

В. С. Судацова, А. С. Козорезов, К. Ю. Пастушенко, В. Г. Кудін*

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Sn—Ho

Методом калориметрії і за моделлю ідеальних асоційованих розчинів визначено термодинамічні властивості сплавів системи Sn—Ho за температур 1640 і 1870 К в інтервалі складів $0 \leq x_{\text{Sn}} \leq 1,0$. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування складає $-71,8 \pm 0,9$ кДж/моль за умови $x_{\text{Sn}} = 0,5$, а активності компонентів проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів.

Ключові слова: термодинамічні властивості, Sn, Ho, фазові рівноваги.

Вступ

Сплави систем і інтерметалідів, що складаються з рідкісноземельних металів та олова, проявляють магнітні властивості [1]. Тому для одержання таких матеріалів важливо знати як фазові рівноваги, так і термодинамічні властивості сплавів системи Sn—Ho.

Фазові рівноваги в сплавах системи Sn—Ho були вивчені [2, 3] методами термічного та металографічного аналізів. Діаграма стану системи Sn—Ho наведена на рис. 1. Встановлено існування п'яти інтерметалідних фаз: Ho_5Sn_3 , $\text{Ho}_{11}\text{Sn}_{10}$, HoSn_2 , Ho_2Sn_5 , HoSn , перша з яких є дуже тугоплавкою ($T_{\text{пл}} = 2188$ К). В роботі [2] також визначено парціальні та інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів даної системи методом калориметрії в інтервалі складів $0,6 \leq x_{\text{Sn}} \leq 1,0$ за температури 1473 К. Виявлено, що парціальна ентальпія змішування гольмію має складний вигляд, а значення ΔH за умови $x_{\text{Ho}} = 0,4$ дорівнює $-78,1$ кДж/моль.

В даній роботі досліджено ентальпії змішування розплавів цієї системи в усьому інтервалі концентрацій за температур 1640 і 1870 К таким же методом, як в роботі [1]. Одержані дані наведено на рис. 2. Видно, що мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування складає $-71,8 \pm 0,9$ кДж/моль за умови $x_{\text{Ho}} = 0,5$. Співставлення одержаних нами даних з вказаними літературними показало, що є якісне узгодження лише для інтегральної ентальпії змішування ΔH .

Натепер виконано термодинамічний опис та оптимізовано діаграму стану системи Sn—Ho методом Chalphad в роботі [4]. Зараз відомі ентальпії утворення сполук системи Sn—Ho за температури 298 К, визначені методом калориметрії і ЕРС [5—10], а також розраховані методом Chalphad в роботі [4]. Їх наведено на рис. 3 і вони теж узгоджуються між собою. Проте розраховані значення $\Delta_f H_{\text{min}}$ припадають

* В. С. Судацова — професор, доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; А. С. Козорезов — аспірант цієї ж установи; К. Ю. Пастушенко — молодший науковий співробітник цієї ж установи; В. Г. Кудін — доцент, кандидат фізико-математичних наук кафедри фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

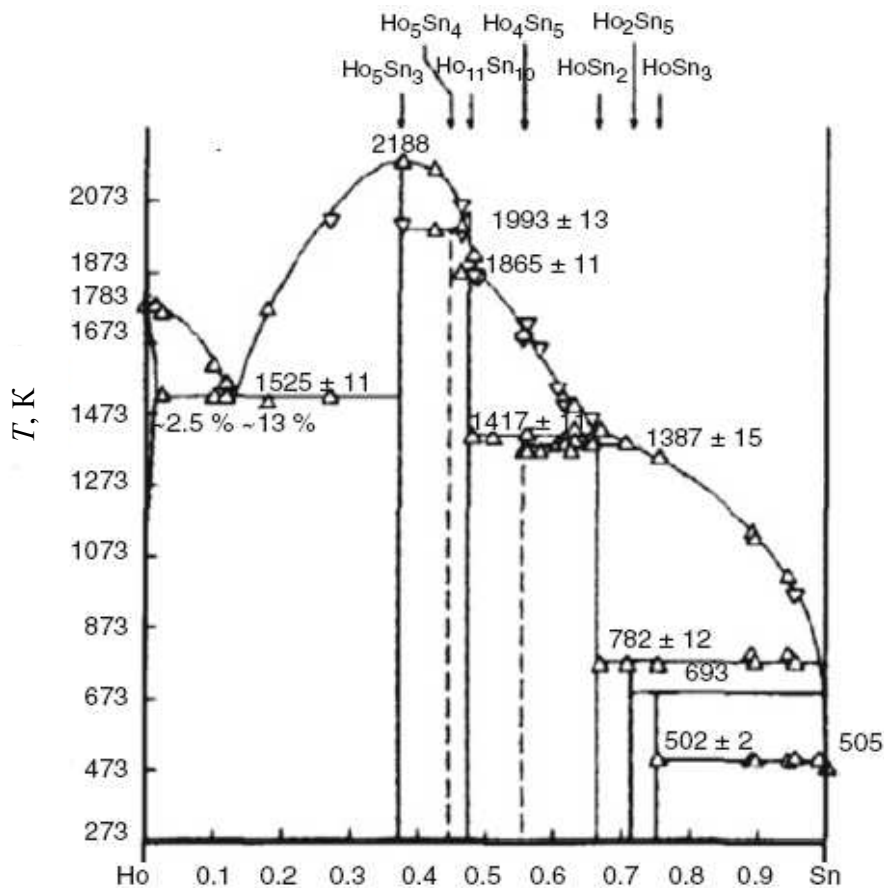


Рис. 1. Діаграма стану системи Ho—Sn: Δ , ∇ — дані ДТА під час нагрівання та охолодження відповідно

Fig. 1. The diagram state of Ho—Sn system: Δ , ∇ — DTA data during heating; and during cooling

на сполуку Ho_5Sn_4 , яка не є самою тугоплавкою. Це вказує на те, що оптимізація термодинамічних даних в роботі [4] не дуже добра. З використанням власних і літературних даних для розплавів та інтерметалідів даної системи нами розраховано всі термодинамічні властивості цих розплавів і сполук за моделлю IAP. На рис. 4 наведено ентальпії і ентропії утворення станідів олова (розраховані нами і експериментально визначені [5—10]). Видно, що розраховані і експериментальні дані добре узгоджуються між собою. Це свідчить про достовірність одержаних в даній роботі ентальпій змішування розплавів системи Sn—Ho. За моделлю IAP з використанням трьох асоціатів розраховано також активності компонентів і мольні частки останніх (або кластерів) в розплавах даної системи (рис. 5). Видно, що активності компонентів в розплавах даної системи Sn—Ho проявляють дуже великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Це добре корелює з визначеними нами термохімічними властивостями цих розплавів. Видно, що в розплавах системи Sn—Ho переважає асоціат HoSn.

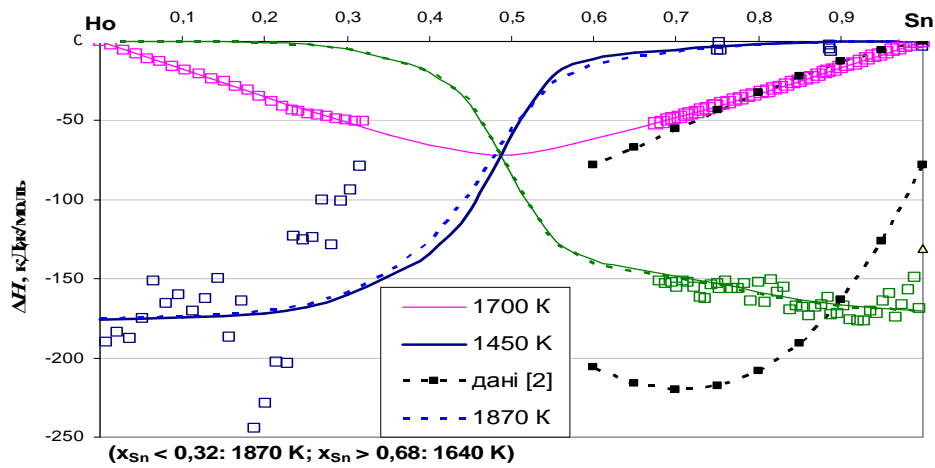


Рис. 2. Ентальпії змішування розплавів системи Sn—Ho за нашими даними (□) і роботи [2] (■)

Fig. 2. An enthalpy of mixing of melts of the Sn—Ho system according to our (□) and work [2] (■)

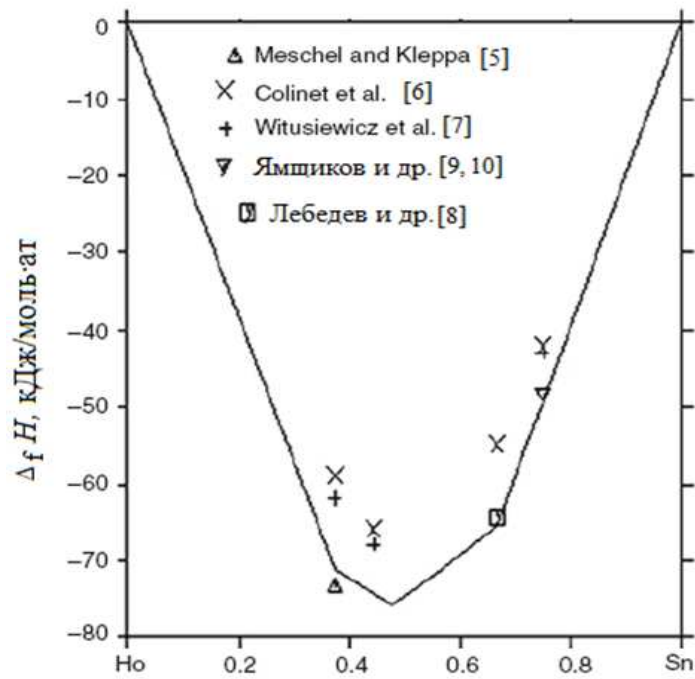


Рис. 3. Ентальпії утворення сполук системи Sn—Ho за температури 298 К згідно з даними [5—10] (знаки) і [4] (лінії)

Fig. 3. Enthalpy of formation of compounds of the Sn—Ho system by temperature 298 K according to [5—10] (signs) and [4] (lines)

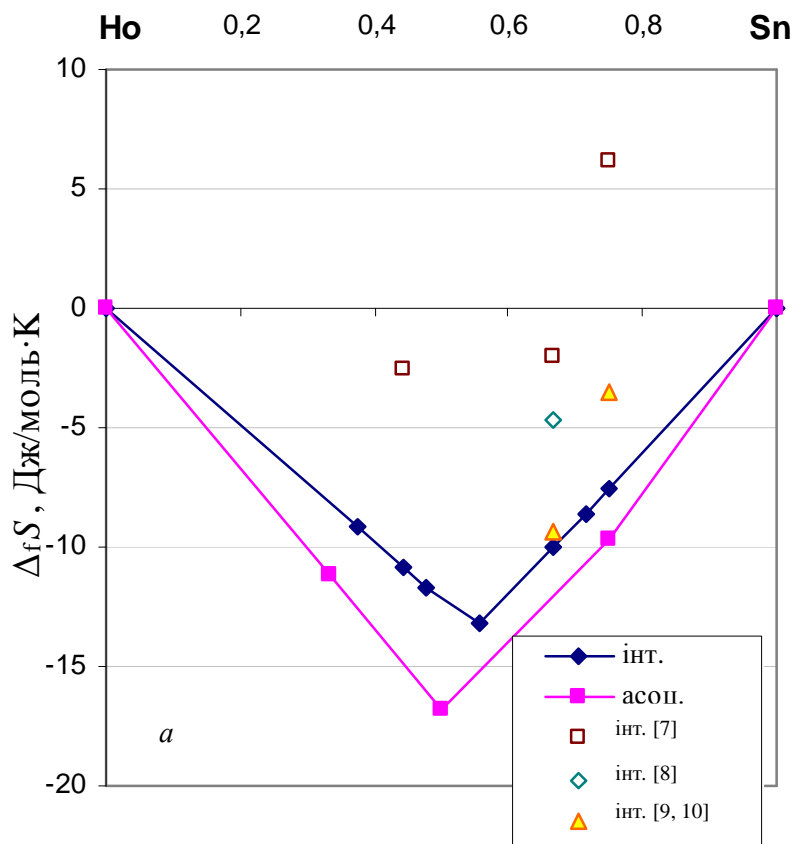
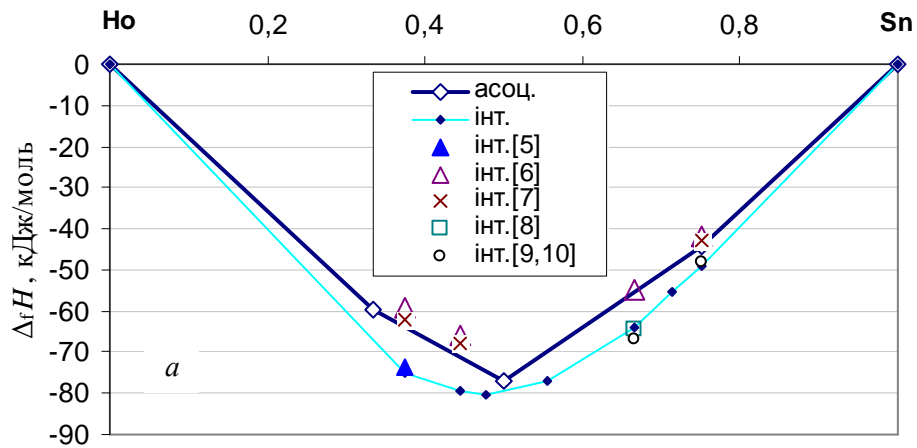


Рис. 4. Ентальпії (а) і ентропії (б) утворення сполук і асоціатів системи Sn—Ho за температури 298 К згідно з роботами [5—10]

Fig. 4. Enthalpy (a) and entropy (b) of the formation of compounds and associates of the Sn—Ho system by temperature 298 K according to [5—10]

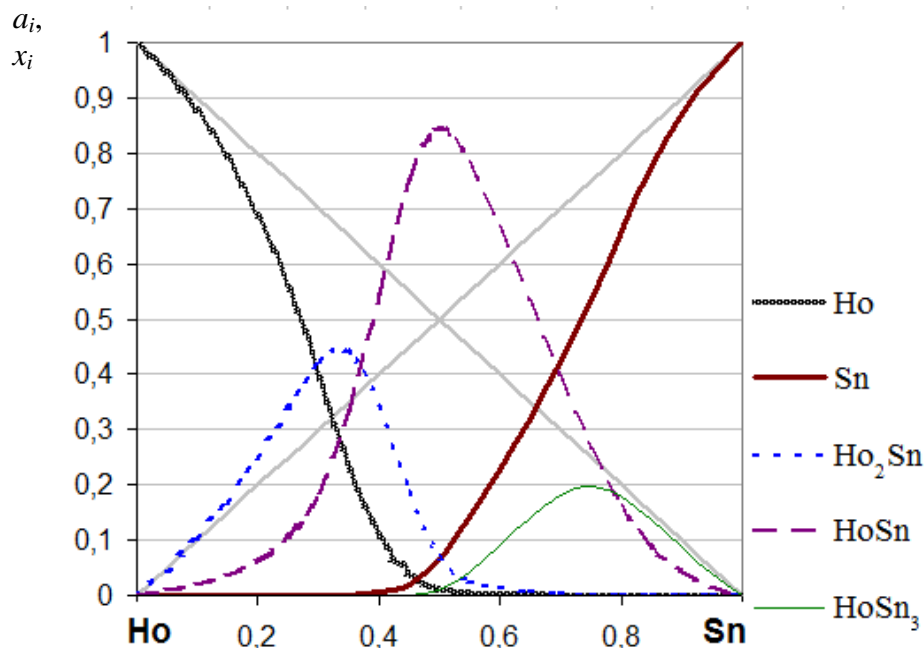


Рис. 5. Розраховані нами активності Sn і Ho в розплавах системи Sn—Ho за моделлю IAP за температури 1700 К

Fig. 5. Calculated the activity of Sn and Ho in the Sn—Ho melt based on the IAS model by temperature 1700 K

Висновки

Ентальпії змішування розплавів системи Sn—Ho є значними екзотермічними величинами в усьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування дорівнює $-71,8 \pm 0,9$ кДж/моль за умови $x_{\text{Sn}} = 0,5$.

За моделлю IAP розраховано активності компонентів, ентальпії, енергії Гіббса та ентропії утворення сплавів у рідкому стані та інтерметалідів цієї системи. Показано, що активності компонентів в досліджених розплавах проявляють дуже великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Це корелює з тим, що Sn і Ho утворюють п'ять конгруентно- та інконгруентно плавлячих сполук.

РЕЗЮМЕ. Методом калориметрії и по модели идеальных ассоциированных растворов определены термодинамические свойства расплавов системы Sn—Ho при температурах 1640 и 1870 К в интервале составов $0 \leq x_{\text{Sn}} \leq 1,0$. Установлено, что минимальное значение энтальпии смешения равно $-71,8 \pm 0,9$ кДж/моль при условии $x_{\text{Sn}} = 0,5$, а активности компонентов проявляют очень большие отрицательные отклонения от идеальных растворов.

Ключевые слова: термодинамические свойства, Sn, Ho, фазовые равновесия.

1. *Zhong X. C.* Crystal structure and magnetic properties of R_5Sn_4 alloys, where R is Tb, Dy, Ho, and Er / [X. C. Zhong, M. Zou, H. Zhang et al.] // *J. Appl. Phys.* — 2011. — **109**. — P. 07A917—3.
2. *Bulanova M. V.* The Ho—Sn (Holmium—Tin) system / [M. V. Bulanova, V. N. Eremenko, V. M. Petjukh, V. R. Sidorko] // *J. Phase Equilib.* — 1998. — **19**. — P. 136—141.
3. *Bulanova M. V.* Prediction of the temperatures of certain nonvariant equilibria in rare-earth metal-group IV p-element systems. / M. V. Bulanova, P. S. Martsenjuk // *Poroshk. Metall.* — 1991. — No. 5. — P. 82—85.
4. *Iddaoudi A.* Thermodynamic optimization of the Ho—Sn system / [A. Iddaoudi, N. Selhaoui, S. Kardellass et al.] // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2014. — **115**, No. 1. — P. 941—945.
5. *Meschel S. V.* Standard enthalpies of formation of some rare earth stannides by high temperature direct synthesis calorimetry. / S.V. Meschel, O. J. Kleppa // *J. Alloys Compd.* — 1996. — **238**. — P. 180—186.
6. *Colinet C.* Experimental and calculated enthalpies of formation of rare earth-tin alloys / [C. Colinet, A. Pasturel, A. Percheron-Gue'gan, J. C. Achard] // *J. Less-Common Met.* — 1984. — **102**. — P. 167—77.
7. *Witusiewicz V. T.* Assessment of thermodynamic functions of formation for rare earth silicides, germanides, stannides and plumbides / V. T. Witusiewicz, V. R. Sidorko, M. V. Bulanova // *J. Alloys. Compd.* — 1997. — **248**. — P. 233—245.
8. *Лебедев В. А.* Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов / В. А. Лебедев, В. И. Кобер, Л. Ф. Ямщиков. — Челябинск : Metallurgia, Челяб. отд., 1989. — 336 с.
9. *Ямщиков Л. Ф.* Термодинамические характеристики богатых оловом сплавов Ho—Sn / [Л. Ф. Ямщиков, В. А. Лебедев, С. П. Распопин и др.] // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* — 1984. — № 5. — С. 83—86.
10. *Ямщиков Л. Ф.* Термодинамические характеристики богатых легкоплавким компонентом сплавов гольмия с индием и оловом / Л. Ф. Ямщиков, С. П. Распопин, П. А. Архипов // V Всесоюз. совещание по термодинамике металлических сплавов, Москва, 1985. — С. 14—15.

Надійшла 09.09.18

Sudavtsova V. S., Kozorezov A. S., Pastushenko K. Yu., Kudin V. G.

The thermodynamic properties of alloys of Sn—Ho system

The calorimetry method and the model of ideal associated solutions were used to determine the thermodynamic properties of melts of the Sn—Ho system for temperatures of 1640 and 1870 K in the range of compositions $0 \leq x_{Sn} \leq 1,0$. It was established that the minimum value of the enthalpy of mixing is $-71,8 \pm 0,9$ kJ/mol under the condition $x_{Sn} = 0,5$, and the activities of the components show very large negative deviations from ideal solutions.

Keywords: *thermodynamic properties, Sn, Ho, phase equilibria.*