



УДК 536,7;541.122

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

### **Взаємодія в сплавах систем, що містять європій**

*(Представлено членом-кореспондентом НАН України А. В. Рагулею)*

*Методом калориметрії вивчено термохімічні властивості розплавів Eu–Pd(Pt) при 1300 K ( $0 < x_{Pd} < 0,37$  і  $0 < x_{Pt} < 0,36$ ), Al–Eu при 1300 K ( $0,59 < x_{Eu} < 1$ ) та 1473 K ( $0 < x_{Eu} < 0,21$ ), Eu–Sn при 1300 K ( $0 < x_{Sn} < 0,16$ ) та 1250 K ( $0,7 < x_{Sn} < 1$ ), Cu–Eu при 1480 K ( $0 < x_{Eu} < 0,23$  і  $0,43 < x_{Eu} < 1$ ), Ag–Eu при 1473 K ( $0 < x_{Eu} < 0,37$ ) та 1300 K ( $0,41 < x_{Eu} < 1$ ). За допомогою моделі ідеальних асоційованих розчинів (IAP) розраховано ентальпії і ентропії утворення сполук у рідких і твердих сплавах, активності компонентів і асоціатів, енергії Гіббса та ентропії змішування розплавів цих систем та зроблено критичний аналіз їх діаграм стану. Більшість згаданих систем характеризуються інтенсивною міжкомпонентною взаємодією. Оцінено термодинамічні властивості потрібних розплавів Al–Eu–метал.*

Рідкісноземельні елементи (Ln) широко використовуються як легуючі добавки до різних металів, в тому числі алюмінію, олова, міді та срібла. Наприклад, сплави алюмінію з Ln знаходять застосування в металургійній промисловості як розкиснювачі, десульфуратори та модифікатори сталі. Паладій, платина і матеріали на їх основі використовуються як каталізатори в ряді важливих хімічних процесів. Для дослідження шляхів покращення їх каталітичних властивостей необхідно знати характер взаємодії Pd і Pt з різними хімічними елементами, в тому числі Ln і Al. Однак термодинамічні характеристики таких сплавів і тип взаємодії з багатьма з лантаноїдів не вивчені, а деякі спроби їх оцінки викликають сумніви.

Незважаючи на важкодоступність європію та ітербію, ці елементи мають нетипову для інших лантаноїдів електронну структуру атомів, відповідно їх сплави з Pd і Pt можуть мати деякі особливі властивості. Експериментальне дослідження таких сплавів є дуже складним навіть у порівнянні з аналогічними системами Pd(Pt)–Ln внаслідок вкрай невігідного поєднання легкості Eu і Yb і тугоплавкості Pd і Pt. Слід відзначити, що гомогенні рідкі фази системи Eu–Pt взагалі не існують при жодних температурах для значного інтервалу складів  $x_{Pt} > 0,5$ . У зв'язку з цим нами вперше методом калориметрії вивчені термохімічні властивості розплавів Eu–Pd(Pt) при 1300 K в концентраційних інтервалах  $0 < x_{Pd} < 0,37$

© М. І. Іванов, В. В. Березуцький, М. О. Шевченко, В. Г. Кудін, В. С. Судавцова, 2013

і  $0 < x_{\text{Pt}} < 0,36$ . Ентальпії змішування розплавів Al–Eu визначено при 1300 К з боку Європію ( $0,59 < x_{\text{Eu}} < 1$ ) та при 1473 К з боку алюмінію ( $0 < x_{\text{Eu}} < 0,21$ ). Розплави Eu–Sn досліджували в інтервалах концентрацій  $0 < x_{\text{Sn}} < 0,16$  при 1300 К і  $0,7 < x_{\text{Sn}} < 1$  при 1250 К. Розплави Cu–Eu вивчено при 1480 К в інтервалах  $0 < x_{\text{Eu}} < 0,23$  та  $0,43 < x_{\text{Eu}} < 1$ . Розплави Ag–Eu вивчено при 1473 К для  $0 < x_{\text{Eu}} < 0,37$  і при 1300 К для  $0,41 < x_{\text{Eu}} < 1$ .

Термодинамічні властивості сплавів усіх розглянутих систем Eu–Me (Me = Al, Sn, Pd, Pt, Cu, Ag) розраховано за моделлю ідеальних асоційованих розчинів (IAP) у повному концентраційно-температурному інтервалі, що дозволило також залучити відомості про діаграми стану цих систем, а у випадку їх відсутності або неповноти — оцінити їх.

Нами експериментально визначено ентальпії змішування розплавів системи Eu–Me методом ізопериметричної калориметрії за методикою, викладеною в роботах [1, 2]. Досліди проводилися в атмосфері очищеного гелію при надлишковому тиску  $10^5$  Па з метою уникнути випаровування Eu (при 1300 К тиск пари рідкого Eu становить близько  $10^4$  Па [3]). В ході експериментів втрати маси розплаву за рахунок випаровування Європію не перевищували 5% і враховувалися при обчисленні фактичної концентрації розплавів. Досліди проводилися в тиглях з оксиду цирконію та молібдену. Останній використовували лише у випадку розплавів, багатих Eu.

Калібрування калориметра здійснювали металом-розчинником (на початку дослідів) та вольфрамом (в кінці дослідів), який практично не взаємодіє з компонентами розплавів при 1300–1600 К [2]. Початкова маса металу в тиглі становила 1–3 г, а зразки, що вводили в калориметричну ванну, мали маси в межах 0,02–0,05 г.

Тепловий ефект розчинення металу в розплаві розраховували за термічними кривими (графіки залежності зміни температури розплаву  $\Delta T$  з часом  $t$ ) методом чисельного інтегрування — знаходження площі фігури теплообміну:  $s = \int \Delta T(t) dt$ . Сумарне рівняння теплового балансу при розчиненні металу в розплаві виглядає так:

$$-ks = \Delta H_i^T + \Delta \bar{H}_i, \quad (1)$$

де  $\Delta H_i^T$  — ентальпія нагрівання 1 моль  $i$ -го металу від 298 К до температури розплаву  $T$ , яку брали з [4];  $\Delta \bar{H}_i$  — невідома парціальна молярна ентальпія змішування  $i$ -го компонента;  $t$  — час завершення процесу розчинення;  $k$  — молярний коефіцієнт теплообміну, що визначається калібруванням. Мінус в лівій частині (1) вказує на екзотермічний характер процесів розчинення в системах Eu–Me. Парціальні ентальпії змішування для обох компонентів розраховувалися за рівнянням (1).

Згідно з методикою [1, 2], сукупність експериментальних величин  $\Delta \bar{H}_{\text{Eu}}$  та  $\Delta \bar{H}_{\text{Me}}$  представляли у вигляді парціальних  $\alpha$ -функцій ( $\alpha_i = \Delta \bar{H}_i(1 - x_i)^{-2}$ ) для подальшої статистичної обробки. Методика розрахунків, що базується на інтегруванні рівняння Гіббса-Дюгема, дозволяє отримати згладжені значення  $\Delta \bar{H}_i$  обох компонентів та інтегральних ентальпій змішування  $\Delta H$  з довірчими інтервалами, які дорівнюють двом середньоквадратичним відхиленням  $\alpha$ -функції. Для отримання узгоджених значень ентальпій змішування в повному концентраційному інтервалі використовували процедуру інтерполяції за допомогою інтегральної  $\alpha$ -функції ( $\alpha = \Delta H x^{-1}(1 - x)^{-1}$ ). Так, дві гілки цієї функції, отримані в експериментах, з обох боків обробляли спільно з використанням серії ітераційних процедур для інтегральної  $\alpha$ -функції з урахуванням згладжених значень  $k(x)$  для всієї концентраційної області.

Для одержання значень ентальпій змішування розплавів у повному інтервалі концентрацій, а також для розрахунків термодинамічних активностей, енергій Гіббса  $\Delta G$  та ен-

тропій змішування  $\Delta S$  використовувалася модель ідеального асоційованого розчину (IAP), згідно з методикою [5]. Модель ідеальних асоційованих розчинів пов'язує від'ємні відхилення термодинамічних властивостей розплаву від ідеальних розчинів з утворенням у ньому асоціатів різнойменних атомів  $A_i B_j$ . При цьому розчин  $A-B$  розглядають як суміш мономерів  $A_1, B_1$  і асоціатів  $A_i B_j$ , що утворюються з них. Рівноважний склад такого розчину характеризується перебігом  $N$  оборотних реакцій типу



і може бути знайдений розв'язуванням системи, складеної з  $N$  рівнянь, згідно з законом діючих мас

$$K_n = \frac{x_n}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}}, \quad (3)$$

де  $K_n$  — константа рівноваги реакції утворення  $n$ -го асоціату;  $x_n$  — мольна частка  $n$ -го асоціату;  $x_{A_1}, x_{B_1}$  — мольні частки мономерів у розплаві.

Температурна залежність константи рівноваги реакції асоціації пов'язана з термодинамічними характеристиками асоціату:

$$K_n = e^{\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}}, \quad (4)$$

де  $\Delta S_n$  і  $\Delta H_n$  — відповідно ентропія та ентальпія утворення  $n$ -го асоціату;  $T$  — температура.

У цьому випадку модель термодинамічних властивостей розплаву являє собою систему нелінійних рівнянь, параметрами якої є число і склад асоціатів,  $\Delta S_n$  і  $\Delta H_n$ :

$$x_n = \exp\left(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}\right) a_A^{i_n} a_B^{j_n}, \quad (5)$$

$$a_A = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N i_n x_n, \quad (6)$$

$$a_B = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N j_n x_n, \quad (7)$$

$$a_A + a_B + \sum_{n=1}^N x_n = 1, \quad (8)$$

$$\Delta H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta H_n x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n}. \quad (9)$$

Фізичні умови при взаємодії компонентів у розплавах накладають на розв'язок системи рівнянь моделі ряд додаткових умов:  $0 < a_B < 1$ ,  $0 < a_A < 1$ ,  $0 < x_n < 1$ ,  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S < 0$ . При проведенні розрахунків враховувалися також дані щодо ліквідусу [6] та величини ентальпії утворення твердих сполук [7]. В результаті проведених розрахунків були

отримані дані щодо ентальпій змішування, активностей компонентів та асоціатів, енергій Гіббса та ентропій змішування в усьому діапазоні концентрацій.

Цікаво було оцінити термодинамічні властивості розплавів потрійних систем Al–Eu–Sn (Pd, Pt), які можуть мати вагоме теоретичне і практичне значення. Зокрема, алюміній дуже інтенсивно взаємодіє з платиною і помірно — з європієм. Це повинно приводити до розширення концентраційної області співіснування Eu і Pt в розплавах у присутності Al. Ми взяли термодинамічні властивості систем Al–Sn(Pd, Pt) з літератури [8–10]. Для оцінки ентальпій та надлишкових енергій Гіббса змішування розплавів Al–Eu–Sn(Pd, Pt) ми використали рівняння Колера:

$$\Delta H = \sum_A \sum_{B \neq A} (\Delta H_{AB})_{\frac{x_A}{x_B}} (x_A + x_B)^2, \quad \Delta G^{ex} = \sum_A \sum_{B \neq A} (\Delta G_{AB}^{ex})_{\frac{x_A}{x_B}} (x_A + x_B)^2,$$

де  $A, B$  — усі компоненти потрійної системи.

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів Eu–Al(Sn, Cu, Ag) апроксимовані поліноміальними залежностями:

Al–Eu, 1573 K:

$$\Delta \bar{H}_{Eu} = (1 - x_{Eu})^2 (-97,5 - 205,7x_{Eu} + 1041,9x_{Eu}^2 - 807,8x_{Eu}^3);$$

$$\Delta \bar{H}_{Al} = x_{Eu}^2 (5,3 - 900,3x_{Eu} + 1647,8x_{Eu}^2 - 807,8x_{Eu}^3);$$

$$\Delta H = x_{Eu}(1 - x_{Eu})(-97,5 - 102,8x_{Eu} + 347,3x_{Eu}^2 - 202,0x_{Eu}^3);$$

Eu–Sn, 1300 K:

$$\Delta \bar{H}_{Sn} = (1 - x_{Sn})^2 (-209,2 - 790,9x_{Sn} + 2477,2x_{Sn}^2 - 1534,3x_{Sn}^3);$$

$$\Delta \bar{H}_{Eu} = x_{Sn}^2 (186,2 - 2442,3x_{Sn} + 3627,9x_{Sn}^2 - 1534,3x_{Sn}^3);$$

$$\Delta H = x_{Sn}(1 - x_{Sn})(-209,2 - 395,4x_{Sn} + 825,7x_{Sn}^2 - 383,6x_{Sn}^3);$$

Cu–Eu, 1480 K:

$$\Delta \bar{H}_{Eu} = (1 - x_{Eu})^2 (-36,4 + 140,8x_{Eu} - 174,7x_{Eu}^2 + 37,0x_{Eu}^3);$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu} = x_{Eu}^2 (-106,8 + 257,3x_{Eu} - 202,4x_{Eu}^2 + 37,0x_{Eu}^3);$$

$$\Delta H = x_{Eu}(1 - x_{Eu})(-36,4 + 70,4x_{Eu} - 58,2x_{Eu}^2 + 9,2x_{Eu}^3);$$

Ag–Eu, 1300 K:

$$\Delta \bar{H}_{Eu} = (1 - x_{Eu})^2 (-84,2 - 92,4x_{Eu} + 654,6x_{Eu}^2 - 537,4x_{Eu}^3);$$

$$\Delta \bar{H}_{Ag} = x_{Eu}^2 (-38,0 - 528,8x_{Eu} + 1057,6x_{Eu}^2 - 537,4x_{Eu}^3);$$

$$\Delta H = x_{Eu}(1 - x_{Eu})(-84,2 - 46,2x_{Eu} + 218,2x_{Eu}^2 - 134,3x_{Eu}^3).$$

Згладжені значення ентальпій змішування розплавів Eu–Me (для стандартного стану чистих рідких металів) наведені в табл. 1 та на рис. 1 разом з експериментальними величинами парціальних мольних ентальпій компонентів.

Параметри асоціатів у рідких і твердих сплавах наведені в табл. 2. Активності компонентів і асоціатів для деяких із розглянутих подвійних систем наведено на рис. 2.

Ентальпії змішування рідких сплавів системи Al–Eu вказують на значні екзотермічні ефекти, які, в першу чергу, пов'язані зі значною різницею електронегативностей алюмінію та європію, яка становить 0,46 eV [11]. Проте ентальпії змішування в системі Al–Eu істотно менші за абсолютною величиною порівняно з відповідними даними для більшості розплавів алюмінію з тривалентними Ln: мінімум інтегральних ентальпій в таких системах становить

Таблиця 1. Ентальпії змішування (кДж/моль) рідких сплавів Eu–Me

Al–Eu				Eu–Sn			
$x_{Eu}$	$-\Delta H$	$-\Delta \overline{H}_{Eu}$	$-\Delta \overline{H}_{Al}$	$x_{Sn}$	$-\Delta H$	$-\Delta \overline{H}_{Eu}$	$-\Delta \overline{H}_{Sn}$
0	0	99,1 ± 5,4	0	0	0	0	215,6 ± 10,6
0,1	9,4 ± 0,3	88,1 ± 2,8	0,6 ± 0,04	0,1	21,2 ± 0,2	0,4	208,4 ± 10,2
0,2	17,1 ± 0,8	68,2 ± 2,9	4,3 ± 0,3	0,2	41,2	4,0	190,2
0,3	21,8 ± 1,6	42,2 ± 3,5	13,1 ± 0,8	0,3	57,0	23,9	134,1
0,4	23,0 ± 2,2	21,0 ± 3,6	24,4 ± 1,2	0,4	62,6	57,7	69,9
0,5	21,4 ± 2,3	9,1 ± 3,1	33,8 ± 1,5	0,5	60,8	80,9	40,7
0,6	18,3 ± 2,0	4,0 ± 2,2	39,7 ± 1,7	0,6	54,9	101,5	23,8
0,7	14,4 ± 1,4	1,8 ± 1,2	43,7 ± 1,8	0,7	45,1 ± 0,5	129,2 ± 6,1	9,0
0,8	10,0 ± 0,7	0,7 ± 0,4	47,5 ± 2,2	0,8	31,3 ± 0,3	149,7 ± 7,1	1,7
0,9	5,1 ± 0,3	0,2 ± 0,05	50,0 ± 2,6	0,9	15,9 ± 0,2	157,5 ± 7,4	0,2
1,0	0	0	53,0 ± 2,8	1	0	161,2 ± 7,6	0

Eu–Pd						
$x_{Pd}$	1300 K			1700 K		
	$-\Delta H$	$\Delta \overline{H}_{Eu}$	$\Delta \overline{H}_{Pd}$	$-\Delta H$	$\Delta \overline{H}_{Eu}$	$\Delta \overline{H}_{Pd}$
0	0	0	158,4 ± 3,3	0	0	125,7
0,1	15,0 ± 0,2	0,8	142,9 ± 1,8	12,1	0,3	117,9
0,2	28,5 ± 0,4	2,9	131,1 ± 1,7	23,6	0,9	114,4
0,3	40,7 ± 0,6	5,7	122,4 ± 1,3	34,8	1,9	111,5
0,4	51,9 ± 1,0	9,1	116,1 ± 2,4	45,5	3,6	108,4
0,5	62,2	13,0	111,4	55,6	7,6	103,7
0,6	71,5	20,1	105,7	64,2	23,3	91,5
0,7	73,3	129,2	49,3	65,5	111,6	45,8
0,8	64,8	145,9	44,5	53,2	188,0	19,5
0,9	39,4	385,5	0,9	30,9	280,9	3,1
1	0	397,4	0	0	328,7	0

Eu–Pt						
$x_{Pt}$	1300 K			1873 K		
	$-\Delta H$	$\Delta \overline{H}_{Eu}$	$\Delta \overline{H}_{Pt}$	$-\Delta H$	$\Delta \overline{H}_{Eu}$	$\Delta \overline{H}_{Pt}$
0	0	0	171,1 ± 3,3	0	0	125,7
0,1	16,6 ± 0,2	0,5	161,4 ± 1,8	11,9	0,06	117,9
0,2	32,1 ± 0,4	2,5	150,3 ± 1,7	23,6	0,4	114,4
0,3	46,2 ± 0,6	6,0	139,9 ± 1,3	35,1	1,3	111,5
0,4	58,9 ± 1,0	10,2	132,0 ± 2,4	46,0	3,8	108,4
0,5	70,6	14,8	126,4	56,1	9,3	103,7
0,6	81,2	21,2	121,3	64,5	22,0	91,5
0,7	90,0	68,6	99,2	69,7	53,3	45,8
0,8	77,8	295,4	23,4	67,2	163,4	19,5
0,9	41,6	411,2	0,5	40,4	378,2	3,1
1	0	416,7	0	0	409,6	0

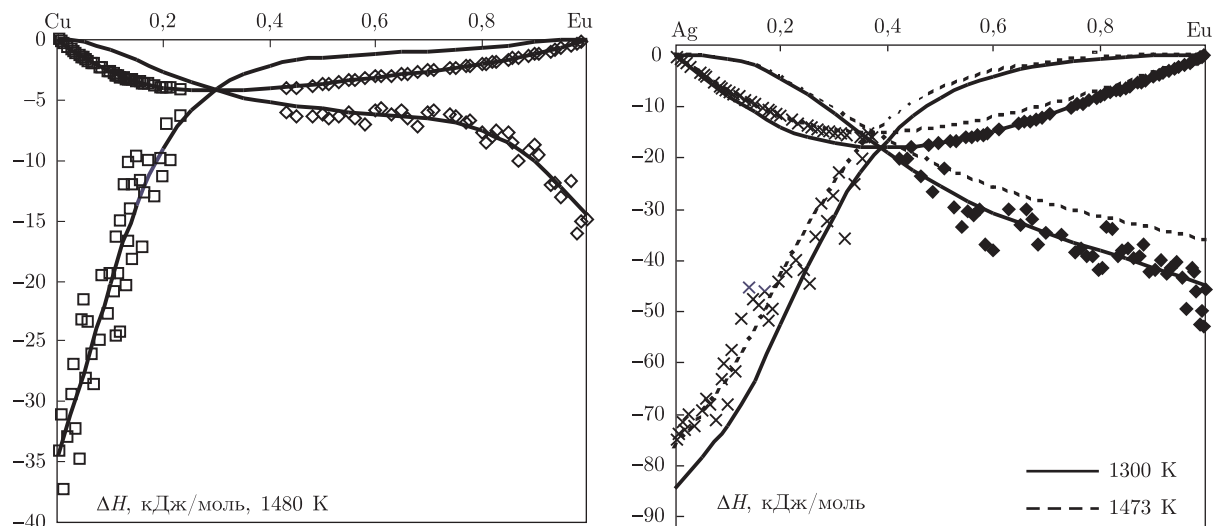


Рис. 1. Ентальпії змішування розплавів подвійних систем Cu(Ag)-Eu

близько  $-40$  кДж /моль [12, 13]. Подібне спостерігається і для стандартних ентальпій утворення твердих сполук, зокрема, для найбільш стабільних фаз типу  $Al_2Ln$ . Так, якщо для  $Al_2Eu$   $\Delta_f H = -36$  кДж /моль, то для інших сполук алюмінію з РЗМ ці величини визначені в межах від  $-50$  до  $-60$  кДж/моль [3, 7, 14]. Отже, можна припустити, що європій у розплавах з алюмінієм має валентність  $+2$ .

З підвищенням температури теплові ефекти змішування розплавів Eu-Sn дещо зменшуються: при  $1630$  К  $\Delta H^{extr} = -58,5$  кДж/моль;  $\Delta \bar{H}_{Sn}^{\infty} = -188$  кДж/моль;  $\Delta \bar{H}_{Eu}^{\infty} = -154$  кДж/моль. В [15] отримано значення першої парціальної ентальпії змішування Eu в Sn при  $957$  К, яке становить  $-178,3$  кДж/моль. Це також свідчить про достовірність

Таблиця 2. Ентальпії (кДж/моль) та ентропії (Дж/моль/К) утворення асоціатів у розплаві (рід.) та інтерметалідів (тв.) у системах Eu-Me, що відповідають оптимізованій моделі IAP

Сполука	$\Delta_f H^{pid}$	$\Delta_f S^{pid}$	$\Delta_f H^{tv}$	$\Delta_f S^{tv}$	Сполука	$\Delta_f H^{pid}$	$\Delta_f S^{pid}$	$\Delta_f H^{tv}$	$\Delta_f S^{tv}$
$Al_4Eu$	-23,8	-11,1	-24,0	-5,6	$Eu_5Pt_2$			-41,2	-15,9
$Al_2Eu$	-31,9	-13,0	-36,1	-7,9	$Eu_2Pt$	-64,6	-36,2		
$AlEu$	-32,9	-15,0	-37,9	-15,2	$Eu_3Pt_2$			-54,9	-21,1
$Eu_3Sn$	-59,7	-26,2			$Eu_5Pt_4$			-59,6	-22,9
$Eu_2Sn$	-69,4	-26,3	-72,9	-19,1	$EuPt$	-77,2	-37,8	-65,7	-28,8
$Eu_5Sn_3$			-72,3	-18,0	$EuPt_2$	-90,5	-40,5	-82,6	-33,1
$EuSn$	-61,8	-15,1	-69,2	-13,8	$EuPd_3$	-94,0	-41,5		
$Eu_3Sn_5$			-60,6	-11,7	$Eu_2Pt_7$			-84,3	-34,3
$EuSn_2$	-54,8	-16,8			$Cu_5Eu$	-13,7	-9,7	-4,8	-0,13
$EuSn_3$	-44,2	-17,1	-51,9	-13,4	$Cu_2Eu$	-14,8	-11,9	-5,2	-0,26
$Eu_5Pd_2$			-42,2	-19,3	$CuEu$	-12,6	-11,8	-5,0	-0,40
$Eu_2Pd$	-62,6	-36,6			$CuEu_2$			-3,5	-0,48
$Eu_3Pd_2$			-54,8	-23,6	$CuEu_5$	-8,4	-7,5		
$EuPd$	-69,9	-35,0	-65,7	-28,8	$Ag_5Eu$			-13,2	-5,0
$EuPd_2$	-78,0	-32,3	-69,9	-26,0	$Ag_4Eu$	-19,7	-11,4	-14,9	-5,2
$EuPd_3$	-72,1	-34,6	-71,9	-28,3	$Ag_2Eu$	-25,8	-14,4	-19,7	-6,0
$EuPd_5$	-67,0	-32,0	-58,6	-26,4	$AgEu$	-30,1	-18,8	-19,7	-6,8
$Eu_9Pt$			-14,4	-5,5	$Ag_2Eu_3$			-17,5	-6,6

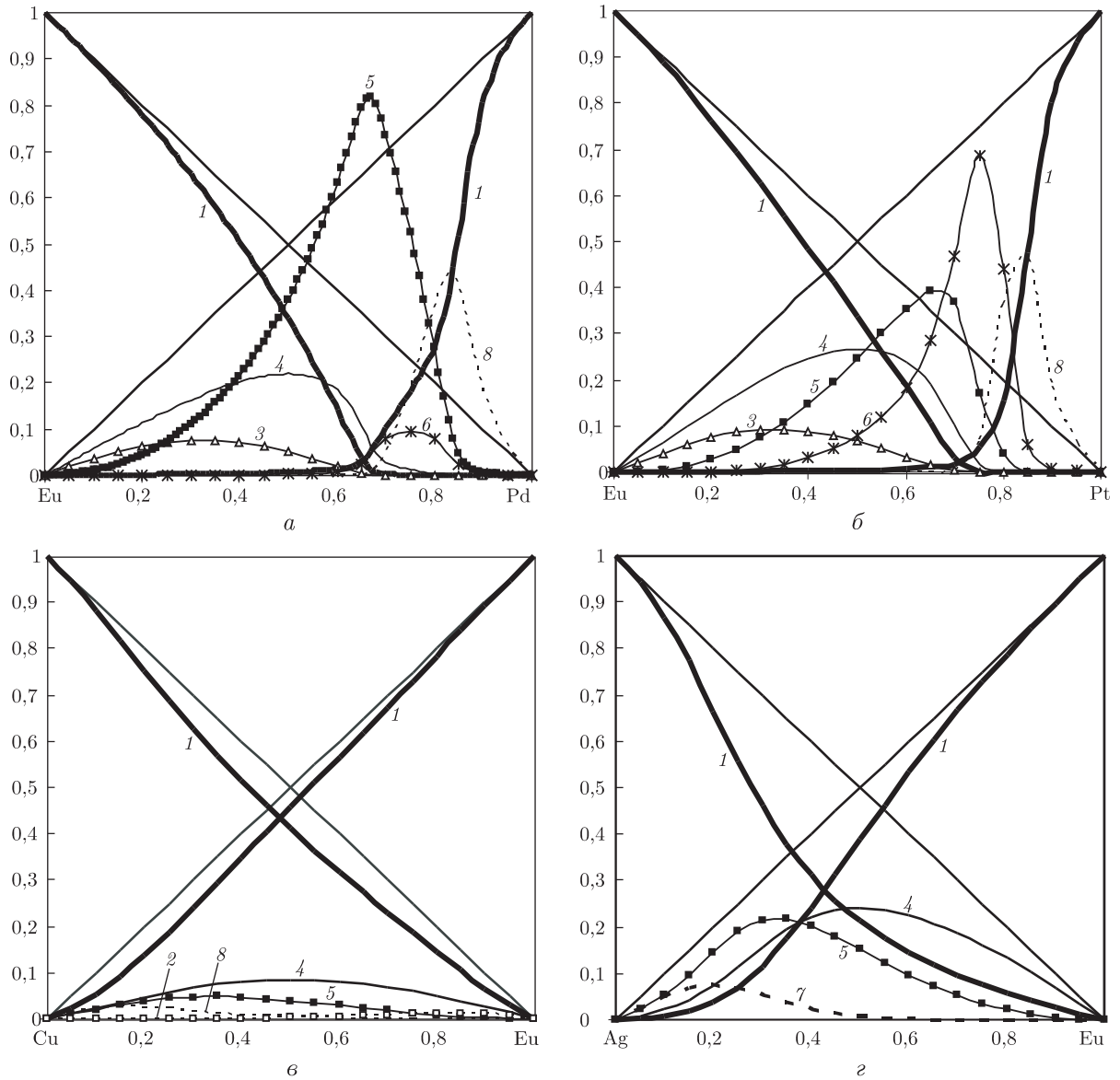


Рис. 2. Активності чистих компонентів і асоціатів у рідких або переохолоджених сплавах подвійних систем Eu–Pd(Pt, Ag) (1300 K), Cu–Eu (1480 K): 1 – чисті компоненти, 2 –  $\text{Eu}_5\text{Me}$ , 3 –  $\text{Eu}_2\text{Me}$ , 4 –  $\text{EuMe}$ , 5 –  $\text{EuMe}_2$ , 6 –  $\text{EuMe}_3$ , 7 –  $\text{EuMe}_4$ , 8 –  $\text{EuMe}_5$

одержаних нами значень. Незважаючи на збільшення розмірного фактора в системі Eu–Sn у порівнянні з іншими системами Eu–Ln(Y), здатність Європію проявляти валентність 2 приводить до утворення вельми стійкої сполуки  $\text{Eu}_2\text{Sn}$ . У зв'язку з цим ентальпії змішування розплавів Eu–Sn лише ненабагато менш екзотермічні, ніж у середньому для інших систем Sn–Ln.

Дані для систем Eu–Pd(Pt) не збігаються з літературними оцінками, однак узгодження діаграми стану системи Eu–Pd з експериментом (рис. 3), а також підтвердження можливості застосування моделі ІАР до аналогічних систем Ln–Pd вказує на достовірність отриманої термодинамічної моделі. Порівняння показало, що інтенсивність взаємодії паладію

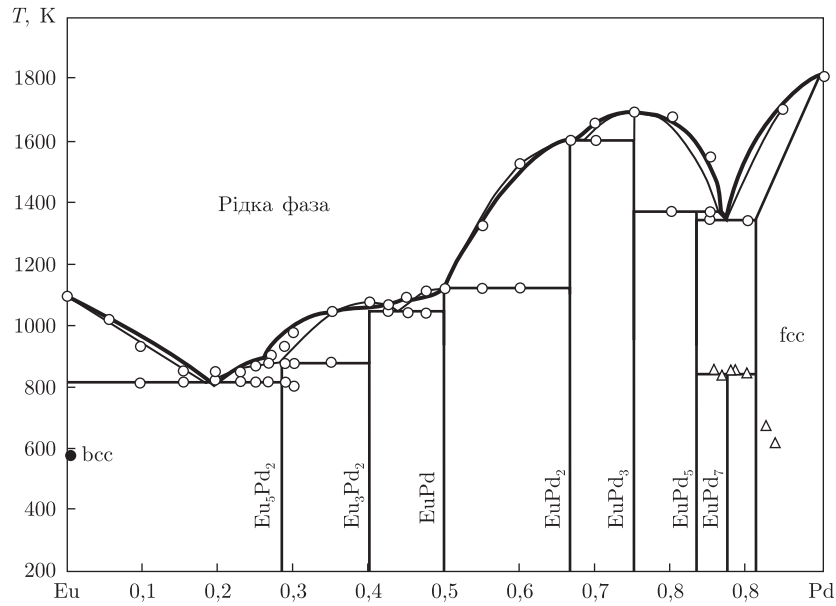


Рис. 3. Лінія ліквідус діаграми стану системи Eu–Pd (темна крива), що відповідає моделі ІАР, у порівнянні з літературними даними

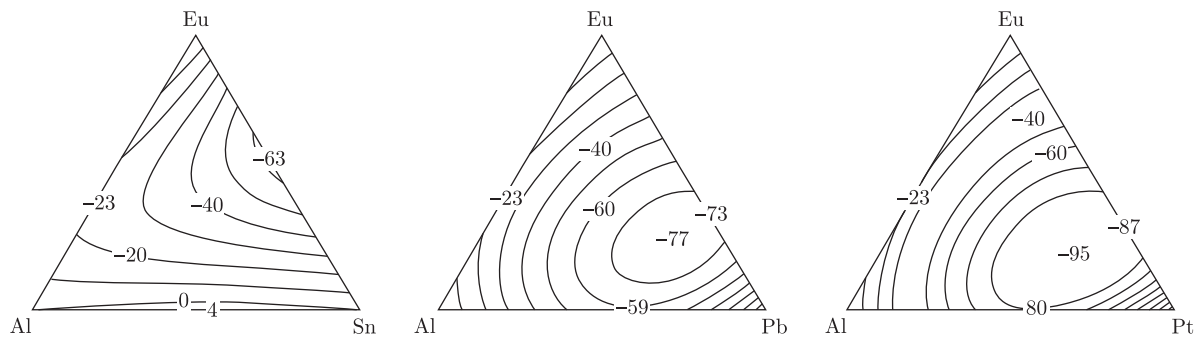


Рис. 4. Ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем Al–Eu–Sn(Pd, Pt) (кДж/моль), розраховані з даних для подвійних граничних систем за рівнянням Колера

з європієм при одній і тій самій температурі є менш інтенсивним, ніж з іншими лантаноїдами та ітрієм. Це пов'язано з великими розмірними факторами, а також з електронною структурою атома Eu.

З табл. 1, 2, рис. 1, 2 можна зробити висновок, що інтенсивність взаємодії європію з *d*-металами збільшується при переході до важких металів, адже при цьому як електрохімічний, так і розмірний фактори стають більш сприятливими.

Результати розрахунку за моделлю Колера термодімічних властивостей деяких потрійних систем, що містять європій, наведені на рис. 4. Так, для розплавів Al–Eu–Sn найбільш інтенсивна взаємодія передбачається для подвійної підсистеми Eu–Sn, а для Al–Eu–Pd(Pt) – в області потрійних сплавів, збагачених благородними металами. В районі мінімумів інтегральних ентальпій та енергій Гіббса змішування не виключене утворення стійких потрійних інтерметалідів.



1. Usenko N. I., Ivanov M. I., Beresutski V. V. Mixing enthalpies of liquid Co–Ce and Co–Sm alloys // J. All. Comp. – 2002. – **346**, No 1. – P. L7-L10.
2. Березуцкий В. В., Иванов М. И. Энтальпии смешения в расплавах самария с переходными металлами // Порошк. металлургия. – 2009. – № 7–8. – С. 111–119.
3. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. – Москва: Изд-во АН СССР, 1961. – 396 с.
4. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements // CALPHAD. – 1991. – **15**, No 4. – P. 319–427.
5. Судавацова В. С., Макара В. А., Кудин В. Г. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 3. Сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей. – Київ: Логос, 2005. – 216 с.
6. Gschneidner K. A., jr., Calderwood F. W. The Al–Eu (aluminium-europium) system // Bull. Alloys Phase Diagrams – 1988. – **9**, No 6. – P. 679.
7. Meshel S. V., Kleppa O. J. Thermochemistry of alloys of transition metals and lanthanide metals with some IIIA and IVA elements in the periodic table // J. Alloys Comp. – 2001. – **321**, No 1. – P. 183–200.
8. Судавацова В. С., Макара В. А., Галинич В. І. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 1. Сплави на основі заліза та алюмінію. – Київ: Логос, 2005. – 191 с.
9. Du Z. M., He Y. T. Thermodynamic assessment of the Eu–Pd system // J. of alloys and compounds. – 2001. – **327**. – P. 127–131.
10. Wu K. S., Jin Z. P. Thermodynamic assessment of the Al–Pt binary system // J. of Phase Equilibria. – 2000. – **21**, No 3. – P. 221–226.
11. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. – Москва: Химия, 1976. – 568 с.
12. Есин Ю. О., Колесников С. П., Баев В. М. и др. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов алюминия и олова с лантаном // Журн. физ. химии. – 1981. – **55**, № 6. – С. 1587–1588.
13. Есин Ю. О., Рысс Г. М., Гельд П. В. Энтальпии образования жидких сплавов церия с алюминием // Там же. – 1979. – **53**, № 9. – С. 2380–2381.
14. Colinet C. The thermodynamic properties of rare earth metallic systems // J. Alloys Comp. – 1995. – **225**, No 2. – P. 409–422.
15. Лебедев В. А., Кобер В. И., Ямщиков Л. Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Справочник. – Челябинск: Металлургия, 1989.

Институт проблем металловедения  
 НАН Украины, Київ  
 Київський національний університет  
 ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 08.08.2012

**М. И. Иванов, В. В. Березуцкий, М. А. Шевченко, В. Г. Кудин,  
 В. С. Судавацова**

### **Взаимодействие в сплавах систем, содержащих европий**

*Методом калориметрии изучены термохимические свойства расплавов Eu–Pd(Pt) при 1300 K ( $0 < x_{Pd} < 0,37$  и  $0 < x_{Pt} < 0,36$ ), Al–Eu при 1300 K ( $0,59 < x_{Eu} < 1$ ) и 1473 K ( $0 < x_{Eu} < 0,21$ ), Eu–Sn при 1300 K ( $0 < x_{Sn} < 0,16$ ) и 1250 K ( $0,7 < x_{Sn} < 1$ ), Cu–Eu при 1480 K ( $0 < x_{Eu} < 0,23$  и  $0,43 < x_{Eu} < 1$ ), Ag–Eu при 1473 K ( $0 < x_{Eu} < 0,37$ ) и 1300 K ( $0,41 < x_{Eu} < 1$ ). При помощи модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР) рассчитаны энтальпии и энтропии образования соединений в жидких и твердых сплавах, активности компонентов и ассоциатов, энергии Гиббса и энтропии смешения расплавов этих систем, и сделан критический анализ их диаграмм состояния. Большинство перечисленных систем характеризуются интенсивным межкомпонентным взаимодействием. Оценены термодинамические свойства тройных расплавов Al–Eu–металл.*

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

### Interaction in the alloy systems containing europium

*Thermochemical properties of melts Eu–Pd(Pt) at 1300 K ( $0 < x_{\text{Pd}} < 0.37$  and  $0 < x_{\text{Pt}} < 0.36$ ), Al–Eu at 1300 K ( $0.59 < x_{\text{Eu}} < 1$ ) and 1473 K ( $0 < x_{\text{Eu}} < 0.21$ ), Eu–Sn at 1300 K ( $0 < x_{\text{Sn}} < 0.16$ ) and 1250 K ( $0.7 < x_{\text{Sn}} < 1$ ), Cu–Eu at 1480 K ( $0 < x_{\text{Eu}} < 0.23$  and  $0.43 < x_{\text{Eu}} < 1$ ), Ag–Eu at 1473 K ( $0 < x_{\text{Eu}} < 0.37$ ) and 1300 K ( $0.41 < x_{\text{Eu}} < 1$ ) are studied by the calorimetry method. Using the ideal associated solution (IAS) model, the enthalpies and entropies of formation of compounds in liquid and solid alloys, the activities of components and associates, mixing Gibbs energies, and entropies of these systems are calculated, and the critical analysis of their phase diagrams is conducted. The majority of these systems are characterized by an intensive interaction between the components. The thermodynamic properties of ternary Al–Eu–metal melts are estimated.*