

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

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМ Sn—Tb (Er, Lu)

Методом калориметрії визначено термодинамічні властивості сплавів систем Sn—Tb (Er, Lu) за температур 1516, 1597 і 1644 К відповідно в інтервалі складів $0 \leq x_{Ln} \leq 0,3$. Встановлено, що мінімальні значення ентальпії змішування розплавів всіх систем складають $-67,8 \pm 0,4$ кДж/моль за умови $x_{Ln} = 0,62$.

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

Вступ

З кожним роком в народному господарстві все ширше застосовують сплави і матеріали, що містять олово, рідкісноземельні метали (РЗМ), тому що серед них є як легко-, так і тугоплавкі, а також такі, що проявляють різні властивості. Для науково обґрунтованої розробки вказаних матеріалів потрібно знати як діаграми стану базових систем, так і термодинамічні властивості різних фаз, і особливо рідкої, тому що частіше за все ці матеріали одержують плавленням.

Експеримент та обговорення його результатів

Як вихідні матеріали використовували олово (99,99%), Tb, Er, Lu (99,8%). Досліди виконано за температур 1516, 1597, 1644 К відповідно зі сторони Sn до $x_{Ln} \leq 0,3$, тому що температури плавлення вибраних лантанодів (Ln) є високими і за умов $x_{Ln} = 0,625$ утворюються тугоплавкі інтерметаліди Ln_5Sn_3 . В зв'язку з цим одержані парціальні і інтегральні ентальпії змішування були проекстрапольовані на весь концентраційний інтервал (рис. 1). Видно, що значення ΔH_{\min} і $\Delta \bar{H}_i^\infty$ не дуже відрізняються між собою. Це можна пояснити різницею в мольних об'ємах компонентів, які для досліджених розплавів близькі між собою (рис. 2, а).

Для вивчених рідких сплавів трьох систем Sn—Tb (Er, Lu) побудовано лише діаграму стану Sn—Tb [1]. Але оскільки термохімічні властивості розплавів всіх досліджених систем виявилися близькими між собою, можна зробити висновок, що і діаграми стану бінарних систем Sn—Tb (Er, Lu) будуть подібними.

* В. С. Судацова — доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; А. С. Козорезов — 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.

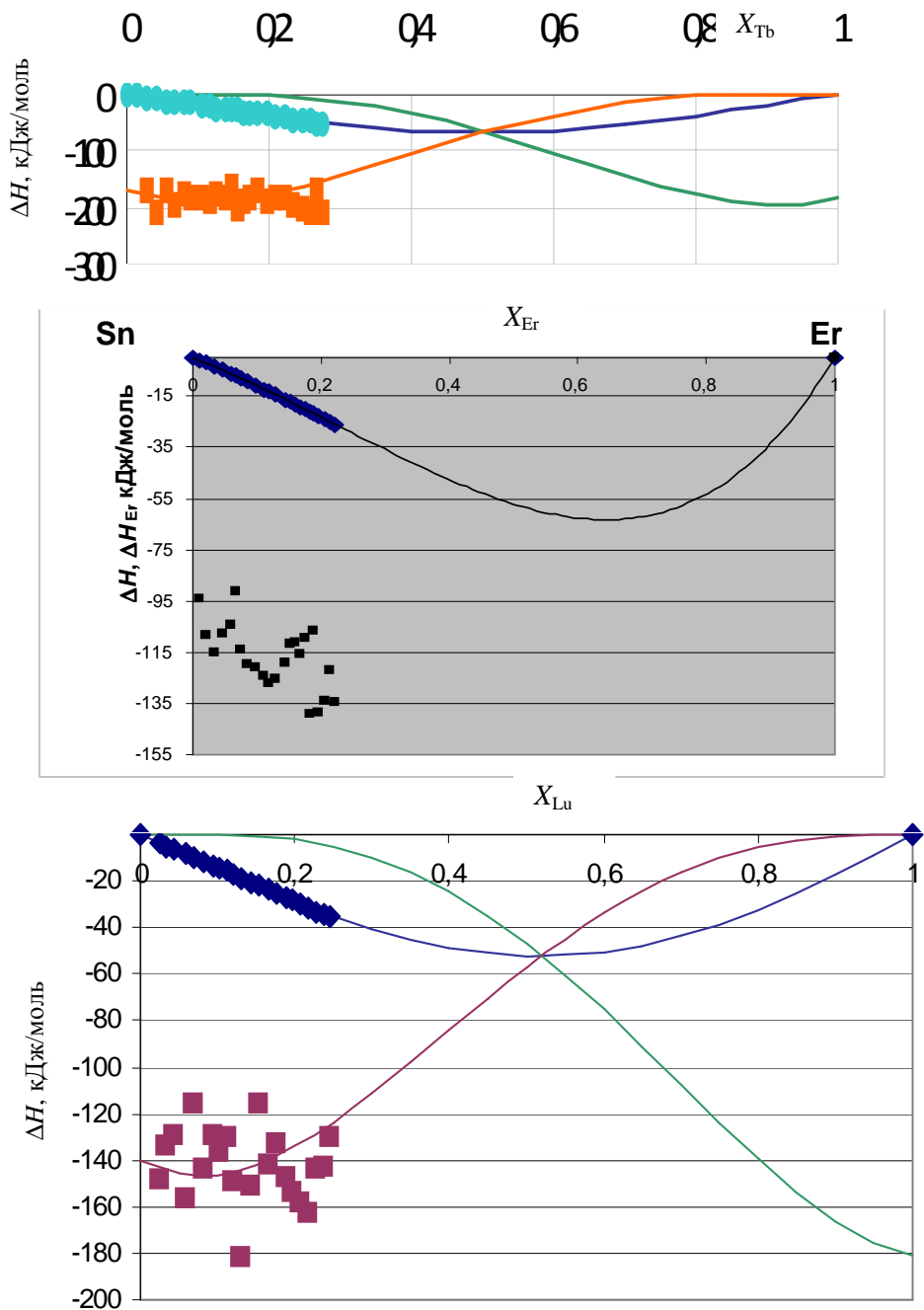


Рис. 1. Парціальні і інтегральні ентальпії змішування розплавів систем Sn—Tb (Er, Lu) за температур 1516, 1597, 1644 ± 1 К

Fig. 1. An Partial and integral enthalpy of mixing of melts of the Sn—Tb (Er, Lu) systems at 1516, 1597, 1644 ± 1 K according to our

На даний час визначено ентальпії утворення інтерметалідів Ln_5Sn_3 методом прямої реакційної калориметрії (таблиця) [1, 2]. Порівняння їх показало, що вони незначно відрізняються і є більш екзотермічними, ніж ΔH відповідних розплавів близького складу. Це підтверджує відомі аналогічні дані для розплавів систем із сильною енергією взаємодії між різноіменними атомами.

Термодинамічні властивості рідких сплавів бінарних систем Sn—Gd (Tb, Er, Tm, Lu) в широкому концентраційному інтервалі до цього часу не визначені, хоча представляють значний інтерес для встановлення закономірностей в енергіях міжатомної взаємодії, а також для уточнення діаграм стану систем, поповнення баз даних тощо.

Методом калориметрії визначено термохімічні властивості розплавів вказаних бінарних систем зі сторони олова. Отримані дані наведено у таблиці. Як і слід було очікувати, вони є більш екзотермічними, ніж ΔH відповідних розплавів близького складу.

На даний час не встановлено термохімічні властивості розплавів подвійних систем Sn—Pr (Nd, Dy, Tm). Тому, співставивши відомі на тепер значення ΔH_{\min} і $\overline{\Delta H}_{\text{Ln}}$ розплавів системи Sn—Ln в залежності від порядкового номера лантаніду (рис. 2), можна прогнозувати аналогічні параметри для недосліджених систем. Є сподівання, що експериментальні дослідження підтвердять наші прогнози [3—5].

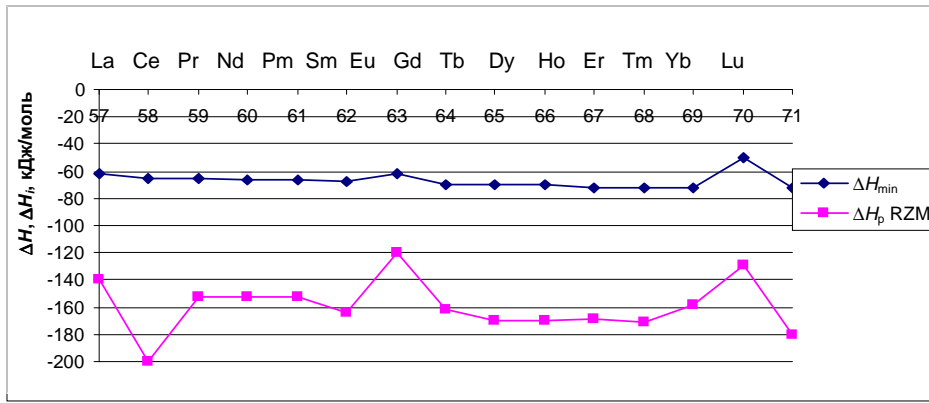
Співставлення всіх графіків (рис. 2) показало, що найбільший розмірний фактор припадає на подвійні розплави систем Sn—Eu (Yb) завдяки тому, що Eu і Yb можуть проявляти валентність два, на відміну від інших РЗМ. На залежності $\Delta\chi = f(z_{\text{РЗМ}})$ є лише один мінімум на сплавах системи Sn—Yb. Причому ця залежність є пивною, тому можна чекати не дуже великого впливу цього параметра ($\Delta\chi$) на енергію зв'язку Sn—РЗМ.

Значення одержаних перших парціальних для Gd, Tb, Er, Tm, Lu і мінімальних інтегральних ентальпій змішування, ентальпії утворення станідів лантанідів виду Ln_5Sn_3 за роботами [1, 2]

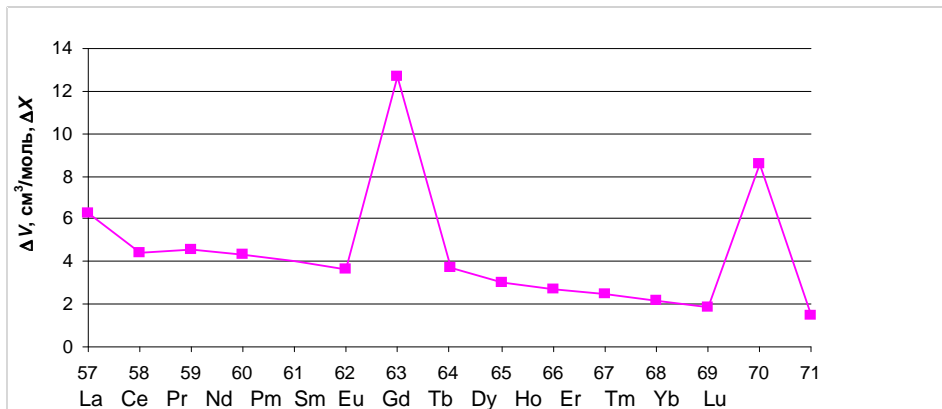
The values of the first partials obtained for Gd, Tb, Er, Tm, Lu and the minimum integral enthalpy of mixing, enthalpy of formation of lanthanide stannides of the Ln_5Sn_3 species by works [1, 2]

Ln	$-\Delta H_{\infty\text{Ln}}$, кДж/моль	$-\Delta H_{\min}$, кДж/моль	T, К	$-\Delta H$, кДж/моль
Gd	182 ± 3	62*	1650	$78,5 \pm 2,8$
Tb	177 ± 3	67	1650	$73,1 \pm 3,1$
Er	190 ± 4	67	1800	$72,3 \pm 2,1$
Tm	200 ± 5	72	1700	$72,8 \pm 2,2$
Lu	220 ± 6	67	1800	$75,1 \pm 2,7$

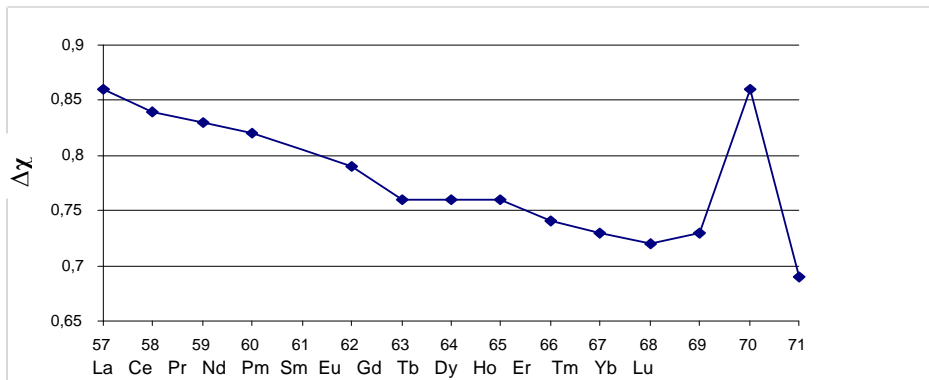
* Прогнозовані дані.



a



б



в

Рис. 2. Залежності ΔH_{\min} , $\Delta \bar{H}_{P3M}^{\infty}$, ΔV , $\Delta \chi$ в системах Sn—PЗМ від порядкового номера PЗМ

Fig. 2. Dependences of ΔH_{\min} , $\Delta \bar{H}_{P3M}^{\infty}$, ΔV , $\Delta \chi$ in Sn—REM systems on the order number of REM

З врахуванням залежності $\Delta V = f(z_{P3M})$ для систем Sn—P3M і її суттєвого впливу на енергію міжкомпонентної взаємодії в цих сплавах нами скореговано значення ΔH , $\Delta \bar{H}_i^\infty$ для розплавів подвійних систем Sn—Pr (Tb, Dy, Tm) і виведено нову функцію $\Delta H = f(z_{P3M})$ для систем Sn—P3M, яка добре корелює із залежністю $\Delta V = f(z_{P3M})$). Фактично не дуже великі зміни в значеннях ΔH_{\min} і $\Delta \bar{H}_i^\infty$ розплавів подвійних систем Sn—P3M дали змогу отримати достовірні термохімічні властивості розплавів розглянутих систем, які корелюють із залежністю $\Delta V = f(z_{P3M})$. Це вказує на те, що ці дані необхідно уточнювати, хоча можна користуватися і скорегованими.

Видно, що залежності $\Delta H = f(z_{P3M})$ і $\Delta \bar{H}_i^\infty = f(z_{P3M})$ симбатні, як і повинно бути.

В народному господарстві використовуються, частіше за все, багатокомпонентні сплави. Тому доцільно було визначити термохімічні властивості розплавів системи Sn—Ni—Er, діаграма стану і термохімічні властивості фаз якої, в тому числі і рідкої, не досліджено.

Сплави потрійних і більш складних систем знаходять все більш широке застосування, тому важливо знати їх термодинамічні властивості. Але їх дослідження є складним експериментальним завданням, тому ще з кінця п'ятидесятих років минулого сторіччя почали розроблятися методики їх розрахунку із аналогічних даних для подвійних граничних підсистем. В зв'язку з цим нами використано відомі “геометричну” і “аналітичну” моделі, щоб прогнозувати термодинамічні властивості розплавів системи Sn—Er—Ni. Для ентальпій утворення розплавів системи Ni—Er взято дані, визначені у роботі [6] ($\Delta H_{\min} = -43,1 \pm \pm 1,8$ кДж/моль за умови $x_{\text{ser}}=0,38$).

Одержані за цими моделями результати відрізняються, але, згідно з усіма моделями, мінімальні ентальпії змішування вказаних потрійних розплавів припадають на сплав $\text{Er}_{0,62}\text{Sn}_{0,38}$. Це не дивно, тому що він близький до самої тугоплавкої фази із всіх трьох обмежуючих підсистем.

Спочатку нами розраховано ентальпії змішування розплавів системи Sn—Er—Ni із аналогічних даних для подвійних обмежуючих систем за різними відомими моделями. Виявилось, що результати розрахунків незначно відрізняються, а мінімум ентальпії змішування припадає на граничну систему Sn—Er.

На основі цього вирішено провести досліди на подвійних сплавах системи Sn—Ni з постійними співвідношеннями $x_{\text{Sn}}/x_{\text{Ni}} = 0,8/0,2$ і $0,5/0,5$ за температури 1673 ± 1 К. Співставлення даних, встановлених експериментально і розрахованих за різними моделями, показало, що найкраще узгоджуються ΔH розплавів, розрахованих за моделлю Редліха—Кістера з потрійним внеском, рівним -200 .

Все це свідчить про утворення тернарних фаз в розплавах системи Sn—Ni—Er, не дивлячись на те, що в подвійних граничних підсистемах формується багато бінарних фаз. Але енергія взаємодії між різнойменними атомами в них є меншою, ніж в системі Sn—Er, тому що на поверхні ентальпій змішування розплавів системи Sn—Ni—Er

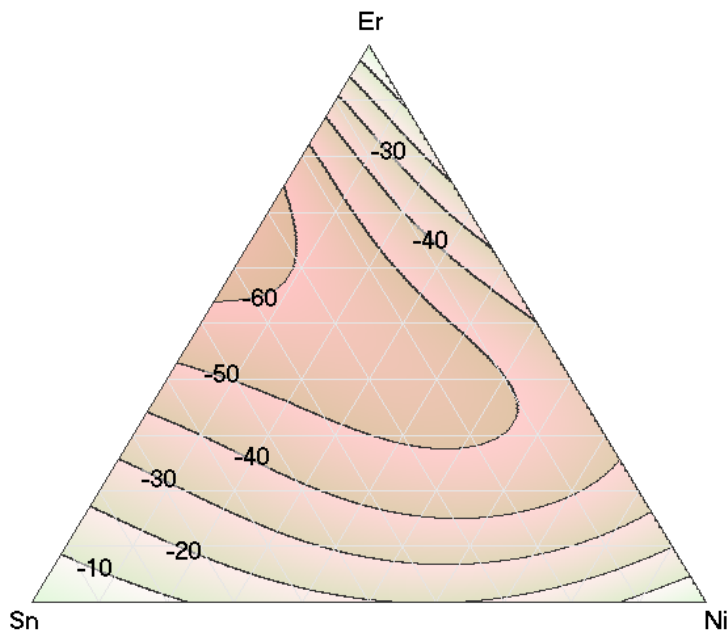


Рис. 3. Ізоентальпії змішування розплавів системи Sn—Er—Ni

Fig. 3. Isoenthalpy mixing of melts system Sn—Er—Ni

відсутній екстремум. Це означає, що потрійні сполуки розглянутої системи є низькоплавкими або інконгруентно плавлячими.

Нами також зроблено прогноз $T_{\text{пл}}$ сполуки Er_5Sn_3 на основі аналогічних даних для проміжних фаз Ln_5Sn_3 . Для цього побудовано залежності їх $T_{\text{пл}}$ від порядкового номера лантаноїдів і отримано $T_{\text{пл}}(\text{Er}_5\text{Sn}_3) = 1900 \text{ K}$.

Таким чином, визначені методом калориметрії термохімічні властивості розплавів подвійних систем Sn—Tb (Er, Lu) дозволяють прогнозувати аналогічні параметри для невивчених систем, що суттєво розширяє уявлення про природу і енергію взаємодії в розплавах систем, що містять Sn, Ln і Ni.

Висновки

Ентальпії змішування розплавів систем Sn—Tb (Er, Lu) є екзотермічними величинами в усьому інтервалі концентрацій за температур 1625, 1518 (1598) і 1653 K відповідно в інтервалі складів $0 \leq x_{\text{Ln}} \leq 0,3$. Встановлено, що мінімальні значення ентальпії змішування розплавів всіх систем складають $-67,8 \pm 0,4 \text{ кДж/моль}$ за умови $x_{\text{Ln}} = 0,62$. Це корелює з тим, що компоненти систем Sn—Tb (Er, Lu) утворюють конгруентно та інконгруентно плавлячі сполуки.

Розраховано ентальпії змішування розплавів системи Sn—Ni—Er із аналогічних даних для подвійних обмежуючих систем за різними відомими моделями. Виявилось, що результати розрахунків незначно відрізняються, а мінімум ентальпії змішування припадає на граничну систему Sn—Er.

РЕЗЮМЕ. Методом калориметрии определены термодинамические свойства расплавов систем Sn—Tb (Er, Lu) при температурах 1625, 1518 (1598) и 1653 К в интервале составов $0 \leq x_{Ln} \leq 0,3$. Установлено, что минимальное значение энтальпии смешения составляет $-67,8 \pm \pm 0,4$ кДж/моль при $x_{Ln} = 0,62$ для всех изученных систем. Рассчитаны энтальпии смешения расплавов системы Sn—Ni—Er из аналогичных данных для двойных ограничивающих систем по разным известным моделям.

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

1. Meschel S. V. Standard enthalpies of formation of some rare earth stannides by high temperature direct synthesis calorimetry. / S. V. Meschel, O. J. Kleppa // J. Alloys Compd. — 1996. — **238**. — P. 180—186.
2. Colinet C. Experimental and calculated enthalpies of formation of rare earth-tin alloys / [C. Colinet, A. Pasturel, A. Percheron-Gue'gan, J. C. Achard] // J. Less-Common Met. — 1984. — **102**. — P. 167—77.
3. Witusiewicz V. T. Assessment of thermodynamic functions of formation for rare earth silicides, germanides, stannides and plumbides / V. T. Witusiewicz, V. R. Sidorko, M. V. Bulanova // J. Alloys. Compd. — 1997. — **248**. — P. 233—245.
4. Bulanova M. V. Physicochemical interactions in systems formed by trivalent rem with group iv p-elements phase diagrams / [M. V. Bulanova, V. R. Sidorko, Yu. I. Buyanov, K. A. Meleshevich] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2004. — **43**, No. 1—2. — P. 50—61.
5. Лебедев В. А. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов: (Справ. изд.) / В. А. Лебедев, В. И. Кобер, Л. Ф. Ямщиков. — Челябинск : Metallurgiya, Челяб. отд., 1989. — С. 336.
6. Николаенко И. В. Энтальпии смешения никеля с лантаноидами / И. В. Николаенко, О. В. Власова // Расплавы. — 1992. — № 4. — С. 12—18.

Надійшла 25.10.19

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

The thermodynamic properties of alloys of Sn—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 Sn—Ho system for temperatures of 1640 and 1870 K in the range of compositions $0 \leq x_{Sn} \leq 1,0$. It was established that the minimum value of the enthalpy of mixing is $-71,8 \pm 0,9$ kJ / mol under the condition $x_{Sn} = 0,5$, and the activities of the components show very large negative deviations from ideal solutions.

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