

PACS numbers: 05.70.Ce, 07.20.Fw, 64.75.Bc, 64.75.Ef, 65.20.Jk, 81.30.Bx, 82.60.Lf

Термодинамічні властивості розтопів систем Mg–Si і Al–Mg–Si

Д. В. Царюк, Т. В. Прядко, В. К. Носенко, А. В. Носенко,
В. С. Судацова*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

**Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Прицака, 3,
03142 Київ, Україна*

За виведеним Шредеровим рівнянням розраховано активності Силіцію та інші термодинамічні властивості розтопів системи Mg–Si за координатами кривої ліквідусу діаграми стану, де є рівновага чистий компонент–рідкий розчин. Результати узгоджуються із даними, визначеними найбільш точним методом ЕРС. Згідно з розрахунками парціальні ентальпія й ентропія змішання Si в розтопах системи Mg–Si — $-43,7$ кДж/моль і $-11,3$ Дж/(моль·К) відповідно. Методом калориметрії вперше визначено термохімічні властивості розтопів променевого перерізу з $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0,5/0,5$ системи Al–Mg–Si за 1319 ± 2 К. Встановлено, що $\Delta \bar{H}_{\text{Si(Ge)}} = -79 \pm 6$ кДж/моль, а мінімальна ентальпія змішання розтопу, визначена екстраполяцією, дорівнює $-16,1 \pm 0,6$ кДж/моль і припадає на стоп із $x_{\text{Si}} = 0,45$. За моделлю Редліха–Кістера–Муджіану з потрібним внеском у -125 кДж/моль із аналогічних даних подвійних граничних підсис-

Corresponding author: Tetyana Volodymyrivna Pryadko
E-mail: pryadko@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

**I. M. Frantsevych Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Omeljan Pritsak Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: D. V. Tsaryuk, T. V. Pryadko, V. K. Nosenko, A. V. Nosenko, and V. S. Sudavtsova, Thermodynamic Properties of the Melts of Mg–Si and Al–Mg–Si Systems, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 11: 1137–1148 (2025) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.47.11.1137](https://doi.org/10.15407/mfint.47.11.1137)

© Publisher PH ‘Akadempriodyka’ of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

тем також розраховували активності компонентів, Гіббсові енергії й ентропії змішання розтопів даної системи. Показано, що за 1350 К мінімальна Гіббсова енергія дорівнює $-18,1$ кДж/моль, а $\Delta S_{\min} = -2,2$ Дж/(моль·К). Розраховані та визначені експериментально ентальпії змішання розтопів системи Al–Mg–Si добре узгоджуються між собою.

Ключові слова: метод калориметрії, ентальпії змішання, активності, розтопи, термодинамічні властивості, «геометричні» й «аналітична» моделі.

The activity of silicon according to the derived equation and other thermodynamic properties of melts of the Mg–Si system is calculated from the coordinates of the liquidus curve of the state diagram, where there is pure component–liquid solution equilibrium. The results are consistent with the data determined by the most accurate method of EMF. According to the calculations, the partial enthalpy and entropy of mixing of Si in Mg–Si melts are of -43.7 kJ/mol and -11.3 J/(mol·K), respectively. The thermochemical properties of melts of the radial cross-section with $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0.5/0.5$ of the Al–Mg–Si system at 1319 ± 2 K are determined for the first time by the method of calorimetry. As found, $\Delta \bar{H}_{\text{Si(Ge)}} = -79 \pm 6$ kJ/mol, and the minimum enthalpy of melt mixing, determined by extrapolation, is equal to -16.1 ± 0.6 kJ/mol and falls on the alloy with $x_{\text{Si}} = 0.45$. Using the Redlich–Kister–Muggiano model with a triple contribution of -125 kJ/mol, the activities of the components, Gibbs energies, and entropies of mixing of the melts of this system are also calculated from similar data of the double boundary subsystems. As shown, at 1350 K, the minimum Gibbs energy is equal to -18.1 kJ/mol, and $\Delta S_{\min} = -2.2$ J/(mol·K). The calculated and experimentally determined enthalpies of mixing of Al–Mg–Si melts are in good agreement with each other.

Key words: calorimetry method, enthalpy of mixing, activity, melts, thermodynamic properties, ‘geometric’ and ‘analytical’ models.

(Отримано 7 листопада 2024 р.; остаточн. варіант — 19 травня 2025 р.)

1. ВСТУП

Дотепер алюмінійові стопи залишаються основним конструкційним матеріалом в авіаційній промисловості; також зростає частка виробів з алюмінію в авто- та суднобудуванні через їхню низьку густину, високі механічні властивості та стійкість щодо корозії в багатьох середовищах [1]. Заміна криці алюмінієм під час розробки нових поколінь транспортних засобів дає змогу за рахунок зменшення маси виробу (густина алюмінію менше 1/3 густини криці) зменшити витрати пального, викиди вихлопних газів, а отже, підвищити екологічну безпеку [2, 3]. Враховуючи те, що найбільш економічним способом виробництва деталей є лиття, створення нових висококоміцних ливарних стопів алюмінію є дуже актуальним завданням.

Основою великої кількості ливарних алюмінійових стопів є сис-

тема Al–Mg–Si, хоча вона і характеризується середньою міцністю [1]. Але є резерв поліпшення механічних властивостей багатокомпонентних стопів на основі евтектики α -Al + Mg₂Si, пов'язаний із: оптимізацією легувальної системи (для реалізації твердорозчинного зміцнення — із врахуванням температурно-концентраційних параметрів евтектичного $L \leftrightarrow \alpha$ -Al + Mg₂Si-перетворення та дисперсійного зміцнення, що реалізується наночастинками фаз, які утворюються в матриці стопів в результаті спеціального термічного оброблення і не вступають у взаємодію з евтектичними колоніями); застосуванням більш складних режимів термічного оброблення (двостадійне гартування та/або двостадійне старіння); удосконаленням технології витоплення стопів [4].

Однак наявність деяких домішок, таких як Fe, Mn і Ti, може негативно вплинути на характеристики алюмінієвих стопів. Наприклад, низька пластичність алюмінієвих стопів пов'язана в першу чергу з наявністю інтерметалідних частинок β -AlFeSi, які утворюються на межах зерен і міждендритних ділянках під час лиття. Також стопи на основі системи Al–Mg мають низький опір плазучості за високих температур, що може бути пов'язане з випаданням β -фази Mg₁₇Al₁₂ [1].

Щоб подолати та мінімізувати погіршення фізичних властивостей завдяки кристалізації небажаних сполук і інтерметалідних частинок, для розроблення нових стопів необхідно мати достовірні термодинамічні дані для всіх фаз обмежувальних подвійних і потрійних систем у широкому концентраційному та температурному інтервалах. Крім цього, термодинамічні дані для рідких стопів необхідні для прогнозування перебігу процесів на межі рідина–тверде тіло (зварювання, пайка, легування, модифікування).

Вивчаючи температурні залежності тиску пари Магнію, Елдрідж та ін. [5] ізопієстичним методом дослідили термодинамічні властивості розтопів системи Mg–Si від 5% до 60% молярних Si. Автори [6] перерахували ентальпію змішання цих розтопів на основі дослідженої ними фазової діаграми та результатів ізопієстичних експериментів [5], оскільки останні було визначено з великою похибкою.

Також термохімічні властивості розтопів системи Mg–Si вивчено методомю точки кипіння за 1389 К [7] і калориметрії за 1130 К [8, 9]. Згідно з [8, 9], інтегральна ентальпія розчинення до $x_{\text{Si}} \leq 0,08$ змінюється плавно, та за $0,08 \leq x_{\text{Si}} \leq 0,14$ вона не залежить від складу, а для стопів з $x_{\text{Si}} \geq 0,14$ зменшується і навіть набуває додатніх значень. З цього ясно, що за $T = 1132$ К і $x_{\text{Si}} = 0,08$ досягається межа розчинності Силіцію у рідкому магнії. Порівняння з діаграмою стану системи Mg–Si показало, що у межах похибок експериментів дані з розчинності Si в Mg збігаються (на діаграмі стану — це $x_{\text{Si}} = 0,07$).

Автори [10] за допомогою краплинної калориметрії за 975–1066 К виміряли значення парціальної мольної ентальпії Si в рід-

кому Mg за нескінченного розведення. Вони мають достатньо великий розкид від -48 до -65 кДж/моль. В деяких роботах і, зокрема, в [11] були оптимізовані ентальпії змішання й інші термодинамічні властивості цих розтопів за моделюванням MQM (удосконалений квазі-хемічний модель). Показано, що вони близькі до даних, одержаних авторами [6].

Активності Mg і Si відносно їхніх рідких стандартних станів виміряно авторами [12] і [13] методом ЕРС. В якості електроліту використано MgO [12], а в [13] — розтоплену суміш $\text{MgCl}_2\text{--CaCl}_2$. Дослідження методом ЕРС були обмежені лише діапазоном концентрацій від $x_{\text{Si}} = 0,15$ до $x_{\text{Si}} = 0,54$ через дуже високі температури топлення стопів, збагачених Силіцієм.

Визначення термодинамічних властивостей розтопів за високих температур є складним експериментальним завданням, що потребує великих матеріальних, енергетичних і трудових затрат. У зв'язку з цим розробка методів моделювання та прогнозування фізико-хемічних властивостей розтопів істотно зменшить витрати для встановлення цієї важливої інформації. А поєднання результатів експериментальних досліджень і моделювання виявляється дуже плідним, тому що уможливорює одержати значну кількість інформації, яка має практичне та наукове значення.

Тому мета даної роботи — вивести достовірні термодинамічні властивості розтопів системи Mg–Si, використовуючи термодинамічні властивості розтопів обмежувальних подвійних систем Mg–Si, Al–Mg, Al–Si, розрахувати аналогічні параметри для розтопів системи Al–Mg–Si за різними моделями, визначити методом калориметрії ентальпії змішання розтопів перерізу $\text{Al}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{--Si}$ за 1310 К і встановити, який із моделей добре описує термодинамічні властивості цих розтопів.

2. ТЕОРЕТИЧНА Й ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКИ

В роботі [14] розроблено метод розрахунку термодинамічних властивостей розтопів, на діаграмах стану яких є область рівноваг чистий твердий компонент–рідкий розчин, що описується рівняннями:

$$(\mu_1^l)_{T_p} = (\mu_1^{S_0})_{T_p}, \quad (1)$$

$$\mu_1^{l_0} + RT_p \ln a_1^l = (\mu_1^{S_0})_{T_p}, \quad (2)$$

$$RT_p \ln \gamma_1^l = (-\Delta G_{\text{топ.}})_{1,T_p} - RT_p \ln x_1^l, \quad (3)$$

де μ_1 , γ_1 — хемічний потенціал і коефіцієнт активності компонента 1, T_p — температура рівноваги «чистий твердий компонент–рідкий розчин», x_1 — мольна частка компонента 1, $(\Delta G_{\text{топ.}})_{1,T_p}$ — Гіббсова

енергія топлення компонента 1, l — розтоп, l_0 , S_0 — компонент в рідкому та твердому станах, R — газова стала.

Вираз у лівій частині рівняння (3) — це надлишкова парціальна молярна Гіббсова енергія компонента 1, із якої можна розрахувати його коефіцієнти активності, а з них — активності компонента 1. Нами доведено, що розраховані за рівнянням (3) активності компонентів завжди узгоджуються з експериментальними даними. Надлишкову парціальну молярну Гіббсову енергію компонента 1 можна записати згідно з рівнянням Гіббса–Гельмгольца; тоді одержимо:

$$\Delta \overline{H}_1 - T \Delta \overline{S}_1^{\text{надл.}} = -\Delta G_{\text{топ.,1}} - RT \ln x_1^i. \quad (4)$$

Оскільки $\Delta \overline{H}_1$ розтопів мало змінюються з температурою, ми припустили, що вони є тільки функціями складу. З іншого боку, парціальні молярні властивості компонентів рідких стопів змінюються із складом плавно і їх можна апроксимувати яким-небудь класом аналітичних функцій, наприклад, степеневими поліномами. Для знаходження коефіцієнтів цих функцій ми застосували дані діаграм стану, оскільки рівняння (4) можна представити так:

$$\sum_i a_i x_2^i - T_p \sum_i b_i x_2^i = \Delta S_{\text{топ.,1}} (T_p - T_{\text{топ.,1}}) - RT \ln x_1. \quad (5)$$

Якщо із діаграм стану визначити достатньо велику кількість точок кривої ліквідусу, то в результаті одержимо перевизначену систему рівнянь, яку можна перетворити у нормальну з використанням методу найменших квадратів і потім розв'язати, наприклад, за Гауссовою методою за допомогою спеціально розробленої програми.

Виявилось, що з підвищенням показника степеня з 2 до 3 погіршується узгодження між розрахованими й одержаними експериментально величинами. Це зумовлено неточністю в значеннях T_p та x , які ми визначаємо з графічно представленої діаграми стану з точністю у ± 5 К та 0,01% відповідно. Оскільки значення x підносяться до степеня (2-го, 3-го тощо), то вплив похибок — дуже значний. Тому ліпше за все обмежитися показником степеня, що дорівнює 2.

Методику експериментів на даному ізопериболічному калориметрі описано в роботі [15]. Експеримент полягає у послідовному введенні з барабанного дозатора у калориметричну ванну (масивний молібденовий блок, в якому розміщуються корундові тиглі з розтопом і еталоном) наважок компонентів або еталонних речовин, і реєстрації відповідних кривих теплообміну. Тепловий ефект процесу оцінюється за площею фігури теплообміну, яка визначається методами чисельного інтегрування. На початку кожного дослідження розтоп вводили 4–7 наважок чистого металу-розчинника або еталонної речовини (молібдену, який не взаємодіяв з розтопами впродовж 2–3

годин) з метою визначення константи калориметра, точніше коефіцієнта теплообміну згідно з виразом

$$K = \frac{\Delta H_{298}^T n_i}{\int_0^{\tau_{\infty}} \Delta T dt}.$$

Наприкінці або в середині досліду знову записували кілька калібрувальних кривих теплових ефектів, щоб визначити залежність константи калориметра від маси речовини в тиглі. Сукупність значень K , одержаних в одному досліді, обробляли за методом найменших квадратів, припускаючи лінійну залежність $K(x)$ від сумарної маси компонентів у тиглі в молях. Всього упродовж одного експерименту в розтоп вводили 31 зразок. Для проведення дослідів використано метали: магній (99,99%), алюміній (99,9999%), силіцій монокристалічний (99,9999%), молібден (99,6%).

Для розрахунку парціальних ентальпій змішання компонентів використовували рівняння теплового балансу за Тіаном:

$$\Delta \bar{H}_i = \pm K / n_i \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt - \Delta H_{298}^T, \quad (6)$$

де ΔH_{298}^T — ентальпія нагріву 1 моля зразка, який додається, від 298 К до температури досліді, взята з бази даних [16], K — константа калориметра, n_i — кількість добавки [моль], t_{∞} — час релаксації температури під час запису фігури теплообміну, $T - T_0 = \Delta T$ — різниця температур тигля з розтопом та ізотермічної оболонки калориметра, t — час.

З парціальних ентальпій змішання одного з компонентів обчислювали аналогічні параметри для іншого шляхом інтегрування рівняння Гіббса–Дюгема. Інтегральні ентальпії змішання розраховували за рекурентним рівнянням

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + (\Delta \bar{H}_i^{n+1} - \Delta H^n)(x_i^{n+1} - x_i^n) / (1 - x_i^n), \quad (7)$$

яке виконується у випадку малої зміни концентрації компонента i від x_i^n до x_i^{n+1} з додаванням $(n + 1)$ -го зразка.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На першому етапі доцільно було розрахувати термодинамічні властивості (ТДВ) розтопів систем Mg–Si і Al–Mg–Si за різними відомими моделями. Щоб визначити, які з встановлених активностей Силіцію в розтопах системи Mg–Si є вірогідними, ми розраховували їх за

координатами ліній ліквідусу діаграми стану цієї системи в області рівноваг метал (твердий розчин)–розтоп [17], використовуючи рівняння (3) (рис. 1). Як видно з рис. 1, обчислені нами за рівнянням (3) активності Силіцію a_i узгоджуються із даними [13] і змодельованими [6, 11].

Розраховані нами активності Si корелюють із даними [13], що вказує на їхню надійність, оскільки їх визначено найбільш точним методом ЕРС. Активності обох компонентів у розтопах цієї системи відрізняються незначно між собою, але всі вони проявляють великі негативні відхилення від таких для ідеальних розчинів, що викликано сильною взаємодією з іншими компонентами.

За розробленим у [14] методом розраховували термодинамічні властивості розтопів із координат кривої ліквідусу, де є рівновага чистий компонент–рідкий розчин [17]. Так, розраховані за цією методикою парціальні ентальпії змішання Si в розтопах системи Mg–Si в інтервалі $x_{Si} > 0,5$ є менш екзотермічними, ніж у [6, 8, 10] (рис. 2). Це пов'язане з тим, що розроблений у [14] метод є наближеним.

Парціальні й інтегральні ентальпії змішання розтопів системи Mg–Si, розраховані нами із діаграми стану й апроксимовані, та літературні дані для 1350 К наведено на рис. 2.

Видно, що ентальпії змішання розтопів системи Mg–Si залежать прямо пропорційно від температури: чим вища T , тим вони більш екзотермічні. Це зумовлено тим, що ковалентні зв'язки у Si розриваються легше за високої температури; тому ентальпії змішання ро-

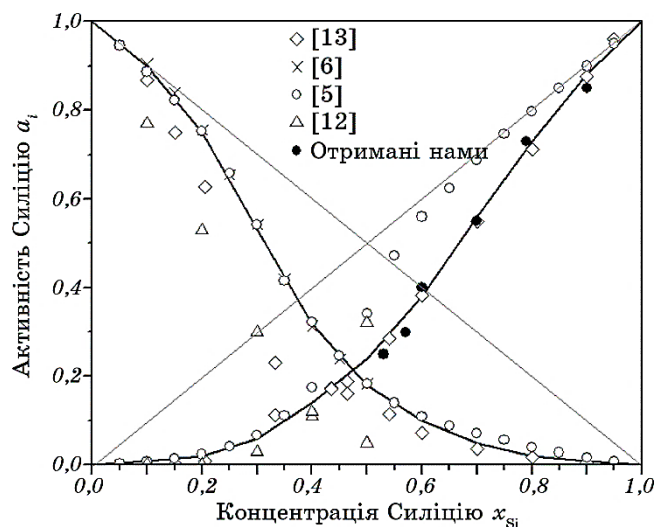


Рис. 1. Активності компонентів у розтопах системи Mg–Si за 1350 К.

Fig. 1. The activities of the components in the melts of the Mg–Si system at 1350 K.

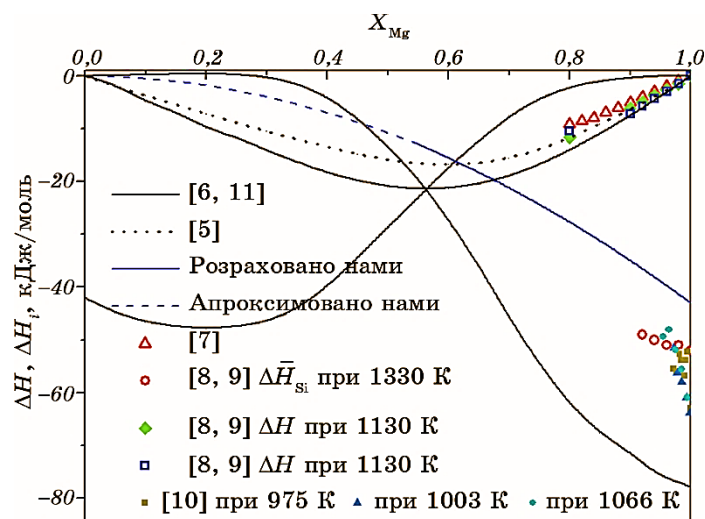


Рис. 2. Парціальні й інтегральні ентальпії змішання розтопів системи Mg–Si.

Fig. 2. Partial and integral enthalpies of mixing of melts of the Mg–Si system.

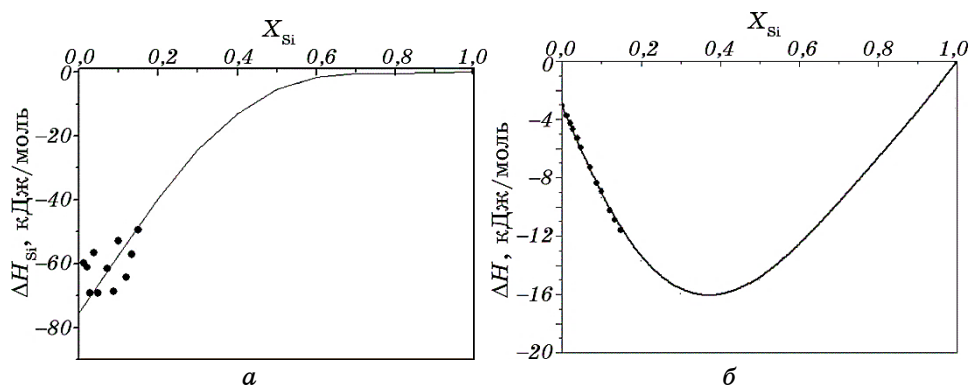


Рис. 3. Парціальні (а) й інтегральні (б) ентальпії змішання розтопів променевого перерізу з $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0,5/0,5$ системи Al–Mg–Si за 1319 ± 2 К.

Fig. 3. Partial (a) and integral (б) enthalpies of mixing of melts of the radial cross-section with $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0.5/0.5$ of the Al–Mg–Si system at 1319 ± 2 K.

зтопів системи Mg–Si за 1350 К є найбільш екзотермічними.

Ентальпії змішання розтопів системи Al–Mg–Si дотепер не визначено. Тому в даній роботі методом калориметрії вперше визначено термохімічні властивості розтопів променевого перерізу з $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0,5/0,5$ системи Al–Mg–Si за 1319 ± 2 К, яких наведено на рис. 3. Як і слід було очікувати, вони є достатньо екзотермічними,

причому, з додаванням у еквіатомовий розтоп потрійної системи Al–Mg–Si Силіцію тепловий ефект його розчинення спочатку зростає, а з $x_{\text{Si}} = 0,45$ — зменшується. Це зумовлено розривом слабких зв'язків Al–Mg й утворенням зв'язків з більшою енергією між Mg і Si. Встановлено, що $\Delta \bar{H}_{\text{Si}} = -79 \pm 6$ кДж/моль, а мінімальна ентальпія змішання розтопу, визначена екстраполяцією, дорівнює $-16,1 \pm 0,6$ кДж/моль і припадає на стоп із $x_{\text{Si}} = 0,45$.

Дослідження розтопів системи Al–Mg–Si є складним експериментальним завданням через високі температури топлення Si та значну леткість Mg. Щоб одержати термохімічні властивості розтопів потрійної системи Al–Mg–Si в усьому інтервалі складів, ми прогнозували їх за «геометричними» й «аналітичною» моделями Редліха–Кістера–Муджіану з аналогічних даних для обмежувальних подвійних систем. Дані для розтопів обмежувальних подвійних систем Al–Si (Mg) було взято з робіт [9, 18] після критичної аналізи їх.

Співставлення розрахованих за моделлю Редліха–Кістера–Муджіану з потрійним внеском у -125 кДж/моль і визначених експериментально парціальних й інтегральних ентальпій змішання розтопів системи Al–Mg–Si показало, що вони добре узгоджуються між собою. Їх наведено на рис. 4.

Видно, що мінімум ΔH для потрійних розтопів системи Al–Mg–Si припадає на область концентрацій стопів, що знаходяться поблизу єдиної сполуки Mg_2Si ($T_{\text{топ.}} = 1358$ К), яка топиться конгруентно. Цього слід було очікувати. Одержані термохімічні властивості роз-

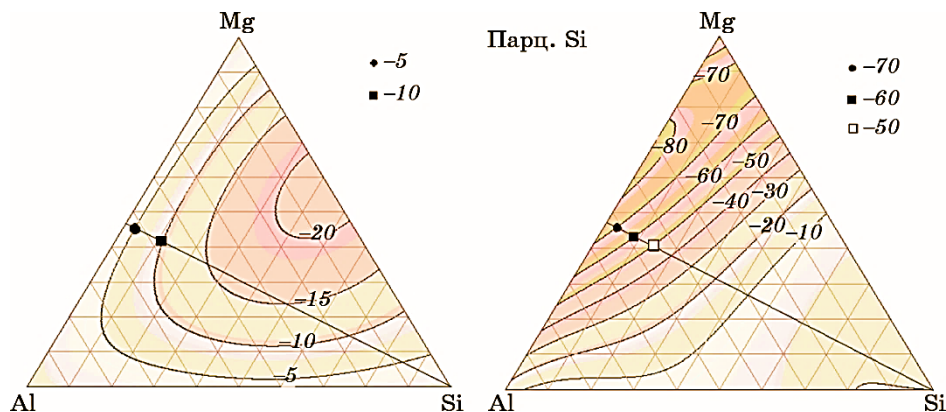


Рис. 4. Ізоентальпії змішання розтопів системи Al–Mg–Si за 1319 К, розраховані за моделлю Редліха–Кістера–Муджіану з потрійним внеском у -200 кДж/моль.

Fig. 4. Isoenthalpies of mixing of melts of the Al–Mg–Si system at 1319 K, calculated according to the Redlich–Kister–Mujian model with a triple contribution of -200 kJ/mol.

топів системи Al–Mg–Si вказують на те, що найбільш сильні зв'язки між різнойменними атомами утворюються у стопах, близьких за складом до фази Mg_2Si , які, ймовірно, за все, характеризуються теж високими температурами топлення.

Слід зазначити, що прогнозовані ентальпії змішання розтопів системи Al–Mg–Si потребують додаткового експериментального підтвердження.

Ми також за вказаним моделюванням розраховували активності компонентів, Гіббсові енергії й ентропії змішання розтопів даної системи. Активності Силіцію в розтопах цієї системи проявляють великі негативні відхилення від ідеальних розчинів, що спричинено сильною взаємодією з іншими компонентами. Активності двох інших компонентів демонструють помірні відхилення від Раулевого закону. Це корелює з їхніми парціальними ентальпіями змішання. За температури у 1350 К мінімальна Гіббсова енергія дорівнює $-18,1$ кДж/моль, а $\Delta S_{\min} = -2,2$ Дж/(моль·К). Таким чином, одержано всю інформацію про термодинамічні властивості вивчених розтопів системи Al–Mg–Si.

Термохімічні властивості розтопів системи Al–Mg–Si вказують на те, що найбільш сильні зв'язки між різнойменними атомами утворюються в розтопах, близьких за складом до фази Mg_2Si , що характеризується високими температурами топлення та значними енергіями взаємодії між різнойменними атомами. Одержані термодинамічні властивості вивчених розтопів можуть бути використані для прогнозування аналогічних характеристик розтопів четвертих і більш багатокомпонентних систем.

4. ВИСНОВКИ

1. Розраховані за координатами ліній ліквідусу діаграми стану системи Mg–Si в області рівноваги Силіцій–розтоп з використанням виведеного рівняння значення активностей Si в розтопах є вірогідними, оскільки вони добре узгоджуються із літературними змодельованими даними та визначеними найбільш точним методом ЕРС.
2. Показано, що активності обох компонентів у розтопах системи Mg–Si відрізняються між собою, але всі вони проявляють великі негативні відхилення від таких для ідеальних розчинів.
3. Встановлено, що ентальпії змішання розтопів системи Mg–Si прямо пропорційно залежать від температури. Це зумовлено тим, що ковалентні зв'язки у Si розриваються легше за високої T ; тому ентальпії змішання розтопів системи Mg–Si за 1350 К є більш екзотермічними.
4. Вперше досліджені методом калориметрії парціальні й інтегральні ентальпії змішання розтопів променевого перерізу $x_{\text{Al}}/x_{\text{Mg}} = 0,5/0,5$ потрібної системи Al–Mg–Si за 1319 ± 2 К демонструють

великі екзотермічні теплові ефекти. Встановлено, що $\Delta\bar{H}_{\text{Si}} = -79 \pm 6$ кДж/моль, а мінімальна ентальпія змішання розтопу, визначена екстраполяцією, дорівнює $-16,1 \pm 0,6$ кДж/моль і припадає на стоп з $x_{\text{Si}} = 0,45$.

5. Показано, що з додаванням у розтоп потрібної системи Al–Mg–Si Силіцію тепловий ефект його розчинення спочатку зростає, а з $x_{\text{Si}} = 0,45$ — зменшується. Це зумовлено розривом слабких зв'язків Al–Mg й утворенням зв'язків з більшою енергією між Mg і Si. Мінімум ΔH для потрібних розтопів системи Al–Mg–Si припадає на область концентрацій стопів, що знаходяться поблизу сполуки Mg_2Si ($T_{\text{топ.}} = 1358$ К), яка топиться конгруентно. Одержані термохімічні властивості розтопів системи Al–Mg–Si вказують на те, що найбільш сильні зв'язки між різнойменними атомами утворюються в стопах, близьких за складом до фази Mg_2Si , які, ймовірно, за все, характеризуються теж високими температурами топлення.

6. Визначені експериментально ентальпії змішання розтопів системи Al–Mg–Si найліпше узгоджуються із розрахованими за моделлю Редліха–Кістера–Муджіану з потрібним внеском у -125 кДж/моль. За вказаним моделлю розраховували також активності компонентів, Гіббсові енергії й ентропії змішання розтопів даної системи. Активності Силіцію в розтопах цієї системи проявляють великі негативні відхилення від таких для ідеальних розчинів, що викликано сильною взаємодією з іншими компонентами. Активності двох інших компонентів демонструють помірні відхилення від Раулевого закону. За температури у 1350 К мінімальна Гіббсова енергія дорівнює $-18,1$ кДж/моль, а $\Delta S_{\text{min}} = -2,2$ Дж/(моль·К).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Dargusch, *The Role of Microstructure in the Creep of Die Cast Magnesium Alloy* (Thesis of Diss. for PhD) (Brisban: University of Queensland: 1998).
2. N. Hohné, M. Elzen, J. Rogelj, B. Metz, T. Fransen, T. Kuramochi, A. Olhoff, J. Alcamo, H. Winkler, S. Fu, M. Schaeffer, R. Schaeffer, G. P. Peters, S. Maxwell, and N. K. Dubash, *Nature*, **579**: 25 (2020).
3. A. H. Musfirah and A. G. Jaharah, *J. Applied Sci. Research*, **8**: 4865 (2012).
4. M. S. Yoo, Y. C. Kim, S. Ahn, and N. J. Kim, *Mater. Sci. Forum*, **419–422**: 419 (2003).
5. J. M. Eldridge, E. Miller, and K. L. Komarek, *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, No. 6: 775 (1967).
6. R. Geffken and E. Miller, *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**: 2323 (1968).
7. K. B. Poyarkov, *Issledovanie Termodinamicheskikh Svoistv i Termicheskoy Stabil'nosti Poluprovodnikovyykh Soyedineniy Magniya s Ehlementami IV Gruppy Periodicheskoy Sistemy D. I. Mendeleeva* [Study of the Thermodynamic Properties and Thermal Stability of Semiconductor Compounds of Magnesium with Elements of the IV Group of the Periodic Table D. I. Mendeleev] (Thesis of Diss. for Cand. Chem. Sci.) (Moskva: 1981) (in Russian).
8. B. C. Sudavtsova, G. I. Batalin, and L. N. Zelenina, *Ukrayins'kyi Khimichnyi*

- Zhurnal*, **54**, No. 6: 655 (1988) (in Russian).
9. V. S. Sudavtsova, *Termodinamika Metalurgiyinykh i Zvaryval'nykh Rozplaviv. Ch. 2 (Splavy na Osnovi Sylitsiyu i Midi)* [Thermodynamics of Metallurgical and Welding Melts. Part 2 (Alloys Based on Silicon and Copper)] (Kyiv: Lohos: 2005) (in Ukrainian).
 10. H. Feufel, T. Godecke, H. L. Lukas, and F. Sommer, *J. Alloys Compd.*, **247**, Iss. 1–2: 31 (1997).
 11. I. H. Jung, D. H. Kang, W. J. Park, N. J. Kim, and S. H. Ahn, *Calphad*, **31**, Iss. 2: 192 (2007).
 12. I. T. Sryvalin, O. A. Esin, and B. M. Lepinskikh, *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, **38**, No. 5: 1166 (1964) (in Russian).
 13. Y. K. Rao and G. R. Belton, *Thermodynamic Properties of Mg–Si System* (Eds. N. A. Gokcen) (The Metallurgical Society of AIME: 1981), p. 75.
 14. V. S. Sudavtsova, V. A. Makara, and V. H. Kudin, *Termodinamika Metalurgiyinykh i Zvaryval'nykh Rozplaviv. Ch. 3* [Thermodynamics of Metallurgical and Welding Melts. Pt. 3] (Kyiv: Lohos: 2005) (in Ukrainian).
 15. V. S. Sudavtsova, M. O. Shevchenko, M. I. Ivanov, and V. H. Kudin, *Termodinamichni Vlastyvoli Splaviv Podviynykh i Potriynykh System, Utvorenykh Aluminium, Perekhidnymy ta Ridkiszozemel'nyy Metalamy* [Thermodynamic Properties of Alloys of Double and Ternary Systems Formed by Aluminium, Transition and Rare Earth Metals] (Kyiv: Naukova Dumka: 2021) (in Ukrainian).
 16. A. T. Dinsdale, *Calphad*, **15**, Iss. 4: 319 (1991).
 17. *Binary Alloy Phase Diagrams* (Eds. T. B. Massalski) (Ohio: ASM International: 1990).
 18. P. Liang, H. L. Su, P. Donnadieu, M. G. Harmelin, A. Quivy, and P. Ochin, *Z. Metallkd.*, **89**, No. 8: 536 (1998).