

УДК 541.122

В. А. Шевчук¹, В. Г. Кудін², Л. О. Романова¹, В. С. Судавцова¹¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,

вул. Омеляна Пріцака, 3, м. Київ, 03142, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

вул. Володимирська, 64, м. Київ, 01033, Україна

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМ Eu-Ge ТА Al-Eu-Ge

Методом калориметрії вперше визначено термохімічні властивості розплавів систем Eu-Ge та Al-Eu-Ge при 1200-1400K. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування розплавів Eu-Ge (ΔH_{\min}) дорівнює $-49,1 \pm 4,4$ і припадає на сплав з $x_{\text{Ge}} = 0,45$, а $\overline{H}_{\text{Eu}}^{\infty} = -145,7 \pm 22,3$; $\overline{H}_{\text{Ge}}^{\infty} = -166,8 \pm 19,8$ кДж/моль при $T = 1400$ K. Крива ентальпії змішування вивчених розплавів майже симетрична, що корелює з поведінкою сплавів цієї і подібних систем в твердому стані. Одержані дані дозволяють розглянути весь ряд систем Ge-Ln (лантаноїд) і обґрунтувати, чим обумовлені термодинамічні властивості розплавів системи Eu-Ge, зокрема, та Ge-Ln, взагалі. Використовуючи визначені термохімічні властивості розплавів і відому діаграму стану, за моделлю ідеального асоційованого розчину (IAP) оптимізовані і розраховані енергії Гіббса, ентальпії і ентропії утворення асоціатів в розплавах, розплавів і сполук системи Eu-Ge. Розраховані активності компонентів в розплавах цієї системи проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Використовуючи одержані термохімічні дані за моделлю IAP також обчислено температурно-концентраційні залежності енергій Гіббса, ентальпії та ентропії утворення розплавів і інтерметалідів, а із них координати кривої ліквідусу діаграми стану системи Eu-Ge. Розраховані нами і відомі експериментальні дані не повністю узгоджуються між собою.

Співставлення ΔH_{\min} розплавів з ентальпіями утворення, $T_{\text{пл}}$ сполук Ln_5Ge_3 та різницями мольних об'ємів і електронегативностей компонентів ($\Delta\chi$) систем в залежності від порядкового номеру Ln показало, що вони в основному корелюють між собою. Причому

ΔH_{\min} розплавів і $\Delta_f H$ сполук Ln_5Ge_3 систем Ge-Ln не дуже відрізняються між собою. Крім того, всі залежності, за винятком $\Delta\chi$, є симбатними і монотонними. Монотонність порушується для сполук та розплавів подвійних систем Ge-Eu (Yb).

Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів променевих перерізів з $x_{\text{Eu}}, x_{\text{Ge}} = 0,85/0,15$ і $0,3/0,7$ системи Al-Eu-Ge при 1400 K екзотермічні. Причому, при додаванні у розплав $\text{Ge}_x\text{Eu}_{1-x}$ алюмінію, тепловий ефект розчинення в першому перерізі зменшується, а потім зростає, а в другому зразу зростає. Це обумовлено розривом сильних зв'язків Eu-Ge і утворенням зв'язків з меншою енергією між Al і Eu. За "геометричними" і моделлю Редліха-Кістера-Муджіану розраховані термодинамічні властивості розплавів системи Al-Eu-Ge із аналогічних даних для граничних подвійних систем. Показано, що термохімічні властивості розплавів системи Al-Eu-Ge, що розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану з потрібним внеском $L = -220$ кДж/моль найкраще узгоджуються з експериментальними даними. Тому таку ж модель було застосовано для розрахунків і інших термодинамічних властивостей розплавів системи Al-Eu-Ge.

Ключові слова: метод калориметрії, розплави, інтерметаліди, термодинамічні властивості, Al, Eu, Ge, модель ідеального асоційованого розчину, координати кривої ліквідусу діаграми стану

ВСТУП

Для розробки високоефективних матеріалів необхідно мати точну інформацію про фізико-хімічні властивості розплавів і фаз, серед яких термодинамічні є найважливішими. Із цих даних можна уточнювати діаграми стану систем, перевіряти справедливість різних моделей, визначати напрямок перебігу технологічних процесів, в яких вони беруть участь тощо. Алюміній та його сплави широко використовують у електротехніці, машино-, авіабудуванні та в інших галузях народного господарства, оскільки вони мають малу густину, високу електро- та теплопровідність, стійкі до окиснення. Тому актуально знати термодинамічні властивості як подвійних, так і потрійних алюмінієвих сплавів, щоб розробляти методи їх одержання.

Мета роботи – вперше визначити ентальпії змішування розплавів систем Eu–Ge і Al–Eu–Ge методом калориметрії при 1200–1440 К; на основі отриманих даних за моделлю IAP розрахувати термодинамічні властивості всіх фаз, уточнити діаграму стану системи Eu–Ge; співставити термодинамічні характеристики утворення розплавів і сполук Ln_5Ge_3 систем Ge–Ln (Ln–лантаноїд); оцінити термодинамічні властивості розплавів системи Al–Eu–Ge за відомими моделями із аналогічних даних для граничних подвійних систем.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Техніка виконання дослідів та методика обробки експериментальних результатів на даному ізоперіболічному калориметрі описана в [1]. Для проведення дослідів використано такі матеріали: Al(99,9999%), Ge(99,9999%), Eu(99,9%), Mo(99,96%). Калориметр калібрували зразками Eu або Ge на початку дослідів, а всередині і кінці дослідів з цією метою використовували зразки, виготовлені із молібдену. При дослідженнях потрійних розплавів, калориметр калібрували зразками із молібдену. Багаточисельні калібрування дозволили простежити зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його ефективної теплоємності), який протягом усього дослідів плавно зростає приблизно вдвічі через збільшення маси розплаву в тиглі. Досліди проводили в молібденових або корундових тиглях, футерованих оксидом ітрію, які впродовж дослідів не взаємодіяли з досліджуваними розплавами. Для розрахунку парціальних ентальпій змішування Al, Eu або Ge у вивчених розплавах, використовували рівняння

$$\overline{\Delta H}_i = \pm K/n_i \int_0^{t_\infty} (T - T_0) dt - \Delta H_{298}^T \quad (1)$$

де ΔH_{298}^T – ентальпія нагрівання 1 моль зразка від 298 К до температури дослідів, розрахована за рівняннями з [2]; K – коефіцієнт теплообміну калориметра; n_i – кількість зразка, моль; t_∞ – час зміни температури калориметричної ванни за рахунок повного розчинення зразків в ній; $T - T_0 = \Delta T$ – різниця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра; t – час зміни температури калориметричної ванни від 0 до t_∞ після додавання в неї кожного зразка.

За парціальними ентальпіями змішування Al, Eu або Ge обчислювали аналогічні параметри для іншого компонента шляхом інтегрування рівняння Гіббса–

Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховували за рекурсивним рівнянням

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + (\Delta \bar{H}_i^{n+1} - \Delta H^n) (x_i^{n+1} - x_i^n) / (1 - x_i^n) \quad (2)$$

яке виконується у випадку незначної зміни (0.01- 0.02 мольної частки) концентрації компоненту i від x_i^n до x_i^{n+1} при додаванні $(n+1)$ -го зразка.

Експериментальні дані для розплавів системи Eu–Ge узгоджені між собою за допомогою програми, що використовує принципи моделі IAP. Основні формули і особливості моделі описано як в літературі, так і в наших роботах [3–6]. Для розрахунків за моделлю IAP нами спеціально створено програму, в яку вводили усі наявні експериментальні термохімічні дані всіх фаз, а також перелік сполук у твердих сплавах (згідно з діаграмою стану) та певної кількості вибраних асоціатів у розплавах. Для цих сполук і асоціатів у рідких сплавах задавали початкові значення ентальпій та ентропій їх утворення з чистих компонентів, які в ході оптимізації при роботі програми були змінними параметрами. Якщо набір асоціатів задано правильно, а власні і всі літературні дані несуперечливі, то при певному значенні цих параметрів досягається задовільне узгодження з усіма експериментальними даними. Принципи роботи нашої програми детально описані в додатку монографії [6].

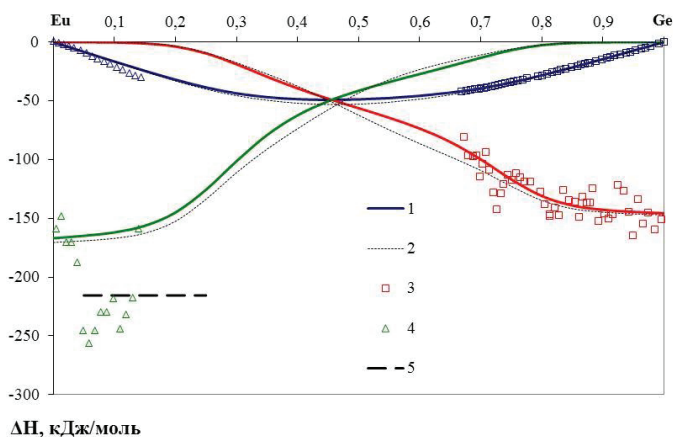
РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Методом калориметрії вперше визначено ентальпії змішування розплавів системи Eu–Ge при 1200 і 1370-1440 К у всьому інтервалі складів (рис. 1), а також перерізів з $x_{\text{Eu}}, x_{\text{Ge}} = 0.85/0.15, 0.3/0.7$ системи Al–Eu–Ge при 1400 К. Використовуючи визначені ентальпії змішування розплавів $\text{Eu}_x\text{Ge}_{1-x}$ за моделлю IAP розраховані термодинамічні властивості розплавів і сполук, а також уточнена діаграма стану системи Eu–Ge. На рис. 1 наведено парціальні і інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Eu–Ge, отримані нами при 1200, 1370-1440 К та розраховані за моделлю IAP активності компонентів і мольні частки асоціатів в них.

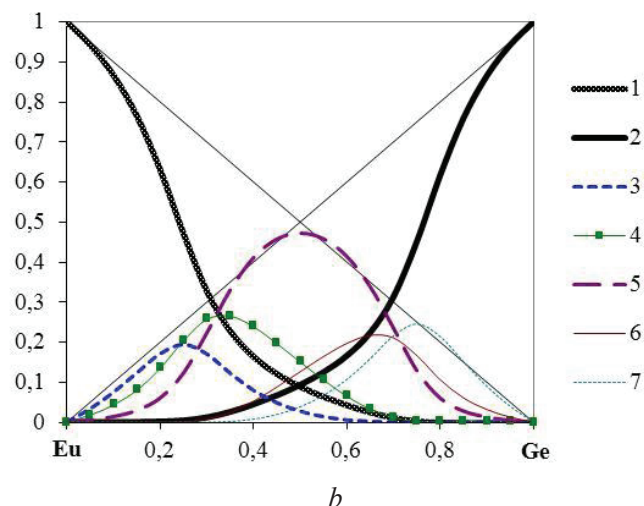
Видно, що мінімальна ентальпія змішування цих розплавів $-49,1 \pm 4,4$ кДж/моль припадає на $x_{\text{Ge}} = 0,45$ при $1400 \pm 3\text{K}$, що корелює з поведінкою їх в твердому стані. Згідно з діаграмою стану цієї системи [7], її компоненти утворюють 5 проміжних фаз. Розраховані активності компонентів в розплавах цієї системи проявляють великі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів, а вміст асоціатів в них є великим, особливо EuGe (рис. 1б). Це не дивно, тому що ймовірність зіткнень двох різнойменних атомів найбільша.

Встановлено, що вивчені розплави характеризуються $DG_{\text{min}} = -28,8$ кДж/моль, а $DS_{\text{min}} = -15,0$ Дж/(моль×К) при $x_{\text{Ge}} = 0,45$. Одержані дані корелюють з термохімічними властивостями вказаних розплавів

Параметрами розробленої нами моделі IAP є ентальпії та ентропії утворення ($\Delta_f H$, $\Delta_f S$) асоціатів у розплавах (liq) та сполук (sol) системи Eu–Ge. Вони наведені на рис. 2 і в табл. 1.



a



b

Рис. 1. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Eu–Ge (a); активності компонентів і мольні частки асоціатів в розплавах системи Eu–Ge при 1400 К, розраховані за моделлю ІАР (b).
 1a – розраховані за моделлю ІАР при 1400 К; 2a – розраховані за моделлю ІАР при 1200 К;
 3a – експериментальні значення при 1370-1440 К; 4a – експериментальні значення при 1200 К;
 5a – $\text{Eu,Ge(liq)} \rightarrow \text{Eu}_3\text{Ge(sol)}$. 1b – a_{Eu} ; 2b – a_{Ge} ; 3b – $x_{\text{Eu}_3\text{Ge}}$; 4b – $x_{\text{Eu}_2\text{Ge}}$; 5b – EuGe ; 6b – x_{EuGe_2} ; 7b – x_{EuGe_3} .

Fig. 1. Integral and partial enthalpies of mixing of melts of the Eu–Ge system (a); the activities of components and mole fractions of associates in melts of the Eu–Ge system at 1400 K calculated by us using the IAS model (b)

1a – calculated according to the IAS model at 1400 K; 2a – calculated according to the IAS model at 1200 K; 3a – experimental values at 1370-1440 K; 4a – experimental values at 1200 K; 5a – $\text{Eu,Ge(liq)} \rightarrow \text{Eu}_3\text{Ge(sol)}$. 1b – a_{Eu} ; 2b – a_{Ge} ; 3b – $x_{\text{Eu}_3\text{Ge}}$; 4b – $x_{\text{Eu}_2\text{Ge}}$; 5b – EuGe ; 6b – x_{EuGe_2} ; 7b – x_{EuGe_3} .

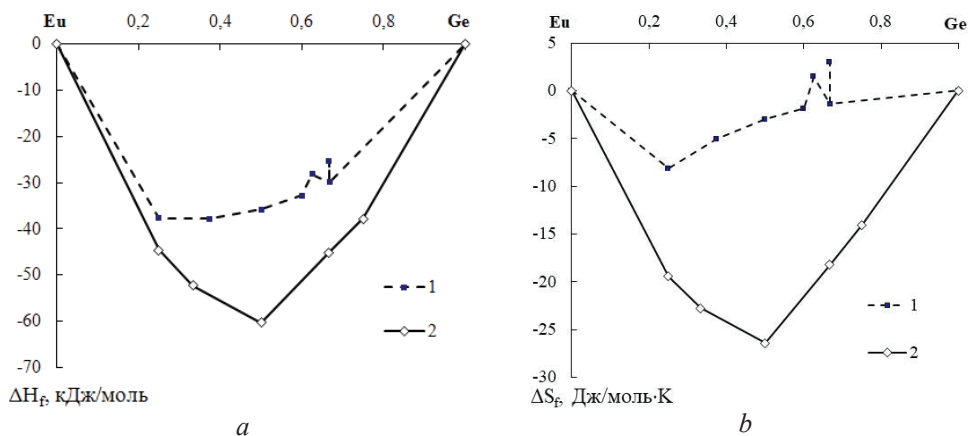


Рис. 2. Стандартні ентальпії (а) та ентропії (б) утворення асоціатів у розплавах і інтерметалідів системи Eu–Ge, розраховані за моделлю ІАР. 1 – для сполук; 2 – для асоціатів.

Fig. 2. Standard enthalpies (a) and entropies (b) of the formation of associates in melts and intermetallics of the Eu–Ge system, calculated according to the IAS model. 1 – for compounds; 2 – for associates.

Таблиця 1

Стандартні ентальпії і ентропії утворення інтерметалідів і асоціатів в розплавах системи Eu–Ge, розраховані нами за моделлю ІАР

Table 1

Standard enthalpies and entropies of the formation of intermetallics and associates in melts of the Eu–Ge system, calculated by us using the IAS model

	$\Delta_f H$, кДж/моль		$\Delta_f S$, Дж/(моль·К)	
	асоц.	інтерм.	асоц.	інтерм.
Eu ₃ Ge	-44,6	-37,8	-19,4	-8,1
Eu ₂ Ge	-52,3		-22,7	
Eu ₅ Ge ₃		-37,8		-5,0
EuGe	-60,4	-35,8	-26,4	-3,0
Eu ₂ Ge ₃		-32,8		-1,8
Eu ₃ Ge ₅		-28,2		1,5
EuGe ₂	-45,1	-30,0 (високотемп. мод.)	-18,2	3,0 (високотемп. мод.)
		-25,3 (низькотемп. мод.)		-1,4 (низькотемп. мод.)
EuGe ₃	-37,9		-14,1	

Хоча модель ІАР застосовують тільки до рідкої фази, ми вводим в програму дані по ентальпіям і ентропіям утворення інтерметалідів (при їх наявності), щоб розрахувати криву ліквідусу діаграми стану системи. Коли параметри утворення інтерметалідів не відомі, то вони в програмі підбираються так, щоб досягти самоузгодженого опису ентальпій змішування розплавів, активностей компонентів та мольних часток асоціатів в розплавах, положення кривої ліквідусу на діаграмі стану

З наведених в табл. 1 параметрів можна розрахувати значення стандартних енергій утворення Гіббса асоціатів у розплавах (liq) та сполук (sol) системи Eu–Ge, а також константи рівноваг утворення/розкладу асоціатів у розплавах. Згідно наших розрахунків, з найбільшим виділенням теплоти утворюються фази Eu_3Ge і Eu_5Ge_3 . Це може свідчити про те, що фази Eu_3Ge і Eu_5Ge_3 є найбільш тугоплавкими і такими, що плавляться конгруентно. Крім того, ентальпії утворення деяких асоціатів в розплавах і вивчених розплавів незначно відрізняються між собою.

Що стосується ентропій утворення асоціатів у розплавах і сполук (рис. 2, б), то вони дуже відрізняються між собою. Всі вони, в основному, є від’ємними, як і слід було очікувати. Найбільше за абсолютним значенням $\Delta_f S$ характерне для фази Eu_3Ge ($-8,1$ Дж/(моль·К)), а для сполук Eu_3Ge_5 і EuGe_2 , ентропії утворення є невеликими додатніми величинами. Тому вважаємо, що розраховані нами за моделлю ІАР значення ентальпій та ентропій утворення фаз є такими, що коректно опису-

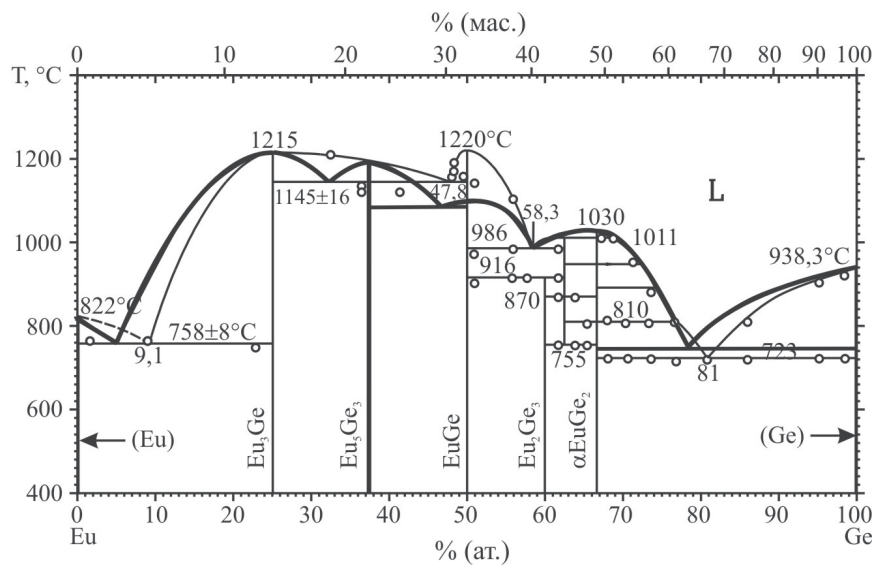


Рис. 3. Діаграма стану системи Eu–Ge; жирні лінії – розраховані нами крива ліквідусу і солідусу; символи і тонкі лінії – результати [7].

Fig. 3. Phase diagram of the Eu–Ge system; bold lines – liquidus and solidus curves calculated by us; symbols and thin lines – results [7].

ють природу розплавів і сполук системи Eu–Ge, хоча вони безумовно потребують експериментального підтвердження.

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 ліквідусу діаграми стану системи Eu–Ge. Крива ліквідусу системи Eu–Ge, розрахована нами в результаті оптимізації з використанням описаної вище термодинамічної моделі, разом з експериментальними даними [7] приведена на рис. 3.

Ясно, що розрахована нами крива ліквідусу і побудована [7] діаграма стану системи Eu–Ge не повністю узгоджуються між собою. Так розрахована нами $T_{пл}$ проміжної фази $EuGe(1100^\circ C)$ значно нижча, ніж встановлена авторами [7] ($1220^\circ C$). Але головна різниця між розрахованою і експериментальною кривою ліквідусу діаграми стану системи та, що в останній роботі не знайдено, що Eu і Ge утворюють сполуку Eu_5Ge_3 . Правда, виявилось, що розрахована нами $T_{пл}$ цієї сполуки співпадає з T ліквідусу сплаву, визначеною в роботі [7]. Але найкращим підтвердженням достовірності розрахованої нами кривої ліквідусу є те, що авторами [8] вперше синтезовано сполуку Eu_5Ge_3 і встановлено її структуру. Це свідчить про конгруентний характер її плавлення. Крім того, багато лантаноїдів з германієм утворюють сполуки Ln_3Ge_3 , які теж плавляться конгруентно [9]. Тому вважаємо, що більш точними є дані, які розраховані нами із термодинамічних властивостей фаз за моделлю IAP. Але діаграма стану системи Eu–Ge, безумовно, потребує подальшого дослідження. На даний час непрямым підтвердженням розрахованої нами кривої ліквідусу є ще і те, що і в системі Ge–Yb, представленої в [10], ці ж автори роботи [7] знайшли область розшарування, яка не була підтверджена в роботі [11]. Так у [10] встановлено, що германій та ітербій утворюють дві проміжні фази, а в інтервалі складів $0,07 < x_{Ge} < 0,55$ є область незмішуваності. Але Пані та Палензона в [11] встановили, що германій та ітербій утворюють 5 германідів ітербію, які плавляться з розкладом, і одну сполуку, що плавиться конгруентно, а саме, Yb_5Ge_4 ($T_{пл} = 1640^\circ$). Області ж розшарування в цій роботі не виявлено. Все це свідчить, що діаграми стану подвійних систем Eu(Yb)–Ge є складними для експериментальних досліджень, тому що містять хімічно активні і легколеткі рідкісноземельні метали. Крім того, на момент дослідження цих діаграм стану не було можливості використати локальний рентгенівський спектральний аналіз (ЛРСА), фізико-хімічні методи аналізу і т.п. У зв'язку з цим, наш розрахунок кривої ліквідусу діаграми стану системи Eu–Ge за моделлю IAP і прогнозовані лінії солідусу є актуальними на даний час. Вважаємо, що побудована в [7] діаграма стану системи Eu–Ge, безумовно, має попередній характер і вимагає додаткового дослідження.

Нонваріантні рівноваги в сплавах системи Eu–Ge, згідно наших розрахунків та експериментальних даних [7] приведено в табл. 2.

На даний час визначено термохімічні властивості розплавів подвійних систем Ge–Ln (Ln – лантаноїд), в основному, методом калориметрії, критичний аналіз яких зроблено в [12]. Щоб показати, як значення ΔH_{min} розплавів, перших парціальних мольних ентальпій лантаноїдів в германії (ΔH_{Ln}) корелюють з ентальпіями утворення [13], $T_{пл}$ сполук Ln_3Ge_3 (за довідниковими даними [9])

та різницями мольних об'ємів і електронегативностей компонентів цих систем, ми співставили їх в залежності від порядкового номеру Ln (рис. 4). Видно, що ΔH_{\min} розплавів, $\Delta_f H$ сполук Ln_3Ge_3 систем Ge–Ln не дуже відрізняються між собою. Крім того, всі залежності, за винятком $\Delta\chi$, є симбатними. Ці залежності є також монотонними і мають відхилення від монотонності лише для сполук та розплавів подвійних систем Ge–Eu (Yb). Це пов'язано з тим, що Eu і Yb можуть проявляти валентність (II), тому що вони мають наполовину і повністю заповнені 4f-орбіталі і розміри їх атомів значно більші, ніж інших Ln. Провівши лінійні тренди через наведені дані для ΔH_{\min} розплавів і $\Delta_f H$ сполук Ln_3Ge_3 систем Ge–Ln, крім подвійних систем Ge – Eu(Yb), показали, що вони майже паралельні (рис. 4). Поясненням цього може бути те, що значення ΔH_{\min} розплавів і ΔH_{Ln} , а також $\Delta_f H$, T_{\min} сполук обумовлені розмірним фактором. Все це також свідчить про сильну взаємодію між різнойменними атомами в розплавах систем Ge–Ln, тому що при їх утворенні можливий перехід валентних електронів лантаноїдів на 4p-орбіталі Ge.

Таблиця 2

Нонваріантні рівноваги в сплавах системи Eu–Ge

Table 2

Nonvariant equilibria in the alloys of Eu–Ge system

Реакція	$x_{Ge}^{(liq^*)}$, % (ат.)	$x_{Ge}^{(sol^*_1)}$, % (ат.)	$x_{Ge}^{(sol_2)}$, % (ат.)	T, °C	Тип реакції	Джерело
$Liq = Eu + Eu_3Ge$	9,1 5,0	0 0	25 25	758±8 761	Евтект.	[7] наші дані
$Liq = Eu_3Ge$	25 25	25 25	-	1215 1215	Конгр.	[7] наші дані
$Liq = Eu_3Ge + Eu_5Ge_3$	- 32,2	- 25	- 37,5	- 1145	Евтект.	[7] наші дані
$Liq = Eu_5Ge_3$	37,5	37,5		1191	Конгр.	наші дані
$Liq = Eu_5Ge_3 + EuGe$	46,6	37,5	50	1087	Евтект.	наші дані
$Liq = Eu_3Ge + EuGe$	47,8	25 -	50 -	1145±16 -	Евтект.	[7] наші дані
$Liq = EuGe$	50 50	50 50	-	1220 1100	Конгр.	[7] наші дані
$Liq = EuGe + Eu_3Ge_3$	58,3 58,8	50 50	62,5 62,5	986±4 995	Евтект.	[7] наші дані
$Liq + EuGe_2 = Eu_3Ge_3$	60,5 63,0	62,5 62,5	66,7 66,7	1011±6 1014	Перитект.	[7] наші дані
$Liq = \beta-EuGe_2$	66,7 66,7	66,7 66,7	-	1030 1029	Конгр.	[7] наші дані
$Liq + \beta-EuGe_2 = \alpha-EuGe_2$	77 76,5	66,7 66,7	66,7 66,7	810 810	Алотр.	[7] наші дані
$Liq = \alpha-EuGe_2 + Ge$	80,9 78,3	66,7 66,7	100 100	723 751	Евтект.	[7] наші дані

*лік-рідка фаза; sol-тверда фаза.

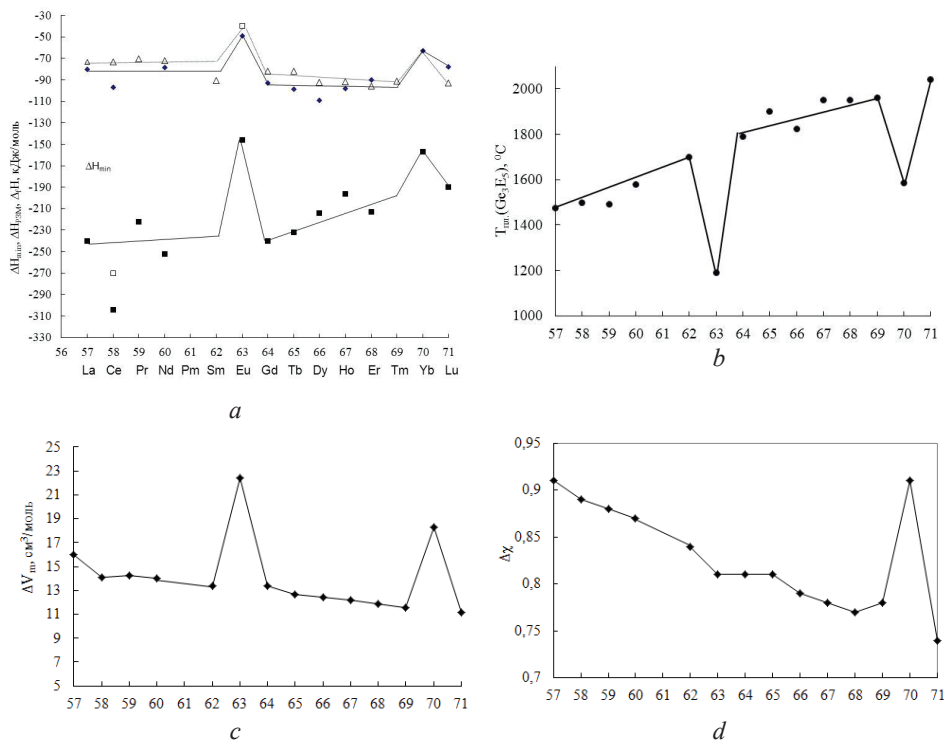


Рис. 4. Залежності ΔH_{\min} розплавів (\blacklozenge) і $\Delta \bar{H}_{Ln}$ (\blacksquare), $\Delta_f H$ ($\blacktriangle, \triangle$) і T_m (\bullet) сполук Ln_5Ge_3 ; $\Delta - \Delta_f H$ сполук (a, b), ΔV_m (c), $\Delta\chi$ (d) систем Ge–Ln від порядкового номера Ln (символи – експериментальні дані [9, 12, 13]).

Fig. 4. Dependences on ΔH_{\min} of melts (\blacklozenge) and (\blacksquare) $\Delta_f H$ ($\blacktriangle, \triangle$) and T_m (\bullet) of Ln_5Ge_3 compounds (a, b), ΔV_m (c), $\Delta\chi$ (d) of Ge–Ln systems from the serial number of Ln (symbols – experimental data [9, 12, 13]).

Так з рис. 4 можна прогнозувати і уточнювати $\Delta_f H$ сполук Ln_5Ge_3 і ΔH_{\min} розплавів систем Ge–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.

Таким чином, в даній роботі одержано повну інформацію про термодинамічні властивості розплавів і проміжних фаз, а також положення кривої ліквідусу на діаграмі стану системи Eu–Ge. Ці дані можна успішно використати для виведення закономірностей в термодинамічних властивостях різних фаз систем Ln–Ge, а також для прогнозування цих параметрів не досліджених потрійних систем Ge–Eu–M за різними моделями. Визначені інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів перерізів з $x_{Eu}/x_{Ge} = 0.85/0.15$ і $0.3/0.7$ системи Al–Eu–Ge при 1400 К приведено на рис. 5.

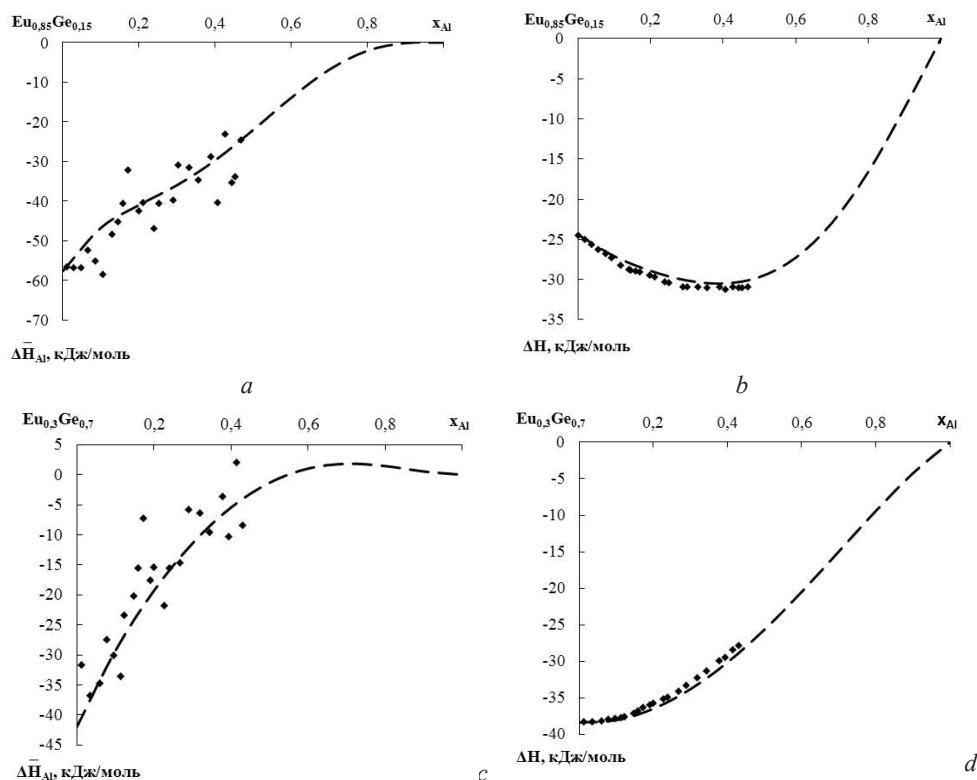


Рис. 5. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування променевих перерізів з $x_{Eu}/x_{Ge} = 0.85/0.15$ і $0.3/0.7$ системи Al–Eu–Ge при 1400 К.

Fig. 5. Integral and partial enthalpies of mixing of melts of radial sections with $x_{Eu}/x_{Ge} = 0.85/0.15$ and $0.3/0.7$ of the Al–Eu–Ge system at 1400 K.

Видно, що парціальні та інтегральні ентальпії змішування вивчених розплавів екзотермічні. Причому, при додаванні у розплави Ge_xEu_{1-x} алюмінію, тепловий ефект розчинення в першому перерізі спочатку зменшується, а потім зростає, а в другому зразу зростає. Це обумовлено розривом сильних зв'язків Eu–Ge і утворенням зв'язків з меншою енергією між Al і Eu.

Так як термодинамічні властивості розплавів потрійної системи Al–Eu–Ge до цього часу не були досліджені, ми оцінили їх ще за “геометричними” і “аналітичною” моделлю Редліха–Кістера–Муджіану із аналогічних даних для трьох обмежуючих подвійних систем. Для розплавів системи Eu–Ge вони були отримані в даній роботі а для Al–Ge і Al–Eu взяті із літератури. Їх $\Delta H_{\min} = -3,5$ і -22 кДж/моль при $x_{Al} = 0.5$ і 0.67 . В сплавах обмежуючих подвійних систем Al(Ge)–Eu утворюється по декілька інтерметалічних сполук, в тому числі з конгруентним типом плавлення, що підтверджує екзотермічні значення їх ентальпій змішуван-

ня. Показано, що розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану термодинамічні властивості розплавів системи Al-Eu-Ge з $L = -220$ кДж/моль найкраще узгоджуються з експериментальними даними. Їх наведено на рис. 6, разом з аналітичними даними без параметру потрібної взаємодії, $L = 0$ кДж/моль.

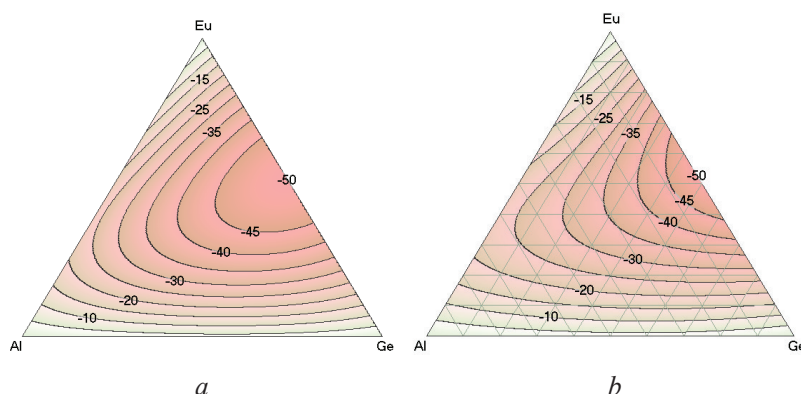


Рис. 6. Ізоентальпії змішування розплавів системи Al-Eu-Ge при 1200 К, розраховані за моделлю Редліха-Кістера-Муджіану при 1400 К з параметром потрібної взаємодії з $L = -220$ (a) і $L = 0$ (b) в кДж/моль.

Fig. 6. Isoenthalpies of mixing of melts of the Al-Eu-Ge system at 1200 K calculated according to the Redlich-Kister-Mujianu model at 1400 K with the triple interaction parameter with $L = -220$ (a) and $L = 0$ (b) in kJ/mol.

Ентальпії змішування розплавів системи Al-Eu-Ge вказують на значні екзотермічні ефекти сплавоутворення в області поблизу підсистеми Eu-Ge, що корелює з відповідними величинами для ентальпій змішування розплавів подвійних граничних підсистем даної системи. Врахування потрібної взаємодії дозволило одержати добре співпадання з експериментальними результатами, які визначені при не дуже високій температурі (1400 К). Показано, що мінімум ΔH даних для потрібних розплавів припадає на область концентрацій сплавів, що знаходяться поблизу сполуки Eu-Ge. Це свідчить, що розплави підсистеми Eu-Ge вносять найбільший внесок в енергію міжатомиї взаємодії розплавів системи Al-Eu-Ge. Алюміній зменшує цей параметр, що викликано утворенням слабких зв'язків з германієм і більш сильних з європієм. Але прогнозовані ентальпії змішування розплавів системи Al-Eu-Ge потребують додаткового експериментального підтвердження.

ВИСНОВКИ

1. З вперше визначених при 1200–1440 К термодинамічних властивостей розплавів системи Eu-Ge встановлено, що мінімальна ентальпія змішування цих розплавів $-49,1 \pm 4,4$ припадає на розплав з $x_{\text{Ge}} = 0,45$, а $\Delta H_{\text{Eu}} = -145,7 \pm 22,3$; $\Delta H_{\text{Ge}}^{\infty} = -166,8 \pm 19,8$ кДж/моль при $T = 1400$ К

2. Із власних термохімічних властивостей розплавів і відомої з літератури діаграми стану системи Eu–Ge за моделлю ІАР розраховані всі їхні термодинамічні властивості в широкому інтервалі температур. Показано, що максимальна мольна частка асоціату EuGe досягає значення 0,48, а Eu_3Ge , Eu_2Ge , EuGe_2 і EuGe_3 – 0,2; 0,26; 0,24 і 0,26 відповідно. Активності компонентів в розплавах системи Eu–Ge проявляють дуже великі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів, що викликано сильною взаємодією між Eu і Ge.

3. Встановлено, що вивчені розплави характеризуються $\Delta G_{\min} = -28,8$ кДж/моль, а $\Delta S_{\min} = -15,0$ Дж/(моль·К) при $x_{\text{Ge}} = 0,45$. Одержані дані корелюють з термохімічними властивостями вказаних розплавів.

4. Крива ліквідусу діаграми стану системи Eu–Ge, розрахована і оптимізована з використанням розробленої термодинамічної моделі, лише частково узгоджується з експериментально вивченою. Показано, що згідно з розрахованою кривою ліквідусу діаграми стану вивченої системи, її компоненти утворюють додатково сполуку Eu_3Ge_3 , яка одержана і описана в літературі. Це є підтвердженням достовірності результатів розрахунку за моделлю ІАР. Тому відома діаграма стану системи Eu–Ge має попередній характер і потребує додаткового дослідження.

5. ΔH_{\min} розплавів систем Ln – Ge співставлено з ентальпіями утворення, $T_{\text{пл}}$ сполук Ln_3Ge_3 та різницями мольних об’ємів і електронегативностей компонентів цих систем в залежності від порядкового номеру Ln. Встановлено, що всі залежності, за виключенням $\Delta\chi$, є симбатними, тобто вони обумовлені розмірним фактором.

6. Встановлено, що парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів променевих перерізів з $x_{\text{Eu}}/x_{\text{Ge}} = 0,85/0,15$ і $0,3/0,7$ системи Al–Eu–Ge при 1400 К екзотермічні. Це обумовлено розривом сильних зв’язків Eu–Ge і утворенням зв’язків з меншою енергією між Al і Eu або Ge. Показано, що розраховані за моделлю Редліха–Кістера–Муджіану термохімічні властивості розплавів системи Al–Eu–Ge з $L = -220$ кДж/моль найкраще узгоджуються з експериментальними даними.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Судацова В. С., Шевченко М. О., Іванов М. І., Кудін В. Г., Подопрігора Н. В. Термодинамічні властивості та фазові рівноваги в сплавах системи Nd–Ni. // Порошкова металургія. – 2019. – № 9/10 – С. 107–118.
2. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. // Dinsdale A.T. Calphad. – 1991. – Vol. 15, N 4. – P. 319–427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N).
3. Шевченко М. А., Кудін В. Г., Судацова В. С. Корректность термодинамических свойств двойных сплавов, рассчитанных по модели идеальных ассоциированных растворов. // Современные проблемы физического материаловедения. Вып. 21: Труды ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ. – Київ, 2012. – С. 67–77.
4. Шевченко М. О., Кудін В. Г., Березуцький В. В., Іванов М. І., Судацова В. С. Оцінки координат кривої ліквідусу діаграм стану подвійних систем. Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. // Труды ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ. – Київ 2014. – № 16. – С. 43–51.
5. 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, N 1. – P. 39–52. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0353-3>.
6. Судацова 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.

7. Еременко В.Н., Обушенко И.М., Буянов Ю.И., Мелешевич К.А. Диаграмма состояния системы европий–германий. Диаграммы состояния тугоплавких систем. – Киев: ИПМАН УССР, 1980. – С. 163-171.
8. Pottgen R., Aradt S. The Cristal Structures of Eu_3Ge_3 and EuIrGe_2 . Z. anor. allg. Chem. 1996. – Vol. 622. – P. 779-784.
9. Massalski T.B. (Ed.) Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, ASM International, Metals Park, Ohio. – 1990. – 3589 p.
10. Єременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.І. Фазова діаграма системи ітербій–германий. Доповіді Академії Наук Української РСР. Серія А. – 1983. – № 3. – С. 83-90.
11. Pani M., Palenzona A. The phase diagram of the Yb–Ge system. J. Alloys Compd. – 2003. – Vol. 360. – P. 151-161.
12. Николаенко И.В. Энтальпии образования жидких сплавов германия с редкоземельными металлами. Автореферат дис. ...канд. хим. наук. Киев. 1981. 21 с.
13. 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. Alloys Comp. – 2001. – Vol. 321, N 1. – P. 183-200. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)00966-5](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)00966-5).

Стаття надійшла до редакції 15.09.2023

V. A. Shevchuk¹, V. G. Kudin², L. O. Romanova¹, V. S. Sudavtsova¹

¹Frantsevich Institute of Problems for Materials Science of the NAS of Ukraine,

3 Omeliana Pritsaka St, Kyiv, 03142, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska St, Kyiv, 01033, Ukraine

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MELTS OF THE Eu-Ge AND Al-Eu-Ge SYSTEMS

The thermochemical properties of the melts of the Eu–Ge and Al–Eu–Ge systems at 1200–1400 K were determined for the first time by the method of calorimetry. It was established that the minimum value of the enthalpy of mixing of the melts of the Eu–Ge system is -49.1 ± 4.4

for an alloy with $x_{\text{Ge}} = 0.45$, $\Delta \bar{H}_{\text{Eu}}^{\infty} = -145.7 \pm 22.3$; $\Delta \bar{H}_{\text{Eu}}^{\infty} = -166.8 \pm 19.8$ kJ/mole at $T = 1400$ K. The curve of enthalpy of mixing of the studied melts is almost symmetrical, which correlates with the behavior of alloys of this and similar systems in the solid state. The obtained data make it possible to consider the entire spectrum of Ge–Ln systems (lanthanides) and to explain what determines the thermodynamic properties of melts of the Eu–Ge system, in particular, and Ge–Ln, in general. Using the defined thermochemical properties of melts and the known phase diagram of the Eu–Ge system, the Gibbs energy, enthalpy, and entropy of formation of melts, associates in melts, and compounds of the Eu–Ge system were optimized and calculated according to the ideal associated solution (IAS) model. The calculated activities of the components in the melts of this system show large negative deviations from ideal solutions. Using the obtained thermochemical data, the temperature-concentration dependences of Gibbs energies, enthalpies and entropies of the formation of melts and intermetallics, and the coordinates of the liquidus curve of the state diagram of the Eu–Ge system were also calculated according to the IAS model. The calculated liquidus curve and the one known from experimental data do not fully agree with each other.

Comparison of $\Delta H_{\text{min}}^{\infty}$ of melts with enthalpies of formation, temperatures of melting Ln_3Ge_3 compounds, and differences in molar volumes and electronegativities of components of Ge–Ln systems depending on the serial number of Ln showed that they are correlated with each other, and $\Delta H_{\text{min}}^{\infty}$ of melts and Ln_3Ge_3 compounds differ little from each other. In addition, all dependences, with the exception of $\Delta \chi$, are symbiotic and monotonic, with the exception of compounds and melts of binary Ge–Eu(Yb) systems.

It was established that the integral and partial enthalpies of mixing of melts of radial sections with $x_{\text{Eu}}/x_{\text{Ge}} = 0.85/0.15$ and $0.3/0.7$ of the Al–Eu–Ge system at 1400 K are exothermic. When

aluminum is added to $\text{Ge}_x\text{Eu}_{1-x}$ melts, the thermal effect of its dissolution in the first section initially decreases, and then it increases, and in the second – it increases. This is due to the breaking of strong Eu–Ge bonds and the formation of lower energy bonds between Al and Eu. The thermodynamic properties of melts of the Al–Eu–Ge system were calculated using the “geometric” models and the Redlich-Kister-Mujianu model based on similar data for limiting binary systems. It is shown that those calculated according to the Redlich-Kister-Mujianu model with the ternary contribution $L = -220$ kJ/mole are in the best agreement with the experimental data. Therefore, the same model was used to calculate other thermodynamic properties of melts of the Al–Eu–Ge system.

Keywords: method of calorimetry, melts, intermetallics, thermodynamic properties, Al, Eu, Ge, ideal associated solution model, coordinates of the liquidus curve of the phase diagram.

REFERENCES

1. Sudavtsova V. S., Shevchenko M.O., Ivanov M.I., Kudin V.G., Podoprygora N.V. *Thermodynamic properties and phase equilibria in alloys of the Nd–Ni system*. Powder metallurgy, 2019, no 9/10, pp. 107-118. (in Ukrainian).
2. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. Calphad. 1991, vol. 15, no 4, pp. 319-427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N).
3. Shevchenko M.A., Kudin V.G., Sudavtsova V.S. *Correctness of thermodynamic properties of binary alloys calculated according to the model of ideal associated solutions. Modern problems of physical material science*. No 21: Proceedings of the IPM named after Frantsevich National Academy of Sciences. Kyiv, 2012, pp. 67-77. (in Russian).
4. Shevchenko M.O., Kudin V.G., Berezutskyi V.V., Ivanov M.I., Sudavtsova V.S. *Estimates of the coordinates of the liquidus curve of state diagrams of binary systems. Mathematical models and computational experiments in material science*. Proceedings of the IPM named after I.N. Frantsevich National Academy of Sciences. Kyiv, 2014, no 16, pp. 43-51. (in Russian).
5. 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, no 1, pp. 39-52. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0353-3>.
6. Sudavtsova V.S., Shevchenko M.O., Ivanov M.I., Kudin V.G. *Thermodynamic properties of alloys of binary and ternary systems formed by aluminum, transition and rare earth metals*. Kyiv, Nauk. Dumka, 2021, 200 p. (in Ukrainian).
7. Eremenko V.N., Obushenko I.M., Buyanov Yu.I., Meleshevich K.A. *Diagram of the state of the European–Germanic system*. Diagrams of the state of refractory systems. Kyiv: IPMAN of the Ukrainian SSR, 1980, pp. 163-171. (in Russian).
8. Pottgen R., Aradt S. *The Crystal Structures of Eu_3Ge_3 and EuIrGe_2* . Z. anorg. allg. Chem. 1996, vol. 622, pp. 779-784.
9. Massalski T.B. (Ed.) *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, ASM International, Metals Park, Ohio. 1990, 3589 p.
10. Eremenko V.N., Meleshevich K.A., Buyanov Yu.I. *Phase diagram of the ytterbium–germanium system*. Reports of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Series A. 1983, no 3, pp. 83-90. (in Ukrainian).
11. Pani M., Palenzona A. *The phase diagram of the Yb–Ge system*. J. Alloys Compd. 2003, vol. 360, pp. 151-161.
12. Nikolaenko I.V. *Enthalpies of the formation of liquid alloys of germanium with by rare earth metals*. Abstract of the dissertation. ... cand. chem. of science. Kyiv, 1981, 21 p. (in Ukrainian).
13. 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. Alloys Comp. 2001, vol. 321, no 1, pp. 183-200. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)00966-5](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)00966-5).