

Термодинамічні властивості сплавів подвійних In—Pr(Nd) і потрійних систем In—Pr(Nd)—Ni

А. С. Дудник¹, В. Г. Кудін², Л. О. Романова¹, В. С. Судацова^{1*}

¹Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Кржижановського, 3

*E-mail: sud.materials@ukr.net

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Україна, 01033, Київ, вул. Володимирська, 64

Методом ізопериметричної калориметрії досліджено термохімічні властивості розплавів системи In—Pr в інтервалі складів $0 < x_{In} < 0,4$, а системи In—Nd — в усьому інтервалі концентрацій за температури 1573 ± 1 К. Одержані дані для розплавів системи In—Pr екстраполювали на не досліджений концентраційний інтервал, враховуючи те, що за умови $x_{Pr} = 1$ інтегральна і парціальна для Pr ентальпії змішування дорівнюють нулю. Встановлено, що перша парціальна для Pr і мінімальна ентальпії змішування дорівнюють -139 ± 11 і $-40,3 \pm 0,2$ кДж/моль відповідно. Для системи In—Nd перші парціальні для In і Nd, мінімальна ентальпії змішування дорівнюють $-131,7 \pm 11$, $-140,6 \pm 12$ і $-43,3 \pm 0,2$ кДж/моль відповідно.

Ключові слова: термохімічні властивості, розплави, сполуки, In, Pr, Nd.

Вступ

Індій входить до складу багатьох напівпровідників, безсвинцевих припоїв, легко- і тугоплавких матеріалів. тому для розробок оптимальних умов їх отримання наряду з діаграмами стану необхідно знати термодинамічні властивості різних фаз і особливо рідкої. відомо, що більшість із вказаних матеріалів отримують методом плавлення.

Термодинамічні властивості рідких сплавів подвійних систем In—Pr(Nd) досліджені методом електрорушійних сил (ЕРС) за температури 800—1000 К в області розплавів, розведених відносно Pr і Nd [1]. Згідно з роботою [1], перші парціальні ентальпії і ентропії змішування Pr і Nd в розплавах цих систем складають $-191,8$ і $-196,1$ кДж/моль; $-64,1$ і $-71,8$ Дж/моль·К відповідно. Тому мета даної роботи — визначити ентальпії змішування розплавів подвійних систем In—Pr(Nd) методом ізопериметричної калориметрії за температури 1573 ± 1 К в розплавах, збагачених індієм та неодимом.

Результати експериментів та моделювання

Одержані експериментальні значення парціальних та інтегральних ентальпій змішування розплавів подвійних систем In—Pr(Nd) представлено в табл. 1.

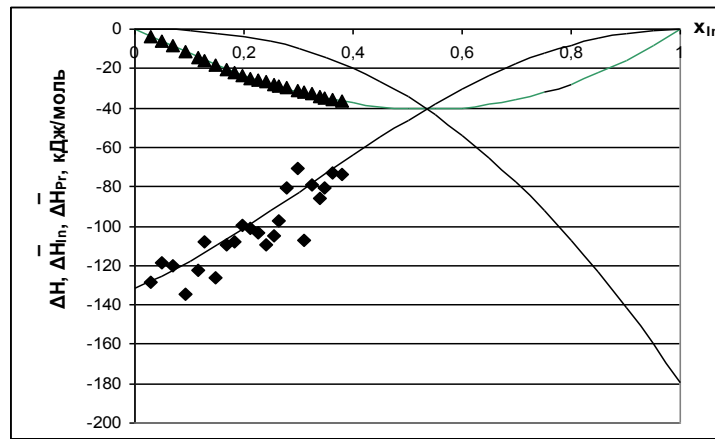
В ході дослідів визначено парціальні ентальпії змішування лантаноїдів в інтервалі до $x_{Ln} \leq 0,46$ і неодиму до $x_{Nd} \leq 0,27$ за температури 1573 ± 1 К. Ці та обчислені із їх використанням інтегральні ентальпії змішування розплавів подвійних систем In—Pr(Nd) за температури 1573 ± 1 К наведено на рис. 1, а, б.

Т а б л и ц я 1. Експериментальні значення парціальних та інтегральних ентальпій змішування розплавів подвійної системи In—Pr за температури 1573 ± 1 К

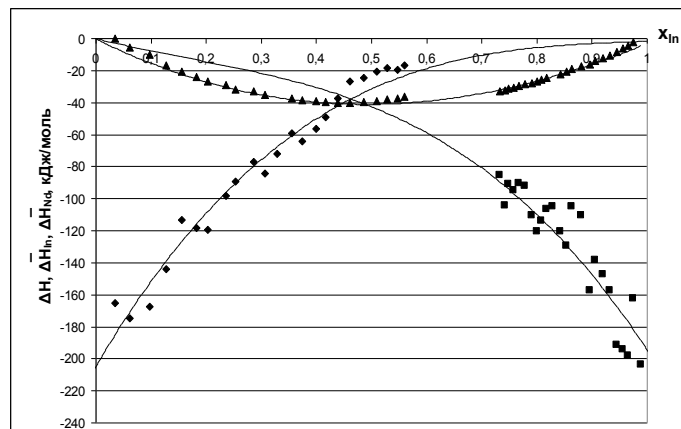
x_{In}	$\Delta\bar{H}_{in}$, кДж/моль	ΔH , кДж/моль
0,0284	-128,8	-3,7
0,0483	-118,87	-6,02
0,0696	-119,793	-8,5
0,0928	-134,803	-11,7
0,117	-122,455	-14,6
0,1286	-107,935	-15,8
0,1492	-126,48	-18,5
0,1681	-109,539	-20,5
0,183	-108,056	-22,09
0,1974	-99,7777	-23,4
0,2123	-101,461	-24,9
0,2251	-103,506	-26,1
0,2418	-109,741	-26,5
0,2538	-105,161	-27,7
0,2637	-97,076	-28,7
0,2774	-80,6971	-29,6
0,2982	-70,9331	-30,8
0,311	-106,852	-32,2
0,3234	-78,8006	-33,07
0,3382	-86,1814	-34,2
0,3492	-80,7539	-35,01
0,3625	-73,1382	-35,7
0,3783	-73,4002	-36,7

Експериментальні результати по інтегральних та парціальних ентальпіях змішування подвійних систем In—Pr(Nd) за температури 1573 ± 1 К апроксимували поліноміальними залежностями та з них розраховували значення аналогічних параметрів для даних розплавів за округлених концентрацій, які наведено у табл. 2 з довірчими інтервалами, рівними двом середньоквадратичним похибкам апроксимації відповідних експериментальних даних, тобто за правилом 2σ .

Встановлено, що розплави обох систем утворюються з виділенням приблизно однакової кількості теплоти. Мінімальна ентальпія змішування розплавів подвійних систем In—Pr(Nd) за температури 1573 ± 1 К складає $\approx -40,3 \pm 0,2$ і $-43,1 \pm 0,2$ кДж/моль відповідно за умови $x_{In} = 0,55$. З наших експериментальних даних слідує, що ентальпії утворення розплавів обох вивчених систем співпадають в межах похибки. Це корелює з результатами роботи [1] і з тим, що Pr і Nd в періодичній системі елементів розміщуються поряд в ряду лантаноїдів. Ця подібність проявляється і для твердого стану. Згідно з діаграмами стану бінарних систем In—Pr(Nd) [2], їх компоненти утворюють по три сполуки, що плавляться конгруентно за майже однакових температур. Інконгруентно плавлячих проміжних фаз теж утворюється по три.



a



б

Рис. 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів подвійних систем In—Pr (*a*) та In—Nd (*б*) за температури 1573 ± 1 К (символи — наші експериментальні дані; лінії — апроксимовані дані).

Порівняння ентальпій змішування розплавів подвійних систем In—La(Ce) [3, 4] з одержаними в цій роботі показало, що вони близькі між собою. Що стосується аналогічних даних для розплавів системи In—Eu, то вони менш екзотермічні ($-36,0 \pm 0,2$ кДж/моль) [5], ніж у вивчених нами. Це можна пояснити тим, що різниця мольних об'ємів компонентів для розплавів останньої системи є більшою, ніж в попередніх за рахунок того, що європій в сплавах з індієм проявляє валентність два, на відміну від інших лантанодів, які розміщуються поряд з Eu.

На основі одержаних нами методом калориметрії термохімічних властивостей виконано екстраполяцію їх на весь концентраційний інтервал. Очевидно, що мінімум ентальпій змішування вивчених розплавів дорівнює $-40,3 \pm 0,2$ і $-43,1 \pm 0,2$ кДж/моль для складу $x_{In} = 0,55$. Це, ймовірно за все, зумовлено тим, що, згідно з діаграмами стану цих систем, в інтервалі складів $0,4 < x_{In} < 0,6$ утворюються сполуки, які плавляться конгруентно за температур $1373\text{—}1573$ К. Ясно, що вони перевищують температури плавлення Pr(Nd) і особливо In.

Ентальпії утворення ряду проміжних фаз подвійних систем In—Pr(Nd), визначені методом калориметрії розчиненням в хлоридній кислоті за

Т а б л и ц я 2. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів подвійних систем In—Pr(Nd) за температури 1573 ± 1 К, розраховані нами за округлених концентрацій

Система In—Pr

x_{In}	$\Delta H \pm 2\sigma,$ кДж/моль	$\overline{\Delta H}_{Pr} \pm 2\sigma,$ кДж/моль	$\Delta H_{In} \pm 2\sigma,$ кДж/моль
0	0	0	$-131,7 \pm 11$
0,1	-12,5	-0,8	-117,8
0,2	-23,2	-3,8	-100,9
0,3	-31,8	-9,9	-82,6
0,4	-37,6	-20,0	-64,0
0,5	$-40,4 \pm 0,6$	-34,5	-46,4
0,6	-39,9	-53,7	-30,7
0,7	-35,8	-77,9	-17,7
0,8	-27,8	-107,1	-8,0
0,9	-15,9	-141,1	-2,0
1	0	$-179,6 \pm 19$	0

Система In—Nd

x_{Ni}	$\Delta H \pm 2\sigma,$ кДж/моль	$\overline{\Delta H}_{Nb} \pm 2\sigma,$ кДж/моль	$\overline{\Delta H}_{In} \pm 2\sigma,$ кДж/моль
0	0	0	$-204,5 \pm 11$
0,1	-15,4	-7,7	-151,6
0,2	-27,1	-14,5	-109,0
0,3	-35,1	-21,6	-75,6
0,4	-39,8	-30,5	-50,2
0,5	$-41,0 \pm 0,5$	-42,5	-31,6
0,6	-39,2	-58,8	-18,8
0,7	-34,3	-80,8	-10,5
0,8	-26,6	-109,9	-5,7
0,9	-16,2	-147,4	-3,1
1	0	$-194,7 \pm 10$	0

стандартних умов і методом прямої реакційної калориметрії, наведено в табл. 3 [6, 7]. З таблиці слідує, що результати роботи [6] є більш екзотермічними, ніж дані [7], це, ймовірно, зумовлено великими похибками в першій роботі. Що стосується результатів [7], то вони для обох фаз приблизно однакові і є більш екзотермічними, ніж встановлені нами ентальпії змішування вивчених розплавів. Це підтверджує закономірності, характерні для розплавів і фаз з сильними взаємодіями між різноіменними атомами. В роботі [7] побудовано залежності $\Delta_r H$ індидів Ln від порядкового номера останнього. Встановлено, що вони описуються однією лінією тренду для фаз різної стехіометрії. Але $\Delta_r H$ індидів Європію і ітербію не враховано, бо вони не досліджені до цього часу.

Таким чином, одержані в даній роботі термодінамічні властивості розплавів подвійних систем In—Pr(Nd) є достовірними і можуть бути

Т а б л и ц я 3. Ентальпії утворення деяких проміжних фаз бінарних систем In—Pr(Nd)

Фаза	$-\Delta_f H$, [6]	$-\Delta_f H$, [8]	Фаза	$-\Delta_f H$, [6]	$-\Delta_f H$, [7]
PrIn ₃	63	51,3 ± 2,4	NdIn ₃	61,5	51,5 ± 1,8
Pr ₂ In ₃	61		Nd ₂ In ₃	63,2	
PrIn	55		NdIn	573,3	

використані для вирішення практичних проблем, для розрахунків аналогічних характеристик розплавів потрійних систем In—Pr(Nd)—метал.

Експериментальне дослідження розплавів потрійних систем є складним завданням, тому в останнє десятиріччя розроблено ряд моделей для розрахунку їх термодинамічних властивостей із аналогічних даних для подвійних граничних підсистем. Нами розраховано ентальпії змішування рідких сплавів потрійних систем In—Pr(Nd)—Ni за різними моделями. Так, співставлення експериментальних і розрахованих ΔH для розплавів потрійної системи In—Ni—Ni показало, що найкраще співпадання між ними спостерігається за даними моделі Редліха—Кістера—Муджіану.

На даний час ентальпії змішування розплавів подвійних систем Ni—Pr(Nd) і In—Ni визначено [8—10], оскільки температури плавлення компонентів і їх сплавів невисокі. Ентальпії змішування розплавів подвійних систем In—Ni, Ni—Pr(Nd) в точках мінімумів (ΔH_{\min}) складають -11 , -37 і -35 кДж/моль. Тому на рис. 2 наведено ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем In—Pr(Nd)—Ni за температури 1600 К, розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану.

По вигляду проекцій поверхонь ΔH потрійних систем In—Pr(Nd)—Ni встановлено, що найбільш суттєво змінюються інтегральні ентальпії змішування по променевих перерізах із відношеннями $x_{\text{Ni}}/x_{\text{In}} = \text{const}$. Крім того, ΔH_{\min} припадає на потрійні розплави поблизу подвійних систем In—Pr(Nd). Це свідчить про ймовірність утворення тернарних фаз. Але як термохімічні властивості розплавів потрійних систем In—Pr(Nd)—Ni, так і їх діаграми потребують експериментального підтвердження.

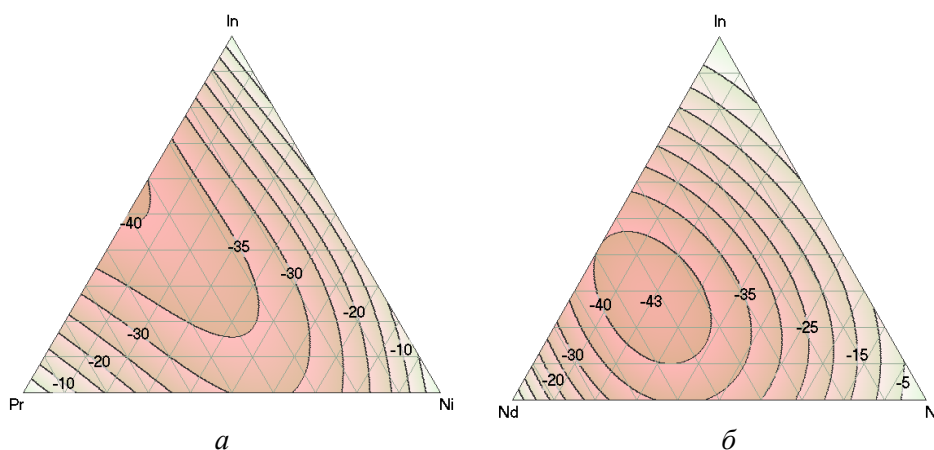


Рис. 2. Ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем In—Pr—Ni (а) і In—Nb—Ni (б) за температури 1600 К, розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану.

Висновки

Вперше визначено ентальпії змішування розплавів подвійних систем In—Pr(Nd) методом ізопериметричної калориметрії за температури $1573 \pm \pm 1$ К в розплавах, збагачених індієм та неодимом. Одержані дані для розплавів системи In—Pr екстраполювали на не досліджений концентраційний інтервал, враховуючи те, що за умови $x_{Pr} = 1$ інтегральна і парціальна для Pr ентальпії змішування дорівнюють нулю. Встановлено, що перша парціальна для індію і мінімальна ентальпія змішування дорівнюють $-132,7 \pm 7$ і $-40,1 \pm 0,2$ кДж/моль відповідно. Для In і Nd перші парціальні ентальпії змішування дорівнюють -190 ± 15 та -200 ± 16 кДж/моль відповідно.

Співставлення ΔH_{\min} , $\Delta H_{\text{PЗМ}}^{-\infty}$ розплавів п'яти раніше досліджених систем In—Ln залежно від порядкового номера Ln (z_{Ln}) з одержаними в цій роботі даними показало, що вони описуються однією лінією тренду.

Цитована література

1. Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Челябинск: Metallurgy, Челябинск. отд., 1989. 336 с.
2. Masalsky T.B. (ed). Binary Alloy Phase Diagrams 2nd edn (Metals Park, OH: ASM International). 1990.
3. Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В., Судавцова В.С. Термодинамические свойства сплавов двойной системы In—La. *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90, № 6. С. 823—826.
4. Иванов М.И., Березуцкий В.В., Шевченко М.О., Судавцова В.С. Термодинамичні властивості сплавів подвійної системи Ce—In. *Порошковая металлургия*. 2015. Т. 54, № 3/4. С. 84—92.
5. Березуцкий В.В., Иванов М.И., Шевченко М.О., Судавцова В.С. Термодинамичні властивості сплавів подвійної системи Eu—In. *Порошковая металлургия*. 2014. Т. 53, № 11—12, С. 93—103.
6. Серебрянников В.В., Новоженев В.А., Школьникова Т.М., Теплоты образования сплавов празеодима с индием. *Журн. физ. химии*. 1976. Т. 50, № 9, С. 2401—2402.
7. Новоженев В.А., Школьникова Т.М., Серебрянников В.В. Теплоты образования сплавов неодима с индием. *Журн. физ. химии*. Москва, 1979. 8 с. Деп. в ВИНТИИ. 16.01.79. № 189.
8. Meschel S.V., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of some lanthanide indium compounds by high temperature direct synthesis calorimetry. *J. All. Comp.* 2002. Vol. 337. P. 115—11.
9. Shevchenko M.O., Berezutski V.V., Ivanov M.I., Kudin V.G., Sudavtsova V.S. Thermodynamic properties of alloys of the binary Al—Sm, Sm—Sn and ternary Al—Sm—Sn systems. *J. Phase Equilib. Diff.* 2015. Vol. 36 (1). P. 39—52.
10. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *CALPHAD*. 1991. Vol. 15, No. 4. P. 319—427.
11. Судавцова В.С., Шевченко М.О., Иванов М.И., Кудін В.Г., Подопрігора Н.В. Термодинамічні властивості та фазові рівноваги в сплавах системи Nd—Ni. *Порошковая металлургия*. 2019. № 9/10. С. 107—118.
12. Кудин В.Г., Романова Л.А., Шевченко М.А., Судавцова В.С. Фазовые равновесия и термодинамика сплавов системы Ni—Pr. *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95, № 7. С. 1—7.
13. Ivanov M.I., Berezutski V.V., Shevchenko M.O., Kudin V.G., Sudavtsova V.S. Thermodynamic properties of binary In—Ni alloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, November 2015. Vol. 54, No. 7/8. P. 465—470. doi: 10.1007/s11106-015-9737-0

References

1. Lebedev, V.A., Kober, V. and Yamshchikov L.F. (1989). Thermochemistry of alloys of rare earth and actinoid elements, reference. ed. Chelyabinsk: Metallurgy, Chelyabinsk. otd., p. 336 [in Russian]
2. Masalsky, T.B. (ed) / 1990 Binary Alloy Phase Diagrams 2nd edn (Metals Park, OH: ASM International).
3. Shevchenko, M.A., Ivanov, M.I., Berezutsky, V.V., Sudavtsova, V.S. (2016). Thermodynamic properties of In-La binary system alloys. *Zh. physical chemistry*. Т. 90, No. 6. P. 823-826. <https://doi.org/10.1134/S0036024416060248>

4. Ivanov, M.I., Berezutski, V.V., Shevchenko, M.O., Sudavtsova V.S. (2015). Thermodynamic properties of binary Ce-In alloys. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, July, Vol. 54, No. 3/4, P. 194-200. doi: <https://doi.org/10.1007/s11106-015-9698-3>
5. Berezutski, V.V., Ivanov, M.I., Shevchenko, M.O., Sudavtsova, V.S. (2015). Thermodynamic properties of Eu-In alloys. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, March, Vol. 53, No. 11-12, P. 693-700. doi: <https://doi.org/10.1007/s11106-015-9665-z>
6. Serebrennikov, V.V., Novozhenov, V.A., and Shkolnikova, T.M. (1976). Formation heats of praseodymium-indium alloys, Zh. physical Chemistry, T. 50, No. 9, S. 2401-2402.
7. Novozhenov, V.A., Shkolnikova, T.M., Serebrennikov, V.V. (1979). Heats of formation of alloys of neodymium with indium. Redk. J. physical chemistry. M. 8s - Dep.in VINITI. 01/16/1979. No. 189.
8. Meschel, S.V., Kleppa, O.J. (2002). Standard enthalpies of formation of some lanthanide indium compounds by high temperature direct synthesis calorimetry. J. All. and Comp. Vol. 337. P. 115-11. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01920-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01920-X)
9. Shevchenko, M.O., Berezutski, V.V., Ivanov, M.I., Kudin, V.G., Sudavtsova, V.S. (2015). Thermodynamic properties of alloys of the binary Al-Sm, Sm-Sn and ternary Al-Sm-Sn systems. J. Phase Equilib. Diff. Vol. 36 (1), P. 39-52. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0353-3>
10. Dinsdale, A.T. (1991). SGTE data for pure elements. Calphad. Vol. 15, No 4. P. 319-427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
11. Sudavtsova, V.S., Shevchenko, M.O., Ivanov, M.I., Kudin, V.G., Podopryhora, N.V. (2020). Thermodynamic Properties and Phase Equilibria of Nd-Ni Alloys Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 58 (9-10), pp. 581-590. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00115-y>
12. Sudavtsova V.S. (2021). Phase equilibria and thermodynamics of alloys of the Ni-Pr system. J. Physical Chemistry, Vol. 95, No. 7, p. 1-7. <https://doi.org/10.1134/S0036024421070153>
13. Ivanov, M.I., Berezutski, V.V., Shevchenko, M.O., Kudin V.G., Sudavtsova V.S. (2015). Thermodynamic properties of binary In-Ni alloys. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, November, Vol. 54, No. 7/8, P. 465-470. <https://doi.org/10.1007/s11106-015-9737-0>

Thermodynamic properties of alloys binary In—Pr (Nd) and ternary In—Pr(Nd)—Ni systems

A. S. Dudnik¹, V. G. Kudin², L. O. Romanova¹, V. S. Sudavtsova^{1*}

¹I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU

*E-mail: sud.materials@ukr.net

²Taras Shevchenko National University of Kyiv

The thermochemical properties of In—Pr system melts in the range of compositions $0 < x_{In} < 0,4$ and In—Nd in the whole concentration range at 1573 ± 1 K were investigated by isoperibolic calorimetry. The obtained data for the In—Pr system melts were extrapolated to the unexplored concentration interval, taking into account that at $x_{Pr} = 1$ the integral and partial mixing for Pr enthalpy are equal to zero. It was found that the first partial for Pr and the minimum enthalpy of mixing are equal to -139 ± 11 and $-40,3 \pm 0,2$ kJ / mol, respectively. For the In—Nd system the first partial for In and Nd, the minimum enthalpy of mixing is equal to $-131,7 \pm 11$, $-140,6 \pm 12$ i $-43,3 \pm \pm 0,2$ kJ / mol, respectively. Comparison of ΔH_{min} , melts of the five previously studied In—Ln systems from the ordinal number Ln (zLn) together with the data obtained in this work showed that they are described by a single trend line. For ΔH_{min} of melts of In—Eu (Yb) systems there are very insignificant deviations from the trend line. But for the size factor, these deviations from the trend line are more significant. The enthalpies of formation of some intermetallics of In—Ln systems are known, and most of them belong to the compound $LnIn_3$. But there is no complete agreement between these data. The results of the most modern work show less dependence on the serial number of lanthanide and are more exothermic for heavy lanthanides, compared with other data.

Keywords: thermochemical properties, compounds, melts, In, Pr(Nd), Ni.