

**В. С. Судацова, А. С. Дуднік, В. Г. Кудін, Л. О. Романова,
Н. В. Подопрігора***

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ In—Tb (Er, Lu)

Методом калориметрії визначено термодинамічні властивості сплавів системи In—Tb (Er, Lu) за температур 1625, 1518 (1598) і 1653 К відповідно, в інтервалі складів $0,7 \leq x_{\text{In}} \leq 1,0$. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування складає $-43,0 \pm 0,3$ кДж/моль за умови $x_{\text{In}} = 0,35-0,4$, а активності компонентів проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів.

Ключові слова: термодинамічні властивості, In, Tb, Er, Lu, фазові рівноваги.

Вступ

Індій і ряд сплавів за його участю є легкоплавкими, тому використовуються як припої, а деякі проявляють напівпровідникові властивості. Знання термодинамічних властивостей різних фаз, особливо рідких, важливі для науково обґрунтованої розробки оптимальних методів їх отримання наряду з даними про фазові рівноваги, тому що вказані матеріали, частіше за все, одержують плавленням.

На даний час встановлено термодинамічні властивості рідких сплавів таких подвійних систем, що містять лантаніди (Ln): In—La (Ce, Gd, Eu, Yb) [1—5]. Нами вперше визначено термохімічні властивості розплавів подвійних систем In—Tb (Er, Lu) методом ізопериметричної калориметрії за температур 1625 ± 2 , 1518 ± 2 (1598 ± 2) і 1653 ± 2 К відповідно в інтервалі складів $0,7 \leq x_{\text{In}} \leq 1,0$. Діаграми стану систем In—Tb (Er, Lu) побудовані у роботі [6]. Всі діаграми стану цих систем по кількості і типу плавлення сполук подібні між собою. Оскільки властивості твердої і рідкої фаз пов'язані між собою, слід очікувати подібності термохімічних властивостей рідких і проміжних фаз розглянутих систем.

Експеримент та обговорення його результатів

Методика проведення дослідів і обробки експериментальних результатів описана у роботі [7]. Вихідними матеріалами слугували In чистотою 99,99% (мас.), Tb, Er, Lu (99,8% (мас.)). Калориметрична ванна являла собою корундовий тигель, футерований оксидом ітрію. На початку

* В. С. Судацова — доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; А. С. Дуднік — аспірант цієї ж установи; В. Г. Кудін — кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка; Л. О. Романова — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; Н. В. Подопрігора — молодший науковий співробітник цієї ж установи.

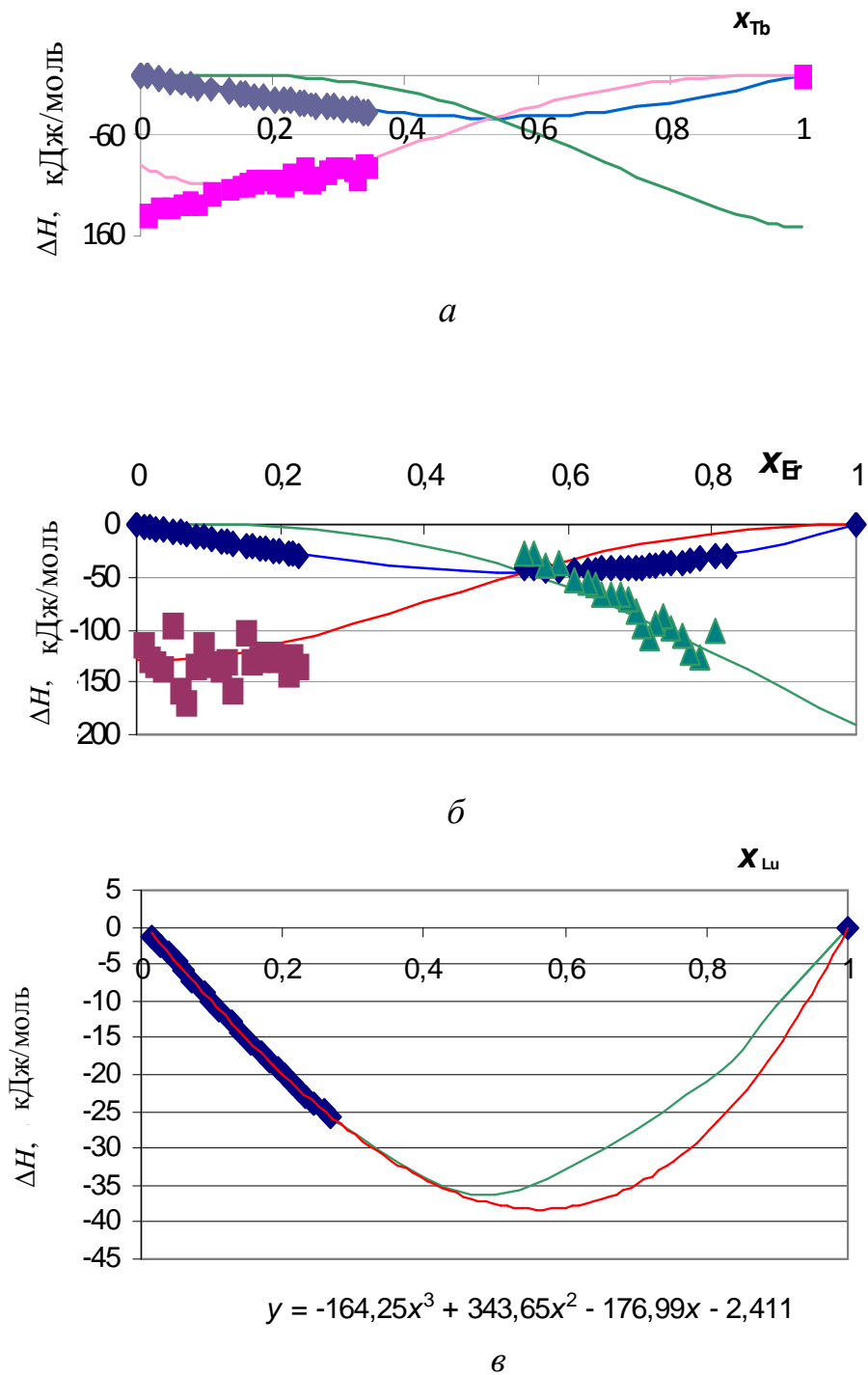


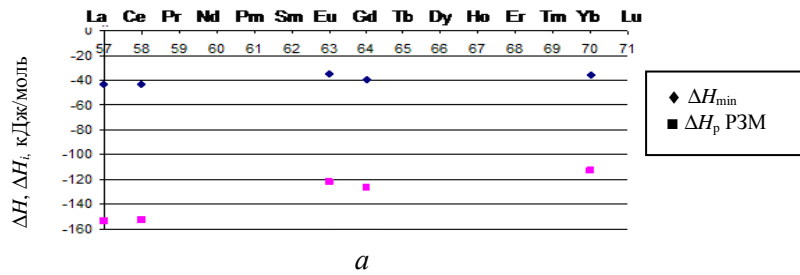
Рис. 1. Ентальпії змішування розплавів систем In—Tb (а), In—Er (б), In—Lu (в) за температур 1625, 1518 (1598) і 1653 К

Fig. 1. An enthalpy of mixing of melts of the In—Tb (a), In—Er (b), In—Lu (v) systems at temperatures 1625, 1518 (1598) і 1653 K

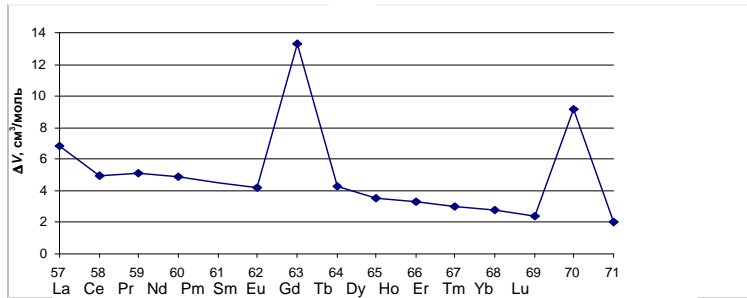
досліді в тигель завантажували приблизно 2 г індію, а в барабанний дозатор зразки, які вводили в калориметричну ванну поступово. Масу зразків Tb, Er, Lu змінювали в межах 0,02—0,07 г. Калібрування калориметричної установки на початку дослідів виконували індієм, а в середині і кінці — вольфрамом, маса зразків яких складала 0,05—0,07 г.

Одержані парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів подвійних систем In—Tb (Er, Lu) наведені на рис. 1.

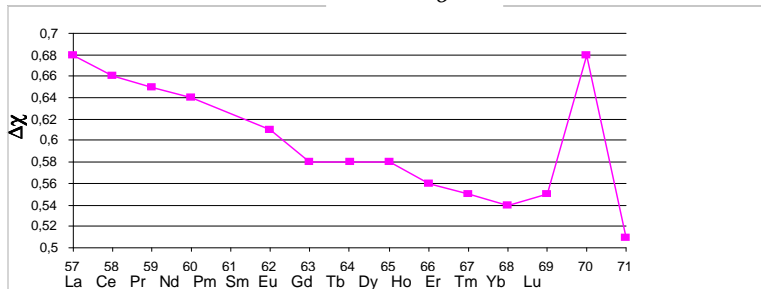
З використанням експериментально встановлених даних виконано їх екстраполяцію на весь концентраційний інтервал. Видно, що мінімальні значення інтегральних ентальпій змішування складають близько $-43,0 \pm 0,3$ кДж/моль і припадають на розплав з $x_{\text{In}} = 0,35\text{—}0,4$ за температур 1625, 1518 (1598) і 1653 К.



a



б



в

Рис. 2. Залежності ΔH_{\min} (\blacklozenge), $\Delta \bar{H}_{\text{P3M}}^{\infty}$ (\blacksquare), ΔV , $\Delta \chi$ розплавів систем In—P3M від порядкового номера P3M

Fig. 2. Dependences of ΔH_{\min} (\blacklozenge), $\Delta \bar{H}_{\text{P3M}}^{\infty}$ (\blacksquare), ΔV , $\Delta \chi$ melts of In—REM systems on the order number of REM

Дослідження зі сторони Ln виконати важко через високі температури плавлення Tb, Er, Lu. Але екстрапольовані значення ентальпій змішування вивчених розплавів узгоджуються з аналогічними для вивчених раніше розплавів подвійних систем In—La (Ce, Gd, Eu, Yb) [1—5]. Це не дивно, тому що різниці мольних об'ємів компонентів систем In—Ln характеризуються плавною монотонною залежністю (рис. 2, б) з невеликими відхиленнями для сплавів бінарних систем In—Eu (Yb).

Щоб прослідкувати, як змінюються $\Delta\bar{H}_{Ln}^{\infty}$ і ΔH , $\Delta\chi$ розплавів систем In—Ln в залежності від порядкового номера Ln, склали їх графіки, використовуючи власні і літературні дані (рис. 2, а, в). З врахуванням одержаної залежності можна прогнозувати термохімічні властивості розплавів ряду недосліджених систем. Якщо в подальшому вдасться визначити термохімічні властивості розплавів цих систем, є сподівання, що експериментальні дослідження підтвердять одержані дані.

Видно, що ці залежності практично лінійні і паралельні осі абсцис. Спостерігаються лише невеликі відхилення від прямолінійної залежності для розплавів систем In—Eu (Yb), що корелює із даними на рис. 2, б. Це свідчить про визначальний внесок розмірного фактора в енергію міжчасинкова взаємодії в сплавах систем In—Ln.

Нами також розраховано ентальпії змішування рідких сплавів In—Er—Ni за моделлю Редліха—Кістера з використанням аналогічних даних для обмежувочих підсистем (рис. 3). Наведені на рис. 3

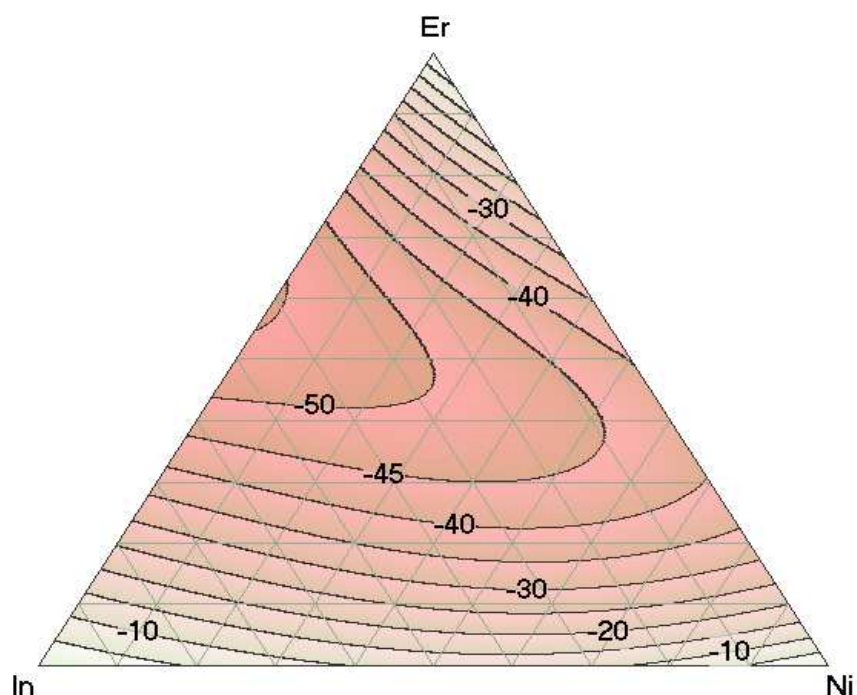


Рис. 3. Ізоентальпії змішування розплавів системи In—Er—Ni за температури 1800 К

Fig. 3. Isoenthalpy mixing of melts system In—Er—Ni at temperature 1800 K

ізоентальпії змішування розплавів системи In—Er—Ni, розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану, свідчать про наявність широкого і пологого мінімуму $\Delta H \approx -46$ кДж/моль і $T = 1700$ К. Це зумовлено тим, що ΔH розплавів подвійних систем In (Ni)—Er складають $-43,2 \pm 0,5$ кДж/моль за умови $x_{Er} = 0,4$. В обидва боки від мінімуму значення ΔH зростають, причому, як і слід було очікувати, майже паралельно одна одній в напрямку від системи In—Ni до чистого ербію.

Такий вигляд поверхні ізоентальпії змішування зумовлений приблизно однаковими концентраційними залежностями ΔH розплавів бінарних систем In (Ni)—Er, не дивлячись на те, що In є неперехідним, а Ni — перехідним металом. Оскільки на $4f$ -орбіталі Er розміщуються 11 електронів, то, ймовірно за все, в процесі сплавоутворення даної системи відбувається її заповнення зовнішніми електронами In або Ni.

По вигляду поверхні ΔH потрібної системи In—Ni—Er можна стверджувати, що найбільш суттєво змінюються інтегральні ентальпії змішування по променевим перерізам із відношеннями $x_{Ni}/x_{In} = \text{const}$. Причому на них мають спостерігатися пологі широкі мінімуми. В зв'язку з цим нами для досліджень вибрано перерізи з $x_{Ni}/x_{In} = 0,7/0,3$ і $0,3/0,7$.

На жаль, нам вдалося провести дослідження для обох перерізів до $x_{Er} < 0,3$. Але цього виявилось достатньо, щоб встановити, що найкраще співпадіння експериментальних результатів зафіксовано для ентальпій змішування, розрахованих за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану без потрібного внеску. Це може свідчити про те, що тернарних сполук в розглянутій системі утворюється небагато і вони плавляться (розкладаються) за невисоких температур. Звичайно, це все потрібно підтвердити дослідженнями фазових рівноваг в сплавах системи In—Er—Ni.

Зараз відомий лише ізотермічний переріз системи Ce—In—Ni, згідно з яким встановлено утворення 10 тернарних сполук за температури 600 °С. Хоча властивості Ce і Er відрізняються між собою, але певна подібність є, тому слід очікувати деякої кількості тернарних фаз в сплавах дослідженої нами системи.

Таким чином, одержана вперше в даній роботі термодинамічна інформація для розплавів систем In—Er і In—Er—Ni є важливою для розуміння впливу Ni на енергію взаємодії між різноіменними атомами в потрібних розплавах. Якщо використати термодинамічні властивості розплавів систем In (Ln)—перехідний метал і одержати аналогічні дані для In—Ln, можна прогнозувати термохімічні властивості розплавів систем In—Ln—перехідний метал. Це суттєво розширить уявлення про природу взаємодії в розплавах вказаних систем і зменшить кількість експериментальних досліджень.

Висновки

Ентальпії змішування розплавів систем In—Tb (Er, Lu) є значними екзотермічними величинами в усьому інтервалі концентрацій за температур 1625 , 1518 (1598) і 1653 К. Встановлено, що мінімальні значення ентальпій змішування всіх вивчених систем складають $-43,0 \pm 0,3$ кДж/моль і припадають на розплави з $x_{In} = 0,35—0,4$ за

температур 1625, 1518 (1598) і 1653 К. Це корелює з тим, що компоненти систем In—Tb (Er, Lu) утворюють конгруентно та інконгруентно плавлячі сполуки.

РЕЗЮМЕ. Методом калориметрії определены термодинамические свойства расплавов систем In—Tb (Er, Lu) при температурах 1625, 1518 (1598) і 1653 К во всем интервале составов. Установлено, что минимальное значение энтальпии смешения равно $-43,0 \pm 0,3$ кДж/моль при условии $x_{\text{In}} = 0,35—0,4$.

Ключевые слова: термодинамические свойства, In, Tb, Er, Lu, фазовые равновесия.

1. Шевченко М. А. Термодинамические свойства сплавов двойной системы Gd—In / [М. А. Шевченко, М. И. Иванов, В. В. Березуцкий, В. С. Судавцова] // Журн. физ. химии. — 2016. — **90**, № 1. — С. 3—12 // Russian J. Phys. Chem. A. — 2016. — **90**, No. 1. — P. 3—12, DOI: 10.1134/S0036024415120274).
2. Шевченко М. А. Термодинамические свойства сплавов двойной системы In—Yb / [М. А. Шевченко, М. И. Иванов, В. В. Березуцкий, В. С. Судавцова] // Там же. — 2016. — **90**, № 6. — С. 649—658.
3. Шевченко М. А. Термодинамические свойства сплавов двойной системы In—La / [М. А. Шевченко, М. И. Иванов, В. В. Березуцкий, В. С. Судавцова] // Там же. — 2016. — **90**, № 6. — С. 823—826.
4. Березуцкий В. В. Термодинамічні властивості сплавів подвійної системи Eu—In / [В. В. Березуцький, М. І. Иванов, М. О. Шевченко, В. С. Судавцова] // Порошковая металлургия. — 2014. — № 11—12. — С. 93—103. // Powder Metallurgy and Metal. Ceram. — March 2015. — **53**, No. 11—12. — P. 693—700.
5. Иванов М. І. Термодинамічні властивості сплавів подвійної системи Ce—Ni / [М. І. Иванов, В. В. Березуцький, М. О. Шевченко, В. С. Судавцова] // Там же. — 2015. — **53**, № 9—10. — С.106—116.
6. Dindail A. T. SGTE data for pure elements // CALPHAD. — 1991. — **15**, No. 4. — P. 319.
7. Лебедев В. А. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов: (Справ. изд.) / В. А. Лебедев, В. И. Кобер, Л. Ф. Ямщиков. — Челябинск : Металлургия, Челяб. отд., 1989. — 336 с.

Надійшла 21.10.19

**Sudavtsova V. S., Dudnik A. S., Kudin V. G., Romanova L. O.,
Podoprygora N. V.**

The thermodynamic properties of alloys of In—Tb (Er, Lu) system

By the calorimetry method and the model of ideal associated solutions were used to determine the thermodynamic properties of melts of the In—Tb (Er, Lu) system for temperatures 1625, 1518 (1598) and 1653 K, respectively, in the range of compositions $0,7 \leq x_{\text{In}} \leq 1,0$. It was established that the minimum value of the enthalpy of mixing is $-43,0 \pm 0,3$ kJ / mol under the condition $x_{\text{In}} = 0,5$, and the activities of the components show very large negative deviations from ideal solutions.

Keywords: thermodynamic properties, In, Tb, Er, Lu, phase equilibria.