

Н. І. Усенко, М. І. Іванов, Н. В. Котова, Н. В. Головата

ТЕРМОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА З ВАЖКИМИ ЛАНТАНОЇДАМИ: ЕКСПЕРИМЕНТ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

Ентальпії змішування в рідких сплавах заліза із важкими лантаноїдами (Gd, Tb, Dy та Lu) визначено при 1550–1950 К методом високотемпературної калориметрії в ізоперіодичному режимі. Процес сплавоутворення супроводжується екзотермічними ефектами, які зростають вздовж ряду лантанідів від системи Fe–Gd ($\Delta_m H_{min} = -4.74 \pm 0.45$ кДж · моль⁻¹ при $x_{Gd} = 0.45$; $T = 1833$ К) до системи Fe–Lu ($\Delta_m H_{min} = -11.58 \pm 0.50$ кДж · моль⁻¹ при $x_{Lu} = 0.35$; $T = 1950$ К). Ентальпії змішування, змодельовані з використанням теорії «оточеного атому» для розплавів всіх досліджених подвійних систем, узгоджуються з отриманими експериментально в межах похибки досліджу.

Ключові слова: залізо, лантаноїди, калориметрія, ентальпії змішування.

Вступ

Подвійні та потрійні сплави, що містять залізо та метали підгрупи лантану (Ln), цікаві з точки зору можливостей їх технічного застосування, а саме як магнітні матеріали та матеріали для водневих акумуляторів. Надійна термодинамічна інформація для рідких сплавів Fe–Ln необхідна для розрахунків фазових рівноваг у багатоконпонентних системах, яким притаманні унікальні технологічні властивості.

Утворення сплавів заліза з тривалентними лантаноїдами від Ce до Lu характеризується наявністю декількох інтерметалічних сполук, що формуються за перитектичними реакціями в області збагаченого на залізо складу; додатково в подвійних системах Fe–Ln (Ln = Dy, Ho, Er, Tm і Lu) існують також сполуки, що плавляться конгруентно [1]. Експериментальна інформація про стандартні ентальпії утворення ($\Delta_f H$) інтерметалідів в системах Fe–Ln суттєво обмежена. Наявні дані з ентальпій, визначені прямим калориметричним вимірюванням, представлено тільки для систем Fe–Gd, Fe–Dy та Fe–Er. Для інтерметалічних фаз в системі Fe–Gd встановлено незначні екзотермічні ентальпії: $-2,3$ кДж · моль⁻¹ (Gd₂Fe₁₇, в подальшому моль інтерметалічної сполуки означає моль атомів); $-9,3$ кДж · моль⁻¹ (GdFe₃) та $-11,6$ кДж · моль⁻¹ (GdFe₂) [2]. Згідно з [3], інтерметалічні сполуки в системах Fe–Dy та Fe–Er характеризуються значеннями ентальпій того ж самого порядку. Нарешті, в [4] визначено значні від'ємні величини для ентальпії утворення сполук DyFe₂ ($-29,3 \pm 2,6$ кДж · моль⁻¹) і ErFe₂ ($-48,8 \pm 5,3$ кДж · моль⁻¹).

Тепер отримано дуже небагато експериментальних результатів для рідких сплавів Fe з важкими лантаноїдами. Наявні калориметричні вимірювання ентальпій змішування ($\Delta_m H$) подвійних рідких сплавів Fe з La, Ce, Nd та Gd дають незначні екзотермічні значення цих величин (в деяких областях концентрацій частково ен-

© Усенко Наталія Ігорівна, Котова Наталія Володимирівна, Головата Наталія Валеріївна, наукові співробітники хімічного факультету Київського національного університету ім. Т. Г. Шевченка; Іванов Михайло Ігоревич, науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

дотермічні) [5–7]. Так, всі згадані калориметричні дослідження є неповними, іноді суперечливими і не містять ніяких даних з ентальпій для сплавів Fe з важкими лантаноїдами від Tb до Lu. Нещодавно в [8] методом калориметрії отримано ентальпії змішування рідких Fe–Sm сплавів при 1400–1829 K та зазначено, що їх величини є від’ємними для всієї області концентрацій ($\Delta_m H = -4,2 \pm 1,1$ кДж · моль⁻¹ при $x_{Sm} = 0,4$, $\overline{\Delta H}_{Sm} = -20,7 \pm 3,9$ кДж · моль⁻¹, $\overline{\Delta H}_{Fe} = -12,2 \pm 2,9$ кДж · моль⁻¹), а результуюче рівняння, що описує концентраційну залежність інтегральної ентальпії змішування розплавів цієї системи при 1829 K, має вигляд, кДж · моль⁻¹: $\Delta_m H_{Fe-Sm} = x_{Sm}(1-x_{Sm})(-20,68 + 7,46x_{Sm} + 2,17x_{Sm}^2 - 1,11x_{Sm}^3)$.

Аналіз перелічених публікацій дозволив авторам зробити висновок про необхідність виконання більш систематичного калориметричного дослідження розплавів Fe з важкими лантаноїдами.

Експеримент

У даному дослідженні ентальпії змішування рідких сплавів Fe з Gd, Tb, Dy та Lu було виміряно для всієї області складу. Сплави заліза з лантаноїдами, як відомо, дуже важко вивчати внаслідок їх дуже високої температури плавлення (наприклад, система Fe–Lu), високого тиску пари компонентів та їх високою реакційною здатністю відносно матеріалу тиглю [2]. Експерименти проводили з використанням високотемпературного ізопериметричного калориметру в захисній атмосфері гелію при тиску 10⁵ Pa та температурах 1550–1950 K. Апаратура і методика проведення експерименту аналогічні застосовуваним у більш ранніх дослідженнях [8, 9]. Проте, калориметричне вивчення системи Fe–Lu в рідкому стані потребувало досягнення більш високої температури (близько 1950 K). Для цієї мети пристрій, описаний у [7], був забезпечений додатковою системою екранів з молібдену, зроблених з фольги товщиною 0,1 мм та розміщених всередині гарячої зони навколо молібденового нагрівача.

Чистота використаних металів була 99,95% для Fe, 99,85% для Gd, 99,96% для Tb, Dy і Lu. Зразки заліза переплавляли у вакуумі в тиглях з оксиду алюмінію при 1850 K, лантаноїди механічно обробляли та зберігали для запобігання окисненню у петролейному ефірі.

Парціальні теплоти змішування компонентів в подвійних розплавах вимірювали в процесі послідовного введення зразка металу при 298 K до ванни з рідким металом.

У кожній експериментальній серії зразки металів незначної маси (в межах 0,01–0,03 г) скидали до калориметричної ванни – тиглю з оксиду цирконію або молібдену (їх використання залежало від складу сплавів), у який був вміщений рідкий метал або сплав. Початкова маса металу у ванні складала приблизно 2–3 г. Зміна концентрації сплаву після кожної добавки становила менше 1,5 ат. %. Отже, ми визначали парціальні молярні ентальпії з достатньою точністю.

Експериментальний метод заснований на вимірюванні різниці температур ΔT між зразком та еталонним зразком (тиглем, що вміщував Mo або W), нанесеної на графік як функції від часу релаксації температури (t). Визначення температури проводили із застосуванням термопари WRe5/WRe20. Подробиці експериментів, методика калібрування та процедури обчислення були такими ж, як описано в [11].

Результуючий тепловий баланс для ендотермічних ефектів описується рівнянням:

$$k \int \Delta T(t) dt = \Delta H_{i,298}^T + \overline{\Delta H}_i,$$

II. Результати наукових досліджень

де k — молярна термічна константа калориметру; ΔH_{298}^T — стандартна ентальпія нагрівання зразків (на 1 моль металу, скинутого до ванни) від 298 К до температури рідини у ванні, запозичена з [12]; $\Delta \bar{H}_i$ — вимірювана парціальна молярна ентальпія змішування i -того компонента. Значення стандартної ентальпії нагрівання металів ($\Delta H_{i,298}^T$), що використовувалось в експериментах, також могло містити як внесок ентальпію плавлення компонента (у випадку Fe, Lu), якщо температура плавлення була вищою за температуру експерименту. За стандартний стан приймався стан рідких компонентів.

Масив експериментальних даних $\Delta \bar{H}_i$ для кожного компонента оброблявся статистично (у вигляді α -функції, визначеної як $\alpha_i = \Delta \bar{H}_i \cdot (1 - x_i)^{-2}$) за методом найменших квадратів з використанням ортогональних поліномів Форсайта [13], які на заключному етапі перетворювались у степеневі. Процедура обчислення, яка базується на рівнянні Гіббса-Дюгема, дозволяє отримувати згладжені значення обох парціальних для компонентів та інтегральної ентальпії змішування з довірчими інтервалами, що дорівнюють подвоєному стандартному відхиленню відповідної апроксимуючої α -функції. Далі отримані з обох сторін чистих компонентів дві гілки інтегральної α -функції ($\alpha = \Delta_m H \cdot x^{-1}(1-x)^{-1}$) обробляли сумісно за методом найменших квадратів для отримання найбільш оптимальної згладжуючої кривої цієї функції для всього інтервалу складів. Із отриманих значень інтегральної α -функції розраховували самоузгоджені парціальні ентальпії для компонентів.

Результати

Ентальпії змішування рідких сплавів заліза с важкими лантаноїдами (Gd, Tb, Dy і Lu) виміряно у всій області концентрацій при 1833 К (системи Fe–Gd та Fe–Tb), при 1700–1850 К (Fe–Dy) і при 1950 К (Fe–Lu). При вимірах використовували цирконієві тиглі. Тиглі з молібдену також застосовували при роботі з іншими рідкими лантаноїдами або з розплавами, що мали високий вміст лантаноїдів.

Дані представлено у табл. 1–4. Встановлено, що парціальні для компонентів та інтегральні ентальпії змішування розплавів систем Fe–Gd, Fe–Tb, Fe–Dy та Fe–Lu є від’ємними величинами у всьому концентраційному інтервалі.

Таблиця 1

Ентальпії змішування розплавів системи Fe–Gd при 1833 К, розраховані із згладжених α -функцій ($\Delta_m H$) та за моделлю “оточеного атому” ($\Delta_m H_{\text{розр.}}$), кДж · моль⁻¹

x_{Gd}	$\Delta \bar{H}_{\text{Gd}}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}$	$\Delta_m H$	$\Delta_m H_{\text{розр.}}$
0	-22,0 ± 3,6	0	0	0
0,1	-16,8 ± 1,9	-0,3 ± 0,02	-1,9 ± 0,2	-2,1
0,2	-12,5 ± 1,4	-1,0 ± 0,1	-3,3 ± 0,4	-3,2
0,3	-8,9 ± 1,0	-2,2 ± 0,2	-4,2 ± 0,4	-4,1
0,4	-6,1 ± 0,6	-3,7 ± 0,3	-4,7 ± 0,4	-4,6
0,5	-3,9 ± 0,3	-5,5 ± 0,3	-4,7 ± 0,3	-4,7
0,6	-2,3 ± 0,2	-7,5 ± 0,4	-4,4 ± 0,3	-4,5
0,7	-1,2 ± 0,1	-9,5 ± 0,6	-3,7 ± 0,3	-3,9
0,8	-0,5 ± 0,1	-11,6 ± 0,8	-2,7 ± 0,2	-2,9
0,9	-0,1 ± 0,02	-13,7 ± 1,1	-1,5 ± 0,1	-1,6
1,0	0	-15,6 ± 2,8	0	0

Таблиця 2

Ентальпії змішування розплавів системи Fe–Tb при 1833 К, розраховані із згладжених α -функцій ($\Delta_m H$) та за моделлю “оточеного атому” ($\Delta_m H_{\text{розр.}}$), кДж · моль⁻¹

x_{Tb}	$\Delta \bar{H}_{\text{Tb}}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}$	$\Delta_m H$	$\Delta_m H_{\text{розр.}}$
0	-23,5 ± 2,5	0	0	0
0,1	-17,9 ± 1,7	-0,3 ± 0,02	-2,1 ± 0,2	-2,1
0,2	-13,3 ± 1,2	-1,1 ± 0,1	-3,5 ± 0,3	-3,6
0,3	-9,5 ± 0,8	-2,4 ± 0,2	-4,5 ± 0,4	-4,6
0,4	-6,5 ± 0,6	-4,0 ± 0,3	-5,0 ± 0,4	-5,2
0,5	-4,2 ± 0,5	-5,9 ± 0,5	-5,0 ± 0,5	-5,2
0,6	-2,5 ± 0,3	-8,0 ± 0,8	-4,7 ± 0,5	-4,7
0,7	-1,3 ± 0,2	-10,2 ± 1,2	-3,9 ± 0,5	-4,1
0,8	-0,5 ± 0,1	-12,4 ± 1,8	-2,9 ± 0,5	-3,1
0,9	-0,1 ± 0,03	-14,7 ± 2,7	-1,6 ± 0,3	-1,7
1,0	0	-16,8 ± 3,0	0	0

Таблиця 3

Ентальпії змішування розплавів системи Fe–Dy при 1850 К, розраховані із згладжених α -функцій ($\Delta_m H$) та за моделлю “оточеного атому” ($\Delta_m H_{\text{розр.}}$), кДж · моль⁻¹

x_{Dy}	$\Delta \bar{H}_{\text{Dy}}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}$	$\Delta_m H$	$\Delta_m H_{\text{розр.}}$
0	-30,1 ± 3,0	0	0	0
0,1	-32,7 ± 4,8	0,2 ± 0,2	-3,1 ± 0,7	-4,1
0,2	-29,4 ± 4,0	-0,5 ± 0,3	-6,3 ± 1,0	-6,8
0,3	-16,9 ± 2,8	-4,8 ± 0,5	-8,4 ± 1,2	-8,3
0,4	-6,4 ± 2,1	-10,3 ± 0,9	-8,8 ± 1,4	-8,8
0,5	-2,2 ± 1,1	-13,6 ± 1,1	-7,9 ± 1,1	-8,5
0,6	-1,7 ± 0,6	-14,2 ± 1,3	-6,7 ± 0,9	-7,5
0,7	-1,2 ± 0,3	-15,2 ± 1,8	-5,4 ± 0,8	-5,9
0,8	-0,3 ± 0,2	-18,0 ± 2,5	-3,8 ± 0,6	-4,1
0,9	0,02	-19,3 ± 3,6	-1,9 ± 0,4	-2,1
1,0	0	-20,8 ± 2,7	0	0

Таблиця 4

Ентальпії змішування розплавів системи Fe–Lu при 1950 К, розраховані із згладжених α -функцій ($\Delta_m H$) та за моделлю “оточеного атому” ($\Delta_m H_{\text{розр.}}$), кДж · моль⁻¹

x_{Lu}	$\Delta \bar{H}_{\text{Lu}}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}$	$\Delta_m H$	$\Delta_m H_{\text{розр.}}$
0	-54,4 ± 3,6	0	0	0
0,1	-48,7 ± 1,4	-0,2 ± 0,02	-5,0 ± 0,2	-5,0
0,2	-37,7 ± 1,1	-2,0 ± 0,1	-9,2 ± 0,3	-8,4
0,3	-18,7 ± 0,7	-8,1 ± 0,1	-11,3 ± 0,3	-10,5
0,4	-9,8 ± 0,9	-12,7 ± 0,4	-11,6 ± 0,6	-11,4
0,5	-5,9 ± 1,0	-15,9 ± 1,0	-10,9 ± 1,0	-11,3
0,6	-3,1 ± 0,7	-19,3 ± 1,6	-9,6 ± 1,0	-10,2
0,7	-1,0 ± 0,4	-23,1 ± 2,2	-7,7 ± 0,9	-8,4
0,8	-0,4 ± 0,2	-25,0 ± 3,2	-5,3 ± 0,8	-6,0
0,9	-0,2 ± 0,1	-26,3 ± 3,4	-2,8 ± 0,4	-3,1
1,0	0	-28,0 ± 3,8	0	0

II. Результати наукових досліджень

Для прикладу концентраційні залежності ентальпій змішування в розплавах систем Fe–Gd, Fe–Dy і Fe–Lu продемонстровано на рис. 1, а, б, в відповідно.

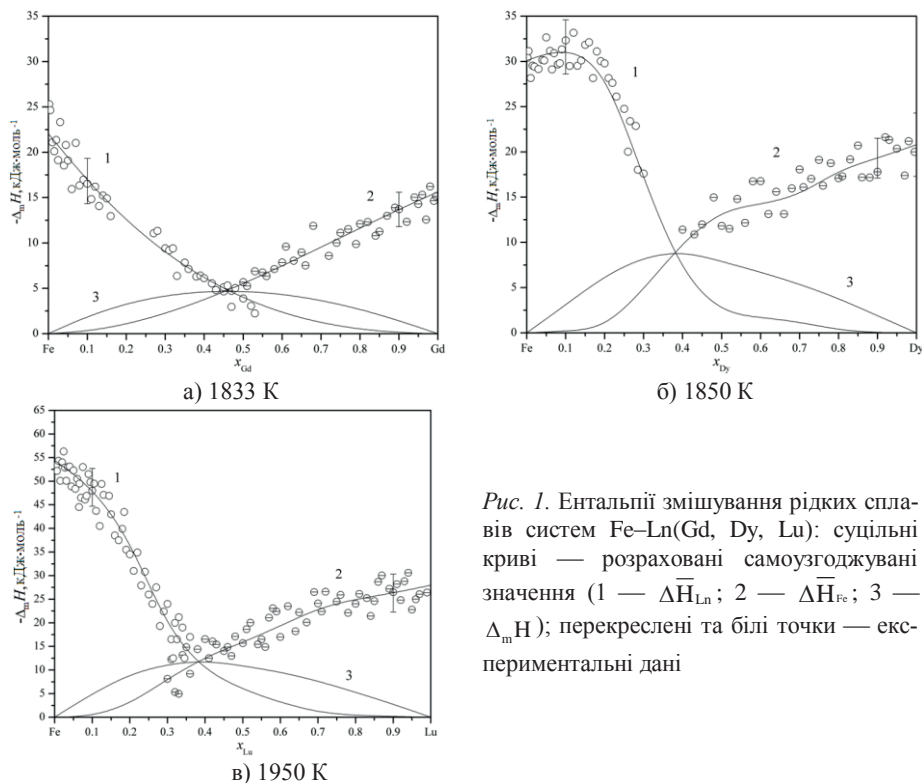


Рис. 1. Ентальпії змішування рідких сплавів систем Fe–Ln (Gd, Dy, Lu): суцільні криві — розраховані самоузгоджені значення (1 — $\Delta\bar{H}_{Ln}$; 2 — $\Delta\bar{H}_{Fe}$; 3 — $\Delta_m H$); перекреслені та білі точки — експериментальні дані

Ці залежності відображають характерні риси досліджуваних систем. Мінімальні значення інтегральних ентальпій змішування рідких сплавів складають, $\text{kJ} \cdot \text{моль}^{-1}$: для системи Fe–Gd $-4,74 \pm 0,40$ при $x_{Gd} = 0,45$; для Fe–Tb $-5,06 \pm 0,43$ при $x_{Tb} = 0,45$; для Fe–Dy $-8,80 \pm 1,33$ при $x_{Dy} = 0,35$ та для Fe–Lu $-11,58 \pm 0,50$ при $x_{Lu} = 0,35$.

Визначення термодинамічних властивостей елементів, сполук, фаз, розчинів при високих температурах є складним експериментальним завданням, що потребує великих матеріальних, енергетичних і трудових затрат. У зв'язку з цим розробка методів моделювання і прогнозування фізико-хімічних властивостей різних об'єктів має суттєво зменшити витрати для встановлення цієї важливої інформації. Багато сплавів систем, що використовують на практиці, є тугоплавкими, тому обчислення основних фізико-хімічних властивостей такого типу систем є важливим завданням. Наш досвід показав, що для моделювання властивостей у недосліджених концентраційних областях має сенс застосовувати ті моделі, які базуються на обмеженій кількості експериментальних даних з метою інтерполяції властивостей на всю область концентрацій. Так, з використанням теорії “оточеного атому” на кафедрі фізичної хімії Київського університету імені Тараса Шевченка було розроблено методу розрахунку ентальпій змішування бінарних рідких металічних сплавів в усій області концентрацій за експериментальними даними в обмежених областях складів [14, 15]. Зокрема, було створено програми, які на основі застосування ітераційного методу дозволяють розраховувати інтегральні ентальпії змішування в усій області концентрацій за двома експериментальними

значеннями цієї величини або *парціальними ентальпіями змішування двох компонентів при нескінченному розведенні*.

Так, на цій основі ми розраховали інтегральні ентальпії змішування ($\Delta_m H_{\text{розр.}}$) розплавів зазначених систем Fe–Ln в усій області концентрацій та порівняли отримані результати з експериментальними ($\Delta_m H$) (табл. 1–4). Дані таблиць свідчать про практично повне узгодження між величинами розрахованих та отриманих експериментально ентальпій змішування рідких сплавів систем Fe–Ln (відносна похибка складає в середньому для системи Fe–Gd 2,4; Fe–Tb — 3,4; Fe–Dy — 7,6 і для Fe–Lu — 6,3% відн., тобто не перевищує межу похибки калориметричного експерименту, яка зазвичай дорівнює 10%).

Обговорення

Сплавоутворення в серії систем Fe–Ln супроводжується екзотермічними ефектами, що відображає слабку хімічну взаємодію між компонентами у сплавах заліза з легкими лантаноїдами. У той же час рідкі сплави Fe з важкими лантаноїдами демонструють негативні ентальпії змішування, які поступово збільшуються вздовж ряду лантаноїдних елементів (рис. 2).

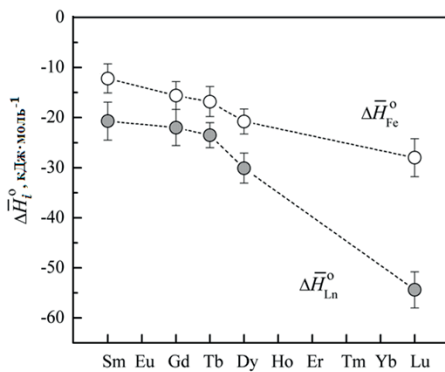


Рис. 2. Залежність значень $\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}^{\circ}$ і $\Delta \bar{H}_{\text{Ln}}^{\circ}$ від атомного номера лантаноїдів для досліджених розплавів Fe–Ln: сірі точки — $\Delta \bar{H}_{\text{Ln}}^{\circ}$; білі точки — $\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}^{\circ}$. Дані для системи Fe–Sm взято з [8]

Мінімальні значення $\Delta_m H$ у всіх вивчених системах локалізовані у збагаченій на залізо області складів і корелюють з наявністю інтерметалідних сполук Fe₁₇Ln₂, Fe₂₃Ln₆, Fe₃Ln і Fe₂Ln, включаючи фази, що плавляться конгруентно, в системах з важкими лантаноїдами (Dy, Ho, Er, Tm і Lu) [1]. Раніше автори [2] із застосуванням калориметричного методу визначили стандартні ентальпії утворення твердих фаз в системі Fe–Gd і отримали екзотермічні значення, що корелюють з нашими даними для відповідних рідких сплавів. Дані з ентальпій для розплавів Fe–Gd, калориметрично виміряні при 1850 К [5], узгоджуються з нашими даними для цієї системи тільки для інтегральної ентальпії.

Такі ентальпії утворення сплавів лантаноїдів з 3d-перехідними металами можуть бути пояснені з точки зору величин енергії Фермі, щільності електронних станів і ширини d- та f-зон компонентів [16]. В окремих системах ряду Fe–Ln існує певна різниця енергій Фермі компонентів, які можуть бути оцінені за допомогою роботи виходу електрону [17] ($\varphi_{\text{Fe}} = 4,3$ еВ, $\varphi_{\text{Ln}} \approx 3,1\text{--}3,2$ еВ). Так, слід очікувати, що Fe–Ln сплави мають утворюватись з екзотермічним ефектом, який, однак, повинен бути не дуже великим через значну різницю в атомних об'ємах компонентів ($V_{\text{Fe}}^{\circ} = 7,09$ см³ · моль⁻¹, тоді як $V_{\text{Gd}}^{\circ} = 19,90$ см³ · моль⁻¹ та $V_{\text{Lu}}^{\circ} = 17,77$ см³ · моль⁻¹ [18]). На рис. 2 показана наявна тенденція до збільшення абсолютного значення граничних парціальних ентальпій змішування сплавів систем Fe–Ln вздовж

ряду важких лантаноїдів. Цей факт корелює із збільшенням щільності електронних станів лантаноїдів на рівні Фермі від лантану (близько $0,58 \cdot 10^{23} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$) до лютецію (близько $0,73 \cdot 10^{23} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$) [16]. Така зміна ентальпії змішування також може бути пов'язана із зменшенням різниці атомного об'єму компонентів (за рахунок лантаноїдного стиснення), що призводить до більш ефективного перекриття орбіталей Fe і Ln у випадку тяжких лантаноїдів. Слід зазначити, що аналогічна тенденція для ентальпій змішування була також встановлена для серії рідких сплавів Mn–Ln [11].

Висновки

Термохімічні властивості рідких сплавів подвійних систем Fe з Gd, Tb, Dy та Lu визначено у всьому концентраційному інтервалі методом ізоперіболическої високотемпературної калориметрії при 1550–1950 К. Показано, що прямі калориметричні дослідження дають можливість отримати достовірну інформацію про ентальпії змішування рідких сплавів лантаноїдів з перехідними металами. Моделювання з використанням теорії “оточеного атому” для металічних систем аналогічного типу є успішним, що дає можливість досить широкого використання цієї теорії для прогнозування термохімічних властивостей складних в експериментальному відношенні об'єктів.

Подальші дослідження сплавів цих рідких систем, а також Fe–Ho(Er, Tm, Yb), які досі залишаються мало вивченими або практично невивченими у всьому діапазоні концентрацій, були б особливо цікавими для подальшого дослідження та моделювання з метою отримання повного набору термодинамічних даних.

Энтальпии смешения в жидких сплавах железа с тяжелыми лантаноидами (Gd, Tb, Dy и Lu) определены при 1550–1950 К методом высокотемпературной калориметрии в изопериболлическом режиме. Процесс сплавообразования сопровождается экзотермическими эффектами, возрастающими вдоль ряда лантаноидов от системы Fe–Gd ($\Delta_m H_{\min} = -4,74 \pm 0,40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $x_{\text{Gd}} = 0,45$; $T = 1833 \text{ К}$) до системы Fe–Lu ($\Delta_m H_{\min} = -11,58 \pm 0,50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $x_{\text{Lu}} = 0,35$; $T = 1950 \text{ К}$). Энтальпии смешения, смоделированные с использованием теории “окруженного атома” для расплавов всех исследованных двойных систем, согласуются с полученными экспериментально в пределах ошибки опыта.

Ключевые слова: железо; лантаноиды; калориметрия; энтальпии смешения.

The enthalpies of mixing in liquid alloys of iron with the heavy lanthanides (Gd, Tb, Dy and Lu) were determined at 1550–1950 K by high temperature izoperibolic calorimetry. The process of alloy formation was accompanied with exothermic effects, increasing across the lanthanides row from the Fe–Gd system ($\Delta_m H_{\min} = -4.74 \pm 0.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at $x_{\text{Gd}} = 0.45$; $T = 1833 \text{ K}$) to Fe–Lu system ($\Delta_m H_{\min} = -11.58 \pm 0.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at $x_{\text{Lu}} = 0.35$; $T = 1950 \text{ K}$). Enthalpies of mixing, calculated by using of “surrounded atom” theory for alloys of all investigated binary systems, agree with experimental values within errors limits.

Keywords: Iron; Lanthanides; Calorimetry; Enthalpy of mixing.

1. *Massalski T. B.* (Ed.). Binary Alloy Phase Diagrams, 1-st ed., ASM International, Metals Park, OH, 1986.
2. *Colinet C.* The thermodynamic properties of rare earth metallic systems / C. Colinet // *J. Alloys Comp.* – 1995. – Vol. 225, Iss. 1–2. – P. 409–422.
3. *Norgren S.* Experimental investigation on the enthalpies of formation of the DyFe₂, DyFe₃, Dy₂Fe₁₇, ErFe₂, and ErFe₃ intermetallic compounds / S. Norgren, F. Hodadj, P. Azay, C. Colinet // *Metallurg. Trans.* – 1998. – Vol. 29A. – P. 1367–1374.
4. *Deodhar S. S.* A study of the reaction kinetics for the formation of rare earth-transition metal laves compounds / S. S. Deodhar, P. J. Ficalora // *Metallurg. Trans.* – 1975. – Vol. 6A. – P. 1909–1914.
5. *Nikolaenko I.* Some regularities in the thermochemistry of alloying rare earths with late 3d-transition metals / I. Nikolaenko // *J. Alloys Comp.* – 1995. – Vol. 225. – P. 474–479.
6. *Есин Ю. О.* Энтальпии образования жидких бинарных сплавов железа с лантаном и церием / Ю. О. Есин, А. Ф. Ермаков, М. Г. Валишев и др. // *Журн. Физ. Химии*, – 1981. – Т. 55. – P. 2168–2169.
7. *Berezutski V. V.* Thermochemistry of binary alloys of lanthanum with 3d-transition metals / V. V. Berezutski, N. I. Usenko, M. I. Ivanov // *Powder Metallurg. Metal Ceramics.* – 2006. Vol. 45. – P. 454–461.
8. *Berezutski V. V.* Mixing enthalpies in samarium–transition metal melts / V. V. Berezutski, M. I. Ivanov. // *Powder Metallurg. Metal Ceramics.* – 2009. – Vol. 48, Is. 7-8. – P. 454–461.
9. *Usenko N. I.* Thermochemistry of binary liquid alloys of copper with barium and lanthanide metals (Eu, Dy and Yb) / N. I. Usenko, M. I. Ivanov, V. M. Petiuh, V. T. Witusiewicz // *J. Alloys Comp.* – 1993. – Vol. 190. – P. 149–155.
10. *Alcock C. B.* Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500K / C. B. Alcock, V. P. Itkin, M. K. Horrigan // *Canad. Metall. Quart.* – 1984. – Vol. 23. – P. 309–315.
11. *Ivanov M. I.* Mixing enthalpies in liquid alloys of manganese with the lanthanides / M. I. Ivanov, V. V. Berezutski, N. I. Usenko // *Intern. J. Materials Research.* – 2011. – Vol. 102, Iss. 3. – P. 277–281.
12. *Dinsdale A. T.* SGTE Data for pure elements / A.T. Dinsdale // *Calphad.* – 1991. – Vol. 15. – P. 317–425.
13. *Bale C. W.* Mathematical representation of thermodynamic properties in binary systems and solution of Gibbs Duhem equation / C. W. Bale, A. D. Pelton // *Metall. Trans.* – 1974. – Vol. 5. – P. 2323–2337.
14. *Белобородова Е.А.* Взаимодействие компонентов бинарных жидких сплавов германия с р-, d- и f-металлами периодической системы. Дис.... докт. хим. наук: 02.00.04. – К., 1987. – 448 с.
15. *Баталин Г. И.* О применимости теории «окруженного атома» к описанию термодинамических свойств жидких алюминиевых сплавов / Г. И. Баталин, Е. А. Белобородова // *ЖФХ.* – 1971. – 45, № 8. – С. 1954–1958.
16. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел: пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 335 с.
17. *Фоменко В. С.* Эмиссионные свойства материалов. Справочник, 4-е изд. – Киев: Наук. думка, 1981. – 339 с.
18. *De Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K.* Cohesion in Metals. – North Holland, Amsterdam, 1988.