



УДК 541.122

© 2011

М. І. Іванов, В. В. Березуцький, М. О. Шевченко, В. Г. Кудін,  
В. С. Судавацова

## Термодинамічні властивості розплавів систем Al–Y (La, Eu, Yb)

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. З. Туркевичем)

*Методом калориметрії визначені термохімічні властивості розплавів подвійних систем Al–Y (La, Eu, Yb). Встановлено, що інтегральні ентальпії змішування розплавів систем Al–Y (La) досягають мінімуму  $-41$  кДж/моль при  $x_Y = 0,4$  та  $x_{La} = 0,36$ , а Al–Eu (Yb) —  $-23$  кДж/моль при  $x_{Eu(Yb)} = 0,39$ . Активності компонентів розплавів Al–Y (Sc, La, Ce, Nd, Eu, Yb) розраховані з координат лінії ліквідусу діаграм стану відповідних систем та за допомогою теорії ідеальних асоційованих розчинів (ТІАР).*

Сплави на основі алюмінію широко використовуються для виготовлення деталей та виробів завдяки їх низькій густині, високій електро- і теплопровідності, стійкості до окиснення, схильності до аморфізації та утворення квазікристалів. Всі ці якості істотно залежать від того, які хімічні елементи і в яких кількостях додані до алюмінію, а також від умов виготовлення сплавів. Метою сучасного матеріалознавства є контрольований і науково обґрунтований синтез матеріалів із наперед заданими властивостями.

В зв'язку з цим у роботі досліджені термохімічні властивості розплавів подвійних систем Al–Y (La, Eu, Yb) методом калориметрії та прогнозовані термодинамічні характеристики розплавів недостатньо вивчених систем Al–Sc (Ln) за координатами ліквідусу їх діаграм стану [1] та теорії ідеальних асоційованих розчинів (ТІАР).

Методики проведення експериментів та обробки результатів описані в [2, 3]. Похибка у визначенні парціальних ентальпій змішування компонентів ( $\Delta \bar{H}_i$ ) становила  $\pm 10\%$ , інтегральних ( $\Delta_m H$ ) —  $\pm 1\%$ . В роботі використано такі матеріали: алюміній марки АВ00, дистилат ітрію ИтМД-2 (99,999 %), лантан ЛАМ-1 (99,99%), європій та ітербій чистою 99,83%. Як еталонну речовину застосовували вольфрам класу А2 (99,96%).

Термохімічні властивості розплавів бінарної системи Al–Y досліджені методом калориметрії при 1873 К [5], а Al–La — при 1920 і 1200 К у досить широкому концентраційному

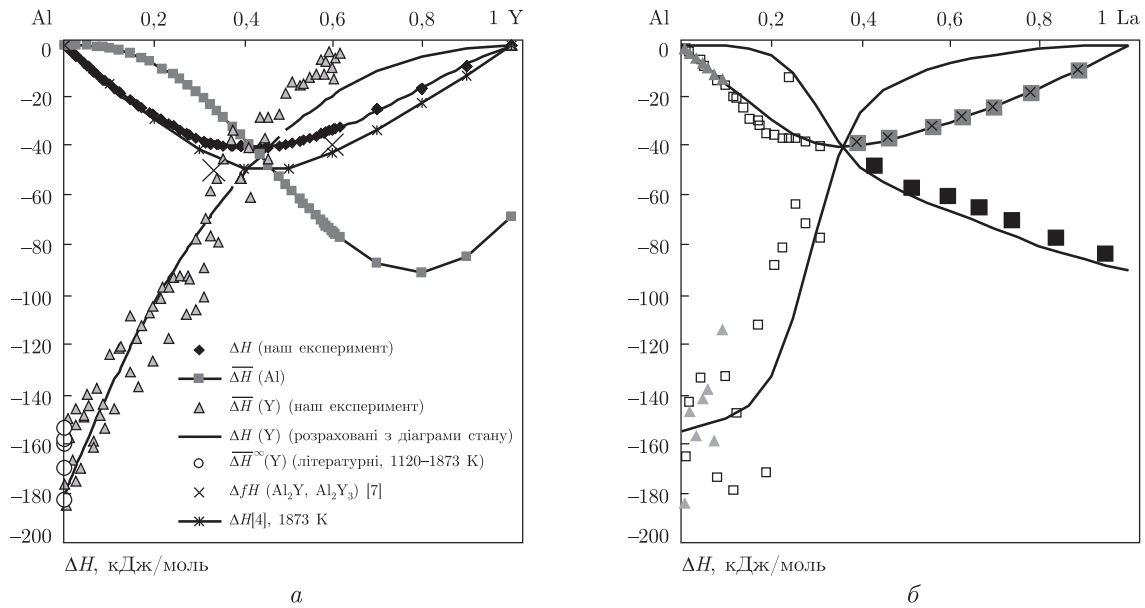


Рис. 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів подвійних систем Al–Y (La), визначені нами при  $1775 \pm 5$  K та літературні

інтервалі авторами [5, 6]. Парціальні ентальпії змішування ітрію в рідкому алюмінії при нескінченному розведенні ( $\Delta \bar{H}_Y^\infty$ ) визначені у кількох роботах також методом калориметрії при різних температурах. На рис. 1 наведені отримані нами і відомі з літератури інтегральні й парціальні ентальпії змішування розплавів Al–Y(La); ентальпії утворення ( $\Delta fH$ ) твердих сполук  $Al_2Y$  і  $Al_2Y_3$  [7].

Видно, що, згідно з нашими даними,  $\Delta \bar{H}_Y^\infty = -168$  кДж/моль, а інтегральні ентальпії змішування розплавів систем Al–Y(La) мають мінімуми  $-41$  кДж/моль при  $x_Y = 0,4$  та  $x_{La} = 0,36$ , тобто вони зміщені у бік найбільш тугоплавких сполук  $Al_2Y(La)$ . Однак, ентальпії утворення сполук  $Al_2Y$ ,  $Al_2La$  і  $Al_2Y_3$  істотно менші ( $-50$ ,  $-49$  і  $-40$  кДж/моль, відповідно), що можна пояснити значною дисоціацією цих сполук при температурі дослід. Ясно, що результати [4] є більш екзотермічними, ніж наші. Для пояснення цих розбіжностей ми зіставили інтегральні ентальпії змішування та утворення інтерметалідів і розмірні фактори в системах Al–IIIb-метал (РЗМ) (рис. 2). Ясно, що  $\Delta H$  розплавів систем Al–Y (La, Sc, Ce) і розмірні фактори подібні. Тому це підтверджує достовірність встановлених нами ентальпій змішування розплавів Al–Y, які, на відміну від [4], менш екзотермічні. Результати для системи Al–La узгоджуються з відомими літературними даними [5, 6], визначеними при 1200 і 1920 K.

В табл. 1 наведені парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів подвійних систем Al–Eu (Yb), вперше отримані нами при 1300–1573 K.

Ясно, що розплави Al–Eu (Yb) утворюються з виділенням однакової кількості теплоти ( $\Delta H_{\min} = -23$  кДж/моль при  $x_{Eu(Yb)} = 0,39$ ), що узгоджується з подібністю будови зовнішніх електронних оболонок Eu і Yb. Якщо порівняти це значення  $\Delta H_{\min}$  з аналогічними даними для інших систем – Al–Y (La, Ce, Nd, Gd) [8–12], то можна побачити, що при утворенні розплавів цих систем виділяється значно більша кількість теплоти (близько  $-40$  кДж/моль). Подібна картина спостерігається для ентальпій утворення інтерметалідів  $Al_2Me$ : для  $Al_2Eu(Yb)$  ( $-36$  кДж/моль) вона значно менша (за абсолютною величиною),

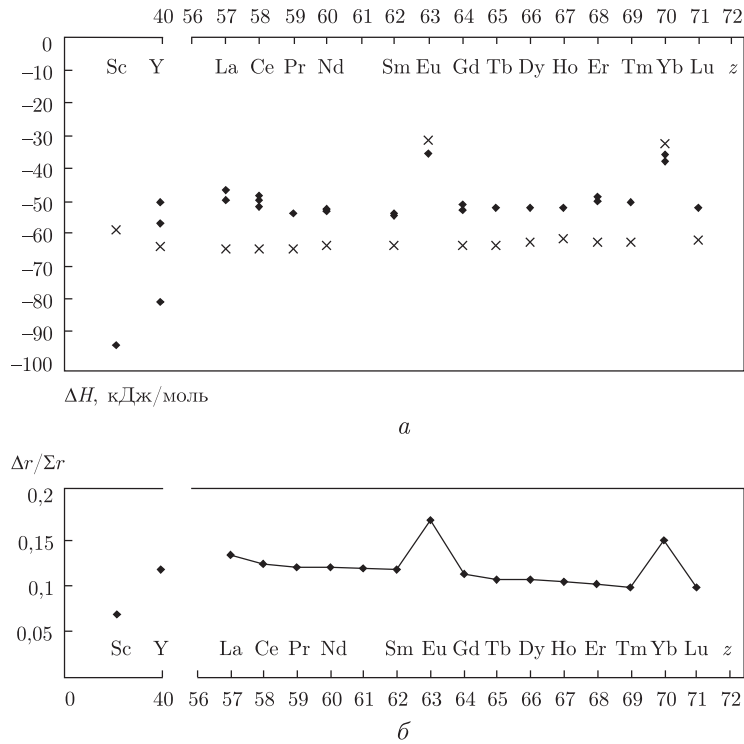


Рис. 2. Ентальпії утворення інтерметалідів  $Al_2Ln$  (Sc, Y) (а) та розмірний фактор у подвійних системах Al–Ln (Sc, Y) (б) (♦ – експериментально встановлені; × – розраховані методом Мієдеми)

ніж для  $Al_2La(Ce, Pr, Nd, Gd, Y)$ , що становить близько  $-50-60$  кДж/моль (рис. 2). Це можна пояснити специфічною електронною будовою атомів Eu та Yb, у яких відбувається перехід зовнішніх електронів на  $4f$ -орбіталь, що супроводжується значним збільшенням радіуса атома і, відповідно, розмірного фактора (рис. 3) в системах Al–Eu (Yb), а також зменшенням сили взаємодії між різносортними атомами в цих системах. Слід відзначити, що аналогічні залежності відносних температур плавлення інтерметалідів  $Al_2PЗМ$  ( $T_{відн} = T_{пл}(Al_2Ln)/T_{пл}(Ln)$ ) від порядкового номера PЗМ були встановлені у [13]. Подіб-

Таблиця 1. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів Al–Eu (Yb)

Мольна частка Eu та Yb	Al–Eu			Al–Yb		
	$\Delta H$	$\Delta \bar{H}_{Al}$	$\Delta \bar{H}_{Eu}$	$\Delta H$	$\Delta \bar{H}_{Al}$	$\Delta \bar{H}_{Yb}$
$x_{Eu(Yb)}$						
0	0	0	-99,1	0	0	-110
0,1	-9,3	-0,6	-87,9	-10,5	-0,6	-99,8
0,2	-17,1	-4,3	-68,4	-19,0	-7,3	-65,8
0,3	-21,8	-13,1	-42,3	-22,2	-17,9	-32,1
0,4	-23,0	-24,5	-20,8	-22,5	-24,6	-19,3
0,5	-21,4	-33,7	-9,2	-21,2	-31,1	-11,3
0,6	-18,3	-39,7	-4,1	-18,6	-37,8	-5,8
0,7	-14,4	-43,9	-1,8	-14,9	-43,9	-2,5
0,8	-10,0	-47,2	-0,7	-10,4	-48,7	-0,8
0,9	-5,1	-50,1	-0,2	-5,4	-52,2	-0,2
1	0	-53,0	0	0	-55	0

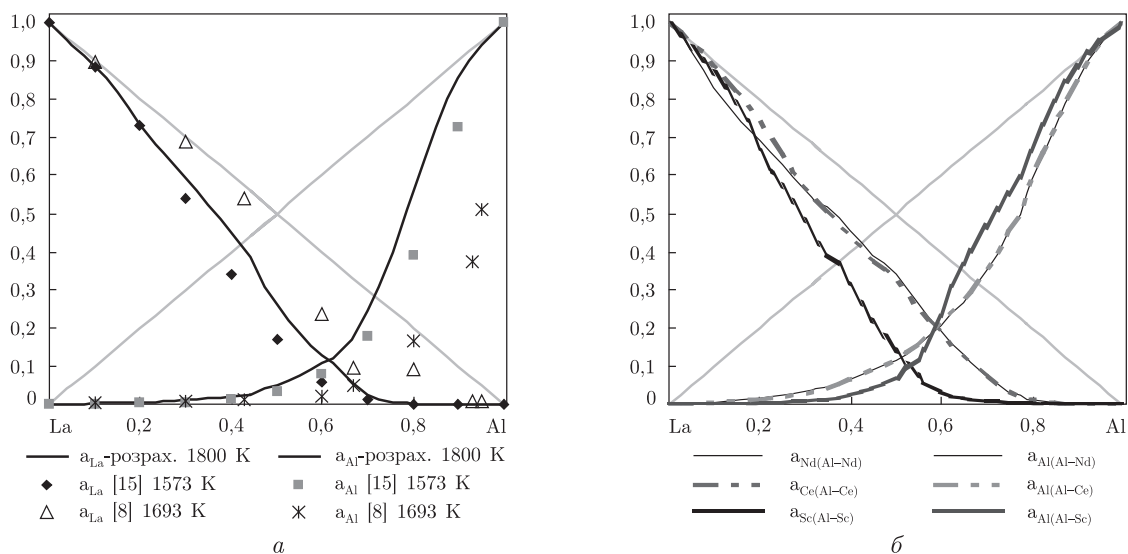


Рис. 3. Активності компонентів у розплавах систем Al–Sc (La, Ce, Nd), розраховані при 1800 K, та літературні [8, 15]

ні залежності ми можемо прогнозувати і для ентальпій змішування рідких сплавів Al–Ln (Sc, Y).

Активності компонентів в системі Al–Y в розплавах на основі алюмінію визначені методом ЕРС, тиску насиченої пари в інтервалі температур 1220–1470 K і розподілу ітрію між Al і Ві при 972 K. Таким чином, активності компонентів у розплавах системи Al–Y потрібно додатково встановлювати при вищих температурах.

Експериментальне дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів є дуже складним завданням, тому зараз широко розвиваються розрахункові методи для їхнього визначення. Завдяки тому, що термодинамічні властивості сплавів і діаграми стану систем тісно пов'язані між собою, для оцінки активностей компонентів в розплавах доцільно використовувати координати лінії ліквідус, які для більшості подвійних і деяких потрійних систем надійно визначені.

Для прогнозування активностей компонентів і енергій Гіббса змішування в розплавах бінарних систем Al–Sc (La, Ce, Nd) ми використали розроблений нами метод розрахунку із координат лінії ліквідус діаграми стану [14]. Слід відзначити, що активності компонентів розплавів системи Al–La визначені методом ефузії [8, 15], а для розплавів систем Al–Sc (Ce, Nd) вони не вивчалися взагалі. Тому доцільно було розрахувати активності компонентів в розплавах цих досить перспективних у практичному відношенні систем. На рис. 3 наведені розраховані нами з діаграм стану активності компонентів розплавів систем Al–Sc (La, Ce, Nd).

Видно, що активності компонентів в розплавах усіх цих систем мають подібні концентраційні залежності, однак у системі Al–Sc вони проявляють трохи більші від'ємні відхилення від ідеальності, а у Al–Ce (Nd) — дещо менші. Спільною рисою розплавів Al–лантаноїд є значна асиметричність активностей компонентів внаслідок утворення стійких асоціатів  $Al_2$  La (Ce, Nd). Ясно, що розраховані активності компонентів в розплавах Al–La краще корелюють із даними [8] з урахуванням різниці температур. З нашої точки зору, результати досліджень [15] варто вважати менш достовірними.

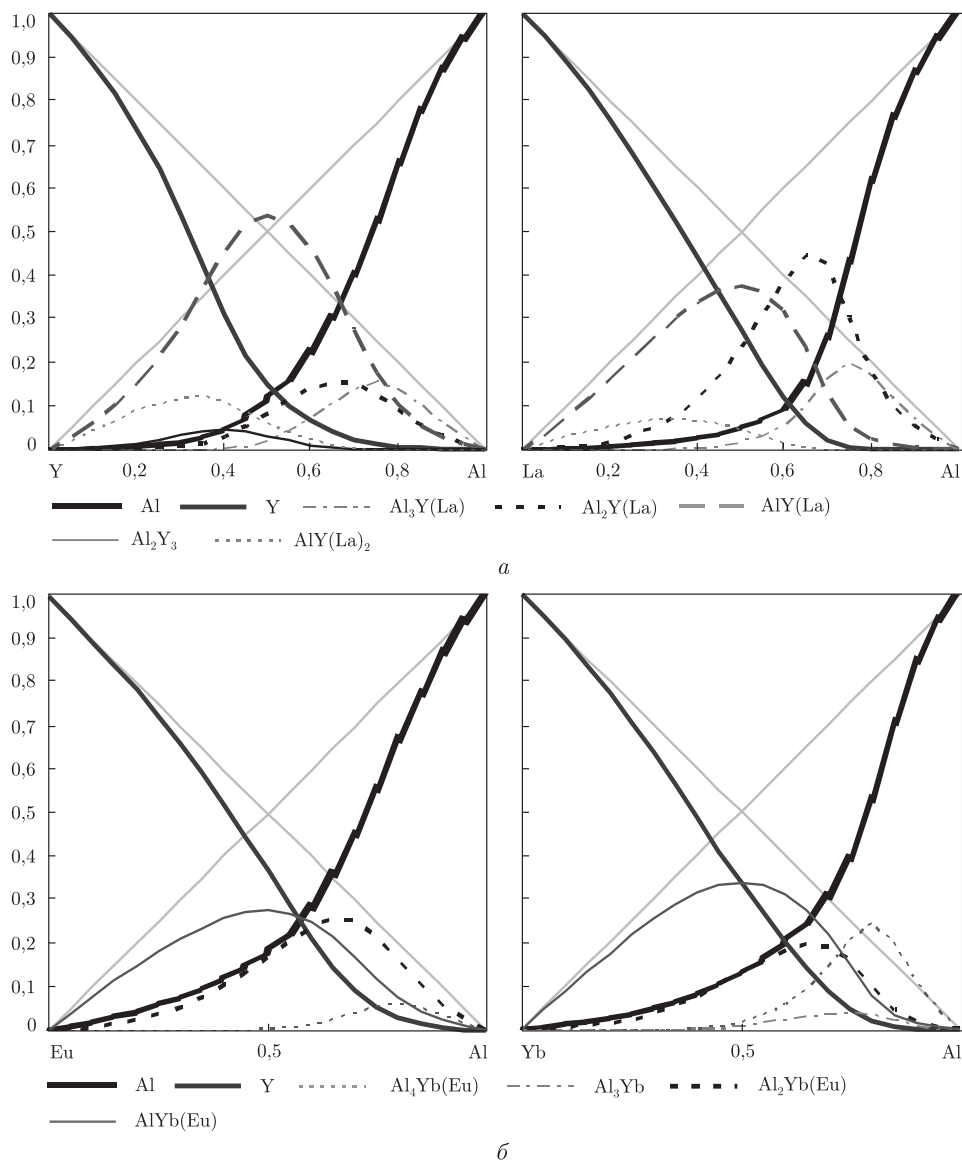


Рис. 4. Активності асоціатів і чистих компонентів у розплавах систем Al–Y (La) (а) при 1800 К та Al–Eu (Yb) (б) при 1470–1573 К

Ми також розрахували термодинамічні властивості систем Al–Y (La, Eu, Yb) за теорією ідеальних асоційованих розчинів (ТІАР). Змодельовані активності асоціатів та чистих компонентів систем Al–Y (La) при 1800 К наведені на рис. 4.

Видно, що активності компонентів у розплавах Al–Y (La) узгоджуються з розрахованими нами раніше іншим методом (рис. 3). Отримані значення мольних інтегральних та парціальних ентальпій і енергій Гіббса дозволяють обчислити ентропії змішування розплавів Al–Y. Виявилось, що інтегральна надлишкова ентропія досягає мінімуму  $-12,1$  Дж/(моль · К) при  $x_Y = 0,45$ . Це непогано узгоджується з літературними даними [15], за якими  $\Delta S_{\min}^{\text{надл}} = -10,5$  Дж/(моль · К) при  $x_{La} = 0,47$  (отримані шляхом оптимізації термодинамічних властивостей цієї системи).

Одержані нами термодинамічні властивості сплавів подвійних систем відкривають широкі можливості для прогнозування аналогічних властивостей потрійних систем, які мають велике практичне значення. Ці параметри також поповнять термодинамічні банки даних.

1. *Massalski B.* Binary Alloy Phase Diagrams // Metals Park, Ohio: American Society for Metals. – 1986. – 2224 p.
2. *Судаццова В. С., Кудін В. Г.* Термодинамические свойства двойных сплавов Si–Ge(Sn) // Неорган. материалы. – 2001. – **37**. – № 4. – С. 396–398.
3. *Березуцкий В. В., Иванов М. И.* Энтальпии смешения в расплавах самария с переходными металлами // Порошк. металлургия. – 2009. – № 7/8. – С. 111–119.
4. *Рысс Г. М., Есин Ю. О., Строганов А. И., Гельд П. В.* Энтальпии образования жидких сплавов иттрия с алюминием // Журн. физ. химии. – 1976. – **50**, № 4. – С. 985–986.
5. *Есин Ю. О., Колесников С. П., Баев В. М. и др.* Энтальпии образования жидких бинарных сплавов алюминия и олова с лантаном // Там же. – 1981. – **55**, № 6. – С. 1587–1588.
6. *Sommer F., Keita M., Krull H. G., Predel B.* Thermodynamic investigations of Al–La alloys // J. Less Common Metals. – 1988. – **137**. – P. 267–275.
7. *Colinet C.* The thermodynamic properties of rare earth metallic systems // J. Alloys Comp. – 1995. – **225**. – P. 409–422.
8. *Зайцев А. И., Зайцева Н. Е., Мальцев В. В. и др.* Термодинамика и аморфизация расплавов Al–La // Докл. АН. – 2003. – **393**, № 3. – С. 1–4.
9. *Есин Ю. О., Рысс Г. М., Гельд П. В.* Энтальпии образования жидких сплавов церия с алюминием // Журн. физ. химии. – 1979. – **53**, № 9. – С. 2380–2381.
10. *Kang Y.-B., Pelton A. D., Chartrand P., Fuerst C. D.* Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Al–Ce, Al–Y, Al–Sc and Mg–Sc binary systems // Calphad. – 2008. – **32**, iss. 2. – P. 413–422.
11. *Cacciatani G., Ferro R.* Thermodynamic Modeling of Some Aluminum-Rare Earth Binary Systems: Al–La, Al–Ce, Al–Nd // Calphad. – 2001. – **25**, No 4. – P. 583–597.
12. *Белобородова О. А., Головата Н. В., Зіневич Т. М., Котова Н. В.* Ентальпії змішування рідких сплавів системи Gd–Al // Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Т. Шевченка. – 2001. – Вип. 37. – С. 55–58.
13. *Физика и химия редкоземельных элементов /* Справ. Изд. Под ред. К. Гшнайнера и Л. Айринга. – Москва: Металлургия, 1982. – 336 с.
14. *Судаццова В. С., Макара В. А., Кудін В. Г.* Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 3. – Київ: Логос, 2005. – 216 с.
15. *Конюненко В. И., Шевченко В. Г., Сухман А. А.* Термодинамика взаимодействия алюминия с лантаном в жидкой фазе // Изв. АН СССР. Металлы. – 1978. – № 1. – С. 67–68.

*Институт проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ  
Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка*

*Надійшло до редакції 15.02.2011*

**M. I. Ivanov, V. V. Berezutsky, M. O. Shevchenko, V. G. Kudin,  
V. S. Sudavtsova**

### **Thermodynamic properties of the liquid alloys of the Al–Y (La, Eu, Yb) systems**

*The thermochemical properties of alloys of the binary Al–Y (La, Eu, Yb) systems are determined using the calorimetry method. Integral mixing enthalpies of alloys of the Al–Y (La) systems are defined to reach a minimum  $-41$  kJ/mol at  $x_Y = 0.4$  and  $x_{La} = 0.36$ , and Al–Eu (Yb) ones –  $-23$  kJ/mol at  $x_{Eu(Yb)} = 0.39$ . The activities of components of the Al–Y (Sc, La, Ce, Nd, Eu, Yb) alloys were calculated using the coordinates of the liquidus lines of these systems and the theory of ideal associated solutions (TIAS).*