

## بسمه تعالی

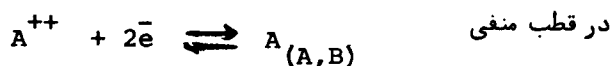
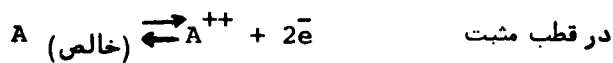
روشی نو در بررسی نمودار حالات<sup>۱</sup> دستگاه آلیاژهای دوتائی (سرب ، تلور)  
به وسیله اندازه گیری نیروی الکتروموتوری پیلها

نوشته: ناصر منیـــــــری  
استادیار تمام وقت دانشکده فنی

### خلاصه

ضمن مطالعه دقیق دستگاه آلیاژهای دوتائی ، به روش نیروی الکتروموتوری پیلها ، با پایه تلور Te-X (که در آن X یک عنصر از گروه سه ، چهار یا پنج B از جدول مندلیف است) ، که می توانند به پیدایش نیمه هادی ها یا بیشکلیها<sup>۲</sup> منتهی شوند ، توانستیم نمودار حالات میعان دستگاه سرب - تلور را تعیین کنیم . از آنجائیکه این نمودار در بعضی موارد با داده های سایر محققین تطابق نداشت ، مجبور شدیم از روی کمیت های گرما پویائی<sup>۳</sup> تحولات مایع و جامد بدست آمده از روشهای تجزیه و تحلیل حرارتی بر اثر تفکیک (A.T.D)<sup>۴</sup> ، کالری سنجی<sup>۵</sup> و کولمب سنجی<sup>۶</sup> پیوند این نتایج را بدست آوریم .

به شکل زیر می باشد :

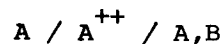


بعلت برقراری تعادل های یونی در قطب های مثبت و منفی می توان پتانسیل شیمیائی جسم A را در آن دو قطب بصورت دو رابطه زیر بیان نمود :

### اساس روش نیروی الکتروموتوری پیلها

اساس این روش ، بر اندازه گیری نیروی الکتروموتوری

در مرز یک پیل از نوع :



مبتنی می باشد که در آن ، الکترودمرجع ، از مایع A و الکترودماندازه گیری از یک آلیاژ مایع (A,B) با غلظت کاملاً معین ، ساخته شده و یونهای A<sup>++</sup> که هدایت یونی را بر عهده دارند به صورت کلرور A ، توسط یک الکترولیت وارد عمل می شوند . بازه<sup>۷</sup> الکترودماندازه گیری - الکترودمحل تعادل های یونی

1- Diagramme de phases

2- Amorphes

3- Thermodynamique

4- Analyse Thermique Differentielle

5- Calorimétrie

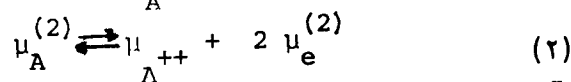
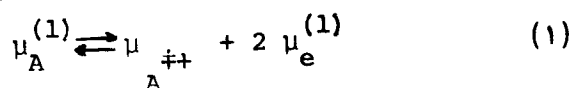
6- Coulométrie

7- Intervalle

مشخص کردن ناحیه مرکب  $PbTe$ ، نتایج بدست آمده از روشهای اندازه گیری پدیده هال (مرجع ۱) و کولمب سنجی نگارنده، نشان می دهند که ناحیه مطلوب، ناحیه باریکی است در حدود  $10^{-2}$  مولکول درصد، در طرفین پنجاه درصد ترکیب سرب تلور. بنابراین، بعدها این ناحیه را بوسیله یک خط عمود بر محور ترکیبها،  $x_{Te} = 0/5$ ، نشان خواهیم داد و همچنین این مقدار از ترکیب برای تدوین آزمونهای پیوندی بکار گرفته خواهد شد. نتایجی که، در آینده از آن صحبت خواهد شد، اساساً شامل میعان و درجه حرارت های اوتکتیک<sup>۲</sup> نمودار حالتی هستند که با استفاده از فلزاتی با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد، بدست آمده است.

برای انجام آزمایش، پیلها—سی از نوع  $Pb/Pb^{++}/Pb,Te$  را در سلولهای سربسته از جنس پیرکس، برای درجه حرارت های پائین، و در سلولهای سرباز از جنس آلومین، برای درجه حرارت های زیاد، طبق شکل های (۱) تهیه نموده و تغییرات نیروی الکتروموتوری،  $E$ ، را بر حسب متغییر درجه حرارت،  $T$ ، از دمای ۶۲۳ تا ۱۲۷۳ درجه کلوین، با زاویه ترکیبات مختلف آلیاژهای سرب تلور اندازه گیری می کنیم. همانطوریکه گفته شده نیروی الکتروموتوری اندازه گیری شده به وسیله رابطه<sup>(۳)</sup> با فعالیت سرب در آلیاژهای سرب—تلور وابسته است و لذا با سرد شدن یک آلیاژ همگن، نیروی الکتروموتوری تنها به درجه حرارت بستگی داشته و با شیب یک نواخت تغییر می کند. ولی چون آلیاژ پس از عبور از مرز میعان، به دو حالت مایع و جامد بدل می شود. و به هنگام نزول درجه حرارت، مقدار ترکیب نیز تغییر می کند، در نتیجه نیروی الکتروموتوری بدرجه حرارت و غلظت حالت مایع نیز وابستگی پیدا می کند. سرانجام در لحظه عبور از مرز تک حالتی به دو حالتی تغییرشدهی در شیب منحنی های  $E=f(T)$  دیده خواهد شد (شکل ۲).

مسئله نقطه میعان، همان لحظه تغییر شیب می باشد. در شکل (۳) مرز حالت مایع پیشنهادی توسط سایر محققین (مراجع ۱، ۲، ۳)، و حالتی که به وسیله اندازه گیری های نیروی الکتروموتوری پیلها بدست آمده است، دیده می شود. همچنین در این شکل دو نقطه میعان حاصل از اندازه گیری کالری سنجی در ۷۲۷ درجه کلوین، توسط کاسته<sup>۴</sup> و همکارانش (مرجع ۴) را مشاهده خواهید کرد.



از آنجائیکه پتانسیل شیمیائی یونهای  $A^{++}$  در تمام الکترولیت ثابت و پتانسیل شیمیائی هر جزء متشکله یک دستگاه مساوی آنتالپی آزاد مخصوص همان جزء می باشد، لذا نیروی الکتروموتوری اندازه گیری شده،  $E$ ، در مرز پیلها مستقیماً وابسته به آنتالپی آزاد تفکیکی مولکول  $A$  در آلیاژ، نسبت به آنتالپی آزاد مولکولی در مایع خالص  $A$  است. در نتیجه

$$\bar{G}_A^{(2)} - \bar{G}_A^O = \Delta \bar{G}_A = RT \log a_A = -2.E.F. \quad (3)$$

که در آن،  $F$ ، عدد ثابت فاراد،  $a_A$  فعالیت جسم  $A$  در آلیاژ،  $\bar{G}_A^O$  آنتالپی آزاد مولکولی جسم خالص  $A$  در درجه حرارت به کلوین و  $R$  عدد ثابت ریذبرگ می باشد. از طرف دیگر آنتالپی و آنترپی تفکیکی جسم  $A$  در قطب منفی بترتیب عبارتند از:

$$\bar{H}_A^{(2)} - \bar{H}_A^O = \Delta \bar{H}_A = -2F \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) / \left( \frac{\partial}{\partial T} \right) \quad (4)$$

$$\bar{S}_A^{(2)} - \bar{S}_A^O = \Delta \bar{S}_A = 2F \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad (5)$$

با در نظر گرفتن نظریه یونی، پیشبینی می شود که در دستگاه های تک حالتی<sup>۱</sup> تغییرات نیروی الکتروموتوری پیلها باید به صورت یک تابع خطی  $(E=aT+b)$  بر حسب درجه حرارت،  $T$ ، باشد. با در نظر گرفتن این رابطه و روابط (۴) و (۵)، می توان تمامی مشخصات گرمایی دستگاه را به وسیله  $E$ ، طبق روابط زیر بدست آورد:

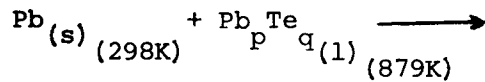
$$\Delta \bar{H}_A = -2b.F \quad \text{و} \quad \Delta \bar{S}_A = 2a.F$$

بر اساس، مطالعه نمودار حالات دستگاه سرب—تلور را، که تاکنون مورد توجه بسیاری از محققین بوده است، با استفاده از انگارهای<sup>۲</sup> بالا، از نوشروع کردیم. البته انتخاب آلیاژ سرب—تلور باین دلیل بوده که تشخیص ناحیه مرکب  $PbTe$ ، که از خواص نیمه هادی برخوردار است، خیلی مهم بنظر می رسیده است.

### روش آزمایش

قبل از بیان روش آزمایش، یادآوری می شود که برای

به کمک کالری سنج کالوهی<sup>۳</sup> ۱۲۷۳ درجه کلوین صورت گرفته است. برای جلوگیری از اکسیداسیون فلزات، آنها را زیر یک جریان دائمی آرگن قرار می دهند. هنگام افزودن سرب (یا تلور) در حمام آلیاژ مایع، پدیده های حرارتی اندازه گیری و طبق فعل و انفعال زیر، بر یک مولکول عنصر حل شده برگردانیده می شوند:



تغییرات آنتالپی  $\Delta H$  به دو کمیت بستگی دارد. یکی تغییرات آنتالپی سرب (یا تلور) بین ۲۹۸ و ۸۷۹ درجه کلوین و دیگری آنتالپی تفکیکی حالت مایع خالص مولکول سرب (یا تلور) در آلیاژ سرب - تلور به ترکیب

$$x_1 \text{Pb} + x_2 \text{Pb} = \frac{p}{p+q} \text{ در آن } x_1 \text{ و } x_2 = \frac{p+1}{p+q+1}$$

تعداد مولکولهای سرب و تلور می باشد. بنابراین:

$$H = \Delta H_{\text{Pb}} + \int_{298}^{T_f} C_{p\text{Pb}}(s) \cdot dT + L_{f\text{Pb}} + \int_{T_f}^{879} C_{p\text{Pb}}(l) \cdot dT$$

که در آن  $T_f$  و  $L_{f\text{Pb}}$  به ترتیب، درجه حرارت ذوب و گرمای نهان ذوب مولکولی سرب می باشد. کمیت های گرما یابی سرب و تلور از جداول هولتگرن (مرجع ۵) استخراج شده اند.

برای آلیاژهای غنی از سرب، مدرج کردن به وسیله افزایش سرب در سرب مذاب انجام می گیرد، ولی وقتی در ناحیه غنی از تلور هستیم بعلت نسبتا بالا بودن نیروی کشش بخار تلور، از افزودن آلومین آلفا از نوع N.B. استفاده شده است. نتایج بدست آمده را در شکل (۶) مشاهده می کنید. ناپیوستگی پدیده های حرارتی، به ما اجازه می دهد که نقاط میعان را در ناحیه  $0.064 < X_{\text{Te}} < 0.042$  از یک سو، و در ناحیه  $0.0812 < X_{\text{Te}} < 0.0797$  از سوی دیگر، تعیین کنیم. از مقایسه نتیجه آخری با آنچه که در شکل ۵ برده شده، یک تطابق قابل قبول به وجود می آید.

پراکندگی نتایج بدست آمده سبب شد که دستگاه سرب - تلور را از طریق تجزیه و تحلیل حرارتی بر اثر تفکیک (A.T.D)، کالری سنجی و کولمب سنجی نیز مورد مطالعه قرار گیرد.

### روش A.T.D

سلول A.T.D در شکل ۴ نشان داده شده است. آلیاژ (سرب، تلور) و مرجع (پودر آلومین) در بوتله های پیرکسی یا کواترتزی قرار دارند. ته این بوتله ها جهت قرار گرفتن جوش گرم ترموکوپل، Pt-PtRh%10، جای سازی مخصوص شده است. برای دوری جستن از اکسیداسیون فلزات و بخار شدن تلور، این بوتله ها را ابتدا از هوا تخلیه و سپس مسدود می کنیم. آنگاه سلول را در داخل کوره الکتریکی، که سرعت صعود و نزول درجه حرارت آن بین ۱ تا ۴ درجه در دقیقه قابل تنظیم است، قرار می دهیم. آلیاژها با قرار گرفتن در حرارت ۵۰ درجه بیشتر از نقطه ذوبشان، به مدت ۱۸ تا ۲۴ ساعت، همگن می گردند. با تولد اولین دور، نقاط تبدیل حالت، با سرعت ۳ درجه در دقیقه، بدست می آید. برای مشخص نمودن وضعیت دقیق این نقاط کافی است که سرعت سرد شدن یا گرم شدن را ۱ یا ۲ درجه در دقیقه پائین بیاوریم. نقاط اوتکتیک و نقاط میعان را می توان از این راه مشخص و تفکیک نمود، ولی هرگز نمی توان ناحیه انحلال جامد سرب در تلور را تعیین کرد. باید متذکر شد که برای اجتناب از برخورد با مشکلات ناشی از پدیده تاخیر در انجماد در تعیین نقاط میعان تنها جهت صعودی درجه حرارت، با تقریب ۵/۵ درجه، مورد استفاده واقع شده است. در شکل ۵، نتایج بدست آمده از طریق A.T.D و طرق نیروی الکترو-موتوری و کاستنه (مرجع ۴) را یکجا مشخص نموده ایم. چنانکه ملاحظه می شود یکدیگر را تایید می کنند.

### روش کالری سنجی

در این روش آنتالپی تفکیکی حل سرب یا تلور را در آلیاژهای سرب - تلور، از راه "سقوط"<sup>۱</sup> مورد مطالعه قرار می دهیم. هر چند در شرایط تک دمایی<sup>۲</sup> ۸۷۹ درجه کلوین، تعیین بینش از دو نقطه از حالت میعان را میسر نمی سازد، با این وصف اگر این نتایج با نتایجی که روشهای پیشین بدست آمده تطابق کند بسیار مهم خواهد بود. آزمایشها

لذا، برای مشخصات اوتکتیک غنی از تلور، اعداد زیر پیشنهاد شده است:

$$X_{Te_E} \approx 0/892 \quad \text{و} \quad T_E = 686$$

### روش کولمب سنجی

این روش، علاوه بر تعیین بعضی نقاط میعان می‌تواند به منزله وجود ناحیه مرکب بکار رود. روش کولمب سنجی، مبتنی بر تغییر ترکیب درصد یک آلیاژ در اثر عبور یک جریان مشخص "i" در زمان معلوم "t" از یک پیل الکتروشیمی از نوعی که از آن در روش نیروی الکتروموتوری صحبت کردیم، می‌باشد. تغییر مقدار درصد آلیاژ به اندازه الکتریسته ای وابسته است که بر طبق قانون فاراده از سلول عبور کرده است. برحسب جهت جریان، سرب از الکتروود مرجع به طرف آلیاژ، یا برعکس آن، منتقل می‌شود. طبق نظریه یونی، با بالا رفتن غلظت سرب موجود در یک آلیاژ مایع همگن غنی از تلور، در درجه حرارت ثابت، نیروی الکتروموتوری نزول می‌کند، زیرا که فعالیت سرب بدین ترتیب افزایش پیدا کرده است. بعد از عبور از مرز میعان با حضور دو حالت با ترکیبات ثابت رو به رو می‌شویم، ولی نسبت‌های آنها به تناسب عبور جریان تغییر می‌کند. لذا نیروی الکتروموتور اندازه گیری شده در ناحیه دو حالت<sup>۱</sup> مادامی که به حد ناحیه مرکب PbTe نرسیده ثابت می‌ماند.

در مرحله اول، روش کولمب سنجی را روی آلیاژهایی که به وسیله اندازه گیری نیروی الکتروموتوری مطالعه شده بود اعمال نمودیم. پس از این کار معلوم شد که بازده جریان دقیقاً صد درصد می‌باشد. بعلاوه، با تغییر غلظت و درجه حرارت به فاصله های کم، از شروع آزمایش تا وضعیت حدسی نقطه اوتکتیک، می‌توان موضع این نقطه را به طور دقیق در  $X_{Te} = 0/8928$  تثبیت نمود. چنانکه در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، با نتایجی که از اندازه گیری های ما با روش نیروی الکتروموتوری بدست آمده بود هم گروه شده اند.

در مرحله دوم، دانستن وجود ناحیه مرکب PbTe، در یک درجه حرارت اختیاری مثلا ۷۷۹ درجه کلوین، برای ما مهم بود. این بار آزمایش را از یک آلیاژ  $X_{Te} = 0/8855$  یا مخلوط دو حالت با نسبت ترکیب مختلف شروع کردیم و هر دفعه نیروی الکتروموتوری و غلظت جدید

الکتروود را اندازه گیری نموده نتایج حاصله را روی شکل ۷ بردیم. چنانکه ملاحظه می‌شود این منحنی از سه شاخه مجزا تشکیل شده است. شاخه AB مربوط است به تک حالت غنی از تلور که در آن B مسلما "نقطه ای از منحنی میعان است". شاخه BC مربوط به ناحیه دو حالت غنی از تلور است، که قاعدتا C، وجود حدی از ناحیه مرکب PbTe را در ۷۷۹ درجه کلوین مشخص می‌کند. از این نقطه به بعد، (شاخه CD)، انجام اندازه گیری ها مشکل می‌گردد، و یا نیروهای الکتروموتوری بدست آمده پایدار نیستند. ولی با وجود این، همیشه پائین تر از نیروی الکتروموتوری ناحیه دو حالت می‌باشد. بالاخره، همانطوریکه در شکل ۷ مشاهده می‌شود، حد ناحیه تک حالت PbTe، (در طرف تلور خالص)، در نزدیکی  $X_{Pb} = 0/4998$  مستقر می‌باشد (دقت توزین نمونه‌ها در شروع عمل، با تقریب  $10^{-4}$  پیکراغشاری، تعیین شده‌اند). بنظر می‌آید که این نتیجه نسبی با نتیجه اندازه گیری پدیده هال (مرجع ۴) تطابق دارد. نتیجه حاصله از این بررسی، تعیین خود ناحیه تک حالت ترکیب PbTe در ۷۷۹ درجه کلوین، در طرف غنی از تلور است. ولی آزمایش برای طرف غنی از سرب تاکنون پایان نیافته است و به آنچه که پیشبینی می‌شده نزدیک شده ایم.

### بحث و نتیجه کلی

از روی نتایج بدست آمده از راه نیروی الکتروموتوری پیلها، توانستیم خواص گرماپویائی حالت مایع آلیاژ سرب-تلور را تعیین کنیم. از سوی دیگر، با شناسائی آنتالپی آزاد (مرجع ۴). تشکیل ترکیب PbTe، توانستیم وابستگی بین کمیت‌های گرماپویائی نمودار حالات دستگاه PbTe را با درجه حرارت اوتکتیک در اختیار در آوریم.

#### ۱- ناحیه حلالیت سرب در تیلور

با استفاده از نتایج روش نیروی الکتروموتوری و انتگرال گیری گیبس - دوهم<sup>۲</sup> اندازه فعالیت تلور را در ترکیب اوتکتیک، بخصوص در ۸۵۷ درجه کلوین، که برابر  $a_{Te} = 0/875$  است، بدست آوردیم. همانطوری که نتایج کاستنه و همکارانش (مرجع ۴) در ۷۳۷ درجه کلوین و نتایج اندازه گیری کولمب سنجی و کالری سنجی نگارنده در ۸۷۹

می شود :

$$\Delta G_{\text{PbTe}} \approx 0/5 \left[ \bar{G}_{\text{Pb}(1)} - G_{\text{Pb}(1)}^{\circ} \right]$$

اندازه گیریهای الکتروموتوری نشان می دهند که در ۶۸۶ درجه کلوین مقدار  $\Delta G_{\text{Pb}}^{\circ} = -۶۶۲۳۷$  ژول بر مولکول می باشد، در نتیجه  $\Delta G_{\text{PbTe}}^{\circ} = -۳۳۱۱۸$  ژول بر مولکول می گردد. مکتیر<sup>۱</sup> و همکارانش (مرجع ۶)، آنتالپی آزاد تشکیل PbTe را به طریق فعل و انفعالی

$\text{Pb}(1) + \text{Te}(s) \rightleftharpoons \text{PbTe}(s)$  تعیین کرده اند. مقدار بدست آمده،  $-۳۳۲۹۴$  ژول بر مولکول، به خوبی با پیشنهاد ما تطابق دارد.

هرگاه مشخصات اوتکتیک را مقادیر پیشنهادی هانسن (مرجع ۱) در نظر بگیریم مقادیر برآورده شده بطریق بالا و مقادیر تجربی را جهت مقایسه در جدول زیر بیاوریم :

ملاحظه میشود که آزمون های وابسته به مختصات پیشنهادی کار حاضر، مناسبتر میباشد و احتساب حلالیت نسبی سرب در تلور جامد، هنگامی که ترکیب اوتکتیک پائین تر از مقدار پیشنهادی ما، در کار حاضر باشد، مانع تعدیل اختلاف نسبتاً مهم موجود بین مقادیر تجربی و مقادیر محاسبه ای می شود.

درجه کلوین نشان می دهند  $\text{H}_{\text{Te}}$  در ناحیه تک حالت غنی از تلور، عملاً صفر است. پس می توان گفت که فعالیت تلور در آلیاژ، در مشخصات اوتکتیک، نیز برابر ۰/۸۷۵ می باشد. این مقدار را می توان با آنچه که از راه محاسبه، با فرض صفر بودن حلالیت حالت جامد، بدست می آید، مقایسه نمود :

$$a_{\text{Te}} = \exp - \frac{L_{\text{Te}}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fTe}}} \right) = 0/848$$

که در آن  $L_{\text{Te}} = ۱۷۴۸۹$  ژول بر مولکول،  $T_{\text{fTe}} = ۷۲۵$  درجه کلوین (مرجع ۵) و  $T = ۶۸۶$  درجه کلوین می باشد. دو مقدار بدست آمده کاملاً منطبق اند و نشان می دهند که ناحیه حلالیت جامد کاملاً باریک است.

#### تبصره

با پذیرش اینکه حد حلالیت سرب در تلور، در درجه حرارت اوتکتیک مساوی ۰/۵ است و مقدار تلور از قانون راولت تبعیت می کند، رابطه قبلی به رابطه زیر برمی گردد :

$$\frac{a_{\text{Te}(1)}}{a_{\text{Te}(s)}} = \exp - \frac{L_{\text{Te}}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fTe}}} \right) a_{\text{Te}(s)} = 0/۸۰۱$$

بنابراین می توان پذیرفت که وجود یک حلال جامد، اختلاف بین مقدار تجربی و مقدار برآوردی فعالیت تلور را افزایش خواهد داد.

#### ۲- برآورد آنتالپی آزاد تشکیل ترکیب معین

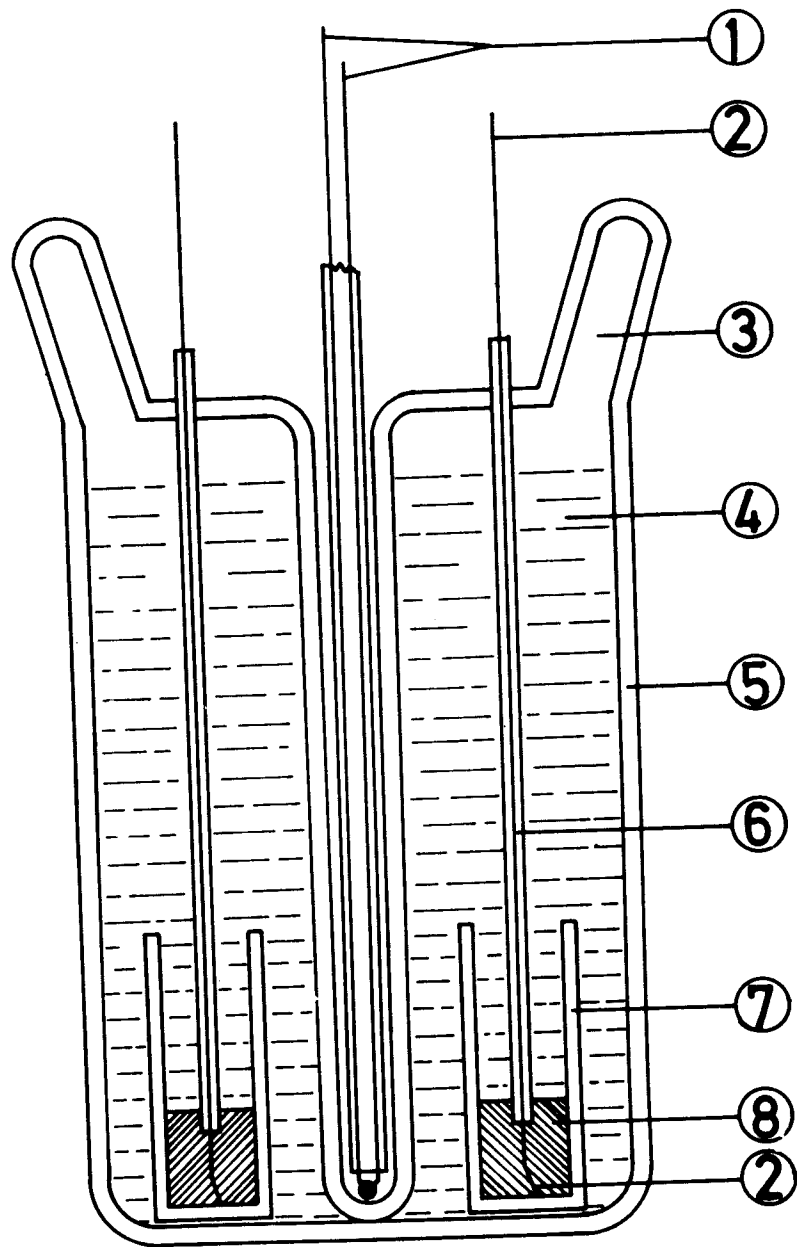
با در نظر گرفتن نتیجه بحث قبل، می توان آنتالپی آزاد تشکیل ترکیب معین را بدست آورد و با مقدار بدست آمده از طریق آزمایش (مرجع ۶)، مقایسه کرد. در درجه حرارت اوتکتیک، می توان نوشت :

$$\bar{G}_{\text{Pb}(1)} = \bar{G}_{\text{Pb}(\text{Pb}, \text{Te})} \text{ و } \bar{G}_{\text{Te}(\text{Pb}, \text{Te})} = \bar{G}_{\text{Te}(1)}$$

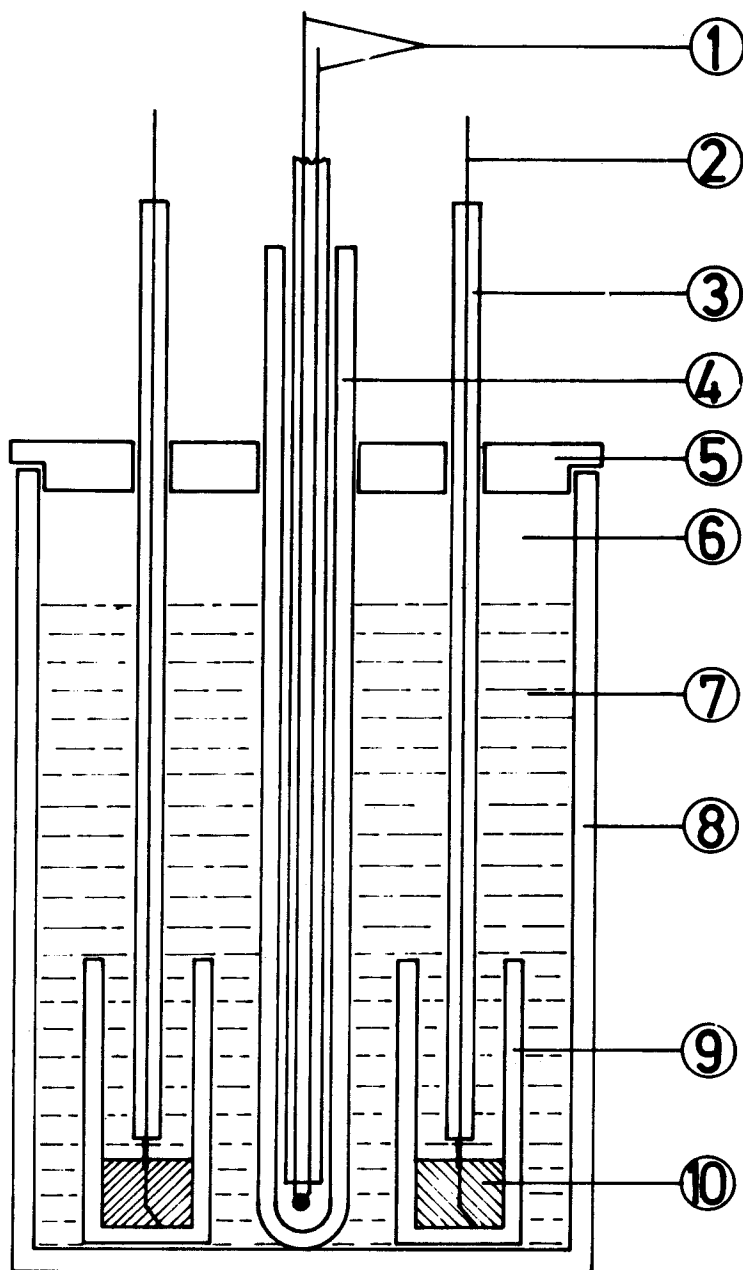
$$\bar{G}_{\text{Te}(s)}$$

آنتالپی آزاد تشکیل یک مولکول PbTe از روی ۰/۵ مولکول سرب مایع و ۰/۵ مولکول تلور جامد به صورت زیر نوشته

مشخصات اوتکتیک	مقدار برآورد شده برحسب ژول بر مولکول $\Delta G_{PbTe}$	مقدار تجربی برحسب ژول بر مولکول $\Delta G_{PbTe}$
$X_E = 0/8928$ $T_E = 0/686$ کار حاضر	-۳۳۱۱۸	-۳۳۲۹۴
$X_E = 0/855$ $T_E = 0/678$ هانسن	-۳۱۵۱۶	-۳۳۳۴۲
$X_E = 0/81$ $T_E = 651$ هولتگرن	-۳۰۴۱۸	-۳۳۵۱۶

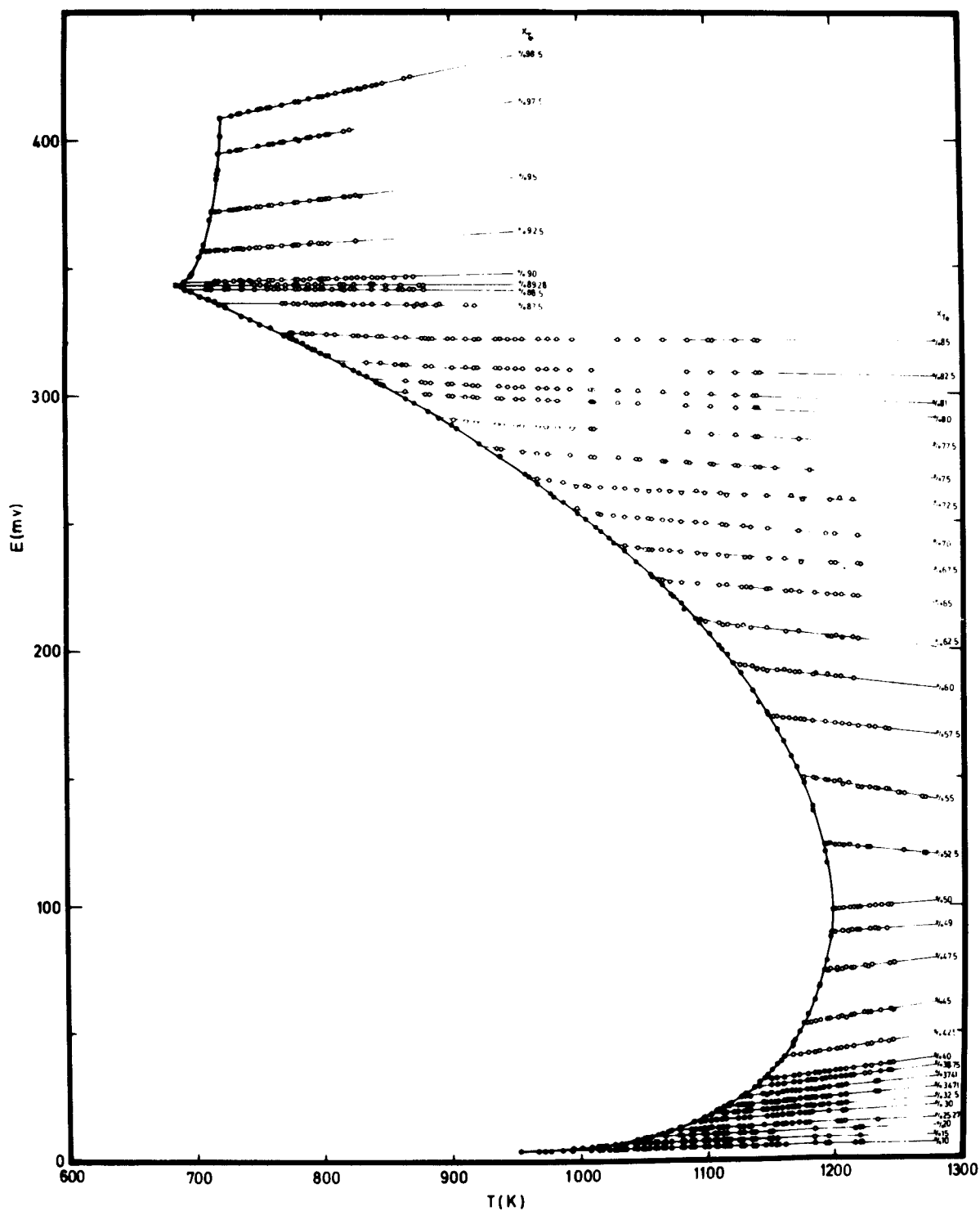


- شکل ۱ - الف : ۱- ترموکوپل  
 ۲- اتصال الکتریکی ۳- دریچه شارژ ۴-  
 الکتروود ۵- سلول پیرکسی ۶- روکش پیرکسی  
 ۷- بوتله پیرکسی ۸- آلیاژ یا سرب خالص

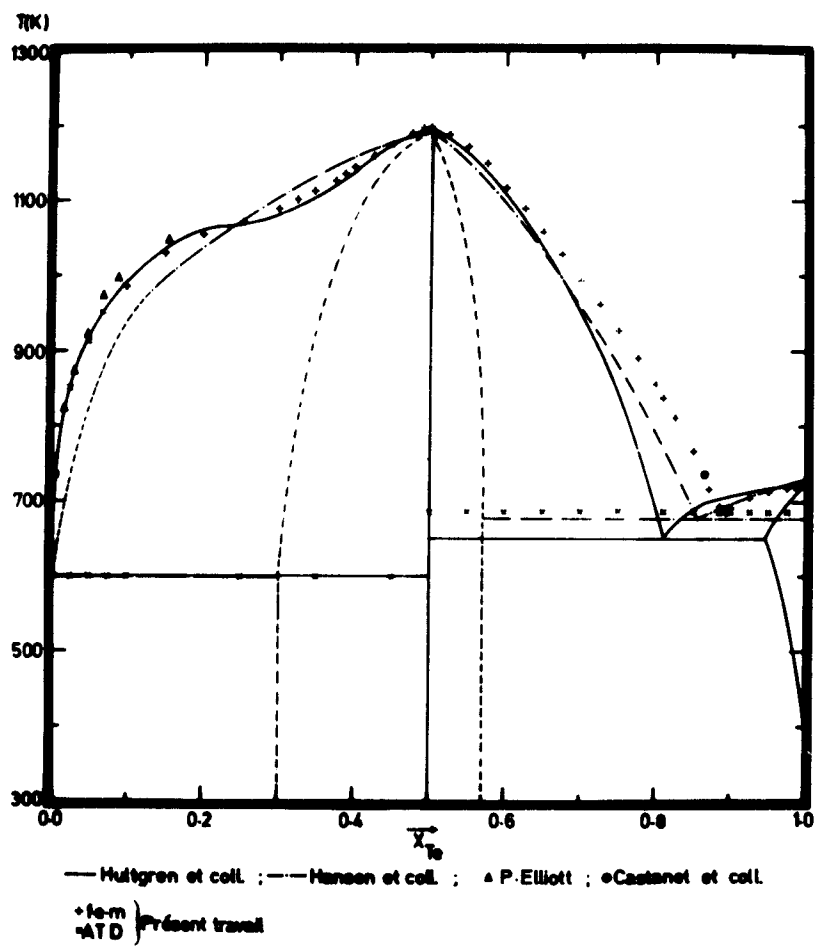


شکل ۲- ب: ۱- ترموکوپل ۲- اتصال الکتریکی ۳- روکش آلومین ۴- روکش موتیل ۵- درپوش آلومین ۶- گاز آرگن ۷- الکترود ۸- سلول آلومین ۹- بوته آلومین ۱۰- آلیاژ سرب خالص

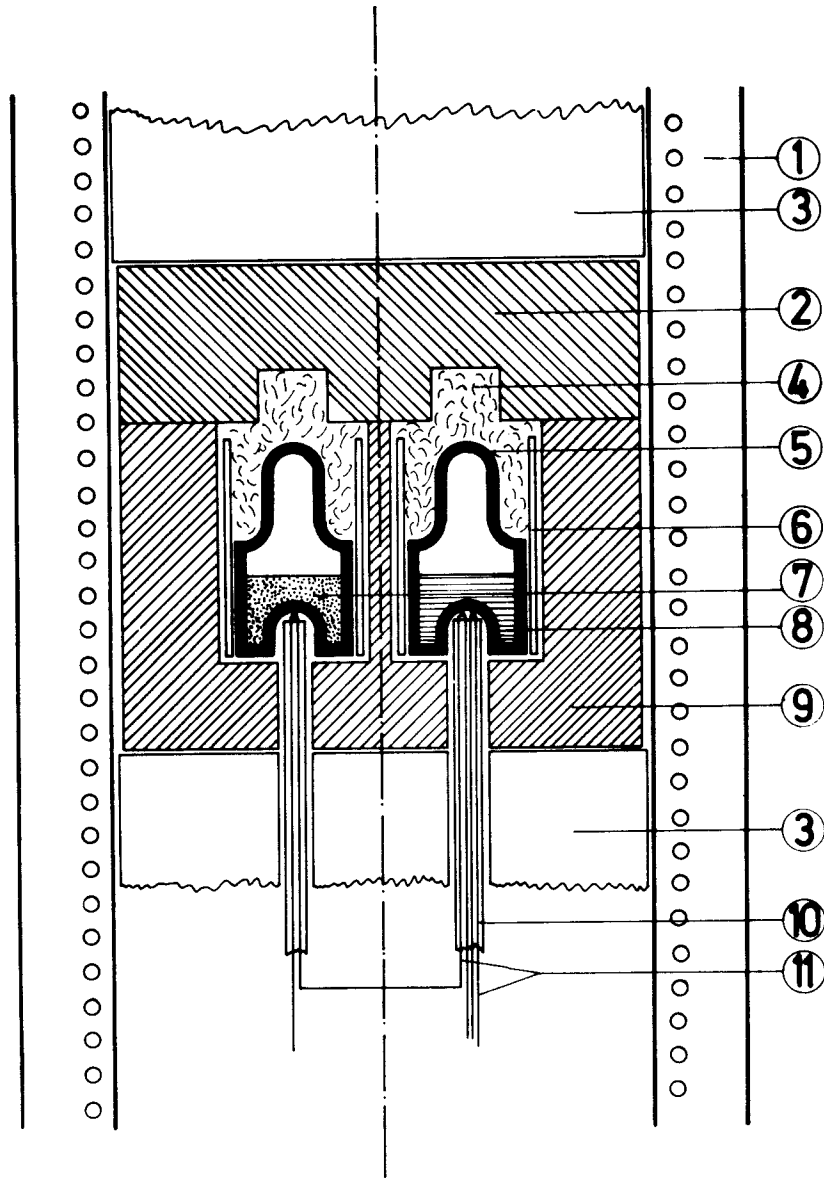




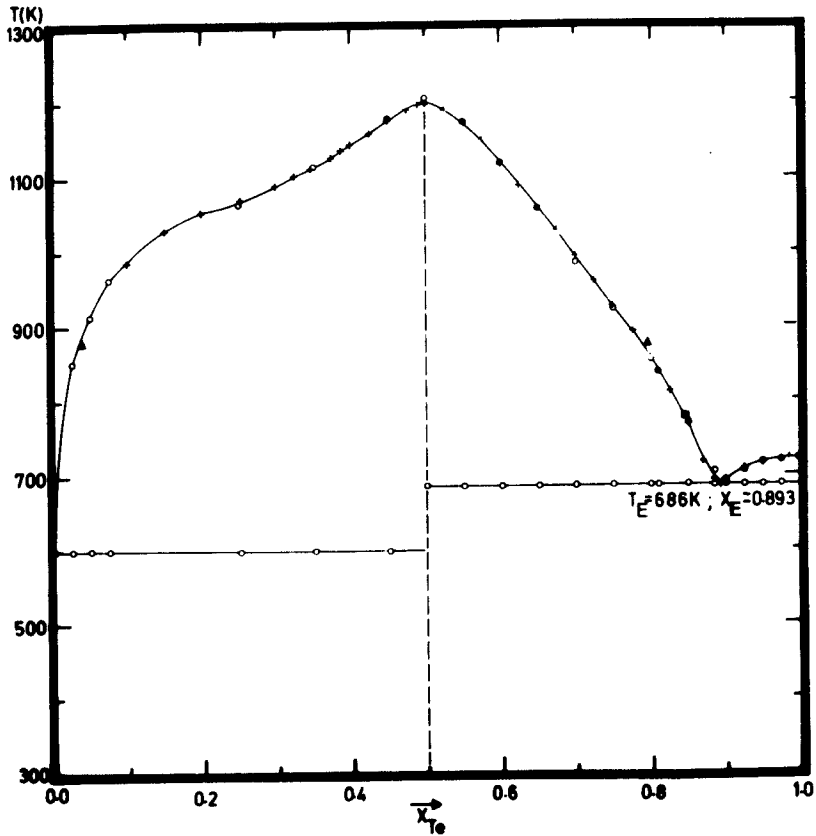
شکل ۲- منحنی های تغییرات نیروی الکتروموتوری E بر حسب درجه حرارت T



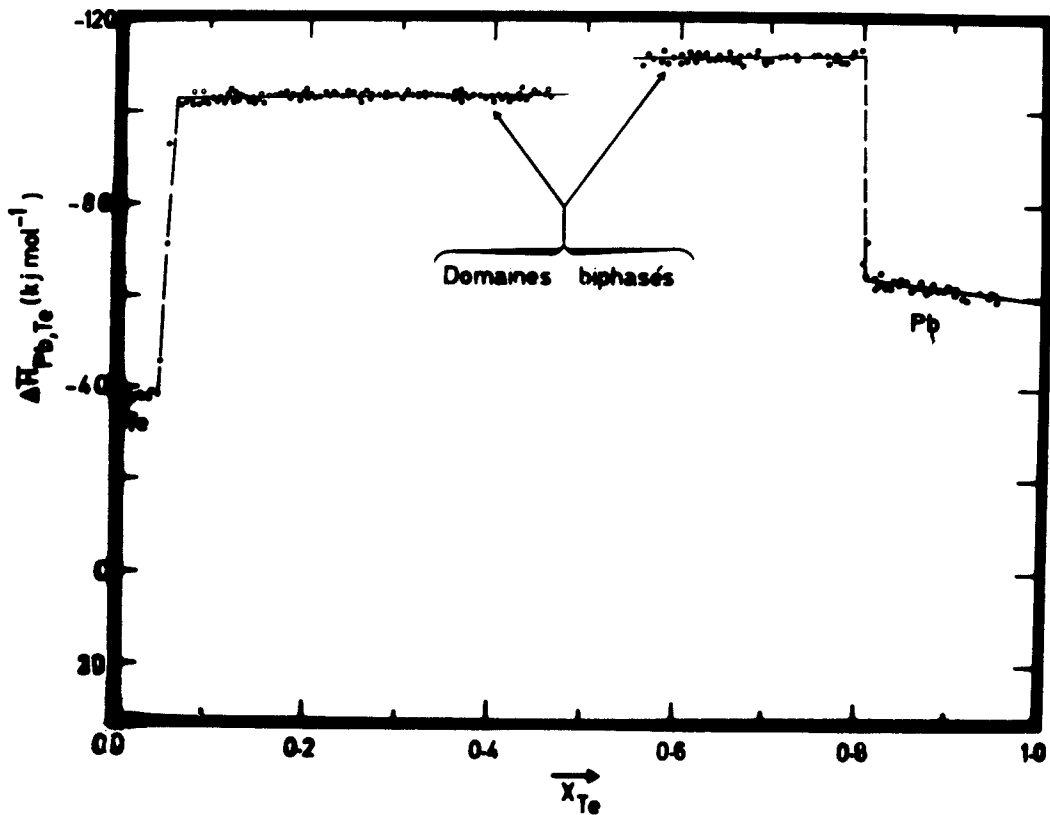
شکل ۳ - نمودار حالات دستگانه سرب - تلور



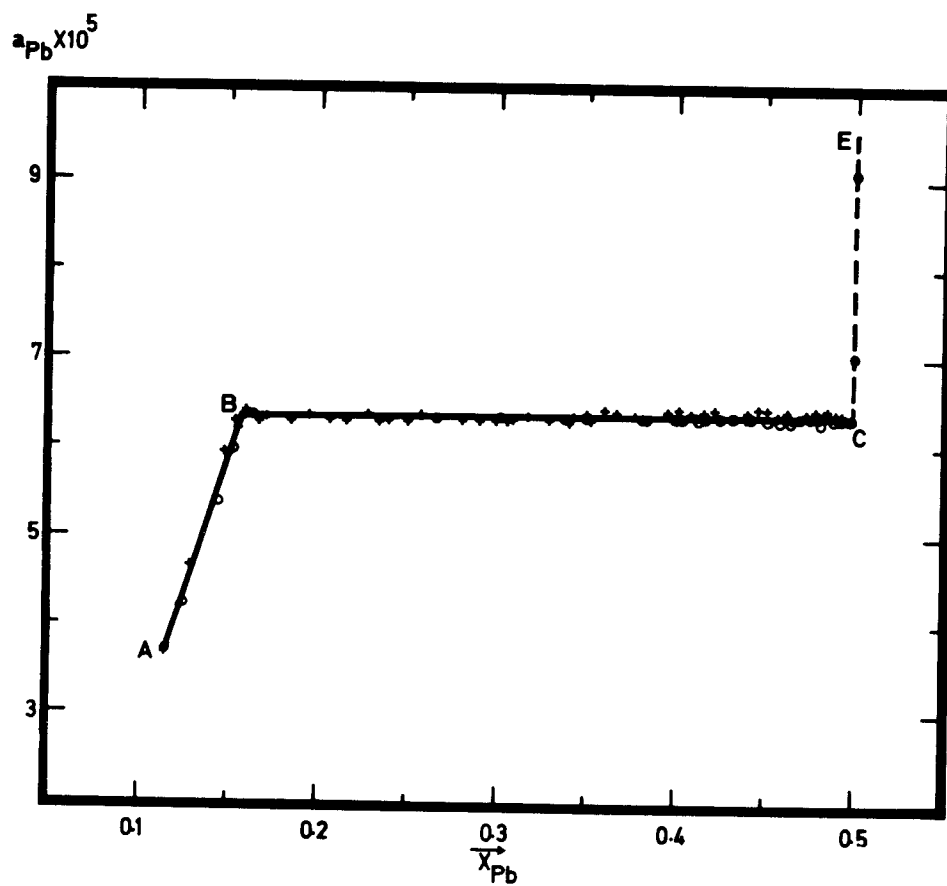
شکل ۴ - سلول A. T. D ، ۱ - کوره الکتریکی ۹۲ - محافظ فولادی ۳ - آجر عایق  
 ۴ - پشم شیشه ۵ - بوتۀ کواثرزی ۶ - آلومین ۷ - پودر آلومین ۸ - نمونه  
 ۱۰ - روکش آلومین ۱۱ - ترموکوپل



شکل ۵ - نمودار تحولات دستگاه سرب-تلور،  $\circ$  A. T. D.،  $+$  نیروی الکتروموتوری،  $\blacktriangle$  کالری سنجی در ۸۷۹ درجه کلوین،  $\blacksquare$  کالری سنجی در ۷۷۹ درجه کلوین.



شکل ۶ - آنتالپی تفکیکی مولکولی سرب-تلور در ۸۷۹ درجه کلوین



شکل ۷ - فعالیت سرب در ۷۷۹ درجه کلوین بر حسب غلظت مولکولی

- 
- Ref.1: R.HULTGREN, P.D.DESAI, D.T.HAWKINS.  
M.GLEISER, K.K.KELLEY, Selected  
Values of the Thermodynamic Pro-  
perties of Binary Alloys, ASM,  
1973.
- Ref.2: M.HANSEN, K.ANDERKO Constitution  
of Binary Alloys, 2eme edition,  
Mc.Graw-Hill Book, Co, new york, N.  
Y., 1958
- Ref.3: R.P.ELLIOTT, Constitution of Bin-  
ary Alloys, 1er Supplement, Mc.  
Graw-Hill Book, Co. New York, N.Y.  
1965.
- Ref.4: R.CASTANET, Y.CLAIRE, M.LAFFITTE,  
High Temperatures-High Pressures,  
1972, Vol.4, pp 343-51.
- Ref.5: R.HULTGREN, P.D.DESAI, D.T.HAWKINS,  
M. GLEISER, K.K.KELLEY, D.D.WAGN-N,  
Selected Values of the Thermody-  
namic Properties of the Eiemente,  
ASM, 1973.
- Ref.6: J.H.MC ATEER, H.SELTZ, J.A.C.S.,  
1936, 58, pp. 2081-4.
- Ref.7: SHAMSUDDIN, Mat.Res. Bull.1977,  
12, pp. 7-12.

D'un Procédé nouveau sur l'étude du système  
 Plomb - Tellure  
 Par N. moniri

Les systèmes à base de tellure pouvant conduire à la formation de matériaux semi-conducteurs ou amorphes présentent actuellement un grand intérêt du point de vue pratique. Lors d'une étude récente des alliages liquides du système Te-X (X étant un élément des groupes III, IV ou VB) par la méthode des forces électro-motrices de piles, nous avons déterminé le liquidus du diagramme de phases et constate un certain désaccord avec les données de la littérature. Nous avons donc repris l'étude du liquidus par A.T.D, par coulométrie et par calorimétrie.

La mise en oeuvre de trois méthodes expérimentales distinctes nous a permis de proposer une modification du diagramme de phases concernant notamment les coordonnées de l'eutectique situé vers le tellure pur. Nous avons d'ailleurs pu déduire de nos résultats expérimentaux l'enthalpie libre de formation du composé défini à la température-eutectique et comparer la valeur obtenue à celle déterminée expérimentalement par

d'autres auteurs; l'accord observé constitue une confirmation supplémentaire des nouvelles coordonnées de l'eutectique pour étudier "in situ" la domaine du composé PbTe à 779K.

Les résultats, bien que partiels, semblent confirmer ceux déjà connus par ailleurs et obtenus par effet HALL sur des matériaux trempés. Lors d'une étude récente des alliages liquides du système Pb-Te par la méthode des forces électro-motrices de piles, nous avons pu déterminer les propriétés thermodynamiques et le liquidus du diagramme de phases des alliages liquides (Pb, Te) dans le domaine de température 653-1273K. Les résultats obtenus montrent que les alliages sont le siège d'interactions fortes qui sont compatibles avec l'existence d'un composé à fusion congruente particulièrement stable.