

УДК 541.11

Н. В. Котова, Н. І. Усенко

ЕНТАЛЬПІЇ ЗМІШУВАННЯ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ CE–NI–SB

Ентальпії змішування рідких сплавів потрійної системи Ce–Ni–Sb змодельовані для всього концентраційного трикутника з використанням раніше успішно застосованого до систем такого типу «геометричного» рівняння Боньє–Кабо. Встановлено монотонне збільшення екзотермічних значень ентальпії змішування від нікелевого кута до сторони трикутника, утвореної системою Ce–Sb, що вирізняється найбільшою енергетикою взаємодії компонентів серед трьох граничних подвійних систем зазначеної потрійної системи. Цей факт дозволяє зробити висновок про те, що внесок взаємодії компонентів церію та сурми в енергетику потрійного сплаву утворення у системі Ce–Ni–Sb є визначальним і додавання атомів нікелю призводить лише до суттєвого зниження енергії взаємодії компонентів потрійного сплаву.

Ключові слова: церій, нікель, сурма, ентальпії змішування.

Вступ

Рідкісноземельні антимоїди, особливо багатоконпонентні фази, що містять перехідні метали, викликають великий інтерес через їхні важливі фізичні властивості та особливості електронної будови. Вважається, що наявні f–p- і f–d-гібридизації забезпечують механізми магнітного обміну в таких фазах, як $UMSb_2$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Ag, Au$) [1], $CeNiSb$ [2] та $CeNiSb_3$ [3]. На сьогодні ж широко досліджуються нові термоелектричні матеріали зі структурою скутерудиту (просторова група $Im\bar{3}$). Так, у роботі [4] досліджено структуру та хімічний зв'язок у термоелектричних Ce–Co–Sb-скутерудитах. Також у потрійній системі Ce–Fe–Sb встановлено існування декількох інтерметалідів, серед яких $CeFe_4Sb_{12}$ є новим термоелектричним матеріалом зі структурою скутерудиту [5]. У свою чергу, заміщення феруму на кобальт або нікель у цій сполуці призводить до змінення фізичних властивостей матеріалу: зокрема, у роботі [6] наведено результати дослідження структури та електричних властивостей сполук $Ce_yFe_{4-x}Ni_xSb_{12}$ та встановлено, що заміщення феруму нікелем призводить до утворення напівпровідникових сполук.

Для розуміння властивостей і фізичної поведінки згаданих матеріалів, а також встановлення в них залежних від температури фазових співвідношень дуже важливими є достовірні знання термодинамічних властивостей відповідних систем. Крім того, дослідження властивостей рідкої фази дає можливість встановити зв'язок між структурою і властивостями твердої й рідкої фаз та зрозуміти, наскільки рідина зберігає властиве твердим потрійним сполукам впорядкування. На нашу думку, таке дослідження є фундаментальним і одночасно нагальним завданням теорії рідкого стану, і зокрема стало предметом висвітлення також і у цій роботі.

Методика досліджень. Обговорення результатів

Раніше нами методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії вже було досліджено термохімічні властивості двох потрійних систем: Ce–Co–

© Котова Наталія Володимирівна, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка (ХФ КНУ); Усенко Наталія Ігорівна, кандидат хімічних наук, доцент ХФ КНУ; моб. тел. (067) 656-40-96, роб. тел. (044) 239-33-70; 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 60

Sb за 1600 К [7] та Ce–Fe–Sb за 1700 К (*робота перебуває у друці*), які є складовими чотирикомпонентної Ce–Fe–Co–Sb [8]. Оскільки ж із погляду розвитку нових матеріалів з унікальними властивостями найцікавішими є саме багатоконпонентні системи, ми вважали за доцільне розглянути також систему Ce–Ni–Sb, яка є складовою системи Ce–Fe–Ni–Sb [6] і містить ще й такий елемент тріади заліза, як нікель.

Для системи Ce–Ni–Sb відомі лише проведені авторами роботи [9] дослідження її фазових рівноваг: ними побудовано ізотерми за 870 К (для вмісту церію менше 0,5 ат.%) та 770 К (для вмісту церію понад 0,5 ат.%), а також визначено три нові потрійні сполуки: $\text{CeNi}_{(1\pm x)}\text{Sb}_{(2\pm x)}$, $\text{CeNi}_{(2\pm x)}\text{Sb}_{(2\pm x)}$ та CeNiSb , дві перші з яких утворюються за змінних складів нікелю та сурми. Дані ж досліджень термохімічних властивостей рідких сплавів цієї системи у літературі дотепер відсутні.

Для отримання уявлення про енергетику взаємодії компонентів у розплавах цієї системи ми змоделювали величини інтегральних ентальпій змішування ($\Delta_m H$) і побудували проекції ізоентальпій змішування для всього концентраційного трикутника.

Відомі декілька «геометричних» моделей, які описують термодинамічні властивості розчинів із застосуванням поліноміальних функцій різних типів. Потрійні та складніші системи характеризуються шляхом усереднення властивостей граничних подвійних систем – із використанням різних схем геометричного підсумовування параметрів граничних бінарних систем (методи Колера [10], Боньє–Кабо [11], Тупа [12] та Муггіану [13]). У кожному з цих методів використовується ваговий чинник, в описі якого кінцевий вираз може бути зведений до формули моделі регулярного розчину.

Ми обрали метод Боньє–Кабо, оскільки саме він забезпечив найкраще узгодження розрахованих значень $\Delta_m H$ з отриманими експериментально значеннями ентальпій змішування у розплавах раніше досліджених нами систем Ce–Fe(Co)–Sb: для прикладу на рис. 1 показано інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів системи Ce–Co–Sb (за даними роботи [7]).

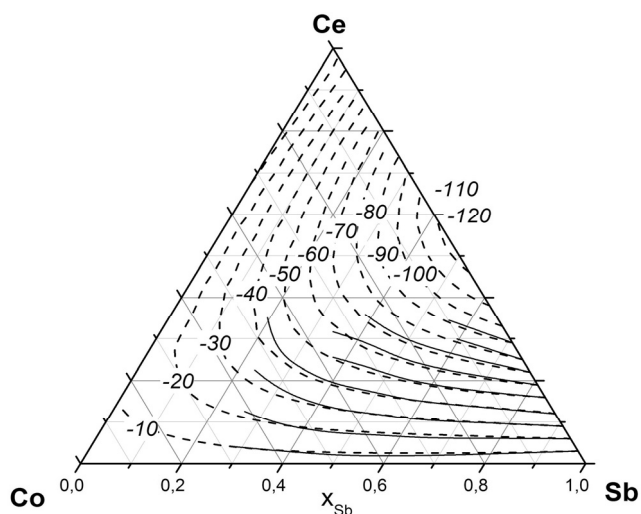


Рис. 1. Інтегральні ентальпії змішування розплавів потрійної системи Ce–Co–Sb за роботою [7]: суцільні лінії – калориметричний експеримент за 1600–1723 К; пунктирні лінії – розрахунок за методом Боньє–Кабо

На рис. 2 представлена схема розрахунку за цим методом.

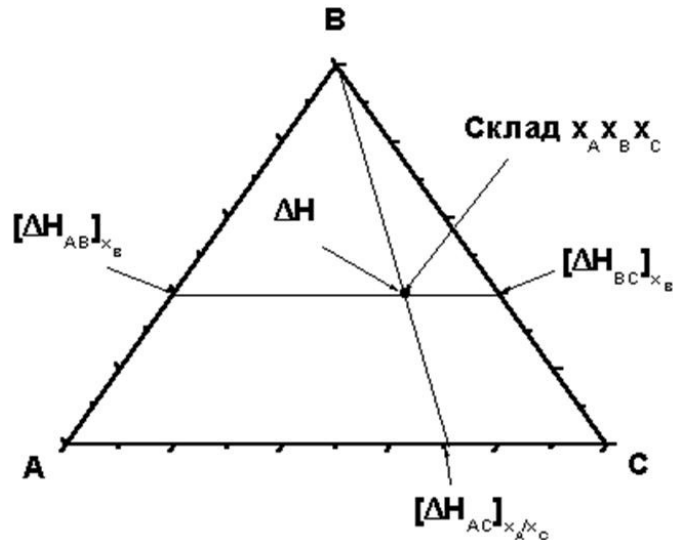


Рис. 2. Геометрична схема підсумовування розрахунків за рівнянням Боньє–Кабо

Формула, за якою проводилось моделювання за методом Боньє–Кабо, має такий вигляд:

$$\Delta H = \frac{x_C}{1-x_B} (\Delta H_{BC})_{x_B} + \frac{x_A}{1-x_B} (\Delta H_{AB})_{x_B} + (1-x_B) (\Delta H_{AC})_{\frac{x_A}{x_C}}$$

де: ΔH – інтегральна ентальпія змішування сплаву потрібної системи складу $x_A x_B x_C$; $\Delta H_{BC}, \Delta H_{AB}, \Delta H_{AC}$ – інтегральні ентальпії змішування сплавів подвійних систем для складів, обраних за відображеною на рис. 2 схемою.

Для розрахунку нами було використано такі дані для граничних подвійних систем:

Sb–Ce – з роботи [7], калориметричні дані за 1600 К: $\Delta_m H^{\text{extr.}} = -123,0$ кДж моль⁻¹ за $x_{Ce} = 0,55$;

Ni–Sb – з роботи [14], калориметричні дані отримано в обмеженому інтервалі концентрацій, а потім перераховано на весь інтервал складу для переохолодженого рідкого стану за 1273 К: $\Delta_m H^{\text{extr.}} = -24,5$ кДж моль⁻¹ за $x_{Sb} = 0,40$;

Ni–Ce – з роботи [15], калориметричні дані за 1760 К: $\Delta_m H^{\text{extr.}} = -33,1$ кДж моль⁻¹ при $x_{Ce} = 0,40$.

На рис. 3 наведено концентраційні залежності $\Delta_m H$ розплавів вищеокреслених систем.

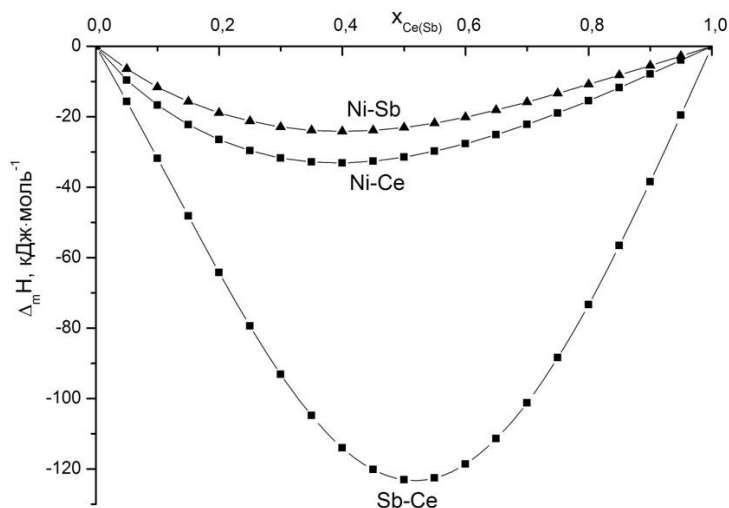


Рис. 3. Концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування розплавів систем Ni–Sb [14] за 1273 К; Sb–Ce [7] за 1600 К; Ni–Ce [15] за 1760 К

Очевидно, що найекзотермічнішою є взаємодія компонентів у подвійній системі Sb–Ce, а найменша міжчастинна взаємодія спостерігається у розплавах системи Ni–Sb, яка через це й була використана як базисна при моделюванні за методом Боньє–Кабо.

Найбільше з отриманих нами при розрахунку значень інтегральної ентальпії змішування потрійних розплавів системи Ce–Ni–Sb дорівнює $-122.14 \text{ кДж моль}^{-1}$ і не перевищує максимального значення аналогічної величини у розплавах системи Sb–Ce.

На рис. 4 наведено проекції отриманих ізоліній інтегральних ентальпій змішування розплавів Ce–Ni–Sb на концентраційний трикутник.

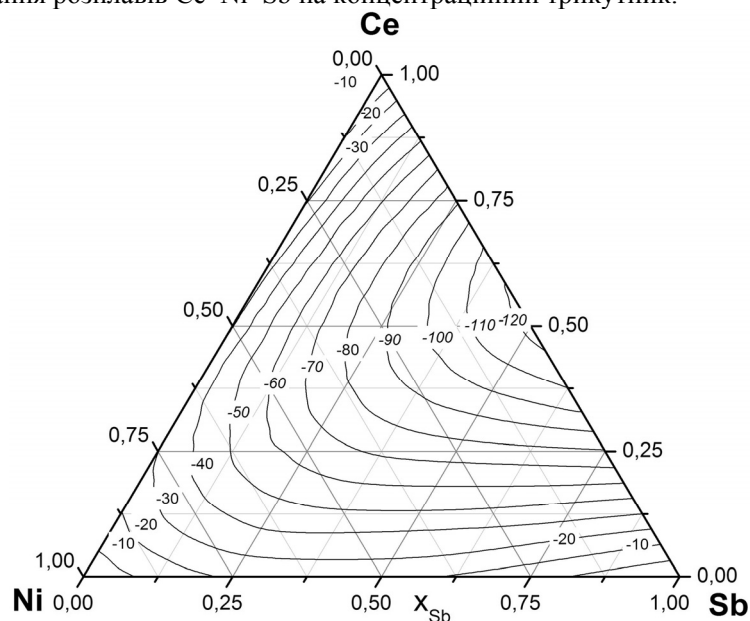


Рис. 4. Розраховані за методом Боньє–Кабо ізолінії інтегральних ентальпій змішування розплавів потрійної системи Ce–Ni–Sb

Висновки

Встановлено монотонне збільшення екзотермічних значень ентальпій змішування від нікелевого кута до сторони трикутника, утвореної системою Ce–Sb, яка вирізняється найбільшою енергетикою взаємодії компонентів серед трьох граничних подвійних систем зазначеної потрійної системи. Слід констатувати повну аналогію в топології ізоліній інтегральних ентальпій змішування з їх аналогами у розплавах системи Ce–Co–Sb (рис. 1).

Виходячи із зазначеного, можна зробити обґрунтований висновок про те, що внесок взаємодії компонентів церію та сурми в енергетику потрійного сплавуотворення у системі Ce–Ni–Sb є визначальним і додавання атомів нікелю призводить лише до суттєвого зниження взаємодії компонентів потрійного сплаву.

Також (за аналогією з висновками дослідження розплавів системи Ce–Co–Sb) обґрунтованим видається припущення про те, що хімічний зв'язок у системі Ce–Ni–Sb в рідкому стані теж частково йонний і наявна металева складова.

Энтальпии смешения жидких сплавов тройной системы Ce–Ni–Sb смоделированы для всего концентрационного треугольника с использованием ранее успешно примененного к системам такого типа «геометрического» уравнения Бонье–Кабо. Установлено монотонное увеличение экзотермических значений энтальпий смешения от никелевого угла к стороне треугольника, образованной системой Ce–Sb, отличающейся наибольшей энергетикой взаимодействия компонентов среди трех граничных двойных систем указанной тройной системы. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что вклад взаимодействия компонентов церия и сурьмы в энергетику тройного сплавообразования в системе Ce–Ni–Sb является определяющим и добавление атомов никеля приводит только к существенному снижению энергии взаимодействия компонентов тройного сплава.

Ключевые слова: церий, никель, сурьма, энтальпии смешения.

Enthalpies of mixing of liquid alloys for ternary Ce–Ni–Sb system were simulated through the whole concentration triangle using the Bonnier–Caboz «geometric» equation, which was successfully applied to analogous systems previously. A monotone increase of exothermic enthalpies of mixing was established from the nickel corner to the Ce–Sb side of the triangle, which has the highest energy of the component interaction among the three binary boundaries of the ternary system. This fact allows to conclude that Ce and Sb interaction provides the main contribution to the energy of ternary alloy formation, the addition of nickel atoms lead only to a significant reduction of component interaction of alloys in Ce–Ni–Sb system.

Keywords: cerium, nickel, antimony, enthalpy of mixing.

1. Kaczorowski D. Magnetic and Electronic Properties of Ternary Uranium Antimonides $UTSb_2$ ($T = 3d-, 4d-, 5d$ -Electron Transition Metal) / D. Kaczorowski, R. Kruk, J. P. Sanchez et al. // Phys. Rev. – 1998. – B58. – P. 9227–9336.
2. Karla I. Physical Properties and Giant Magnetoresistance in $RNiSb$ Compounds / I. Karla, J. Pierre, R. V. Skolozdra // J. All. Comp. – 1998. – 265. – P. 42–48.
3. Sidorov V. A. Complex Magnetic Phase Diagram of Ferromagnetic $CeNiSb_3$ / V. A. Sidorov, E. D. Bauer, S. Nakatsuji et al. // Phys. Rev. – 2005. – B71. – P. 094422–094429.
4. Min X.-M. Structure and Chemical Bond of Thermoelectric Ce–Co–Sb Skutterudites / X. M. Min, H. L. Hong, S. M. An, C. W. Nan // J. of Wuhan Univ. of Technol.-Mater. Sci. Ed. – 2001. – 16 (1). – P. 10–13.

5. *Nolas G. S.* Skutterudites: a phonon-glass-electron-crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications / G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 1999. – 29. – P. 89–116.
6. *Chapon L.* Nickel-Substituted Skutterudites: synthesis, structural and electrical properties / L. Chapon, D. Ravot, J. C. Tedenac // *J. of Alloys and Compounds.* – 1999. – 282 (1–2). – P. 58–63.
7. *Usenko N.* Mixing Enthalpies in Binary Ce–Sb and Ternary Ce–Co–Sb Liquid Alloys / N. Usenko, N. Kotova, M. Ivanov, V. Berezutski // *Int. J. of Mat. Res.* – 2013. – 104 (1). – P. 46–50.
8. *Tang X.* Thermoelectric Properties of $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ Prepared by a Solid State Reaction / X. Tang, L. Chen, T. Goto, T. Hirai // *J. Japan Inst. Metals.* – 1999. – 63 (11). – P. 1412–1415.
9. *Печарский В. К.* Система *Ce–Ni–Sb* / В. К. Печарский, О. И. Бодак, Ю. В. Панкевич // *Изв. АН СССР: Металлы.* – 1983. – № 1. – С. 204–206.
10. *Kohler F.* Zur Berechnung der Thermodynamischen Daten eines Ternären Systems aus den Zugehörigen Binären Systemen // *Monatsh. Chem.* – 1960. – 91 (4). – S. 738–742.
11. *Bonnier E.* Sur l'estimation de l'enthalpie Bibre de Melange de Certains Alliages Metalliques Liquides Ternaires / E. Bonnier, R. Caboz // *Compt. Rend.* – 1960. – 250. – P. 527–529.
12. *Toop G.W.* Predicting Ternary Activities Using Binary Data // *Trans. Metal. Soc. AIME.* – 1965. – 233. – P. 850–855.
13. *Muggianu Y. N.* Entalpies de Formation des Alliages Liquides Bismuth–Etain–Gallium a 723 K / Y. N. Muggianu, M. Gambino, J. P. Bros // *J. Chim. Phys.* – 1975. – 72. – P. 83–88.
14. *Elmahfoudi A.* Enthalpy of Mixing of Liquid Systems for Lead Free Soldering: Ni–Sb–Sn system / A. Elmahfoudi, S. Fürtauer, A. Sabbar, H. Flandorfer // *Thermochimica Acta.* – 2012. – 534. – P. 33–40.
15. *Николаенко И.В.* Энтальпии смешения никеля с церием и валентное состояние церия в расплаве / И. В. Николаенко, О. В. Власова // *Расплавы.* – 1992. – № 4. – С. 79–83.