójkącie Gibbsa)
- Fig.34. Phase equilibria in vertical section $X_{cd} = X_{Zn}$ (from the Sb-vertex down to Cd-Zn side of Gibbs triangle)



Rys.35. Powiększone fragmenty przekroju $X_{cd} = X_{Zn}$ Fig.35. Details of the section $X_{cd} = X_{Zn}$



Rys.36. Równowagi międzyfazowe w stałych stopach Cd-Sb-Zn w temperaturze 300 K Fig.36. Phase equilibria in the solid Cd-Sb-Zn alloys at 300 K



- Rys.37. Obliczone kontury granic międzyfazowych w przekroju poprzecznym $X_{cd} / X_{sb} = 1/9$ w porównaniu z własnymi danymi DTA (tabela 9)
- Fig.37. Phase boundaries calculated in vertical section $X_{ca} / X_{sb} = 1/9$, compared to the own DTA data (table 9)



- Rys.38. Obliczone kontury granic międzyfazowych w przekroju poprzecznym $X_{cd} / X_{sb} = 1/4$ w porównaniu z własnymi danymi DTA (tabela 9)
- Fig.38. Phase boundaries calculated in vertical section $X_{Cd} / X_{sb} = 1/4$, compared to the own DTA data (table 9)



- Rys.39. Obliczone kontury granic międzyfazowych w przekroju poprzecznym $X_{cd} / X_{sb} = 3/7$ w porównaniu z własnymi danymi DTA (tabela 9)
- Fig.39. Phase boundaries calculated in vertical section $X_{cd} / X_{sb} = 3/7$, compared to the own DTA data (table 9)



- Rys.40. Obliczone kontury granic międzyfazowych w przekroju poprzecznym $X_{Cd} / X_{sb} = 2/3$ w porównaniu z własnymi danymi DTA (tabela 9)
- Fig.40. Phase boundaries calculated in vertical section $X_{Cd} / X_{Bb} = 2/3$, compared to the own DTA data (table 9)



- Rys.41. Obliczone kontury granic międzyfazowych w przekroju poprzecznym $X_{cd} / X_{zn} = 9/1$ w porównaniu z danymi DTA Miana i in. [90]
- Fig.41. Phase boundaries calculated in vertical section $X_{Cd} / X_{Zn} = 9/1$, compared to DTA data of Mian et.al. [90]



- Rys.42. Obliczone kontury granic międzyfazowych w przekroju poprzecznym $X_{cd} / X_{zn} = 3/1$ w porównaniu z danymi DTA Miana i in. [90]
- Fig.42. Phase boundaries calculated in vertical section $X_{cd} / X_{Zn} = 3/1$, compared to DTA data of Mian et al. [90]



- Rys.43. Obliczone kontury granic międzyfazowych w przekroju poprzecznym $X_{cd} / X_{2n} = 1/1$ w porównaniu z danymi DTA Miana i in. [90]
- Fig.43. Phase boundaries calculated in vertical section $X_{cd} / X_{Zn} = 1/1$, compared to DTA data of Mian et.al. [90]



- Rys.44. Obliczone kontury granic międzyfazowych w przekroju poprzecznym $X_{cd} / X_{zn} = 1/3$ w porównaniu z danymi DTA Miana i in. [90]
- Fig.44. Phase boundaries calculated in vertical section $X_{Cd} / X_{Zn} = 1/3$, compared to DTA data of Mian et.al. [90]



- Rys.45. Obliczone kontury granic międzyfazowych w przekroju poprzecznym X_{sb}= 0.5 w porównaniu z własnymi danymi DTA (tabela 9) oraz wynikami Zabdyra i współpr.[92]
- Fig.45. Phase boundaries calculated in vertical section $X_{sb} = 0.5$, compared to the own DTA data (table 9) and results of Zabdyr et.al.[92]



- Rys.46. Wartości potencjału chemicznego cynku w fazie ciekłej, G_{zn}, obliczone dla przekroju X_{Cd} / X_{sb}= 4 w temperaturze 923 K w porównaniu z danymi doświadczalnymi Zabdyra [85]
- Fig.46. Values of partial Gibbs energy of zinc in the liquid, G_{zn} , calculated in the section $X_{cd}/X_{sb}=4$ at 923 K, compared to experimental data of Zabdyr [85]



- Rys.47. Wartości potencjału chemicznego cynku w fazie ciekłej, G_{2n}, obliczone dla przekroju X_{cd}/X_{sb}= 3/2 w temperaturze 923 K w porównaniu z danymi doświadczalnymi Zabdyra [85]
- Fig.47. Values of partial Gibbs energy of zinc in the liquid, G_{2n} , calculated in the section $X_{cd}/X_{sb}=3/2$ at 923 K, compared to experimental data of Zabdyr [85]



- Rys.48. Wartości potencjału chemicznego cynku w fazie ciekłej, G_{zn}, obliczone dla przekroju X_{Cd} / X_{sb}= 2/3 w temperaturze 923 K w porównaniu z danymi doświadczalnymi Zabdyra [85]
- Fig.48. Values of partial Gibbs energy of zinc in the liquid, G_{Zn} , calculated in the section $X_{Cd}/X_{sb}=2/3$ at 923 K, compared to experimental data of Zabdyr [85]



- Rys.49. Wartości potencjału chemicznego cynku w fazie ciekłej, G_{zn}, obliczone dla przekroju X_{cd}/X_{sb}= 1/4 w temperaturze 923 K w porównaniu z danymi doświadczalnymi Zabdyra [85]
- Fig.49. Values of partial Gibbs energy of zinc in the liquid, G_{Zn} , calculated in the section $X_{Cd}/X_{Sb} = 1/4$ at 923 K, compared to experimental data of Zabdyr [85]

7.2. Porównanie danych doświadczalnych z wynikami obliczeń

Dla skonfrontowania wyników optymalizacji z przyjętymi do niej danymi doświadczalnymi wykonano ponownie obliczenia dla szeregu przekrojów poprzecznych układu Cd-Sb-Zn. I tak, na rysunkach 37 do 40 przedstawiono obliczone kontury granic międzyfazowych w przekrojach poprzecznych odpowiednio X_{Cd}/X_{sb} = 1/9, 1/4, 3/7 i 2/3 oraz punkty doświadczalne DTA z pomiarów własnych (tabela 9). Rysunki 41 do 44 przedstawiają w analogiczny sposób obliczenia w przekrojach X_{Cd}/X_{zn} = 9/1, 3/1, 1/1 i 1/3 w konfrontacji z danymi DTA otrzymanymi przez Miana i współpracowników [90], natomiast rysunek 45 pokazuje obliczony przekrój X_{sb} = 0.5 w porównaniu z własnymi danymi DTA (tabela 9) oraz wynikami Zabdyra i Styczyńskiej [92]. Dla zachowania czytelności rysunku podano opisy tylko dla dwóch sąsiadujących z danym punktem doświadczalnym pól fazowych.

Wreszcie wielkości potencjału chemicznego cynku w fazie ciekłej, G_{zn} , wyznaczonego na podstawie pomiarów elektrochemicznych Zabdyra [85], porównano z wartościami obliczonymi w niniejszej pracy dla przekrojów X_{cd}/X_{sb} = 4, 3/2, 2/3 i 1/4 w temperaturze 923 K, co pokazano kolejno na rysunkach od 46 do 49.

8. Równowagi metastabilne

Zagadnienie to, wspomniane już w rozdziale 2, ma istotne znaczenie przy rozważaniu równowag międzyfazowych w rozpatrywanym układzie.

Ujmując rzecz najogólniej, układ znajduje się w stanie równowagi metastabilnej, gdy wartość jego energii swobodnej Gibbsa osiąga minimum lokalne, podczas gdy w stanie równowagi stabilnej omawiana funkcja osiąga minimum absolutne. Dzieje sie tak, gdy kinetyka przemian fazowych nie nadąża za szybką zmianą parametrów stanu układu. Te ostatnie można zmieniać obecnie w sposób drastyczny, związany z rozwojem technik eksperymentalnych, jak na przykład szybkie zmiany temperatury czy ciśnienia układu, co w skrajnych przypadkach prowadzi do powstawania materiałów amorficznych. O ile eksperymentator ma wpływ na kształtowanie warunków eksperymentu (gradient temperatury czy ciśnienia), sama kinetyka reakcji chemicznej czy przemiany strukturalnej zależy od jej natury.

Dobrą ilustracją powstawania równowag metastabilnych są stopy Cd-Sb, w których ta cecha została rozpoznana już w pierwszych pracach na temat morfologii tego układu: Treitschkego [59] w 1906 roku, Kurnakova [60] w 1908, Abela [61] w 1928 i Murakamiego [62] również w 1928 roku. Syntezy badań tego zjawiska dokonał Yarembash [64], podając w tabeli parametry równowag metastabilnych według poszczególnych źródeł. Badacze zgodnie podkreślają, że krystalizacja ciekłych stopów Cd-Sb przejawia skłonność do opóźnienia procesu, co jest przejawem przejścia przez szereg równowag metastabilnych. Obrazowo przedstawili ten stan rzeczy K.A.Dobryden i W.I.Psarev [96], podając kolejne etapy wydzielania fazy stałej podczas krzepnięcia stopów Cd-Sb: najwcześniej wydziela się metastabilna faza Cd₃Sb₂ - w temperaturze 680 K, następuje częściowe uzupełnienie deficytu antymonu tworząc kolejną fazę metastabilną Cd₄Sb₃ o temperaturze topnienia 693 K, która w dalszym procesie uzupełniania zawartości antymonu przechodzi w stabilny związek CdSb, topiący się kongruentnie w 729 K. Krystalizacja stopu Cd-Sb przebiega więc w sposób łańcuchowy według schematu:

$$1 \rightarrow Cd_3Sb_2 \rightarrow Cd_4Sb_3 \rightarrow CdSb$$

a zawartość antymonu w wydzielającej się fazie stałej jest uzupełniana zgodnie z reakcjami:

$$4 \operatorname{Cd}_3\operatorname{Sb}_2 + \operatorname{Sb} = 3 \operatorname{Cd}_4\operatorname{Sb}_3$$

$$Cd_4Sb_3 + Sb = 4 CdSb.$$

Wraz ze wzrostem temperatury topnienia poszczególnych faz zmieniają się również parametry odpowiednich reakcji eutektycznych. I tak według autorów [96]: reakcja eutektyczna $1 = Cd + Cd_3Sb_2$ przebiega w temperaturze 553 K przy składzie fazy ciekłej $X_{sb} = 0.09$; natomiast eutektyka $I = Cd + Cd_4Sb_3$ wydziela fazę stałą w temperaturze 558 K z cieczy zawierającej $X_{sb} = 0.076$, podczas gdy eutektyce stabilnej 1 = Cd + CdSb przypisuje sie parametry: T= 563 K i $X_{sb} = 0.069$. Podobnie zmieniają się odpowiednie parametry eutektyk z prawej strony



Rys. 50. Energia swobodna Gibbsa faz: CdSb, Cd₄Sb₃ i Cd₃Sb₂ obliczona na podstawie danych pracy [96]

Fig.50. Gibbs energy of phases: CdSb, Cd₄Sb₃ and Cd₃Sb₂ calculated after data of [96]



- Rys.51. Układ równowagi stabilnej Cd-CdSb-Sb oraz układy równowagi metastabilnej: Cd-Cd₄Sb₃-Sb i Cd-Cd₃Sb₂-Sb, obliczone na podstawie danych pracy [96]
- Fig.51. Stable equilibrium diagram Cd-CdSb-Sb and metastable equilibrium diagrams: Cd-Cd₄Sb₃-Sb and Cd-Cd₃Sb₂-Sb, calculated after data of [96]

układu równowagi, przy czym dla reakcji $1 = Cd_3Sb_2 + Sb$ podano tylko temperaturę: 600 K. Eutektyka metastabilna $1 = Cd_4Sb_3 + Sb$ przebiega w 668 K przy składzie fazy ciekłej $X_{sb} = 0.52$, natomiast eutektyka stabilna 1 = CdSb + Sb zachodzi w 718 K przy $X_{sb} = 0.576$.

Wyżej cytowane dane pozwoliły na wyznaczenie w niniejszej pracy energii swobodnych, występujących w reakcjach krystalizacji faz metastabilnych. Przypominając, że energię swobodną Gibbsa związków liniowych podaje wzór (6), poniższe relacje podają zależność energii swobodnej tworzenia faz metastabilnych, $G^{f}(\Phi)$, od temperatury:

$$G'(Cd_3Sb_2) = -1781.22 - 4.67 T (J/g.atom)$$
 (14)

$$G^{t}(Cd_{4}Sb_{3}) = -3554.61 - 2.46 T (J/g.atom)$$
 (15)

Przedstawione na rys.50 różnice wartości energii swobodnej Gibbsa poszczególnych faz, $G(\Phi)$, są w regionie temperatur krystalizacji minimalne, nie ma więc wyraźnych preferencji do krystalizacji żadnej z nich, a o pierwszeństwie decyduje kinetyka reakcji wydzielania. Dysponując funkcjami termodynamicznymi omówionych faz obliczono układ równowagi stabilnej Cd-CdSb-Sb oraz dwie wersje układu równowagi metastabilnej: Cd-Cd₃Sb₂-Sb i Cd-Cd₄Sb₃-Sb, co pokazano na rys.51. Jak widać, wyniki obliczeń zgadzają się jakościowo z informacjami pracy [96].

Skłonność do przechłodzenia zaobserwowano również w stopach Sb-Zn, chociaż nie w tak wyraźnej formie.

Opisane cechy stopów dwuskładnikowych występują także w stopach trójskładnikowych Cd-Sb-Zn, o czym wspomniano już w rozdziale 2. We wzmiankowanej pracy Psareva [16] stwierdzono, że skład fazowy stałego stopu zależy od stopnia jego przegrzania ponad powierzchnią likwidus. Tylko stopy krystalizujące z temperatur tuż nad tą powierzchnią uzyskują strukturę odpowiadającą stanowi równowagi stabilnej, nie podano jednak konkretnego zakresu temperatur. Dlatego podjęto w niniejszej pracy próbę syntezy stopów Cd-Sb-Zn metodą metalurgii proszków, eliminując proces krystalizacji z fazy ciekłej. Biorąc za podstawę wyniki obliczeń przekroju izotermicznego w 300 K, wytypowano po dwie próbki dla każdego ze spodziewanych w tej temperaturze i zakresie stężeń, obszarów dwu- i trójfazowych. Próbki przygotowano ze sproszkowanych metali o czystości 5 N, wyżarzonych w atmosferze wodoru, wymieszanych ręcznie i sprasowanych w pastylki pod ciśnieniem ~10⁵ hPa. Pastylki umieszczono w wyewakuowanych ampułkach kwarcowych w piecu o temperaturze 450 K i wytrzymano je przez okres 60 dni. Po tym okresie przystąpiono do przygotowania próbek do badań mikroanalitycznych. Niestety, własności mechaniczne (kruchość) uzyskanych tą metodą stopów pozwoliły na spreparowanie tylko dwóch próbek - obydwie z trójfazowego zakresu $(Cd)+(Zn)+\omega$. Analizę przeprowadzono na skanningowym mikroskopie elektronowym (*SEM*), Philips XL30, wyposażonym w urządzenie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) firmy ISIS. Uzyskane obrazy struktur przedstawiono na rysunkach 52 i 53. Możliwości zastosowanej apa-



Rys.52. Zdjęcie mikrostruktury stopu trójfazowego (Cd)+(Zn)+ω o składzie wyjściowym: X_{sb}=0.2, X_{zn}= 0.4, sporzadzonego metodą proszkową, w powiększeniu 2000 x
 Fig.52. Microstructure of three phase alloy (Cd)+(Zn)+ω of preliminary composition: X_{sb}=0.2, X_{zn}= 0.4, prepared by powder alloying; magnification 2000 x



Rys.53. Zdjęcie mikrostruktury stopu trójfazowego (Cd)+(Zn)+ω o składzie wyjściowym: X_{sb}= 0.2, X_{zn}= 0.6, sporządzonego metodą proszkową, w powiększeniu 2000 x Fig.53. Microstructure of three phase alloy (Cd)+(Zn)+ω of preliminary composition: X_{sb}=0.2, X_{zn}= 0.6, prepared by powder alloying; magnification 2000 x

ratury pozwoliły nie tylko na identyfikację poszczególnych faz, ale również na podanie ich składu chemicznego. Tabela 13 podaje wyniki ilościowej analizy chemicznej w arbitralnie wybranych punktach w obrębie ziaren danej fazy. Deficyt antymonu w fazie ω można tłumaczyć tym, że ta faza miała zbyt mało czasu, aby dojść do stanu równowagi stabilnej. W porównaniu z roztworami stałymi (Cd) i (Zn), posiadającymi strukturę metali macierzystych, hcp, tworzenie struktury rombowej fazy ω z elementów o odmiennych strukturach jest widocznie procesem znacznie wolniejszym.

Tabela 13

Faza	Skład chemiczny w % atomowych				
	Cd	Sb	Zn		
(Cd)	97.41	-	2.59		
(Cd)	95.81	-	3.52*)		
(Zn)	0.74	-	99.26		
ω	3.68	42.31	54.01		
ω	4.83	42.91	52.26		
ω	2.37	43.03	54.6		

Wyniki mikroanalizy ilościowej stopów trójfazowych Cd-Sb-Zn

⁹ Brakujące 0.66 % to ślady krzemu, pochodzące z materiału ampułki kwarcowej.

W ten sposób uzyskano potwierdzenie występowania struktury trójfazowej w regionie przewidzianym przez obliczenia, a skład występujących w niej faz jest jakościowo zgodny z przewidywaniami teoretycznymi.

9. Omówienie wyników

Jak wynika z danych przedstawionych w rozdziale 7, w układzie Cd-Sb-Zn zachodzi sześć niezmienniczych reakcji czterofazowych: jedna trójskładnikowa reakcja eutektyczna, E1, oraz pięć reakcji typu mieszanego, Ul do U5, zwanych reakcjami quasi-perytektycznymi według nomenklatury przyjętej przez A. Prince'a [97]. Wymienione reakcje są połączone poprzez jednozmiennicze równowagi trójfazowe z niezmienniczymi reakcjami trójfazowymi odnośnych układów dwuskładnikowych. I tak w układzie Cd-Zn jest to eutektyka e7, natomiast w układzie Cd-Sb: eutektyka e6. Układ Sb-Zn posiada dziewięć trójfazowych równowag niezmienniczych: eutektyki e1, e2, e5, eutektoid e6, perytektykę p1 oraz d1-d2 i d3-d4. Reakcja d1-d2, związana z przemianą polimorficzną $\gamma \Leftrightarrow \beta$, jest faktycznie konglomeratem dwóch zdegenerowanych reakcji: perytektycznej $\omega + \gamma = \beta$ i eutektoidalnej $\gamma = \beta + \eta$. Podobnie d3-d4, związana z przemiana $\eta \Leftrightarrow \zeta$, jest wynikiem nałożenia się zdegenerowanych reakcji: $\eta = \beta + \zeta$ i $\eta + l = \zeta$. Eutektyki: e2 i e3 są połączone linią symbolizującą jednozmienniczą równowage trójfazową L+ ω +(Sb). Reakcje Ul i U2 są związane z przemianą polimorficzną $\gamma \Leftrightarrow \beta$, co znajduje odzwierciedlenie w tej samej temperaturze wszystkich trzech transformacji. Spowodowało to konieczność poczynienia pewnych uproszczeń rysunkowych na schemacie Scheila; linia pozioma, łącząca reakcję d1-d2 z przemianą U1, jest nałożeniem się dwóch linii: prostej, reprezentującej równowagę trójfazową $L+\gamma+\beta$, "wchodzącą" do prostokąta U1, z linią "wychodzącą" z tego prostokąta, obrazującego równowage $\gamma+\beta+\eta$. Podobnie, linia pozioma, łącząca prostokąt Ul i U2, powinna łączyć prostokąt dl-d2 z równowagą U2, i składa się z linii "wchodzącej" do U2 - równowagi $L+\gamma+\beta$ i nałożonej na nią linii "wychodzącej" - równowagi γ+β+ω. Analogiczne uproszczenie zastosowano w przypadku połączenia reakcji U3 z przemianą d3-d4: linią "wchodzącą" jest równowaga $L+\beta+\zeta$, a "wychodzącą" - równowaga η + ζ + β . Na rysunku 31 zwraca uwagę osobliwy przebieg równowagi trójfazowej L+(Zn)+ β , linia łącząca reakcję U4 i U5, wzdłuż układu Cd-Zn, w jego bezpośredniej bliskości. Przypuszcza się, że dwa czynniki są odpowiedzialne za to zjawisko: punkt przegięcia na linii likwidus układu Cd-Zn w rejonie stężeń X_{2n}= 0.6-0.7, oraz zjawisko tzw. cofniętego solidusu - retrograde solidus, mające miejsce w stopach Cd-Zn bogatych w cynk. Potwierdzenie takiego przebiegu równowagi L+(Zn)+ β można również znaleźć analizując przekrój poprzeczny X_{cd}/X_{2n}= 1/1 (rysunki 34 i 35) i porównując go z przekrojem poprzecznym $X_{cd}/X_{zn} = 1/3$ na rysunkach 53 i 54.

Analizując stan relacji międzyfazowych w temperaturze 400 K, przedstawiony na rys.33, można zauważyć, że około połowy powierzchni trójkąta Gibbsa zajmują pola dwufazowe: $(Cd)+\omega, (Zn)+\omega$ oraz $\beta+\omega$, nie uwidocznione na schemacie Scheila, co uzasadnia stwierdzenie z rozdziału 7, że informacje zawarte w tabeli 12 i na rysunkach 31 i 32 nie dają pełnego obrazu



Rys.54. Kontury granic międzyfazowych obliczone w przekroju poprzecznym $X_{cd}/X_{zn}=1/3$ Fig.54. Phase boundaries calculated along vertical section $X_{cd}/X_{zn}=1/3$



Rys.55. Kontury granic międzyfazowych obliczone w przekroju poprzecznym X_{cd}/X_{2n}=1/3; powiększone fragmenty

Fig.55. Phase boundaries calculated along vertical section $X_{Cd}/X_{Zn}=1/3$; details

równowag międzyfazowych w rozpatrywanym układzie. Dla uzupełnienia informacji na ten temat przedstawiono wzmiankowany już przekrój poprzeczny $X_{cd}/X_{zn} = 1/1$ (rys.34) z detalami (rys.35) oraz przekrój izotermiczny w temperaturze pokojowej (rys.36).

Z porównania przekrojów izotermicznych w 400 K i 300 K wynika, że obszar trójfazowy $\beta+\omega+(Zn)$ zanika wraz z obniżeniem temperatury, redukując się do dwóch regionów (praktycznie linii) dwufazowych $\beta+\omega$ i $\beta+(Zn)$ na boku Sb-Zn trójkąta Gibbsa. Tak więc w temperaturze pokojowej obszar dwufazowy $\omega+(Zn)$ styka się na wzmiankowanym boku z jednofazowym polem β , zredukowanym do punktu, oraz z wyżej wymienionymi dwoma polami dwufazowymi: $\beta+\omega$ i $\beta+(Zn)$ zredukowanymi z kolei do linii. Jest to zgodne z regułami przylegania pól o różnej ilości faz, podanymi przez Prince'a [97].

Analizując porównania wyników obliczeń z rezultatami eksperymentów, można stwierdzić bardzo dobre dopasowanie zarówno obliczonych granic miedzyfazowych (rys.37-45), jak i przebiegu krzywych funkcji termodynamicznych (rys.46-49) do odnośnych danych doświadczalnych. Świadczy to o starannej selekcji danych, trafnym doborze modeli termodynamicznych dla poszczególnych faz oraz prawidłowo przeprowadzonej optymalizacji.

Jeszcze raz należy podkreślić unikalny charakter badanego układu Cd-Sb-Zn: skomplikowany przebieg powierzchni likwidus, formowanie się fazy trójskładnikowej w pomiędzy kongruentnym związkiem CdSb i niekongruentnym związkiem SbZn, wpływ przemian polimorficznych układu Sb-Zn na przemiany fazowe w stopach trójskładnikowych, wreszcie wspomniana już skłonność omawianych stopów do przechodzenia w stan równowagi metastabilnej. Wszystkie te czynniki sprawiły, że wyjaśnienie relacji międzyfazowych w rozpatrywanych stopach przedstawiało znaczne trudności.

10. Podsumowanie

Produktem finalnym niniejszej pracy jest, opublikowany po raz pierwszy, wykres fazowy układu równowagi stabilnej Cd-Sb-Zn. Punktem wyjścia były krytyczne opracowania składowych układów podwójnych: Cd-Sb, Cd-Zn i Sb-Zn, w ramach których zoptymalizowano funkcje termodynamiczne faz w nich występujących oraz obliczono dwuskładnikowe wykresy fazowe. W przypadku stopów Sb-Zn podano nową wersję układu równowagi, różniącą się od dotychczas prezentowanej w literaturze.

Następnie wyznaczono eksperymentalnie własności termodynamiczne ciekłych stopów potrójnych Cd-Sb-Zn metodą elektrochemiczną oraz określono szereg punktów powierzchni likwidus i granic występowania fazy ω stosując metodę DTA, a także wyznaczono parametry strukturalne tej fazy metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Na podstawie własnych danych doświadczalnych zoptymalizowano funkcje termodynamiczne faz trójskładnikowych: ciekłej i ω posługując się programami Lukasa, a następnie obliczono równowagi międzyfazowe w stopach Cd-Sb-Zn za pomoca pakietu ThermoCalc. Odpowiednie równania opisujące własności termodynamiczne poszczególnych faz zawiera aneks. Wyniki obliczeń pozwoliły wyznaczyć wzmiankowany wykres fazowy, zaprezentowany graficznie w szeregu przekrojów poprzecznych oraz izotermicznych, a także w politermicznej projekcji powierzchni likwidus na płaszczyznę trójkąta Gibbsa. Dla uzupełnienia informacji na temat badanego układu skonstruowano dla niego schemat reakcji Scheila, przedstawiający wszystkie równowagi jednozmiennicze i niezmiennicze w nim występujące, a parametry liczbowe dla tych ostatnich podano w postaci tabeli. W temperaturze pokojowej występują w całym zakresie stężeń trzy pola stopów dwufazowych: (Sb)+ ω , (Cd)+ ω i (Zn)+ ω oraz jedno pole stopów trójfazowych: (Cd)+(Zn)+ ω ; to ostatnie zweryfikowano doswiadczalnie metodą mikroanalizy.

Wreszcie na przykładzie stopów Cd-Sb omówiono zagadnienie równowag metastabilnych, wyjaśniając przyczyny ich występowania i mechanizm stabilizacji stanu równowagi.

Literatura

- A.Prince, Multicomponent Alloy Constitution Bibliography 1955-1973, The Metals Society, London 1978.
- [2] Diagrammy Sostoyaniya Metalicheskich Sistem 1990, red.L.A.Pietrovoy, Moskva 1991.
- [3] Y.P.Keloglu, W.B.Chernogorenko, Uchebnye Zapiski Kishinevskogo Universiteta 39 (1959), 149.
- [4] Y.P.Keloglu, A.S.Fedorko, Zhurn.Fiz.Khim. 36(11), 2544 (1962).
- [5] D.P.Belotsky, N.P.Novalkovsky, E.I.Panchuk, *Fizichesko-Khimicheskij Analiz*, Novosibirsk, Sibirsky Otd.AN SSSR, 28 (1963).
- [6] Y.P.Keloglu, A.S.Fedorko, Zhurn.Neorg.Khim. 9(8), 1915 (1964).
- [7] G.I.Shmelev, Fizika Tverdogo Tela, Sbornik Statey, Izd. AN SSSR, Moskva Leningrad 63(1959).
- [8] Y.A.Ugai, S.D.Mankova, W.A.Rusadova, Sbornik Trudov Voronezhskogo Otdelenya Vsesoyuznogo Obshchestva im.D.T.Mendeleeva, No.1, 85-103 (1957). Streszczenie w Referativnyi Zhurnal, Metallurgiya, No.17, 663 (1958).
- [9] I.M.Pilat, L.D.Chizh, S.Y.Vojtyshen, Zhur.Tekhn. Fiz. 28(4), 786 (1958).
- [10] K.Toman, J.Phys.Chem.Solids 11, 342 (1959).
- [11] I.M.Pilat, G.S.Borodinets, L.A.Kosyachenko, V.I.Maiko, Fiz. Tverd. Tela 2(7), 1522 (1960).
- [12] Y.L.Giller, V.Y.Shmayevsky, D.I.Vadets, Fiz.Metal.Metalloved. 11(2), 311 (1961).
- [13] Y.P.Keloglu, A.S.Fedorko, Zhur.Strukt.Khim. 5(2), 236 (1964).
- [14] L.S.Palatnik, G.W.Fedorov, L.A.Kornienko, A.F.Bogdanova, A.L.Toptygin, Izv. VUZ 11, Fizika,48(1968).
- [15] Y.A.Ugai, T.A.Mashakova, W.J.Shevchenko, N.P.Demina, Izv. ANSSSR, Neorg.Mater. 5(8), 1381 (1969).
- [16] W.I.Psarev, N.N.Eremeeva, Zhur.Fiz Khim. 61, 2257 (1987).
- [17] W.I.Psarev, Izv. AN SSSR, Metally 27(6), 76 (1985).
- [18] K.V.Marathe, N.B.Ballal, A.K.Mallik, J.Alloy Phase Diagrams 5(2), 97 (1989).
- [19] H.L.Lukas, E.Th.Henig, B.Zimmermann, CALPHAD 1(3), 225 (1977).
- [20] H.L.Lukas, J.Weiss, E.Th.Henig, CALPHAD 6(3), 229 (1982).
- [21] H.L.Lukas, S.Friess, U.Kattner, J.Weiss, Manual of the Computer Programs BINGSS, BINFKT, TERGSS and TERFKT, Version 91-03.
- [22] S.Friess, H.L.Lukas, TMS Fall Meeting, Cinncinnati, Oct.20-24, 1991.
- [23] L.Zabdyr, W.Zakulski, Archiv.Metall. 38(1), 3 (1993).
- [24] B.Sundman, B.Jansson, J-O.Andersson, CALPHAD 9, 153 (1985).
- [25] A.T.Dinsdale, CALPHAD 15(4), 317 (1991).
- [26] O.Redlich, A.Kister, Indust.Eng.Chem.40, 345 (1948).
- [27] J.Dutkiewicz, W.Zakulski, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 5(1), 30 (1984).

- [28] J.L.Murray, Met.Trans.A, 15A, 261 (1984).
- [29] S.-D.Choi, CALPHAD 14(3), 307 (1990).
- [30] O.J.Kleppa, Acta Metall. 6, 225 (1958).
- [31] F.E.Wittig, E.Müller, W.Schilling, Z.Elektrochem. 62, 529 (1958).
- [32] C.T.Heycock, F.H.Neville, J.Chem.Soc. 71, 383 (1897).
- [33] G.Hindrichs, Z.anorg.Chem. 55, 415 (1907).
- [34] P.T.Arnemann, Metallurgie 7, 201 (1910).
- [35] W.Oelsen, O.Oelsen, G.Heynert, Arch.Eisenhütenw. 27, 549 (1956).
- [36] A.M.Magomedov, Teplofiz.Vys.Temp. 17, 323 (1979).
- [37] C.H.M.Jenkins, J.Inst.Metals 36, 63 (1926).
- [38] D.Stockdale, J.Inst.Met. 43, 193 (1930).
- [39] E.A.Owen, D.A.Davies, Brit.J.Appl.Phys. 13, 1291 (1965).
- [40] W Boas, Metallwirtschaft 11, 603 (1932).
- [41] J.R.Brown, J.Inst.Met. 83, 49 (1954).
- [42] M.Kawakami, Z.anorg.Chem. 167, 345 (1927).
- [43] N.W.Taylor, J.Am.CHem.Soc. 45, 2865 (1923).
- [44] K.Sano, K.Okajima, S.Tatsuo, Mem.Fac.Eng. Nagoya Univ. 5, 299 (1953).
- [45] R.W.Bohl, V.D.Hildebrandt, J.Am.Chem.Soc. 74, 2711 (1957).
- [46] D.J.Wynnemer, G.W.Preckshot, Trans.Met.Soc.AIME 221, 186 (1961).
- [47] B.Dobovisek, N.Smajic, B.Korousic, Rudarsko-Metalurski Zbornik 1, 11 (1964).
- [48] Z.Moser, Bull Acad Pol.Sci Ser Techn. 17, 467 (1969).
- [49] I.Kotov, Vestn. AN Kazakh.SSR 6, 37 (1949).
- [50] S.Ban-ya, N.Maruyama, J.Jap.Inst.Met. 42, 80 (1978).
- [51] A.T.Dinsdale, N.P.L.Report DMA(A) 195, National Physical Laboratory, Teddington, U.K. 1989.
- [52] M.Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York 1958.
- [53] R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelley, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, Metals Park, Ohio 1973.
- [54] T.B.Massalski, P.R.Subramanian, H.Okamoto, L.Kacprzak, Binary Alloy Phase Diagrams, 2-nd edition, ASM International, Materials Park, Ohio 1990.
- [55] L.A.Zabdyr, CALPHAD 17(2), 125 (1993).
- [56] I.Ansara, C.Bernard, CALPHAD 4(2), 123 (1980).
- [57] F.Sommer, Z.Metallkde 73 (1982), 72.
- [58] Melting Points of the Elements, Bull Alloy Phase Diagram (BAPD), 7, 602 (1986).
- [59] W.Treitschke, Z.anorg.Chem. 50, 217 (1906).
- [60] N.S Kurnakov, N.S.Konstantinov, Z.anorg.Chem. 58, 1 (1908).
- [61] E.Abel, O.Redlich, J.Adler, Z.anorg.Chem. 174, 257 (1928).
- [62] T.Murakami, T.Shinagawa, Kinzoku-no-Kenkyu 5, 283 (1928).
- [63] H.J.Fisher, A.Phillips, Trans. AIME 200, 1062 (1962).
- [64] E.I.Yarembash, M.D.Korsakova, A.A.Eliseev, Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorg. Mater. 6, 732 (1970).
- [65] G.Schick, K.L.Komarek, Z.Metallkde 65, 112 (1974).
- [66] E.Scheil, H.L.Lukas, Z.Metallkde 52, 417 (1961).
- [67] R.Geffken, K.L.Komarek, E.Miller, Trans.AIME 239, 1151 (1967).
- [68] E.Hayer, Ph. Thesis, Universität Wien, 1970.
- [69] F.E. Wittig, E.Gehring, Berichte d.Bunsenges. 70, 717 (1966).
- [70] H.Seltz, B.J.de Witt, J.Am.Chem.Soc. 60, 1305 (1938).
- [71] J.F.Elliott, J.Chipman, Trans.Farad.Soc. 47, 138 (1951).
- [72] L.I.Gerasimenko, I.V.Kirichenko, L.I.Lozhkin, A.G.Morachevski, Zashchitnyje metallicheskiye i oksidnye pokrytya, koroziya metallov i isledovaniye w oblasti elektrochimyi, Izd.Nauka 1965, 236.
- [73] W.Ptak, L.Zabdyr, Archiwum Hutnictwa 20, 377 (1975).
- [74] A.Ölander, Z.Physik.Chem. 173, 284 (1935).
- [75] L.Zabdyr, Arch.Hutn. 24, 269 (1979).
- [76] H.Seltz, J.C. de Haven, Trans.Met.Soc.AIME 117, 218 (1935).
- [77] L.A.Zabdyr, CALPHAD 17(3), 269 (1993).
- [78] G.Vuillard, J.P.Piton, Comp.Rend., Ser.C 263 (1966), 1018.
- [79] K.Monkemeyer, Z.anorg.Chem. 43, 182 (1905).
- [80] B.E.Curry, J.Phys.Chem. 13, 589 (1909).
- [81] S.F.Zemczuzny, Z.anorg.Chem. 49, 384 (1906).
- [82] T.Takei, Science Rep Tokohu Univ. 16, 1031 (1927).
- [83] L.A.Zabdyr, Canadian Met.Quarterly 19(4), 359 (1981).
- [84] I.B.Rubin, K.L.Komarek, E.Miller, Z.Metallkde 65, 191 (1974).
- [85] L.A.Zabdyr, J.Phase Equilibria (JPE), 13(2), 130 (1992).
- [86] P. Villars, L.D.Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, second edition, ASM International 1991, Materials Park, Ohio.
- [87] M.Fiorani, V.Valenti, L.Oleari, Gazetta Chimica Italiana 86, 624 (1956).
- [88] A.F.Alabyshev, M.F.Lantratov, Trudy Leningradskogo Politekhnicheskogo Instituta 223 (1963), 55.
- [89] L.S.Darken, J.Am.Chem.Soc. 72, 2909 (1950).

- [90] M.R.Mian, A.Mikula, K.L.Komarek, Z.Metallkde 77, 133 (1986).
- [91] A.D.Pelton, S.N.Flengas, Canadian Journal of Chemistry 47, 2283 (1969).
- [92] L.Zabdyr, M.Styczyńska, Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej Z-1/2, Instytut Podstaw Metalurgii PAN, Kraków, 1991.
- [93] Y.-M.Muggianu, M.Gambino, J.-P.Bros, J.Chim.Phys. 72, 83 (1975).
- [94] K.T.Jacob, K.Fitzner, Thermochimica Acta 18, 197 (1977).
- [95] H.L.Lukas, E.-Th.Henig, G.Petzow, Z.Metallkde 77, 360 (1986).
- [96] K.A.Dobryden, W.I.Psarev, Zhur.Fiz.Khim. 40, 2894 (1966).
- [97] A.Prince, Alloy Phase Equilibria, Elsevier Publishing Company, 1968.

Aneks

Energia swobodna Gibbsa faz trójskładnikowych w układzie Cd-Sb-Zn w J/mol:

$$\begin{split} G(L) &= X_{cd} G^{0}{}_{cd}(L) + X_{sb} G^{0}{}_{sb}(L) + X_{zn} G^{0}{}_{zn}(L) + RT(X_{cd} \ln X_{cd} + X_{sb} \ln X_{sb} + X_{zn} \ln X_{zn}) \\ &+ [X_{cd} X_{sb}/(X_{cd} + 0.5X_{zn})(X_{sb} + 0.5X_{zn})] G^{ex}(L)_{cd \cdot sb} \\ &+ [X_{cd} X_{zn}/(X_{cd} + 0.5X_{sb})(X_{zn} + 0.5X_{sb})] G^{ex}(L)_{cd \cdot zn} \\ &+ [X_{sb} X_{zn}/(X_{sb} + 0.5X_{cd})(X_{2a} + 0.5X_{cd})] G^{ex}(L)_{sb \cdot zn} \\ &+ X_{cd} X_{sb} X_{zn} [(118926 - 123.68 T) X_{cd} - (268746 - 214.07 T) X_{sb} + 7911.35 X_{zn}] \\ G(\omega) &= X_{cd} G^{0}{}_{cd}(hcp) + X_{sb} G^{0}{}_{sb}(rhombo) + X_{zn} G^{0}{}_{zn}(hcp) \\ &+ [X_{cd}/(X_{cd} + X_{zn})] G^{f}{}_{cdsb} + [X_{zn}/(X_{cd} + X_{zn})] G^{f}{}_{sbzn} \\ &+ RT[X_{cd} \ln X_{cd} + X_{zn} \ln X_{zn} - (X_{cd} + X_{zn})] \ln (X_{cd} + X_{zn})] \\ &+ 422 X_{cd} X_{zn} \\ G(Cd) &= G(Zn) = X_{cd} G^{0}{}_{cd}(hcp) + X_{zn} G^{0}{}_{zn}(hcp) + X_{sb} [G^{0}{}_{sb}(rhombo) + G^{0}{}_{sb}(hcp \Rightarrow rhombo)] \\ &+ RT(X_{cd} \ln X_{cd} + X_{sb} \ln X_{sb} + X_{zn} \ln X_{zn}) \\ &+ [X_{cd} X_{zn}/(X_{cd} + 0.5X_{sb})] G^{ex}(hcp)_{cd \cdot 2n} \\ \end{split}$$

Parametry zależności (3) dla G^0_{cd} , G^0_{sb} , G^0_{zn} i G^0_{sb} (hcp=>rhombo) można znaleźć w tabeli 2 rozdziału 4.1 oraz w tabeli 5 rozdziału 4.2.

Współczynniki równań dla $G^{ex}(L)_{Cd-Sb}$ oraz G^{f}_{CdSb} są zamieszczone w tabeli 6, rozdziału 4.2. Współczynniki równań dla $G^{ex}(L)_{Cd-Zn}$ i $G^{ex}(hcp)_{Cd-Zn}$ zawiera tabela 3, rozdziału 4.1. Współczynniki równań dla $G^{ex}(L)_{Sb-Zn}$ i G^{f}_{SbZn} zawiera tabela 8, rozdziału 4.3.

Równowagi międzyfazowe w stopach trójskładnikowych Cd-Sb-Zn

Streszczenie

Poddano krytycznej analizie zbiór danych literaturowych, dotyczących funkcji termodynamicznych oraz granic międzyfazowych w układach dwuskładnikowych Cd-Sb, Cd-Zn i Sb-Zn. Zbiór ten uzupełniono o własne dane doświadczalne i opracowano charakterystykę tych układów, tj. na drodze obliczeniowej wyznaczono wyrażenia na energię swobodną Gibbsa wszystkich występujących faz oraz parametry wszystkich granic międzyfazowych i punktów charakterystycznych.

Uzyskano dla wszystkich trzech układów wysoki stopień zgodności pomiędzy obliczonymi i pochodzącymi z badań doświadczalnych wartościami funkcji termodynamicznych i punktów równowagowych. Dla układu Sb-Zn wyjaśniono, że wysokotemperaturowa odmiana fazy Sb₃Zn₄: γ topi się kongruentnie, a pomiędzy wysokotemperaturowymi modyfikacjami γ Sb₃Zn₄ i η Sb₂Zn₃ istnieje reakcja eutektyczna.

Charakterystykę układu trójskładnikowego Cd-Sb-Zn zrealizowano w oparciu o dane literaturowe oraz wyniki badań własnych. W pracy zbadano aktywności cynku w stopach ciekłych, posługując się metodą pomiaru siły elektromotorycznej ogniw stężeniowych z ciekłym elektrolitem. Za pomocą różnicowej analizy termicznej wyznaczono punkty powierzchni likwidus dla 36 składów stopów. Ponadto dla stężeń odpowiadających przekrojowi CdSb-SbZn wyznaczono temperatury początku i końca krzepnięcia oraz wielkości parametrów sieci rombowej dla odpowiadającej temu przekrojowi fazy ω.

Ustalono, że w układzie Cd-Sb-Zn występuje 9 faz równowagowych i dokonano ich optymalizacji, wyrażając energię swobodną Gibbsa w funkcji składu i temperatury. Następnie wyznaczono przebieg granic międzyfazowych i punkty charakterystyczne układu równowagi, co przedstawiono w szeregu przekrojów płaszczyznami prostopadłymi i równoległymi do płaszczyzny trójkąta Gibbsa.

Optymalizację przeprowadzono za pomocą programów komputerowych BINGSS i TERGSS, opracowanych przez zespół dr. Lukasa, natomiast obliczenia równowagowe wykonano przy zastosowaniu pakietu ThermoCalc.

W ten sposób wyznaczono po raz pierwszy kompletną charakterystykę termodynamiczną układu Cd-Sb-Zn, przypisując każdej fazie granice geometryczne w przestrzeni trójwymiarowej skład - temperatura, oraz wartości energii swobodnej dla każdego punktu tej przestrzeni. Przedyskutowano możliwość występowania faz metastabilnych i zanalizowano przyczyny tego zjawiska.

Phase Equilibria in Cd-Sb-Zn Alloys

Summary

Literature and own experimental data concerning thermodynamics and phase diagrams of binary systems: Cd-Sb, Cd-Zn and Sb-Zn were critically evaluated. The Gibbs energy relations for all the phases were derived and binary phase diagram calculations were carried out; excellent agreement of calculated values with experimental data were obtained.

The high temperature modification of Sb_3Zn_4 : γ seemed to be the congruent melting compound and the existence of the eutectic reaction between γSb_3Zn_4 and ηSb_2Zn_3 was confirmed.

Thermodynamic characteristic of ternary Cd-Sb-Zn system was given on the basis of both literature and own experimental data. Activities of zinc in the liquid alloys were derived from measurements of electromotive force of the concentration cells with molten electrolyte. Differential thermal analysis was applied to determine 36 points of liquidus surface; temperatures of beginning and end of solidification of ω phase were measured along the CdSb-SbZn section by the same method. Values of parameters of orthorombic lattice for this phase were determined by X-ray method.

Gibbs energy relations were optimized for all the nine phases coexisting in Cd-Sb-Zn system, and phase diagram calculations were performed. Results of calculatios were presented in number of isothermal and vertical sections.

Optimization was carried out by dr. Lukas programs BINGSS and TERGSS, and phase diagram calculations were made by ThermoCalc package.

The full thermodynamic characteristic and stable equilibrium diagram of ternary system Cd-Sb-Zn were given for the first time. The possibility of occurence of metastable phases was discussed on the example of Cd-Sb alloys.

Phasengleichgewichte in den ternären Cd-Sb-Zn Legierungen

Zusammenfassung

Es wurden die Literaturangaben über den thermodynamischen Funktionen und Phasengrenzen in den binären Systemen Cd-Sb, Cd-Zn und Sb-Zn kritisch analysiert. Diese Analyse ist mit der eigenen experimentellen Ergebnissen ergänzt und die Gibbs Freie Energie aller entstehenden Phasen, die Phasengrenzenparameter und charakteristische Punkte berechnet wurden. Für alle drei Systemen der hohen Übereinstimmung zwischen der berechneten und experimentellen Daten der thermodynamischen Funktionen und Punkten des Gleichgewichtes erhalten wird. Für den Sb-Zn System: die Hochtemperaturphase Sb₃Zn₄ (γ) schmeltzt kongruent, und eine eutektische Reaktion zwischen den Hochtemperaturmodifikationen γ Sb₃Zn₄ und η Sb₂Zn₃ existiert.

Die Charakteristik des ternären Systems Cd-Sb-Zn ist auf dem Grunde der Literaturangaben und den Ergebnissen der eigenen Experimenten realisiert. In dieser Arbeit, die Aktivität in der flüßigen Legierungen nach der Messungen der elektromotorischen Kraft der Konzentrationszellen mit der flüßigen Elektrolyt untersuchen wurde. Die Punkten der Liquidusober-fläche für die 36 Legierungen mit der Methode der thermischen Analyse bestimmt wurden. Für die Konzentrationen der Durchschittsoberfläche des CdSb-SbZn Systems, die Anfangs- und End- temperaturen der Erstarrung und Kristallnetzparameter (rhombische) der ω phase bestimmt wurden.

Es war festgestellt, daß in dem Cd-Sb-Zn System 9 Gleichgewichtsphasen koexistieren. Zugleich war auch die Optiemierung der obengegebenen Phasen, durch die Berechnung der Gibbs Freien Energien in Anhängigkeit von der Zusammensetzung und Temperatur, durchgeführt. Dann, der Zwischengrenzenverlauf und die charakteristischen Punkten des Gleichgewichtssystems berechnet wurden. Die obengegebene wurden, als die Querschnitte der vertikalen und parallelen Ebenen der Gibbs Dreiecksebene vorgestellt. Diese Optimierung war mit Hilfe der Komputerprogrammen BINGSS und TERGSS (von der Arbeitsgruppe von Dr. Lucas bearbeitet) durchgeführt. Die Berechnungen des Gleichgewichtes waren aber nach der ThermoCalc - methode berechnet.

Auf diese Art und Weise, die vollständige thermodynamische Charakteristik des Cd-Sb-Zn Systems für der ersten mal angegeben wird. Für jede Phase die geometrischen Grenze in der dreidimensionalen Raum Zusammensetzung - Temperatur und die Werte der Freien Energie für jeden Punkt dieses Raumes angegeben wurden. Die Möglichkeit der Bildung der metastabilen Phasen und die Ursache der Entstehung dieses Phänomenes in dieser Arbeit diskusiert wird.