

Фазові рівноваги та фазові перетворення

УДК 541.122

<https://doi.org/10.15407/materials2024.08-09.011>

Термодинамічні властивості і фазові рівноваги в сплавах системи Al—Ce

Н. В. Подопригора¹, М. С. Кобилінська², В. Г. Кудін²,
Л. О. Романова¹, В. С. Судавацова^{1*}

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3

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

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

Методом ізопериметричної калориметрії визначено і уточнено термодинамічні властивості розплавів системи Al—Ce за температур $(1380\text{—}1490) \pm 3\text{ К}$ в області складів $0 < x_{\text{Al}} < 0,38$. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування цих розплавів складає $-40,9 \pm 4,1$ кДж/моль і припадає на розплав з $x_{\text{Al}} = 0,67$, а $\Delta \bar{H}_{\text{Al}}^{\infty} = -83,3 \pm 4,8$ кДж/моль, $\Delta \bar{H}_{\text{Ce}}^{\infty} = -200 \pm 26,0$ кДж/моль. Використовуючи власні і літературні термодинамічні дані для розплавів і проміжних фаз системи Al—Ce, а також її діаграму стану за моделлю ідеального асоційованого розчину розраховано і оптимізовано всі термодинамічні властивості розплавів, асоціатів у розплавах і інтерметалідів. Встановлено, що розраховані активності компонентів у розплавах цієї системи проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, що корелює із їх термодинамічними властивостями. Максимальна мольна частка асоціатів CeAl_2 , CeAl досягає значення 0,4 і 0,24, а трьох інших (Ce_2Al , CeAl_3 , CeAl_5) — 0,16, 0,08 і 0,11 відповідно. Мінімальні значення енергій Гіббса і ентропій утворення розплавів дорівнюють $-28,2$ кДж/моль і $-7,6$ Дж/моль·К припадає на розплав з $x_{\text{Ce}} = 0,4$. За моделлю IAP також обчислено температурно-концентраційні залежності енергій Гіббса, ентальпій і ентропій утворення розплавів і температурні для інтерметалідів, а із них — криву ліквідуса діаграми стану цієї системи. В результаті одержано повну інформацію про термодинамічні властивості всіх фаз і криву ліквідуса діаграми стану системи Al—Ce, яка узгоджується із встановленою методами ФХА. Для підтвердження достовірності отриманих даних та пошуку загальних закономірностей термодинамічних характеристик сплавоутворення системи Al—Ce її розглянуто як член ряду систем Al—Ln (Ln — лантаноїд). Для цього проаналізовано ентальпії утворення і $T_{\text{пл}}$ інтерметалідів LnAl_2 , а також мінімальні значення термодинамічних властивостей розплавів, відносних різниць мольних радіусів і різниць електронегативностей компонентів систем Al—Ln і побудовано їх залежності від порядкового номера лантаноїду. Показано, що всі залежності, крім різниць електронегативностей компонентів, симбатні між собою. Це свідчить про

те, що термодинамічні властивості сполук і розплавів систем Al—Ln обумовлені розмірним фактором.

Ключові слова: *метод калориметрії, ентальпії змішування, активності, алюміній, церій, розплави, інтерметаліди, термодинамічні властивості, модель ідеального асоційованого розчину, фазові рівноваги.*

Вступ

Для розробки нових матеріалів необхідне фундаментальне дослідження міжатомної взаємодії в них, кількісною мірою якої є значення їх термодинамічних функцій. Термодинамічні властивості розплавів системи Al—Ce, зокрема, і Al—Ln взагалі також важливі для розуміння та оцінки тенденції їх до склоутворення [1].

Легування церієм алюмінію суттєво збільшує його міцність і електропровідність. Тут вплив церію в цілому аналогічний дії лантану. Але оскільки церій та його сполуки дешевші і доступніші за лантан, використання церію як легуючої добавки більш вигідне. Лігатури рідкісноземельних металів (РЗМ) на основі алюмінію широко застосовуються як модифікатори, десульфуратори, розкиснювачі сталей і різних сплавів. Дослідження фізико-хімічних властивостей сплавів системи Al—Ce є складним експериментальним завданням, тому що Ce дуже активний у хімічному відношенні як за низьких, так і за високих температур. Цим обумовлена обмежена кількість експериментальних даних у широкому температурному інтервалі. Сполуки і сплави систем Al—Ln представляють значний практичний і фундаментальний інтерес. По-перше, в широкій області концентрацій ці системи утворюють аморфні сплави, а легування їх нанокристалічними частинками підвищує їх міцність. Щоб встановити причини і механізм аморфізації таких матеріалів, необхідно вивчити фізико-хімічні властивості розплавів і сполук цієї і подібних до неї систем. Ці дані дозволять підтвердити чи спростувати відомі погляди, що аморфізація в сплавах систем різної природи найкраще відбувається в областях складів, що відповідають глибоким евтектикам.

Але за високих температур дослідження таких сплавів ускладнене їх високою хімічною активністю. Це пояснює переважаючу кількість розрахункових робіт у цій галузі, серед яких одна з найбільш сучасних [2] містить огляд літератури й оцінку термодинамічних властивостей сполук та діаграм стану бінарних систем Al—La(Ce, Pr, Nd, Sm). Однак деякі дані з роботи [2] відрізняються від установлених нами раніше. Це обумовлено тим, що їх моделювання базувалося на дуже обмеженій експериментальній інформації, і це робить актуальним подальше термодинамічне дослідження даних об'єктів, особливо за високих температур.

Багато сплавів, що використовують на практиці, є тугоплавкими, тому обчислення і моделювання основних термодинамічних властивостей такого типу систем є теж важливим завданням. Розробка методів моделювання і прогнозування термодинамічних властивостей таких сплавів суттєво зменшить витрати для встановлення цієї важливої інформації. Тому мета нашої роботи — визначити парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів алюмінію з церієм при 1380—1490 K в області

складів $0 < x_{\text{Al}} < 0,38$ методом ізопериметричної калориметрії, критично проаналізувати власні і літературні дані і на їх основі розрахувати термодинамічні властивості розплавів і координати кривої ліквідуса діаграми стану системи Al—Ce за моделлю ідеального асоційованого розчину (IAP).

Огляд літературних даних

Діаграма стану системи Al—Ce побудована. Компоненти даної систем утворюють п'ять сполук, серед яких Ce_3Al і CeAl_2 плавляться конгруентно (температура плавлення 655 і 1480 °C відповідно).

Ентальпії змішування розплавів Al—Ce досліджені в роботах [3—5] при 1870, 1540 і 1125 K методом калориметрії в широкій і вузькій областях складів. Згідно з роботою [3], для концентраційного інтервалу $0 < x_{\text{Ce}} < 0,31$ термохімічні властивості подібні до таких, що характерні для розплавів систем Al—Ln, при цьому $\overline{\Delta H}_{\text{Ce}}^{\infty} = -218,5 \pm 2$ кДж/моль, а при $x_{\text{Ce}} = 0,31$ $\Delta H = -40,4 \pm 2$ кДж/моль. Але дані роботи [3] для багатих церієм розплавів не можна вважати достовірними, оскільки вони показують дуже малу (за абсолютною величиною) від'ємну першу парціальну ентальпію змішування для алюмінію: $\overline{\Delta H}_{\text{Al}}^{\infty} = -2,78$ кДж/моль замість очікуваної 100 кДж/моль. Відповідно і екстраполяцію на область $0,31 < x_{\text{Ce}} < 0,99$, виконану [3] з урахуванням сумнівних даних для багатих церієм розплавів, слід вважати невірною. Ці дуже занижені $\overline{\Delta H}_{\text{Al}}^{\infty}$ [3] можна пояснити тим, що автори вказаної роботи використовували графітовий нагрівач. Відомо, що графіт починає випаровуватись при 1000 K. Тому розплавлений церій в тиглі реагує з вуглецем, утворюючи деяку кількість карбідів, які повільніше і з меншими тепловими ефектами реагують із зразками алюмінію. Але досліди з боку алюмінію в роботі [3] були більш точними, тому що зразки церію швидко занурювались в алюміній і розчинялись в ньому.

Визначено також парціальні ентальпії змішування церію при 1540 K в інтервалі концентрацій $0,7 < x_{\text{Ce}} < 1$ в [4]. Вони виявились майже постійними і рівними 120 ± 2 кДж/моль. Але ці дані, з нашої точки зору, є дещо завищеними, що може бути обумовлено застосуванням не дуже чистого Ce (ймовірно, поверхня зразків Ce встигала покритися оксидом). У роботі [4] також зроблено критичний аналіз усіх термодинамічних даних для розплавів і сполук цієї системи, на базі якого розраховано і оптимізовано всі термодинамічні характеристики фаз за моделлю IAP.

У роботі [5] методом калориметрії визначено ентальпії розчинення церію і сполук $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$, CeAl_2 і Ce_3Al в рідкому алюмінії при 1125 K. Знайдено першу парціальну ентальпію розчинення церію, з якої можна розрахувати аналогічну для змішування величину в розплаві ($\overline{\Delta H}_{\text{Ce}}^{\infty} = -153,4 \pm 18$ кДж/моль·ат.). Це значення не співпадає з аналогічним, визначеним методом ЕРС при 800—1000 K [6, 7] ($-219,4 \pm 4,2$ кДж/моль·ат.), хоча температури досліджень в цих роботах близькі. Це ставить під сумнів високу точність даних роботи [5]. Використовуючи власні експериментальні дані з ентальпій утворення і плавлення алюмінідів церію $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ і Ce_3Al , автори роботи [5] розраховали значення ентальпій змішування

рідких сплавів при температурах плавлення сполук для розплавів, що відповідають їх складам, за рівнянням

$$\Delta_m H(x, T_m) = \Delta_f H(\text{Ce}_{1-x}\text{Al}_x)(T_m) + \Delta_{fus} H(\text{Ce}_{1-x}\text{Al}_x) - x\Delta_{fus} H(\text{Al})(T_m) - (1-x)\Delta_{fus} H(\text{Ce})(T_m),$$

де T_m — температури плавлення сполук і чистих металів; $\Delta_f H$, $\Delta_{melt} H$ — ентальпії утворення і плавлення сполук і чистих компонентів.

Згідно з даними [5], $\Delta_f H(\text{Ce}_3\text{Al}_{11}) = -39,5 \pm 6$ кДж/моль; $\Delta_f H(\text{CeAl}_2) = -48,9 \pm 4$ кДж/моль; $\Delta_f H(\text{Ce}_3\text{Al}) = -16,4 \pm 4$ кДж/моль; ентальпії плавлення $\Delta_{melt} H(\text{Ce}_3\text{Al}_{11}) = 11 \pm 1,5$ кДж/моль; $\Delta_{melt} H(\text{Ce}_3\text{Al}) = 8,6 \pm 0,9$ кДж/моль; а розраховані з них інтегральні ентальпії змішування розплавів $\Delta H(\text{Al}_{0,79}\text{Ce}_{0,21}) = -38,1 \pm 6$ кДж/моль; $\Delta H(\text{Ce}_{0,75}\text{Al}_{0,25}) = -16,8 \pm 5$ кДж/моль. Результати розрахунків [5] свідчать, що ентальпії утворення цих алюмінідів церію і відповідних їм розплавів співпадають між собою в межах експериментальної похибки. Тому ентальпії змішування цих розплавів теж наближені.

Таким чином, дані [3—5] не узгоджуються між собою, особливо для розплавів, збагачених церієм.

Активності компонентів у розплавах системи Al—Ce вивчені лише методом Кнудсена в інтегральному варіанті [8] і розраховані за моделлю IAP у роботі [4].

Термодинамічні властивості сплавів алюмінію з лантанідами широко досліджувалися методом електрорушійних сил (ЕРС). Дані багатьох дослідників по термодинамічних властивостях сплавів систем р-метал—РЗМ до 1993 р. зібрані в довідниках [6, 7]. Перші парціальні мольні ентальпії церію в алюмінії визначені: $-219,4 \pm 4,2$ та $-123,5$ кДж/моль [6, 7]. Отже, останні дані значно менш екзотермічні, ніж перші, що свідчить про їх недостовірність і необхідність уточнення.

Ентальпії утворення інтерметалідів системи Al—Ce досліджували методами калориметрії і ЕРС, а також розраховували термодинамічні властивості сплавів і діаграми стану за різними моделями. Ці дані наведено і проаналізовано нами в роботі [4]. Аналіз цих результатів показав, що розраховані в [4] за моделлю IAP і методом CALPHAD іншими авторами, а також визначені за методом калориметрії ентальпії утворення інтерметалідів даної системи узгоджуються в межах експериментальних похибок. Ентропії змішування розплавів системи Al—Ce, отримані за різними моделями, також представлені в [4]. Виявилось, що всі вони корелюють між собою.

Методика експериментів та обробка результатів

Методику проведення експериментів на даному ізоперіболічному калориметрі та обробку одержаних результатів описано нами раніше [4]. У даній роботі методом калориметрії уточнено ентальпії змішування розплавів системи Al—Ce в області складів $0 < x_{\text{Al}} < 0,38$ при температурі від 1380 ± 1 до 1490 ± 2 К. Для проведення дослідів використовували Al (99,9999%), Ce (99,9%), Mo (МЧ, 99,96%). Досліди здійснювали в тиглях з оксиду алюмінію, футерованих оксидом ітрію, або у молібденових. Зразки церію готували безпосередньо перед дослідом, розміщуючи їх у прозорому (із оргскла) диску із пронумерованими заглибинами, який знаходився у посудині з бензином. Це все запобігало їх окисненню. Зразки

масою 0,013—0,047 г у твердому стані з $T = 298$ К вводили в досліджуваний розплав, який на початку експериментів мав масу 1,8—1,9 г. Калориметр на початку дослідів калібрували зразками церію, що містився у тиглі, а в середині та в кінці всіх дослідів — молібденом. Для розрахунку теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків, використовували 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 як $K = \Delta H_{298}^{T_0}(A) n_A / \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt$; τ_{∞} — час повернення температури до базової лінії при запису фігури теплообміну, тобто після повного розчинення зразка; $T - T_0 = \Delta T$ — різниця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра; t — час від початку до кінця розчинення зразка (він змінюється від 0 до τ_{∞}); n_i — кількість молів металу в зразку; ΔH_{298}^T — ентальпія нагріву 1 моль добавки від 298 К до температури досліду, розрахована за рівняннями з [9]. З парціальних ентальпій змішування одного компонента обчислювали аналогічні параметри для другого шляхом інтегрування рівняння Гіббса—Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховані за рівнянням

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

яке виконується у випадку незначної зміни концентрації (1—2% (мол.)) компонента i від x_i^n до x_i^{n+1} при додаванні $(n + 1)$ -го зразка.

Результати дослідження сплавів системи Al—Ce

Одержані експериментальні значення парціальних для компонентів (Al і Ce) і інтегральних ентальпій змішування розплавів системи Al—Ce в області складів $0 < x_{Al} < 0,38$ при 1380—1490 К представлено в табл. 1.

Для розплавів з $x_{Ce} < 0,6$ нами отримано більш екзотермічні $\overline{\Delta H}_{Al}$, ніж ті, що мали відповідати попереднім даним. Вважаємо, що це обумовлено переходом розплавів у гетерогенну область. Ймовірніше за все, починала кристалізуватись сполука $CeAl_2$ з виділенням великої кількості теплоти. Але цей факт потребує подальшого дослідження сплавів у твердому стані за різними методами.

Згладження та узгодження експериментальних даних між собою для розплавів системи Al—Ce проведено за допомогою програми, що використовує модель IAP. Термохімічні властивості розплавів системи Al—Ce, розраховані по отриманих у даній роботі експериментальних результатах та літературних даних, наведено на рис. 1. Видно, що дані [3] в області $x_{Ce} > 0,3$ не узгоджуються з визначеними в наших і інших дослідженнях. Наші теперішні дані є менш екзотермічними, ніж отримані в роботі [4], але вони корелюють із аналогічними властивостями розплавів систем

Т а б л и ц я 1. Експериментально отримані парціальні для алюмінію та інтегральні ентальпії змішування (кДж/моль) розплавів системи Al—Ce

Серія 1			Серія 2		
x_{Ce}	$\Delta \overline{H}_{\text{Al}}$	ΔH	x_{Ce}	$\Delta \overline{H}_{\text{Al}}$	ΔH
	1380 K			1410 K	
0,9716	–82,6	–2,35	0,9751	–86,6	–2,15
0,9434	–81,0	–4,63	0,9499	–85,0	–4,30
0,9151	–85,2	–7,05	0,9225	–86,2	–6,66
0,8881	–81,2	–9,23	0,8947	–82,5	–8,95
0,8608	–82,9	–11,50	0,8680	–85,1	–11,22
0,8347	–82,1	–13,64	0,8426	–81,0	–13,26
0,8101	–86,2	–15,78	0,8177	–76,5	–15,13
0,7849	–80,7	–17,80	0,7941	–81,3	–17,04
0,7602	–76,4	–19,64	0,7716	–77,8	–18,76
0,7368	–76,4	–21,39	0,7503	–77,1	–20,37
0,7148	–77,3	–23,06	0,7276	–75,3	–22,03
0,6937	–77,8	–24,67	1460 K		
0,6736	–77,9	–26,22	0,7060	–77,0	–23,67
0,6542	–77,6	–27,69	0,6655	–75,4	–26,55
0,6359	–76,4	–29,05	0,6455	–72,7	–27,94
0,6185	–77,9	–30,39	0,6265	–77,1	–29,38
0,5962	–85,4*	–32,38	0,6085	–89,2*	–31,10
—	—	—	0,5913	–92,9*	–32,85
—	—	—	0,5750	–100,3*	–34,71
—	—	—	0,5595	–115,0*	–36,88
—	—	—	0,5443	–104,0*	–38,69
—	—	—	0,5293	–114,9*	–40,80
—	—	—	0,5142	–121,1*	–43,08
—	—	—	1490 K		
—	—	—	0,5031	–136,3*	–45,11
—	—	—	0,4902	–132,6*	–47,34

* — гетерогенна область.

Al—Ln [10] та деякими розрахованими. Одержані парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів за округлених концентрацій наведено у табл. 2 з довірчими інтервалами, рівними двом середньоквадратичним похибкам апроксимації відповідних експериментальних даних, тобто за правилом 2σ .

Встановлено, що досліджені розплави утворюються з виділенням досить великої кількості теплоти, а мінімальна ентальпія змішування цих розплавів ($-40,9 \pm 0,3$ кДж/моль) припадає на найбільш тугоплавкий діалюмінід церію ($x_{\text{Ce}} = 0,33$), що корелює з даними діаграми стану вивченої системи.

Визначено значення $\Delta \bar{H}_{\text{Al}}^{\infty} = -83,3 \pm 4,8$; $\Delta \bar{H}_{\text{Ce}}^{\infty} = -200 \pm 26,0$ кДж/моль.

Причому $\Delta \bar{H}_{\text{Ce}}^{\infty}$ значно більш екзотермічне, ніж $\Delta \bar{H}_{\text{Al}}^{\infty}$, як і для інших

систем Al—Ln. Зсув мінімуму ΔH на збагачений алюмінієм розчин корелює з поведінкою сплавів цієї і подібних систем у твердому стані, тому що їх компоненти утворюють тугоплавкі сполуки LnAl_2 , які плавляться конгруентно.

Одержані нами раніше в роботі [4] термохімічні дані для розплавів, збагачених Ce, є більш екзотермічними, ніж визначені в даній роботі, при 1380—1390 і 1410—1490 К. Вважаємо, що дані [4] є завищеними. Це може бути обумовлено застосуванням не дуже чистого Ce (ймовірно, поверхня

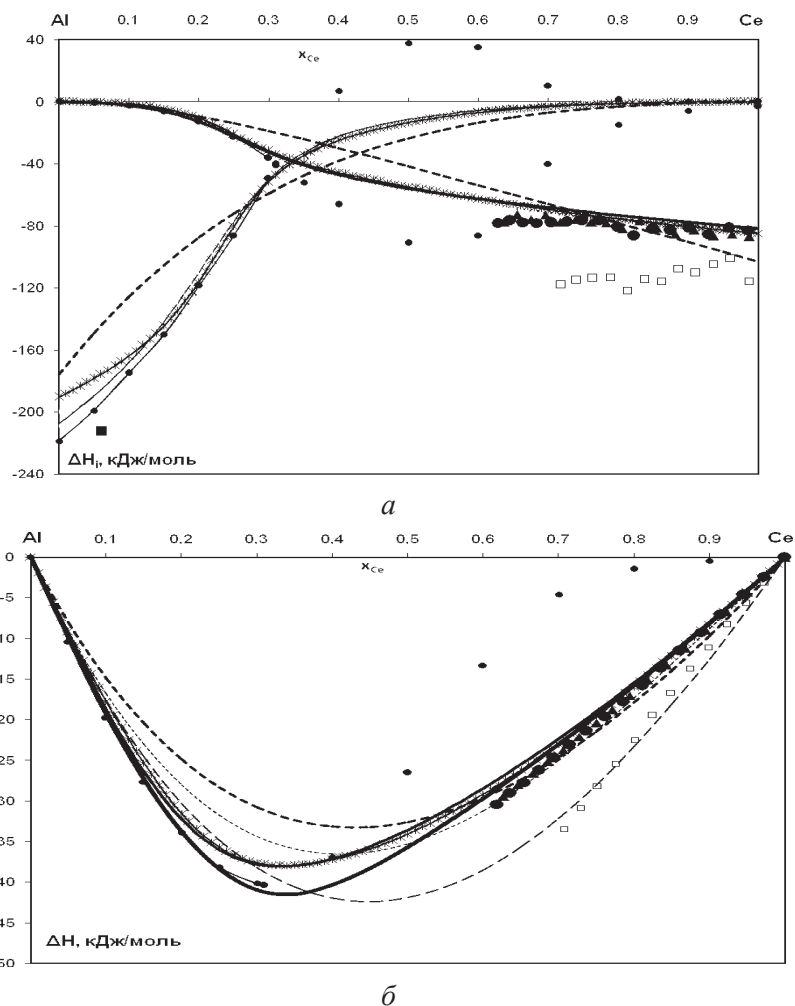


Рис. 1. Парціальні (а) та інтегральні (б) ентальпії змішування компонентів розплавів системи Al—Ce:

змодельовані:	отримані нами експериментально:	літературні дані:
— IAP, 1870 K;	□ — 1540 K [4]; ● —	експериментальні і розраховані:
— IAP, 1540 K;	1380—1390 K в даній роботі;	• Єсін [3], 1870 K;
*** Jin [2], 1873 K;	▲ — 1410—1490 K в даній	■ 800—1000 K [6];
	роботі;	лінії — розраховані за різними моделями.

Т а б л и ц я 2. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування (кДж/моль) розплавів системи Al—Ce за округлених складів

x_{Ce}	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{\text{Ce}} \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{\text{Al}} \pm 2\sigma$
0	0	$-180 \pm 26,0$	0
0,1	$-19,0 \pm 0,1$	$-172,5 \pm 24,5$	$-2,0 \pm 0,02$
0,2	$-32,9 \pm 0,3$	$-117,2 \pm 18,9$	$-11,9 \pm 0,39$
0,3	$-40,0 \pm 0,3$	$-66,0 \pm 7,9$	$-28,8 \pm 1,5$
0,4	$-40,9 \pm 0,3$	$-30,9 \pm 4,5$	$-47,5 \pm 2,0$
0,5	$-37,3 \pm 0,3$	$-12,0 \pm 3,5$	$-62,7 \pm 2,3$
0,6	$-31,3 \pm 0,3$	$-4,1 \pm 2,5$	$-72 \pm 2,7$
0,7	$-24,1 \pm 0,2$	$-1,7 \pm 1,12$	$-76,4 \pm 3,5$
0,8	$-16,4 \pm 0,2$	$-0,72 \pm 0,26$	$-79,3 \pm 4,3$
0,9	$-8,4 \pm 0,1$	$-0,10 \pm 0,03$	$-82,8 \pm 4,6$
1	0	0	$-83,3 \pm 4,8$

зразків і розплаву Ce встигала покритися оксидом). Наші теперішні дані являються менш екзотермічними, ніж отримані в [4], і не узгоджуються з даними [3] для цієї області концентрацій, але корелюють із аналогічними властивостями розплавів систем Al—Ln [10] і з деякими розрахованими. Підтвердженням достовірності результатів даної роботи є змодельована діаграма стану системи, яка добре узгоджується із експериментальними даними, одержаними методами фізико-хімічного аналізу.

Обговорення одержаних результатів

Використовуючи власні і літературні термохімічні дані для розплавів і проміжних фаз системи Al—Ce, а також її діаграму стану за моделлю ідеального асоційованого розчину, розраховали і оптимізували всі термодинамічні властивості розплавів, асоціатів у розплавах і інтерметалідів. Як асоціати вибрано CeAl_5 , CeAl_3 , CeAl_2 , CeAl , Ce_2Al .

Розраховані нами за моделлю ІАР активності компонентів і мольні частки асоціатів у розплавах системи Al—Ce наведено на рис. 2. Видно, що розраховані активності компонентів у розплавах цієї системи проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Це корелює з їх термохімічними властивостями. Максимальні мольні частки асоціатів CeAl_2 , CeAl досягають значень 0,4 і 0,24, а Ce_2Al , CeAl_3 , CeAl_5 — 0,16, 0,08 і 0,11 відповідно. Слід зазначити, що між активностями компонентів, розрахованими за моделлю ІАР та у роботі [8], є лише якісне узгодження. Сумнівними є первинні дані [8] щодо активності алюмінію, оскільки в області малих концентрацій церію відповідна крива повинна мати дотичною пряму, що відповідає ідеальним розчинам.

Ентальпії при 1500 і 1870 К та енергії Гіббса змішування при 1870 К розплавів системи Al—Ce, які розраховані і оптимізовані нами за моделлю ІАР, співставлено на рис. 3. Видно, що мінімальне значення енергії Гіббса змішування $-28,2$ кДж/моль припадає на розплав з $x_{\text{Ce}} = 0,4$.

Мінімальне значення ентропії утворення розплавів вивченої системи дорівнює $-7,6$ Дж/моль·К і припадає на розплав з $x_{\text{Ce}} = 0,4$. Все це свідчить

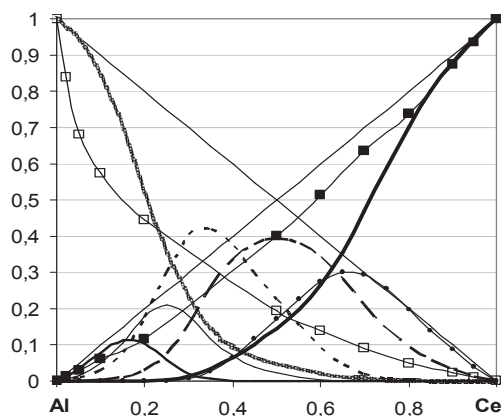


Рис. 2. Активності чистих компонентів Al (.....) та Ce (—) і мольні частки асоціатів Al_3Ce (—), Al_2Ce (---), AlCe (- · - ·), AlCe_2 (—●—) в розплавах Al—Ce при 1870 K, розраховані за моделлю IAP [4], в порівнянні з літературними [8] (Al — □, Ce — ■).

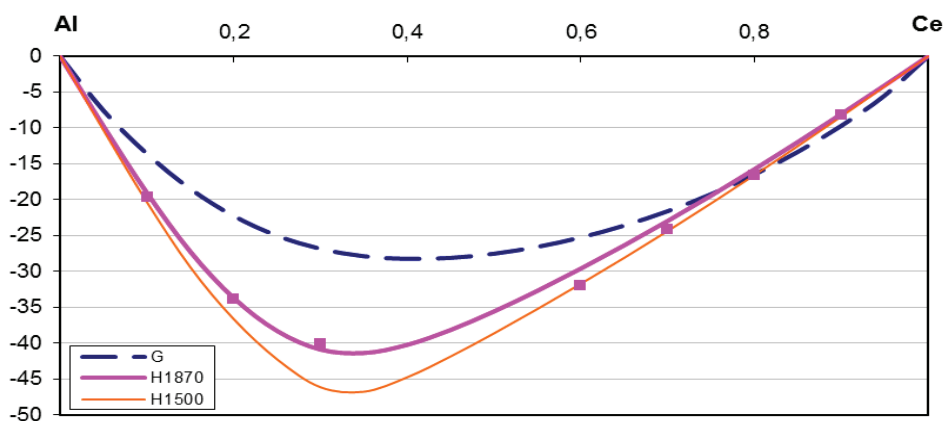


Рис. 3. Ентальпії при 1500 і 1870 K та енергії Гіббса змішування при 1870 K розплавів системи Al—Ce, які розраховані і оптимізовані нами за моделлю IAP.

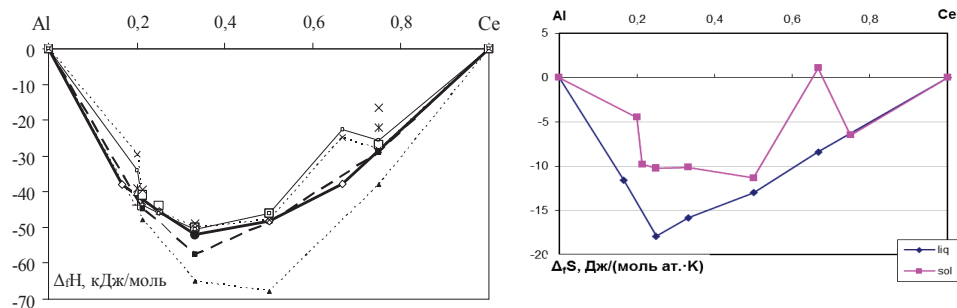


Рис. 4. Ентальпії (а) та ентропії (б) утворення асоціатів у розплавах системи Al—Ce, оптимізовані та розраховані нами за моделлю IAP для асоціатів у розплавах (—◆— ΔH^{liq}), та інтерметалідів (—■— ΔH^{sol}) та літературні: експериментальні (всі інші символи).

про сильну енергію взаємодії між різнойменними атомами в розплавах системи Al—Ce, тому що валентні електрони Al можуть переходити на $4f$ - і $5d$ -орбіталі церію. Це вказує на те, що між атомами алюмінію і церію донорно-акцепторні зв'язки, які призводять до сильної енергії взаємодії між різнойменними атомами у вивчених розплавах.

Ентальпії та ентропії утворення асоціатів у розплавах та інтерметалідів системи Al—Ce, оптимізовані нами за моделлю IAP, та літературні дані наведено на рис. 4. Видно, що отримані за моделлю IAP ентальпії утворення інтерметалідів узгоджуються з літературними даними. Ентальпії $\Delta_f H^{liq}$ і ентропії $\Delta_f S^{liq}$ утворення асоціатів у системі Al—Ce, розраховані за моделлю IAP і які є її параметрами, наведено в табл. 3.

За моделлю IAP також обчислено температурно-концентраційні залежності енергій Гіббса, ентальпій і ентропій утворення розплавів і температурні залежності для інтерметалідів, а із них — координати кривої ліквідуса діаграми стану вивченої системи. Крива ліквідуса системи Al—Ce, розрахована нами в результаті оптимізації з використанням описаної термодинамічної моделі, разом з експериментальними даними [11—14] наведена на рис. 5.

Таким чином, розраховані та експериментальні дані добре узгоджуються між собою. Діаграма стану системи Al—Ce також змодельована в роботі [2] і корелює з розрахованою нами. Це не дивно, тому що результати багатьох досліджень цієї системи, отриманих методами ФХА,

Т а б л и ц я 3. Ентальпії $\Delta_f H^{liq}$ і ентропії $\Delta_f S^{liq}$ утворення асоціатів у системі Al—Ce, розраховані за моделлю IAP

Склад асоціата	$-\Delta_f H^{liq}$, кДж/моль·ат.	$-\Delta_f S^{liq}$, Дж/(моль·К·ат.)
CeAl ₅	38,0	9,3
CeAl ₃	45,5	9,5
CeAl ₂	51,8	9,8
CeAl	48,3	9,2
Ce ₂ Al	37,8	6,1

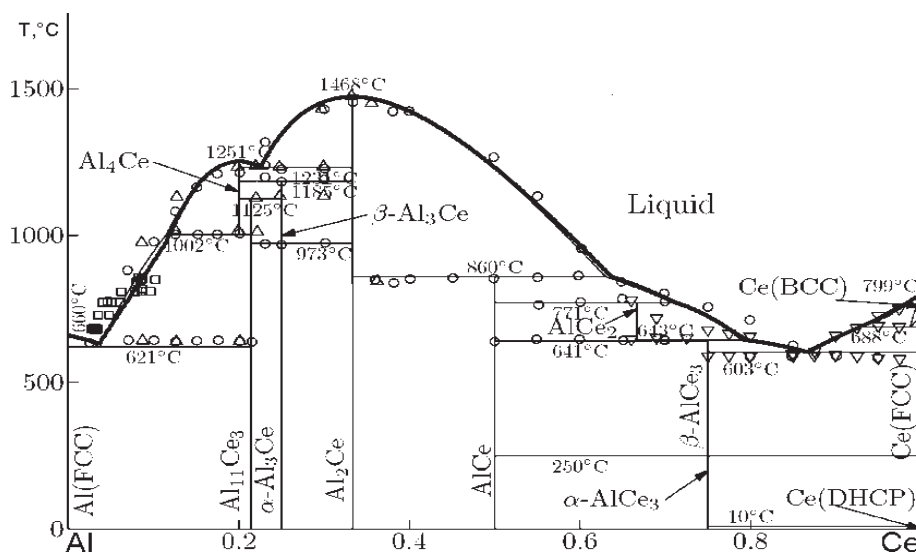


Рис. 5. Діаграма стану системи Al—Ce: символи — експериментальні дані [11—14], жирна лінія — наш розрахунок за моделлю IAP; ° — Gao [11]; ∇ — Saccone [12]; Δ — Buschow, Vucht [13]; ! — Kober [14].

узгоджуються між собою, незважаючи на те, що церій є дуже активним у хімічному відношенні елементом.

Нонваріантні реакції в сплавах системи Al—Ce приведено в табл. 4. Таким чином, у нашій роботі вдалось одержати повну інформацію про термодинамічні властивості розплавів і проміжних фаз, а також про положення кривої ліквідуса на діаграмі стану системи Al—Ce.

Щоб показати, як ентальпії утворення сполук LnAl_2 корелюють з $\Delta H_{\min}$ розплавів системи Al—Ce і всіх інших систем Al—Ln, нами проведено їх співставлення (рис. 6, а).

Значення ентальпій утворення $\Delta_f H$ сполук LnAl_2 і $\Delta H_{\min}$ розплавів систем Al—Ln взято із [10, 15, 16]. Всі ці дані визначено різними варіантами методу калориметрії. Як і слід було очікувати, $\Delta H_{\min}$ розплавів систем Al—Ln є менш екзотермічними. Ці обидві монотонні залежності мають відхилення для сполук і розплавів систем, що містять Al, Eu, Yb. Це можна пояснити тим, що Eu і Yb можуть проявляти валентність два, тому що Eu і Yb мають наполовину і повністю заповнені 4f-орбіталі і їх розміри значно більші, ніж інших Ln.

Провівши лінії тренду по наведених даних для ентальпій утворення сполук LnAl_2 систем Al—Ln та $\Delta H_{\min}$ розплавів систем Al—Ln, крім подвійних систем Al—Eu(Yb), встановили, що вони майже паралельні (рис. 6, а). Для пояснення одержаних результатів нами побудовано залежність відносних різниць радіусів компонентів цих систем від порядкового номера Ln (рис. 6, б). Радіуси компонентів взято із [17]. На рис. 6, в представлено також залежність різниць електронегативностей компонентів від порядкового номера Ln, яка, на відміну від усіх попередніх, є майже плавною і монотонно спадаючою.

Т а б л и ц я 4. Нонваріантні реакції в сплавах системи Al—Ce згідно з нашими розрахунками за моделлю IAP

Реакція	$x_{\text{Ce}}(\text{liq})$, % (ат.)	$x_{\text{Ce}}(\text{sol1})$, % (ат.)	$x_{\text{Ce}}(\text{sol2})$, % (ат.)	T , K	T , °C	Тип реакції
$\text{Liq} = \text{Al} + \text{Al}_{11}\text{Ce}_3$	3,6	0,0	21,4	904	631	Евтектичний
$\text{Al}_4\text{Ce} = \text{Liq} + \text{Al}_{11}\text{Ce}_3$	11,5	20,0	21,4	1251	978	Метатектичний
$\text{Liq} = \text{Al}_{11}\text{Ce}_3$	20,0	20,0	—	1525	1252	Конгруентний
$\text{Liq} = \text{Al}_{11}\text{Ce}_3 + \text{Al}_2\text{Ce}$	22,5	20,0	33,3	1506	1233	Евтектичний
$\text{Liq} = \text{Al}_2\text{Ce}$	33,3	33,3	—	1746	1473	Конгруентний
$\text{Liq} + \text{Al}_2\text{Ce} = \text{AlCe}$	63,8	33,3	50,0	1133	860	Перитектичний
$\text{Liq} + \text{AlCe} = \text{AlCe}_2$	71,2	50,0	66,7	1044	771	Перитектичний
$\text{Liq} + \text{AlCe}_2 = \text{AlCe}_3$	79,4	66,7	75,0	917	644	Перитектичний
$\text{Liq} = \text{AlCe}_3 + \text{Ce}(\text{FCC})$	86,6	75,0	100,0	876	603	Евтектичний
$\text{Ce}(\text{BCC}) = \text{Liq} + \text{Ce}(\text{FCC})$	96,0	100,0	100,0	1001	728	Метатектичний

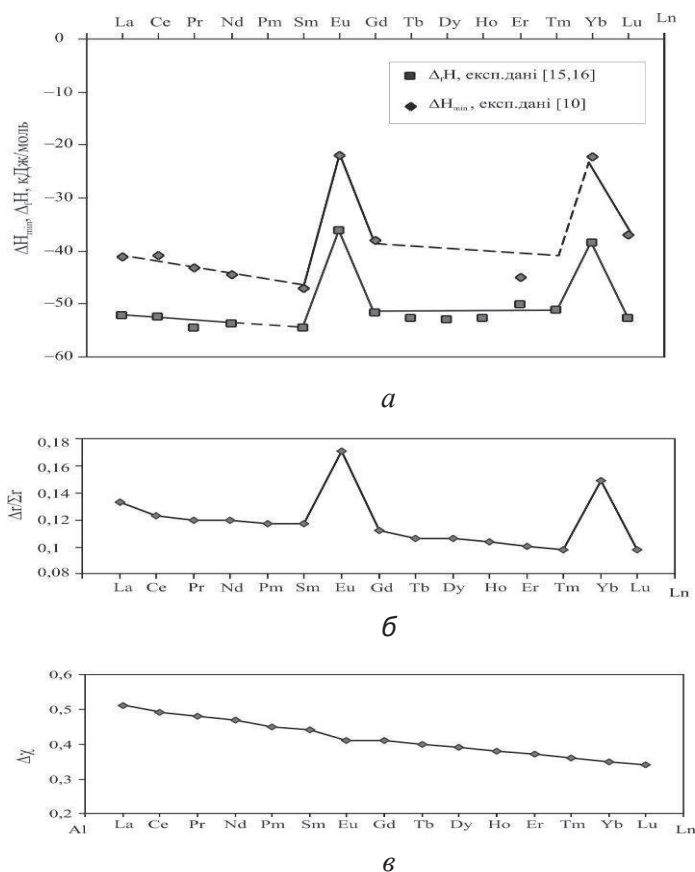


Рис. 6. Залежності ентальпій утворення $\Delta_f H$ сполук LnAl_2 та $\Delta H_{\min}$ розплавів систем Al—Ln від порядкового номера Ln (точки — експериментальні дані; суцільні і штрихові лінії — наш прогноз) (а). Залежності відносних різниць мольних радіусів (б) і різниць електронегативностей (в) компонентів систем Al—Ln від порядкового номера Ln .

Також видно, що наведені на рис. 6 залежності, крім різниць електронегативностей компонентів, є симбатними. Це вказує на те, що фізико-хімічні властивості фаз систем Al—Ln обумовлені розмірним фактором. Аналізуючи рис. 6, можна прогнозувати і уточнювати $\Delta_f H$ сполук LnAl_2 і $\Delta H_{\min}$ розплавів систем Al—Ln , які дотепер мало або зовсім не досліджені, а також таких, що відхиляються від встановленої залежності. Хоча в подальшому сподіваємось, що ці дані будуть одержані експериментально.

Висновки

Із визначених і уточнених при 1380—1490 К термохімічних властивостей розплавів системи Al—Ce в області складів $0 < x_{\text{Al}} < 0,38$, а також із літературних даних [3] для концентраційного інтервалу $0 < x_{\text{Ce}} < 0,31$ встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування складає

$-40,9 \pm 4,1$ кДж/моль і припадає на розплав з $x_{\text{Al}} = 0,67$, а $\overline{\Delta H}_{\text{Al}}^{\infty} = -83,3 \pm 4,8$; $\overline{\Delta H}_{\text{Ce}}^{\infty} = -200 \pm 26,0$ кДж/моль., що свідчить про сильну енергію взаємодії між різноіменними атомами.

На основі власних і літературних термохімічних даних для розплавів і проміжних фаз системи Al—Ce за моделлю IAP розраховано і оптимізовано всі їх термодинамічні властивості в широкому інтервалі температур і концентрацій. Активності алюмінію і церію в цих розплавах, згідно з нашим моделюванням, проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, що корелює з їх термохімічними властивостями. Максимальна мольна частка асоціатів CeAl_2 , CeAl досягає значення 0,4 і 0,24, а трьох інших (Ce_2Al , CeAl_3 , CeAl_5) — 0,16; 0,08 і 0,11 відповідно.

Ентропії та енергії Гіббса змішування розплавів системи Al—Ce також розраховані і оптимізовані за моделлю IAP. Встановлено, що мінімальні значення енергії Гіббса і ентропії змішування складають $-28,2$ кДж/моль і $-7,6$ Дж/моль·К відповідно і припадають на розплав з $x_{\text{Ce}} = 0,4$.

Крива ліквідуса системи Al—Ce, розрахована нами в результаті оптимізації з використанням розробленої термодинамічної моделі, добре узгоджується з експериментальними даними.

Для підтвердження достовірності отриманих даних та пошуку загальних закономірностей термодинамічних характеристик сплавоутворення системи Al—Ce її розглянуто як член ряду систем Al—Ln. Для цього були побудовані залежності ентальпій утворення сполук LnAl_2 , ΔH_{min} розплавів, а також відносних різниць радіусів і різниць електро-негативностей компонентів систем Al—Ln від порядкового номера Ln. Показано, що всі вони, крім останньої, симбатні між собою. Це вказує на те, що фізико-хімічні властивості фаз систем Al—Ln обумовлені розмірним фактором.

Список літератури

1. Noh S.-J., Jung T.-K., Kim M.-S. Fabrication and property of amorphous/nano crystalline $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$ bulk alloy by a powder forging. *Mater. Sci. Forum.* 2005. Vol. 475—479. P. 3493—3496.
2. Jin L., Kang Y.-B., Chartrand P., Fuerst C.D. Thermodynamic evaluation and optimization of Al—La, Al—Ce, Al—Pr, Al—Nd and Al—Sm systems using the Modified Quasichemical Model for liquids. *CALPHAD.* 2011. Vol. 35. P. 30—41.
3. Есин Ю.О., Рысс Г.М., Гельд П.В. Энтальпии образования жидких сплавов церия с алюминием. *Журн. физ. химии.* 1979. Т. 53, № 9. С. 2380—2381.
4. Иванов М.И., Березуцкий В.В., Шевченко М.А., Кудин В.Г., Судавцова В.С. Термодинамические свойства сплавов двойных систем Al—Ce и Ce—Fe. *Порошковая металлургия.* 2015. № 1—2. С. 99—114. doi: 10.1007/s11106-015-9683-x)
5. Sommer F., Kelta M. Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of aluminum with cerium, erbium and gadolinium. *J. Less-Com. Met.* 1987. Vol. 136. P. 95—99.
6. Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов: (Справ. изд.). Челябинск: Металлургия, Челябин. отд., 1989. 336 с.
7. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993. 232 с.
8. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Сухман А.Л. Термодинамические свойства сплавов системы Al—Ce. *Журн. физ. химии.* 1979. Т. 53, № 5. С. 1351.
9. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *CALPHAD.* 1991. Vol. 15, No. 4. P. 319—427.

10. Судавцова В.С., Шевченко М.О., Іванов М.І., Кудін В.Г. Термодинамічні властивості сплавів подвійних і потрійних систем, утворених алюмінієм, перехідними та рідкісноземельними металами. Київ: Наук. думка, 2021. 200 с.
11. Buschow K.H.J., van Vucht J.H.N. Die binaren system cer–aluminum and praseodim–aluminum. *Z. Metallkunde*. 1966. Bd. 57. S. 162—166.
12. Saccone A., Cardinale A., Delfino S., Ferro R. Phase equilibria in the rare earth metals(R)-rich regions of the R—Al systems (R = La, Ce, Pr, Nd). *Z. Metallkunde*. 1996. Vol. 87. P. 82—87.
13. Gao C.M., Ünlü N., Shiflet G.J. Reassessment of Al—Ce and Al—Nd binary systems supported by critical experiments and first-principles energy calculations. *Metallurgical and Materials Transactions A. Dec.* 2005. Vol. 36. P. 3269—3279.
14. Кобер В.И., Лебедев В.А., Ничков И.Ф. Термодинамические свойства богатых алюминием сплавов. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1973. № 2. С. 217—220.
15. Colinet C. The thermodynamic properties of rare earth metallic systems. *J. All. Comp.* 1995. Vol. 225. P. 409—422.
16. Meschel S.V., Kleppa O.J. Thermochemistry of alloys transition metals and lanthanide melts with some IIIB and IVB elements in the periodic table. *J. All. Comp.* 2001. Vol. 321, No. 1. P. 183—200.
17. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. 1. М.: Мир, 1977. 419 с.

References

1. Noh, S.-J., Jung, T.-K., Kim, M.-S. (2005). Fabrication and property of amorphous/nano crystalline Al84Ni10Ce6 bulk alloy by a powder forging. *Mater. Sci. Forum*, Vol. 475—479, pp. 3493—3496.
2. Jin, L., Kang, Y.-B., Chartrand, P., Fuerst, C. D. (2011). Thermodynamic evaluation and optimization of Al—La, Al—Ce, Al—Pr, Al—Nd and Al—Sm systems using the Modified Quasichemical Model for liquids. *CALPHAD*, Vol. 35, pp. 30—41.
3. Esin, Yu. O., Ryss, G. M., Geld, P. V. (1979). Enthalpies of formation of liquid alloys of cerium with aluminum. *Zhurn. phys. chemii*, Vol. 53, No. 9, pp. 2380—2381.
4. Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Shevchenko, M. O., Kudin, V. G., Sudavtsova, V. S. Thermodynamic properties of binary Al—Ce and C—Fe alloys. *Poroshkovaya metallurgiya*, 2015, No. 1—2, pp. 99—114. doi: 10.1007/s11106-015-9683-x
5. Sommer, F., Kelta, M. (1987). Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of aluminum with cerium, erbium and gadolinium. *J. Less-Com. Met.*, Vol. 136, pp. 95—99.
6. Lebedev, V. A., Kober, V. I., Yamshchikov, L. F. (1989). Thermochemistry of alloys of rare earth and actinide elements (Reference book. ed.). Chelyabinsk: Metallurgiya, Chelyab. department, 336 p.
7. Lebedev, V. A. (1993). Selectivity of liquid metal electrodes in molten halides. Chelyabinsk: Metallurgiya, 232 p.
8. Shevchenko, V. G., Kononenko, V. I., Sukhman, A. L. (1979). Thermodynamic properties of alloys of the Al—Ce system. *Zhurn. phys. chemii*, Vol. 53, No. 5, pp. 1351.
9. Dinsdale, A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *CALPHAD*, Vol. 15, No. 4, pp. 319—427.
10. Sudavtsova, V. S., Shevchenko, M. O., Ivanov, M. I., Kudin, V. G. (2021). Thermodynamic power of alloys of sub- and ternary systems, fortified with aluminum, transition and rare earth metals. Kiev: Nauk. dumka, 200 p.
11. Buschow, K. H. J., van Vucht, J. H. N. (1966). Die binaren system cer–aluminum and praseodim–aluminum. *Z. Metallkunde*, Bd. 57, pp. 162—166.
12. Saccone, A., Cardinale, A., Delfino, S., Ferro, R. (1996). Phase equilibria in the rare earth metals(R)-rich regions of the R—Al systems (R = La, Ce, Pr, Nd). *Z. Metallkunde*, Vol. 87, pp. 82—87.
13. Gao, C. M., Ünlü, N., Shiflet, G. J. (2005). Reassessment of Al—Ce and Al—Nd binary systems supported by critical experiments and first-principles energy calculations. *Metallurgical and Materials Transactions A, Dec*, Vol. 36, pp. 3269—3279.
14. Kober, V. I., Lebedev, V. A., Nychkov, I. F. (1973). Thermodynamic properties of aluminum-rich alloys. *Izv. Akademii of Sciences of the SSSR, Metally*, No. 2, pp. 217—220.
15. Colinet, C. (1995). The thermodynamic properties of rare earth metallic systems. *J. All. Comp.*, Vol. 225, pp. 409—422.

16. Meschel, S. V., Kleppa, O. J. (2001). Thermochemistry of alloys transition metals and lanthanide melts with some IIIB and IVB elements in the periodic table. J. All. Comp., Vol. 321, No. 1, pp. 183—200.
17. Pearson, W. (1977). Crystal chemistry and physics of metals and alloys. Part 1. Moskva: Mir, 419 p.

Thermodynamic properties and phase equilibria in alloys of the Al—Ce system

N. V. Podoprigora¹, M. S. Kobylinska², V. G. Kudin², L. O. Romanova¹,
V. S. Sudavtsova^{1*}

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

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

²Taras Shevchenko Kyiv National University

The thermochemical properties of melts of the Al—Ce system at temperatures of (1380—1490) ± 3 K in range of compositions 0 < x_{Al} < 0,38 were determined by the method of isoperibolic calorimetry. It was established that the minimum value of the enthalpy of mixing of these melts is -40,9 ± 4.1 kJ/mol and corresponds to the melt with x_{Al} = 0,67, and $\overline{\Delta H}_{Al}^{\infty} = -83,3 \pm 4,8$; $\overline{\Delta H}_{Ce}^{\infty} = -200 \pm 26,0$ kJ/mol. Using our own and literature thermochemical data for melts and intermediate phases of the Al—Ce system, as well as its diagram state according to the ideal associated solution (IAS) model, all thermodynamic properties of melts and associates in melts and intermetallics were calculated and optimized. It was established that the calculated activities of the components in the melts of this system show large negative deviations from ideal solutions. which correlates with their thermochemical properties. The maximum mole fraction of associates CeAl₂, CeAl reaches values of 0,4 and 0,24, and the other three (Ce₂Al, CeAl₃, CeAl₅) — 0,16; 0,08, and 0,11, respectively. The minimum values of Gibbs energies and entropies of melt formation are equal to -28,2 kJ/mol and -7,6 J/mol·K. The temperature-concentration dependences of Gibbs energies, enthalpies and entropies of melt formation and temperature for intermetallics were also calculated using the IAS model, and from them, the liquidus curve of the phase diagram of this system. As a result, complete information on the thermodynamic properties of all phases and the liquidus curve of the phase diagram of the Al—Ce system was obtained. In order to confirm the reliability of the obtained data and search for general regularities of the thermodynamic characteristics of alloying of the Al—Ce system, it was considered as a member of the series of Al—Ln(Ln-lanthanide) systems. For this, the enthalpies of formation were analyzed. intermetallics LnAl₂, as well as the minimum values of thermochemical properties of melts, relative differences in molar radii and differences in electronegativities of the components of the Al—Ln systems and their dependence on the lanthanide serial number. It is shown that all dependences, except for the electronegativity differences of the components, are compatible with each other. This indicates that the thermodynamic properties of compounds and melts of Al—Ln systems are determined by the size factor.

Keywords:: method calorimetry, mixing enthalpy, activity, aluminum, cerium, melts, intermetallics, thermodynamic properties, ideal associated solution model.