

В. С. Судацова, Л. О. Романова, В. Г. Кудін, В. А. Макара\*

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al—Er

Методом калориметрії і за моделлю ідеальних асоційованих розчинів визначено термодинамічні властивості розплавів системи Al—Er за температур 1640 і 1870 К в інтервалі складів  $0 \leq x_{Al} \leq 1,0$ . Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування складає  $-47,8 \pm 0,4$  кДж/моль за умови  $x_{Al} = 0,66$ , а активності компонентів проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів.

**Ключові слова:** термодинамічні властивості, Al, Er, фазові рівноваги.

**Вступ**

Подвійні і потрійні сплави Al з 3d- і 4f-металами схильні до аморфізації, вони знижують вміст розчинених в рідкій сталі кисню, сульфору і фосфору, а також покращують корозійну стійкість матеріалів. Тому для розробки умов технологічних процесів їх одержання доцільно знати як діаграму стану, так і термодинамічні властивості сплавів системи Al—Er.

Діаграму стану системи Al—Er побудовано методами фізико-хімічного аналізу [1], розраховано [2, 3] і критично проаналізовано [4]. Найбільш тугоплавкою сполукою є  $ErAl_2$ , яка плавиться конгруентно за  $T = 1445$  °С.

Термодинамічні властивості проміжної фази  $ErAl_2$  визначено [5]. Що стосується розплавів цієї системи, то термодинамічних даних для них дуже мало. Так, методом розподілу ербію між двома фазами, що не змішуються (Al і Bi), в інтервалі температур 975—1075 К встановлено, що  $\Delta G_{Er}^{налд.} = -132,6 + 19,1 \cdot 10^{-3}$  кДж/моль. Методом калориметрії розчинення за температури 966 К визначено першу парціальну мольну ентальпію ербію ( $-151,9$  кДж/моль) [6]. Крім вказаних експериментальних даних, є розраховані методом Chalphad [2], за модифікованою квазіхімічною моделлю (MQM) [3] і за рівнянням Мієдеми [7].

Діаграма стану системи Al—Er (рис. 1), розрахована за моделлю MQM [3], виявилася такою, що добре узгоджується з результатами [1, 4]. В даній роботі досліджено ентальпії змішування розплавів цієї системи в усьому інтервалі концентрацій за температур 1640 і 1870 К методом калориметрії. Одержані дані наведено на рис. 2. Видно, що мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування складає  $-47,8$  кДж/моль за умови  $x_{Ho} = 0,66$ . Співставлення одержаних нами даних з вказаними

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

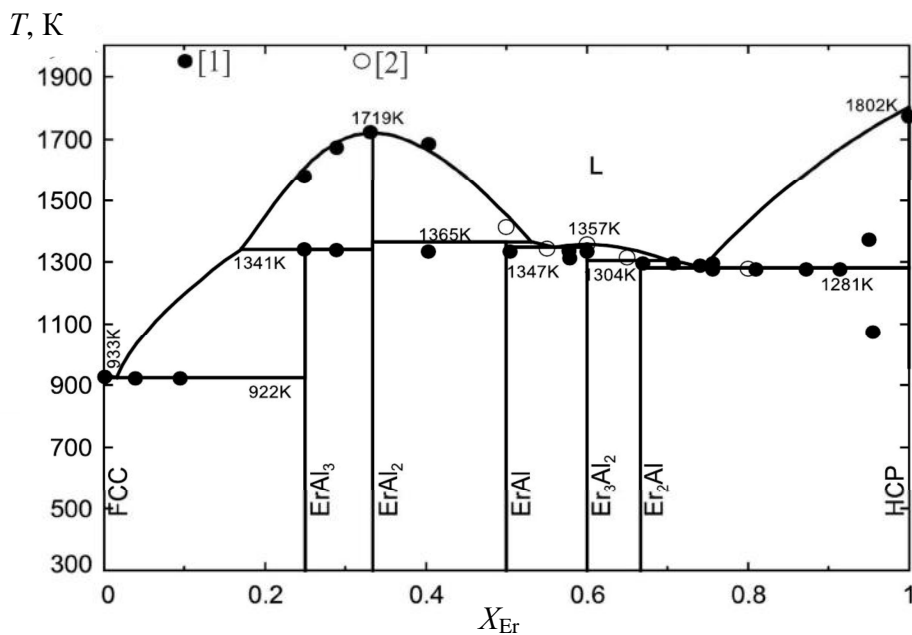


Рис. 1. Діаграма стану системи Al—Er (точки — експериментальні [1, 3], лінії — розрахункові [3])

Fig. 1. The diagram state of Al—Er system (symbol — experiment [1, 3], line — calculate [3])

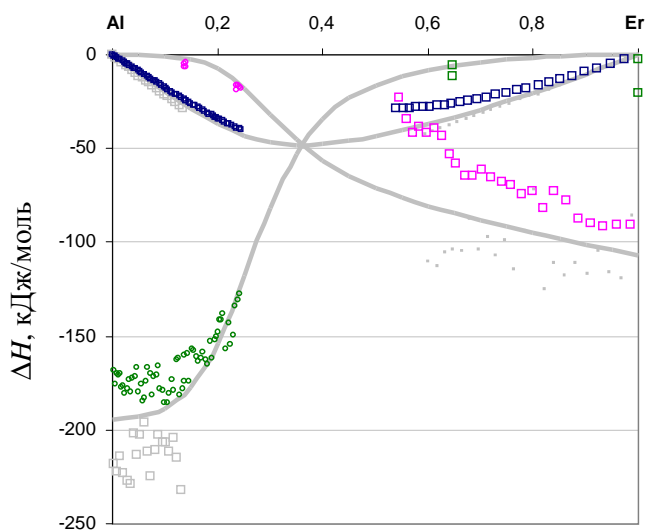


Рис. 2. Ентальпії змішування розплавів системи Al—Er за нашими даними за температур 1600 (□) та 1700 К (■)

Fig. 2. An enthalpy of mixing of melts of the Al—Er system according to our 1600 (□) and 1700 K (■)

літературними [2, 3] показало, що є якісне узгодження лише для інтегральної ентальпії змішування  $\Delta H$ .

Натепер виконано термодинамічний опис та оптимізовано діаграму стану системи Al—Er методом Chalfhad в роботі [3]. Зараз відомі ентальпії утворення сполук системи Al—Er за температури 298 К, визначені методом калориметрії [5, 6], а також розраховані із перших принципів і методом Chalfhad в роботах [3, 7]. Їх наведено на рис. 3. Видно, що вони теж узгоджуються між собою.

З використанням власних і літературних даних для розплавів та інтерметалідів даної системи нами розраховано всі термодинамічні властивості цих розплавів і сполук за моделлю IAP. На рис. 4 наведено ентальпії і ентропії утворення станідів олова. Видно, що розраховані і експериментальні дані добре узгоджуються між собою. Це свідчить про достовірність одержаних в даній роботі ентальпій змішування розплавів системи Al—Er. За моделлю IAP з використанням чотирьох асоціатів розраховано також активності компонентів і мольні частки останніх в розплавах даної системи (рис. 5). Активності компонентів в розплавах системи Al—Er проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Це добре корелює з визначеними нами термохімічними властивостями цих розплавів. Видно, що в розплавах системи Al—Er переважає асоціат  $ErAl_2$ .

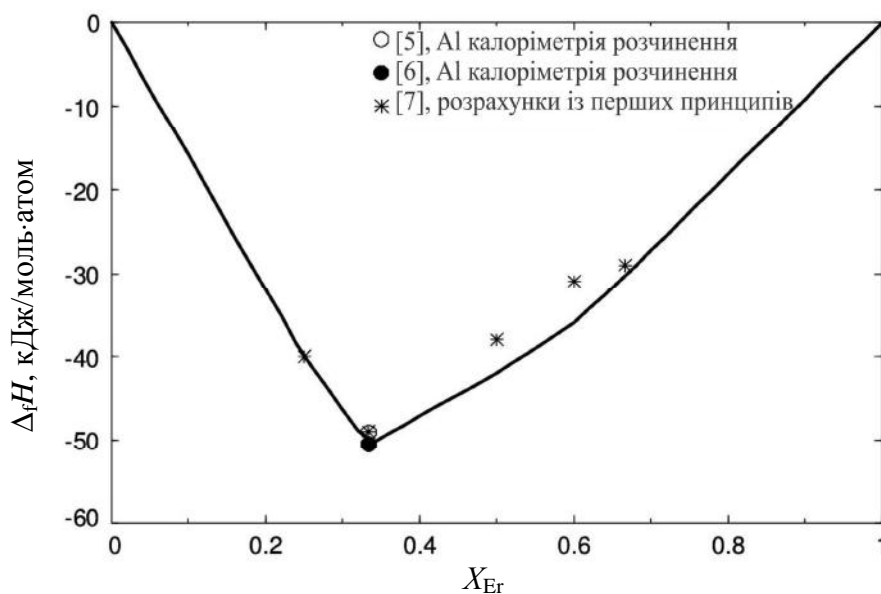


Рис. 3. Ентальпії утворення сполук системи Al—Er за температури 298 К, згідно з даними [5—7] (\*, ○, ●) і [3] (лінії)

Fig. 3. Enthalpy of formation of compounds of the Al—Er system by temperature 298 K according to [5—7] (\*, ○, ●) signs and [3] (lines)

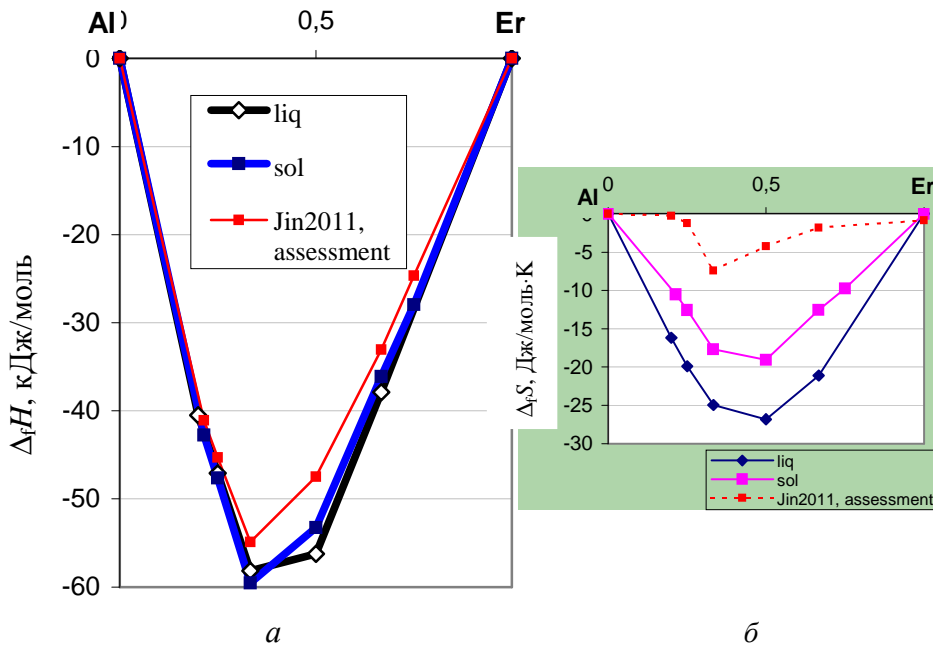


Рис. 4. Ентальпії (а) і ентропії (б) утворення сполук і асоціатів системи Al—Er за температури 298 К, розраховані нами за моделлю IAP (◇, ■) і [3] (■)

Fig. 4. Enthalpy (a) and entropy (b) of the formation of compounds and associatives of the Al—Er system by temperature 298 K calculated on the model of IAS (◇, ■) and [3] (■)

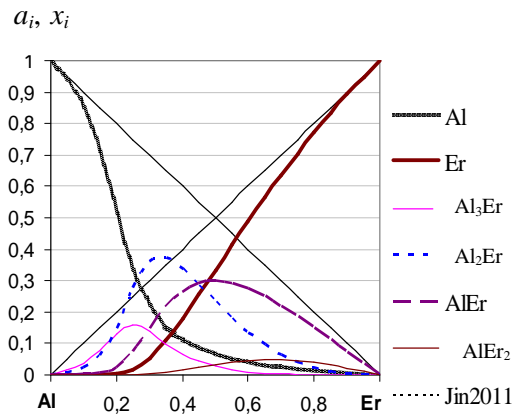


Рис. 5. Розраховані нами активності Al і Er в розплавах системи Al—Er за моделлю IAP за температури 1700 К

Fig. 5. Calculated the activity of Al and Er in the Al—Er melt based on the IAS model by temperature 1700 K

З використанням рівняння Мієдеми у роботі [8] розраховано ентальпії утворення, надлишкові ентропії і енергії Гіббса, а також активності компонентів сплавів системи Al—Er, які наведені на рис. 6.

Співставлення даних, одержаних нами і авторами роботи [9], показало, що мінімальне значення ентальпії змішування співпадає з одержаним нами, але припадає на еквіатомний склад. Але, як вже згадувалось, компоненти даної системи утворюють найбільш тугоплавку сполуку  $\text{ErAl}_2$ . Тому мінімум повинен припадати на склад, який відповідає цій сполуці. Крім того, активності компонентів теж є симетричними і проявляють дуже великі від'ємні відхилення від закону Рауля. Це не узгоджується із розрахованими нами величинами, що вказує на обмежені можливості формули Мієдеми. Ентропія по значеннях узгоджується з нашими результатами, але її мінімум теж припадає на еквіатомний склад. Підтвердженням викладеного є те, що для розплавів системи Er—Si авторами роботи [8] отримано аналогічні дані, які повинні бути більш екзотермічними з урахуванням відомих закономірностей для розплавів подібних систем.

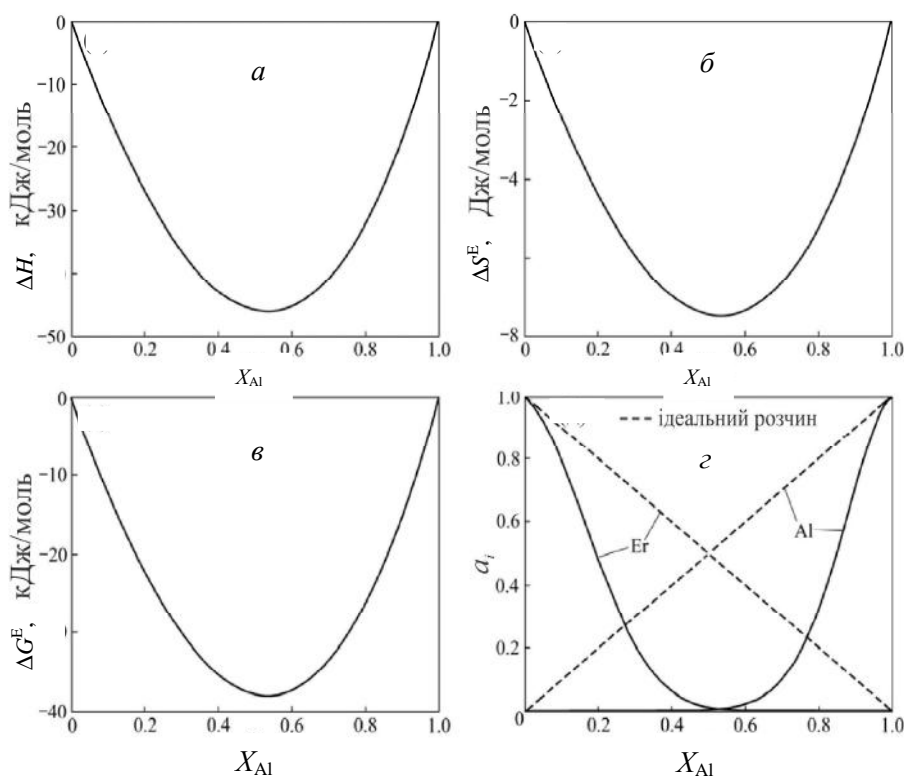


Рис. 6. Ентальпії (а), надлишкові ентропії (б) і енергії Гіббса утворення (в), а також активності компонентів розплавів (з) системи Al—Er згідно з [9]

Fig. 6. Enthalpies (a), excess entropies (б) and Gibbs energies of formation (в), and activity of Al—Er (з) melt components [9]

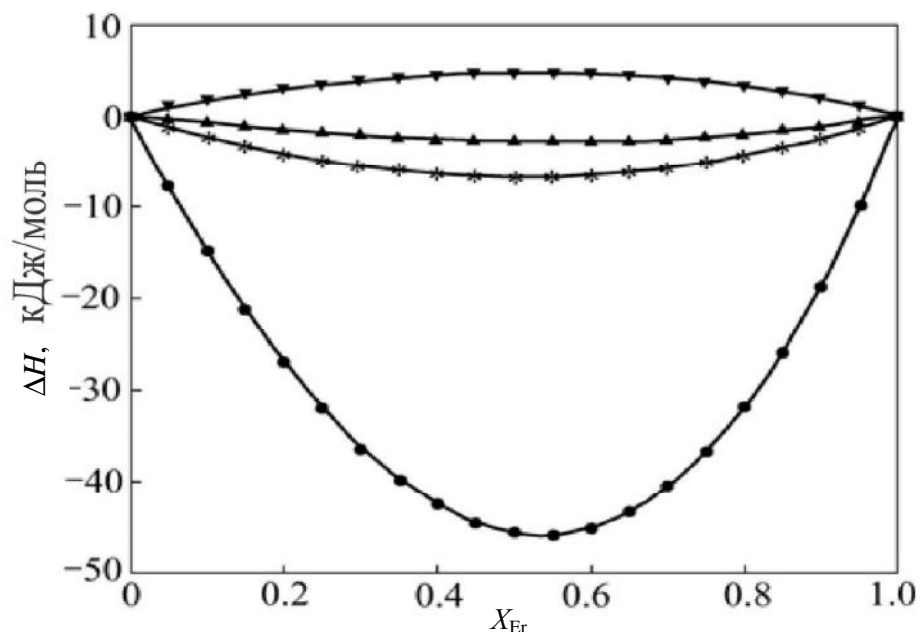


Рис. 7. Обчислені в роботі [10] ентальпії змішування рідкоземельного елемента Er, що реагує з Al (●), Mg (\*), Mn (▲) і Zr (▼)

Fig.7 Calculated enthalpy of rare earth element Er reacting with Al (●), Mg (\*), Mn (▲) and Zr (▼)

Обчислені в роботі [10] ентальпії змішування рідкоземельного елемента Er, який реагує з Al, теж виявилися симетричними, що вказує на обмежені можливості формули Мієдеми (рис. 7).

Крім вказаних експериментальних термодинамічних даних, є розраховані методом Chalphad [2], за модифікованою квазіхімічною моделлю (MQM) [3] і за рівнянням Мієдеми [7]. На рис. 8 наведено ентальпії і ентропії змішування, оцінені в роботах [2, 3]. Видно, що результати цих робіт узгоджуються лише якісно.

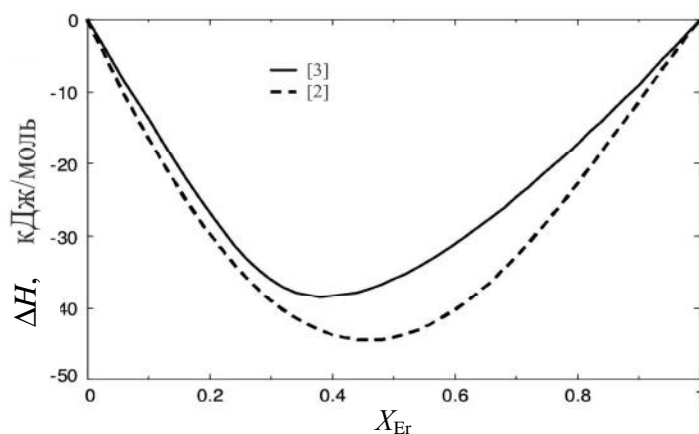
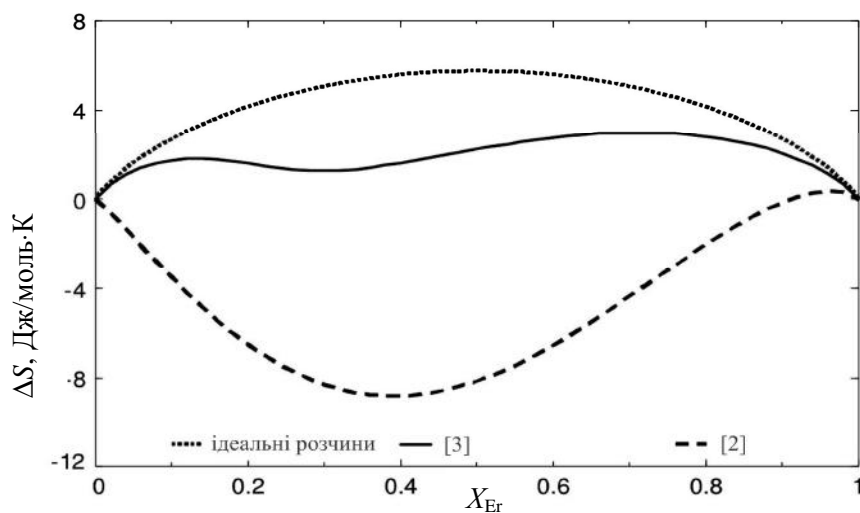


Рис. 8, а



б

Рис. 8. Розраховані ентальпії (а) і ентропії (б) змішування рідких сплавів системи Al—Er за температури 1873 К за моделлю MQM (удосконалена квазіхімічна модель) [3]

Fig. 8. The enthalpies (a) and entropies (b) of mixing of Al—Er alloys at 1873 K were calculated using the MQM model (advanced quasi—chemical model) [3]

Порівняння визначених нами термохімічних властивостей розплавів системи Al—Er показало, що одержані нами дані є більш екзотермічні, ніж розраховані [2, 3] і визначені за температури 966 К [6]. Але наші результати корелюють із термохімічними властивостями розплавів систем Al—Sm [9], Al—Gd [6], тому їх можна вважати достовірними.

### Висновки

Ентальпії змішування розплавів системи Al—Er є значними екзотермічними величинами в усьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування складає  $-47,8 \pm 0,4$  кДж/моль за умови  $x_{Al} = 0,66$ . За моделлю IAP розраховано активності компонентів, ентальпії, енергії Гіббса та ентропії утворення сплавів у рідкому стані та інтерметалідів цієї системи. Показано, що активності компонентів в досліджених розплавах проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Це корелює з тим, що Al і Er утворюють п'ять конгруентно- та інконгруентно плавлячих сполук.

РЕЗЮМЕ. Методом калориметрії и по модели идеальных ассоциированных растворов определены термодинамические свойства расплавов системы Al—Er при температурах 1640 и 1870 К в интервале составов  $0 \leq x_{Al} \leq 1,0$ . Установлено, что минимальное значение энтальпии смешения равно  $-47,8 \pm 0,4$  кДж/моль при условии  $x_{Al} = 0,66$ , а активности компонентов проявляют большие отрицательные отклонения от идеальных растворов.

**Ключевые слова:** термодинамические свойства, Al, Er, фазовые равновесия.

1. *Buschow K. H. J.* The system erbium—aluminum and a comparison with the system yttrium—aluminum / K. H. J. Buschow, J. H. N. van Vucht // *Z. Metallkd.* — 1965. — **56** (1). — P. 9—13.
2. *Cacciamani G.* The Al—Er—Mg ternary system. Part II: Thermodynamic modeling / [G. Cacciamani, A. Saccone, S. De Negri, R. Ferro] // *J. Phase Equilibria.* — 2002. — **23**. — P. 38—50.
3. *Liling Jin.* Thermodynamic evaluation and optimization of Al—Gd, Al—Tb, Al—Dy, Al—Ho and Al—Er systems using a modified quasichemical model for the liquid / [Jin Liling, Youn-Bae Kanga, Patrice Chartrand, D. Carlton Fuerst] // *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* — 2010. — **34**. — P. 456—466.
4. *Okamoto H.* The Al—Er (aluminum—erbium) system // *J. Phase Equilibria.* — 2003. — **24**. — P. 277—282.
5. *Sommer F.* Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of aluminum with cerium, erbium and gadolinium / F. Sommer, M. Keita // *J. Less-Common. Metals.* — 1987. — **136**. — P. 95—99.
6. *Лебедев В. А.* Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов: (Справ.) / В. А. Лебедев, В. И. Кобер, Л. Ф. Ямщиков. — Челябинск : Metallurgy, Челяб. отд., 1989. — 336 с.
7. *Colinet C.* Molar enthalpies of formation of  $\text{LnAl}_2$  compounds / C. Colinet, A. Pasturel, K. H. J. Buschow // *J. Chem. Thermodynamics.* — 1985. — **17**. — P. 1133—1139.
8. *Gao M. C.* Thermodynamic modeling of aluminum—magnesium—rare earth systems / M. C. Gao, A. D. Rollett, M. Widom // *Phys. Rev. B: Condensed Matter and Materials Physics.* — 2007. — **75**. — P. 174116—174120.
9. *Shun-ping Sun.* Thermodynamic properties of binary alloys of Al—Er and Si—Er / [Sun Shun-ping, Yi Dan-qing, Ying, Wu Chun-ping] // *The Chinese J. Nonferrous Metals.* — 2009 — **19**, No. 9. — P. 1580—1586.
10. *Shuang-ping Lin.* Thermodynamic calculation of Er—X and Al—Er—X compounds existing in Al—Mg—Mn—Zr—Er alloy / [Lin Shuang-ping, Nie Zuo-ren, Huang Hui, Zhan Chun-yao, Xing Ze-bing, Wang Wei] // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* — 2010. — **20**. — P. 682—687.

Надійшла 30.10.19

**Sudavtsova V. S., Romanova L. O., Kudin V. G., Makara V. A.**

### **The thermodynamic properties of alloys of Al—Er system**

The method calorimetry and the model of ideal associated solutions were used to determine the thermodynamic properties of melts of the Al—Er system for temperatures of 1640 and 1870 K in the range of compositions  $0 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$ . It was established that the minimum value of the enthalpy of mixing is  $-47,8 \pm 0,4$  kJ / mol under the condition  $x_{\text{Al}} = 0,66$ , and the activities of the components show very large negative deviations from ideal solutions.

**Keywords:** *thermodynamic properties, Al, Er, phase equilibria.*