

Термодинамічні властивості розплавів системи Cu—In—La

В. С. Судавацова^{1*}, Л. О. Романова¹, В. Г. Кудін², А. С. Дудник¹,
Н. В. Подопригора¹

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. 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

Парціальні для компонентів та інтегральні ентальпії змішування потрійних розплавів системи Cu—In—La вперше визначені методом калориметрії по п'яти променевих перерізах зі сталим співвідношенням двох компонентів: $x_{Cu}/x_{La} = 0,84/0,16$; $0,82/0,18$ і $0,34/0,66$ (до $x_{In} = 0,02$, $0,14$ і $0,42$ відповідно) та $x_{In}/x_{La} = 0,59/0,41$ і $0,25/0,75$ (до $x_{Cu} = 0,15$ і $0,2$ відповідно) при 1220—1450 К. Показано, що після додавання індію у розплав Cu_xLa_{1-x} тепловий ефект його розчинення зростає, що викликано утворенням сильних зв'язків між In та La. В двох інших перерізах ($x_{In}/x_{La} = 0,59/0,41$ і $0,25/0,75$) після розчинення відбувається зменшення ентальпій змішування потрійних розплавів. З використанням достовірних ентальпій змішування розплавів подвійних систем Cu—In(La) і In—La розраховано аналогічні параметри для рідких сплавів системи Cu—In—La за різними “геометричними” та “аналітичною” моделями.

Ключові слова: калориметрія, мідь, лантан, індій, термодинамічні властивості, моделювання, ентальпії змішування, активності компонентів.

Вступ

Сплави La з 3d-металами використовуються як акумулятори водню, магнітні і аморфні матеріали [1]. Сплави системи Cu—La входять до складу надпровідних матеріалів на основі четверних систем Cu—La—Ba—O і Cu—La—Sr—O [2]. Для вдосконалення технологій отримання таких матеріалів необхідно знати їх фізико-хімічні властивості, серед яких найважливішими є термодинамічні властивості рідких сплавів, тому що їх отримують плавленням.

Мідь та сплави на її основі, зокрема лігатури з тугоплавкими металами і РЗМ, широко застосовують в електротехніці, електроніці, кольоровій металургії, тому дані з їх термодинамічних характеристик мають велике значення для розробки нових схем легування і вдосконалення методів одержання таких лігатур і сплавів. Сплави на основі індію є потенційними кандидатами для розробки безсвинцевих припоїв, різних типів напівпровідників [3].

У зв'язку з цим вимірювання ентальпій утворення розплавів системи Cu—In—La становить значний інтерес. Ці дані надають необхідну інформацію для оцінки стабільності рідкої та переохолодженої фаз у відповідних багатокомпонентних системах. Результати калориметричних досліджень різних фаз, зокрема рідкої, широко застосовуються для розрахунків діаграм стану систем методом CALPHAD. Важливим є порівняння даних по ентальпіях утворення сполук та розплавів для розрахунків ближнього впорядкування, а також для кращого розуміння природи хімічного зв'язку у потрійних сплавах системи Cu—In—La і подібних до неї.

Мета даної роботи — вперше визначити ентальпії змішування методом калориметрії і розрахувати термодинамічні властивості розплавів потрійної системи Cu—In—La за різними “геометричними” та “аналітичною” (Редліха—Кістера—Муджіану) моделями, використовуючи аналогічні дані для подвійних обмежуючих підсистем.

Методика проведення дослідів

Ентальпії змішування розплавів системи Cu—In—La визначено методом калориметрії в інтервалі температур 1220—1450 К, які в межах експериментальних похибок корелюють між собою. Тому всі отримані дані наводимо для температури 1450 К. Методика дослідів та обробки результатів описана нами раніше [4]. Дослідження розплавів потрійної системи Cu—In—La починали із п'яти подвійних сплавів. Досліди здійснювали в молібденових тиглях. Було проведено три серії дослідів з боку системи Cu—La і дві — з боку розплавів In_xLa_{1-x} .

На початку дослідів маса сплавів в тиглі становила 1,5—1,9 г, а зразків, що скидаються в тигель, — 0,01—0,06 г. Калібрування калориметра проводили на початку, в середині та в кінці всіх дослідів молібденом, який не взаємодіяв з розплавами впродовж 3—4 год. Такі калібрування дозволили простежити зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його ефективної теплоємності), який протягом всієї серії плавно зростав в 1,2—1,4 рази завдяки збільшенню маси сплаву в тиглі. Для проведення дослідів використовували Cu (99,99%), In (99,99%), La (99,9%) та Mo (МЧ, 99,96%).

Для розрахунку парціальних ентальпій розчинення зразків застосовували рівняння теплового балансу

$$K \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt = \Delta H_T + n_i \Delta H_{298}^T,$$

де K — коефіцієнт теплообміну калориметра, що визначається за калібрувальним компонентом A (Mo) як

$$k = \Delta H_{298}^{T_0}(A) n_A / \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt; \quad \tau_{\infty} — \text{час повернення температури до}$$

базової лінії при запису фігури теплообміну; $T - T_0 = \Delta T$ — різниця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра; t — час; ΔH_T — ентальпія розчинення зразка; n_i — кількість молів металу в зразку; ΔH_{298}^T — ентальпія нагрівання 1 молю зразка від 298 К до температури досліду, розрахована за рівняннями з роботи [5].

З парціальних ентальпій змішування одного компонента обчислювали аналогічні параметри для інших шляхом інтегрування рівняння Гіббса—Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховані за рівнянням

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + \left(\overline{\Delta H}_i^{n+1} - \Delta H^n \right) \left(x_i^{n+1} - x_i^n \right) / \left(1 - x_i^n \right),$$

яке виконується у випадку малої зміни концентрації компонента i від x_i^n до x_i^{n+1} з додаванням $(n+1)$ -го зразка.

Згладжування та узгодження експериментальних даних між собою проведено за методом найменших квадратів.

Парціальні ентальпії змішування індію в розплавах $\text{Cu}_x\text{La}_{1-x}$ вимірювали уздовж трьох перерізів із постійними співвідношеннями Cu і La : $x_{\text{Cu}}/x_{\text{La}} = 0,84/0,16$; $0,82/0,18$ і $0,34/0,66$ (до $x_{\text{In}} = 0,02$; $0,14$ і $0,42$ відповідно) при 1450 К. Парціальні ентальпії змішування міді в розплавах $\text{In}_x\text{La}_{1-x}$ вимірювали уздовж двох перерізів із постійними співвідношеннями In і La : $x_{\text{In}}/x_{\text{La}} = 0,59/0,41$ і $0,25/0,75$ (до $x_{\text{Cu}} \sim 0,2$). Сукупність початкових експериментальних значень наведено у табл. 1.

Експериментальні значення парціальних та інтегральних ентальпій змішування розплавів системи Cu—La—In при 1450 К уздовж досліджених перерізів з постійними значеннями співвідношень мольних частинок компонентів разом з апроксимуючими кривими наведено на рис. 1. Видно, що перші парціальні ентальпії змішування індію змінюються в межах від -105 до -50 , а міді — від -20 до -5 кДж/моль, тобто є екзотермічними. Причому найбільш екзотермічні значення для ентальпій змішування вивчених розплавів системи Cu—In—La характерні для перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{La}} = 0,34/0,66$, як і слід було очікувати. Значення -105 кДж/моль близьке до аналогічної величини в бінарній системі In—La ($\overline{\Delta H}_{\text{Ga}}^\infty = -120$ кДж/моль). В той же час парціальні мольні ентальпії міді є невеликими екзотермічними величинами, що мають тенденцію до зміни знаку до ендотермічних значень зі зростанням концентрації міді. Вважаємо, що парціальні ентальпії змішування індію в розплавах Cu—La є

Т а б л и ц я 1. Експериментальні інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів вивчених перерізів системи Cu—In—La при 1450 К

$x_{Cu}/x_{La} = 0,34/0,66$						$x_{Cu}/x_{La} = 0,82/0,18$			$x_{In}/x_{La} = 0,59/0,41$		
x_{In}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{In}$	x_{In}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{In}$	x_{In}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{In}$	x_{Cu}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{Cu}$
0	-9,2512	-108,6	0,2153	-29,347	-97,67	0,0038	-10,003	-51,84	0	-27,37	
0,0063	-9,8817	-110,8	0,2217	-29,908	-95,36	0,0076	-10,153	-49,34	0,013	-27,26	-18,91
0,0129	-10,545	-104,7	0,2281	-30,445	-94,08	0,0114	-10,302	-49,04	0,026	-27,18	-20,7
0,0197	-11,197	-112,9	0,2346	-30,978	-92,82	0,0152	-10,466	-52,64	0,038	-27,15	-24,61
0,0268	-11,935	-111,3	0,241	-31,558	-91,14	0,019	-10,628	-52,55	0,051	-27,01	-17,22
0,0339	-12,66	-104,5	0,2471	-32,031	-94,66	0,0228	-10,776	-48,76	0,063	-26,85	-14,89
0,0412	-13,349	-103,5	0,2533	-32,551	-98,02	0,0266	-10,933	-51,09	0,077	-26,76	-20,38
0,0483	-14,023	-101,3	0,2595	-33,092	-89,23	0,0304	-11,066	-45,05	0,092	-26,54	-13,38
0,0556	-14,686	-111,8	0,2656	-33,553	-91,58	0,0343	-11,209	-47,19	0,107	-26,35	-14,66
0,0627	-15,418	-102,2	0,2716	-34,029	-84,64	0,0381	-11,346	-45,96	0,122	-26,11	-12,49
0,0697	-16,071	-96,59	0,2776	-34,447	-91,09	0,0419	-11,474	-43,55	0,137	-25,97	-17,72
0,0768	-16,679	-110,4	0,2835	-34,913	-81,68	0,0457	-11,605	-44,7	0,151	-25,83	-17,81
0,0837	-17,381	-92,29	0,2894	-35,297	-81,87	0,0495	-11,741	-45,8	0,166	-25,73	-19,82
0,0906	-17,95	-104,7	0,2953	-35,684	-78,82	0,0533	-11,869	-43,26	0,182	-25,56	-16,63
0,0976	-18,615	-108,3	0,3013	-36,048	-89,28	0,0571	-12,004	-45,49	$x_{In}/x_{La} = 0,25/0,75$		
0,1045	-19,304	-97,55	0,3068	-36,468	-81,28	0,061	-12,14	-45,35	x_{Cu}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{Cu}$
0,1114	-19,903	-96,6	0,3126	-36,844	-77,61	0,0648	-12,276	-45,25	0	-43,77	
0,1182	-20,489	-91,08	0,3183	-37,184	-85,08	0,0687	-12,404	-43,24	0,009	-43,39	-3,41
0,1249	-21,025	-107,6	0,324	-37,585	-79,38	0,0725	-12,531	-43,23	0,019	-42,97	1,542
0,1316	-21,693	-101,7	0,3297	-37,936	-82,73	0,0764	-12,657	-43,25	0,029	-42,52	0,845
0,1383	-22,306	-106,4	0,3357	-38,332	-76,11	0,0802	-12,775	-40,9	0,04	-42,05	-0,35
0,1448	-22,939	-95,74	0,3415	-38,667	-71,26	0,0841	-12,898	-41,95	0,05	-41,56	1,414
0,1513	-23,494	-109,7	0,3474	-38,956	-76,34	0,0879	-13,011	-39,74	0,061	-41,07	2,139
0,1578	-24,159	-104,3	0,3531	-39,286	-74,37	0,0917	-13,126	-41,04	0,071	-40,59	2,646
0,1643	-24,775	-95,68	0,3589	-39,6	-69,87	0,0957	-13,246	-40,55	0,082	-40,16	-2,46
0,1706	-25,311	-104,4	0,3648	-39,876	-66,94	0,0997	-13,367	-40,47	0,092	-39,72	-0,33
0,1771	-25,933	-97,07	0,3707	-40,129	-70,38	0,1037	-13,478	-38,43	0,102	-39,24	4,412
0,1837	-26,501	-102,1	0,3766	-40,41	-69,41	0,1077	-13,581	-36,34	0,112	-38,87	-6,32
0,1899	-27,076	-106,4	0,3824	-40,682	-64,81	0,1118	-13,699	-39,34	0,122	-38,45	-2,47
0,1962	-27,691	-95,24	0,3882	-40,91	-65,03	0,1159	-13,817	-39,24	0,132	-38,01	-0,53
0,2025	-28,221	-100,7	0,3942	-41,146	-63,32	0,1205	-13,932	-36,08	0,143	-37,53	2,409
0,2089	-28,802	-96,15	0,4001	-41,36	-64,57	0,1255	-14,071	-38,29			
						0,1298	-14,19	-37,98			

великими екзотермічними величинами, тому що енергія зв'язку між La і In є значною.

Для перерізів з $x_{In}/x_{La} = 0,59/0,41$ і $0,25/0,75$ ентальпії змішування після введення в них міді зменшуються, що зумовлено сильною енергією зв'язку між La і In та малою спорідненістю міді до La, і особливо до In. Тому атомам міді важко розірвати зв'язки між La і In у вихідних розплавах.

Термохімічні властивості розплавів даної системи можна розрахувати за відомими моделями, щоб визначити, яка з них найкраще описує експериментальні дані. Для цього на першому етапі критично проаналізовано термодинамічні властивості розплавів бінарних обмежуючих підсистем і виведено достовірні дані для них. Так, ентальпії змішування розплавів системи Cu—La визначено нами методом калориметрії в роботі [6] при 1450 К і обчислено термодинамічні властивості розплавів та інтерметалідів за моделлю ідеального асоційованого розчину (IAP) Ці дані узгоджуються з більшістю відомих з літератури. Термодинамічні

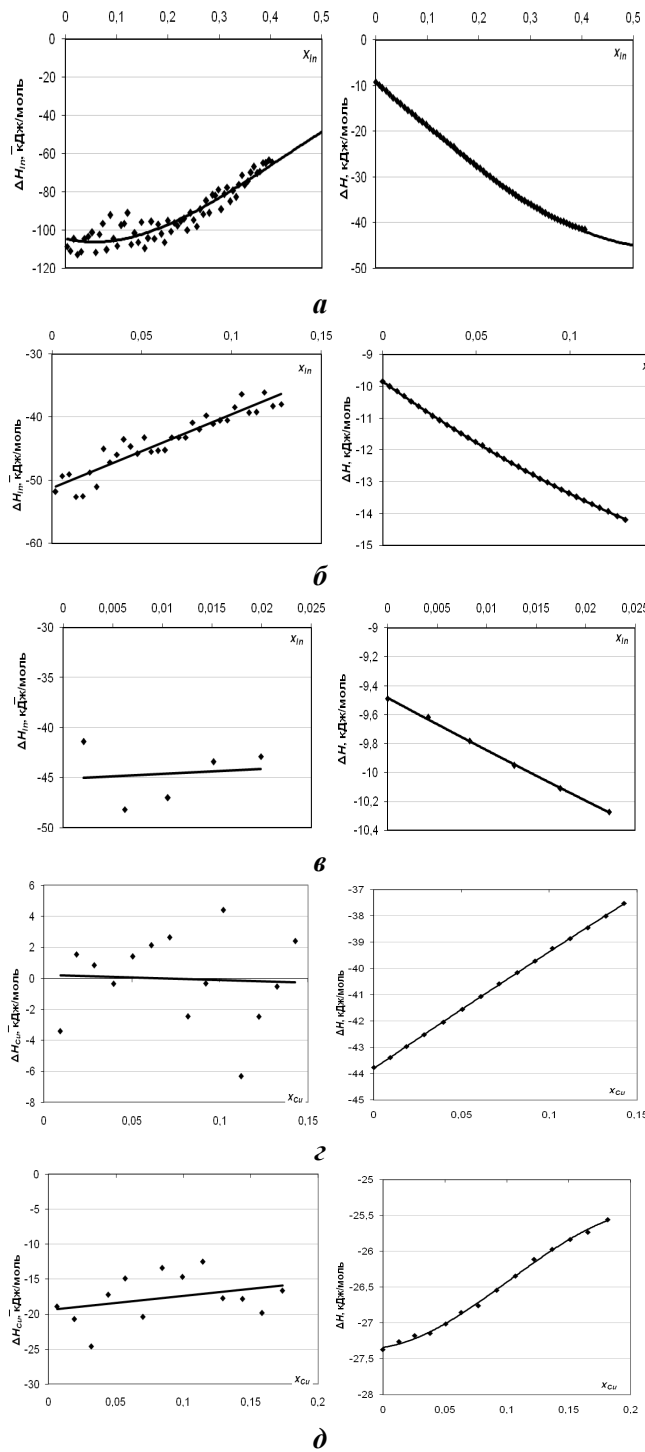


Рис. 1. Експериментальні парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Cu—In—La для вивчених променевих перерізів із $x_{Cu}/x_{La} = 0,34/0,66$ (а), $0,82/0,18$ (б), $0,85/0,15$ (в) та $x_{In}/x_{La} = 0,59/0,41$ (г) і $0,25/0,75$ (д) при 1450 ± 1 К.

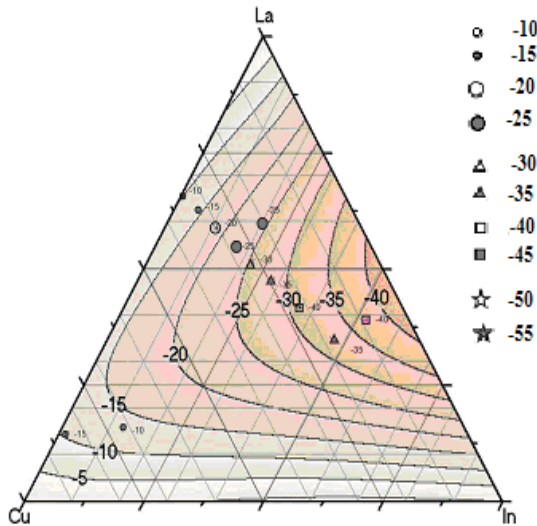


Рис. 2. Розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану з потрійним внеском -200 кДж/моль і експериментальні ізоентальпії змішування вивчених розплавів системи Cu—In—La при 1450 К.

властивості розплавів системи In—La, досліджених методом калориметрії і розрахованих за моделлю ІАР нами в роботі [7], були використані для розрахунків за відомими моделями для потрійних систем. Дані роботи [7] до цього часу залишаються єдиними, які експериментально досліджені та змодельовані для цих сплавів в рідкому стані в широкому інтервалі складів. З нового термодинамічного опису системи Cu—In [8] нами запозичено дані по ентальпіях змішування розплавів цієї системи при 1350 К і активностях компонентів в них.

Наші експериментальні та розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану з потрійним внеском -200 кДж/моль термохімічні властивості розплавів системи Cu—La—In наведено на рис. 2. Видно, що ентальпії змішування, досліджені методом калориметрії та розраховані за цією моделлю з потрійним внеском -200 кДж/моль, узгоджуються між собою в межах експериментальних похибок.

Активності компонентів розплавів подвійної граничної підсистеми Cu—In визначено методом ЕРС з твердим оксидним електролітом при 1073 К [9], підсистеми Cu—La — методом ефузії [10, 11] при 1549 та 1623 К, а для In—La розраховані за моделлю ІАР нами раніше [7]. Використовуючи ці дані, за цією ж моделлю розраховали активності компонентів в розплавах потрійної системи Cu—La—In (рис. 3). Активності Cu, La, In виявляють невеликі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів. З цих даних розраховано ΔG і ΔS вивчених розплавів, $\Delta G_{\min} = -26$ кДж/моль, $\Delta S_{\min} = -12$ Дж/моль·К. Обидва мінімуми припадають на розплави подвійної граничної підсистеми In—La. Активності всіх компонентів розплавів Cu—In—La проявляють невеликі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів

Т а б л и ц я 2. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування (кДж/моль) розплавів вивчених перерізів системи Cu—In—La при 1450 К, розраховані нами за округлених концентрацій за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану з потрійним внеском –200 кДж/моль

$x_{Cu}/x_{La} = 0,34/0,66$			$x_{Cu}/x_{La} = 0,82/0,18$			$x_{Cu}/x_{La} = 0,85/0,15$		
x_{In}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{In}$	x_{In}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{In}$	x_{In}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{In}$
0	-9,387	-128,1	0	-11,44	-51,7	0	-10,21	-52,55
0,1	-20,09	-105,6	0,1	-14,53	-34,36	0,1	-13,51	-34,64
0,2	-28,39	-84,86	0,2	-15,98	-21,89	0,2	-14,98	-20,01
0,3	-34,17	-65,18	0,3	-16,12	-13,11	0,3	-14,92	-10,03
0,4	-37,21	-46,8	0,4	-15,22	7,132	0,4	-13,75	-4,251
0,5	-37,34	-30,44	0,5	-13,51	-3,278	0,5	-11,89	-1,439
0,6	-34,48	-17,07	0,6	-11,2	-1,029	0,6	-9,656	-0,283
0,7	-28,74	-7,465	0,7	-8,49	0,038	0,7	-7,245	0,15
0,8	-20,51	-1,956	0,8	-5,581	0,305	0,8	-4,749	0,282
0,9	-10,53	-0,029	0,9	-2,676	0,153	0,9	-2,256	0,178
1	0	0	1	0	0	1	0	0
$x_{In}/x_{La} = 0,25/0,75$			$x_{In}/x_{La} = 0,59/0,41$					
x_{Cu}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{Cu}$	x_{Cu}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{Cu}$			
0	-27,54	-39,06	0	-43,5	-16,8			
0,1	-28,19	-29,51	0,1	-40,4	-8,11			
0,2	-27,86	-21,39	0,2	-36,4	-2,77			
0,3	-26,62	-15,16	0,3	-32	-0,27			
0,4	-24,68	-11,44	0,4	-27,4	0,293			
0,5	-22,29	-9,553	0,5	-22,8	-0,04			
0,6	-19,59	-7,981	0,6	-18,3	-0,37			
0,7	-16,37	-5,53	0,7	-13,8	-0,27			
0,8	-12,18	-2,415	0,8	-9,24	0,093			
0,9	-6,559	-0,248	0,9	-4,52	0,203			
1	0	0	1	0	0			

при 1450 К і теж свідчать про превалюючу взаємодію між атомами In і La та корелюють з їх термодинамічними властивостями.

Ізотермічні перерізи сплавів системи Cu—In—La встановлено [12] при 870 К ($0 < x_{La} < 0,33$) і 670 К ($0,33 < x_{La} < 1$). Показано, що в області вивчених сплавів утворюється вісім сполук. Це корелює з встановленими нами термодинамічними властивостями розплавів системи Cu—In—La.

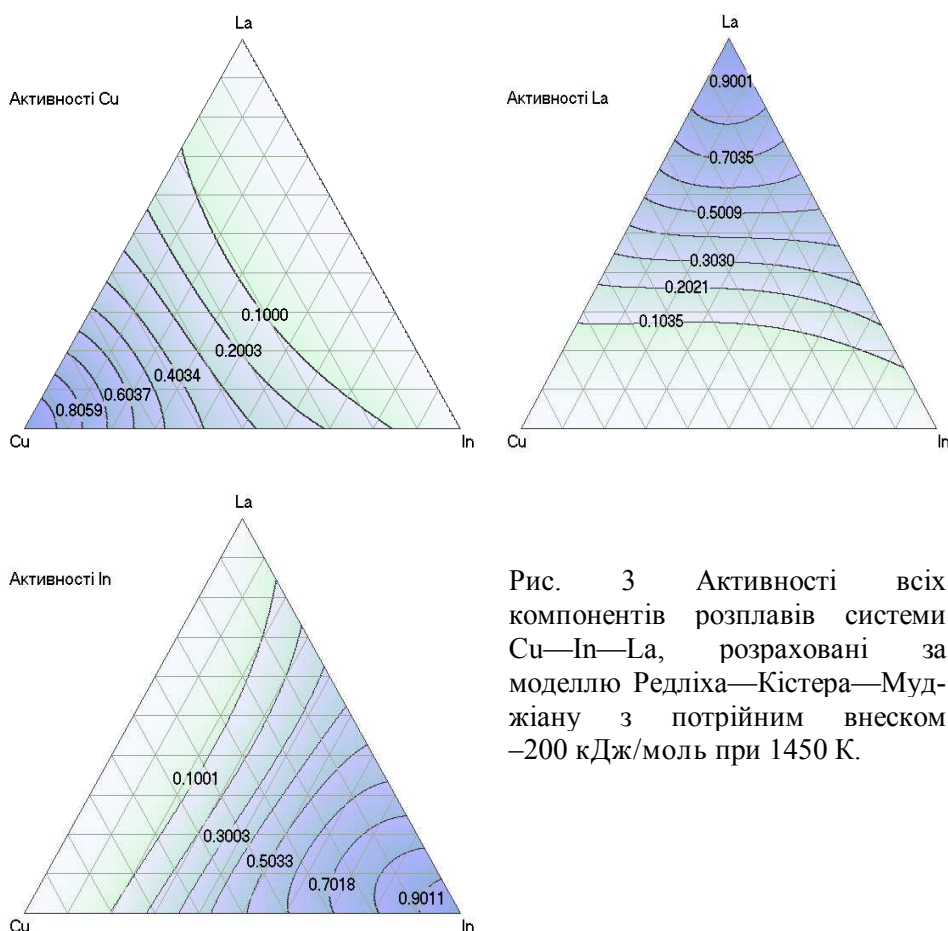


Рис. 3 Активності всіх компонентів розплавів системи Cu—In—La, розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану з потрійним внеском -200 кДж/моль при 1450 К.

Висновки

З визначених парціальних ентальпій змішування компонентів в розплавах системи Cu—In—La розраховано інтегральні величини в п'ятьох вивчених перерізах із $x_{\text{Cu}}/x_{\text{La}} = 0,84/0,16$; $0,82/0,18$ і $0,34/0,66$ (до $x_{\text{In}} = 0,02$; $0,14$ і $0,42$ відповідно) при 1400 — 1450 К та $x_{\text{In}}/x_{\text{La}} = 0,59/0,41$ і $0,25/0,75$ при 1220 — 1450 К. Показано, що після додавання у розплав $\text{Cu}_x\text{La}_{1-x}$ індію тепловий ефект його розчинення зростає, що викликано утворенням сильних зв'язків між In та La.

З використанням достовірних ентальпій змішування подвійних розплавів систем Cu—In(La) і In—La розраховано аналогічні параметри для рідких сплавів потрійної системи Cu—In—La за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану. Встановлено, що найкраще узгоджуються з експериментальними ентальпіями змішування розплавів системи Cu—In—La ті, які розраховані за вказаною моделлю з потрійним внеском -200 кДж/моль.

Мінімум ентальпії змішування розплавів системи Cu—In—La припадає на сплав $\text{In}_{0,6}\text{La}_{0,4}$ ($-43,4 \pm 2,1$) при 1450 К, тобто

найбільший внесок в ентальпії змішування розплавів потрійної системи вносить гранична підсистема In—La.

Показано, що активності компонентів у розплавах даної системи, розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану з потрійним внеском -200 кДж/моль, проявляють невеликі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів при 1450 К. З цих даних розраховано ΔG , ΔS вивчених потрійних розплавів. Встановлено, що $\Delta G_{\min} = -26$ кДж/моль, $\Delta S_{\min} = -12$ Дж/моль·К. Обидва мінімуми припадають на подвійну граничну підсистему In—La. Це корелює з термодинамічними властивостями розплавів системи Cu—In—La.

Список літератури

1. Li P., Meng F., Wang Y., Dong M., Shi J., Song P. Glass forming ability and thermodynamic properties in novel La—Al—Cu—Co bulk metallic glasses. *J. Rare Earths*. 2015. Vol. 33, No. 9. P. 972—976.
2. Chu C.W., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q. Evidence for superconductivity above 40 K in the La—Ba—Cu—O compound system. *Phys. Rev. Lett.* 1987. Vol. 58. P. 405. <https://doi.org/10.1103/Phys.Rev.Lett.58.405>
3. Федоров П.И., Ачкурин Р.Х. Индий. Москва: Наука, 2000. 276 с.
4. 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 Equil. Diff.* 2015. Vol. 36 (1). P. 39—52. doi: 10.1007/s11669-014-0353-3
5. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *CALPHAD*. 1991. Vol. 15, No. 4. P. 319—427.
6. Судавцова В.С., Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В., Кудин В.Г. Термодинамические свойства жидких сплавов меди с лантаном. *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91, № 6. С. 937—944.
7. 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.
8. Liu H.S., Liu X.J., Cui Y., Wang C.P., Ohnuma I., Kainuma R., Jin Z.P., Ishida K. Thermodynamic assessment of the Cu—In binary system. *J. Phase Equil.* 2002. Vol. 23, No. 5. P. 409—415.
9. Kang T., Kehaiain H.V., and Castanet R. Thermodynamic study of the copper-sndium binary system. 2. Potentiometric Study. *J. Less-Comm. Metals*. 1977. Vol. 53. P. 153—66.
10. Sommer F., Choi D.K., Krull H.-G. Determination of the copper activity of liquid Cu—La alloys. *J. Less-Comm. Metals*. 1989. Vol. 146. P. 319—325.
11. Ivanov M., Berezutski V. Short-range ordering in binary liquid alloys of rare earth metals with copper and silver. *J. Alloys Compd.* 1994. Vol. 210. P. 165—170.
12. Дмытрах О.В., Калычак Я.М. Система La—Cu—In. *Изв. Академии наук СССР. Металлы*. 1990. № 6. С. 197—199.

References

1. Li, P., Meng, F., Wang, Y., Dong, M., Shi, J., Song, P. (2015). Glass forming ability and thermodynamic properties in novel La—Al—Cu—Co bulk metallic glasses. *J. Rare Earths*, Vol. 33, No. 9, pp. 972—9763 [in Russian].
2. Chu, C. W., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q. (1987). Evidence for superconductivity above 40 K in the La—Ba—Cu—O compound system. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 58, pp. 405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.405>.
3. Fedorov, P. I., Achkurin, R. H. (2000). *Indy*. Moscow: Nauka, 276 p. [in Russian].
4. 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 Equil. Diff.*, Vol. 36 (1), pp. 39—52. doi: 10.1007/s11669-014-0353-3
5. Dinsdale, A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *CALPHAD*, Vol. 15, No. 4, pp. 319—427.
6. Sudavtsova, V. S., Shevchenko, M. A., Ivanov, M. I., Berezutsky, V. V., Kudin, V. G. (2017). Thermodynamic properties of liquid alloys of copper with lanthanum. *J. Phys. Chem.*, Vol. 91, No. 6, pp. 937—944 [in Russian].
7. Shevchenko, M. A., Ivanov, M. I., Berezutsky, V. V., Sudavtsova, V. S. (2016). Thermodynamic properties of alloys of the double system In—La. *J. Phys. Chem.*, Vol. 90, No. 6, pp. 823—826 [in Russian].
8. Liu, H. S., Liu, X. J., Cui, Y., Wang, C. P., Ohnuma, I., Kainuma, R., Jin, Z. P., Ishida, K. (2002). Thermodynamic assessment of the Cu—In binary system. *J. Phase Equil.*, Vol. 23, No. 5, pp. 409—415.
9. Kang, T., Kehaiain, H. V., and Castanet, R. (1977). Thermodynamic study of the copper-sndium binary system. 2. Potentiometric study. *J. Less-Comm. Metals*, Vol. 53, pp. 153—66.
10. Sommer, F., Choi, D. K., Krull, H.-G. (1989). Determination of the copper activity of liquid Cu—La alloys. *J. Less-Comm. Metals*, Vol. 146, pp. 319—325.
11. Ivanov, M., Berezutski, V. (1994). Short-range ordering in binary liquid alloys of rare earth metals with copper and silver. *J. Alloys Compd.*, Vol. 210, pp. 165—170.
12. Dmytrak, O. V., Kalychak, Y. M. (1990). The La—Cu—In system. *Izvestiya Academy of Sciences of the USSR. Metals*, No. 6. pp. 197—199.

Thermodynamic properties of melts of the Cu—In—La system

V. S. Sudavtsova^{1*}, L. O. Romanova¹, V. G. Kudin², A. S. Dudnyk¹,
N. V. Podprigora¹

¹I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS
of Ukraine, Kyiv

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

²Taras Shevchenko National University of Kyiv

Partial for the components and integral enthalpies of mixing of the ternary melts of the Cu—In—La system were determined for the first time by the method of calorimetry on five radial sections with a constant ratio of two components: and $x_{\text{Cu}}/x_{\text{La}} = 0,84/0,16$; $0,82/0,18$ i $0,34/0,66$ (up to $x_{\text{In}} = 0,02$, $0,14$, and $0,42$ respectively) and $x_{\text{In}}/x_{\text{La}} = 0,59/0,41$ i $0,25/0,75$ (up to $x_{\text{Cu}} = 0,15$ and $0,2$ respectively) at 1220—1450 K. It is shown that when indium 1 is added to the $\text{Cu}_x\text{La}_{1-x}$ melt, the thermal effect of its dissolution increases, which is caused by the formation of strong bonds between In and La. In the other two sections (and), the enthalpies of mixing of ternary melts decrease during dissolution. Using the reliable mixing enthalpies of the melts of the dual systems Cu—In(La) and In—La, similar parameters for liquid alloys of the Cu—In—La system were calculated according to various “geometric” and “analytical” models. It was found that the values calculated by the Redlich—Kister—Mujianu model with the triple contribution -200 kJ/mol agree with the determined enthalpies of mixing of melts of the Cu—In—La system within the limits of experimental errors. It was established that the minimum enthalpy of mixing of melts of the Cu—In—La system falls on the alloy of the In—La subsystem ($-43,4 \pm 2,1$) at $x_{\text{La}} = 0,4$ at $T = 1450$ K, i. e. the largest contribution to the enthalpy of mixing of melts of the Cu—In—La system is made by boundary subsystem In—La. The activity of the components in the melts of this system was calculated according to the same model. It is shown that they exhibit small negative deviations from ideal solutions at 1450 K. From these data, ΔG , ΔS of melts of the Cu—In—La system were estimated. It was established that $\Delta G_{\text{min}} = -26$ kJ/mol, $\Delta S_{\text{min}} = -12$ J/mol·K, which are attributed to the $\text{In}_{0,6}\text{La}_{0,4}$ alloy.

Keywords: calorimetry, copper, lanthanum, indium, thermodynamic properties, modeling, mixing enthalpies, activity of components.