



УДК 541.122

DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.5.2023.10>

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СПЛАВАХ СИСТЕМИ Pb – Yb

В. А. Шевчук¹, Л. О. Романова², В. Г. Кудін³, В. С. Судавацова⁴

Для розроблення найбільш раціональних методів отримання та застосування сплавів і лігатур визначеного складу необхідна точна інформація про їхні термодинамічні характеристики та фазові рівноваги в них. Методом ізопериболічної калориметрії встановлено парціальні й інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Pb – Yb у всьому діапазоні в інтервалі температур 1 100–1 200 К. Установлено, що утворення супроводжується виділенням великої кількості теплоти: мінімальна ентальпія змішування розплавів дорівнює $-45,4 \pm 0,8$ кДж/моль і припадає на розплав із $x_{Pb} = 0,4$ за $T = 1\,200 \pm 3$, згідно з даними діаграми стану досліджуваної системи. За допомогою моделі ідеального асоційованого розчину (IAP) оптимізовано та проведено розрахунки всіх термодинамічних властивостей (енергія Гіббса, ентальпія й ентропія утворення) розплавів, асоціатів у розплавах та інтерметалідів системи Pb – Yb. Показано, що максимальна мольна частка асоціату YbPb досягає значення 0,75, а Yb₂Pb, YbPb₂ – 0,59 і 0,28 відповідно. Активності компонентів у розплавах системи Pb – Yb мають дуже значні від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, що корелює з установленими нами термохімічними властивостями.

¹ провідний інженер

(Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича Національної академії наук України, м. Київ)

e-mail: 1975vla1975@ukr.net

ORCID: 0000-0003-4345-4646

² кандидат хімічних наук,

завідувач лабораторії

(Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича Національної академії наук України, м. Київ)

e-mail: larisa_romanova@ukr.net

ORCID: 0009-0004-8897-8253

³ кандидат фізико-математичних наук, доцент

(Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ)

e-mail: kudin@univ.kiev.ua

ORCID: 0000-0003-2557-1523

⁴ доктор хімічних наук, професор

(Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича Національної академії наук України, м. Київ)

e-mail: sud.materials@ukr.net

ORCID: 0009-0003-5465-5272

Розрахунки на основі моделі ІАР також дозволили встановити, що значення $\Delta\bar{H}_{Yb}^{\infty}$ у розплавах системи Pb – Yb з підвищенням температури зростають незначно, а $\Delta\bar{H}_{Yb}^{\infty}$ – більш суттєво. Згідно з моделлю ІАР було проведено розрахунки температурно-концентраційної залежності енергій Гіббса, а також ентальпії і ентропії утворення розплавів та інтерметалідів, що дали змогу встановити координати кривої ліквідусу діаграми стану досліджуваної системи. Розраховані й експериментальні дані добре узгоджуються одне з одним. У результаті отримано детальну інформацію щодо термодинамічних властивостей усіх фаз і фазових рівноваг у сплавах, а саме: було виконано термодинамічний опис системи Pb – Yb.

Ключові слова: метод калориметрії, розплави, інтерметаліди, термодинамічні властивості, Yb, Pb, модель ідеального асоційованого розчину, фазові рівноваги.

THERMODYNAMIC PROPERTIES AND PHASE EQUILIBRIA IN ALLOYS OF THE SYSTEM PB – YB

V. A. Shevchuk, L. O. Romanova, V. H. Kudin, V. S. Sudavtsova

To develop the most rational methods of obtaining and using alloys and ligatures of a certain composition, accurate information about their thermodynamic characteristics and phase equilibria in them is necessary. The method of isoperibolic calorimetry determined the partial and integral enthalpies of mixing of melts of the Pb – Yb system in the entire range of composition in the temperature range of 1 100–1 200 K. It was established that they are formed with the release of a large amount of heat: the minimum enthalpy of mixing of melts is $-45,4 \pm 0,8$ kJ/mol and corresponds to a melt with $x_{Pb} = 0,4$ at $T = 1\ 200 \pm 3$, with data from the state diagram of the studied system. All thermodynamic properties (Gibbs energy, enthalpy, and entropy of formation) of melts, associates in melts, and intermetallics of the Pb – Yb system were optimized and calculated using 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. Calculations based on the IAS model also made it possible to establish that the values in the melts of the Pb – Yb system increase slightly with increasing temperature, but $\Delta\bar{H}_{Yb}^{\infty}$ more significantly. According to the IAS model, the temperature-concentration dependences of Gibbs energies, enthalpies and entropies of the formation of melts and intermetallics were calculated, from which the coordinates of the liquidus curve of the state diagram of the studied system were obtained. The calculated and experimental data agree well with each other. As a result, complete information on the thermodynamic properties of all phases and phase equilibria in alloys was obtained, that is, a thermodynamic description of the Pb – Yb system was made.

Key words: method calorimetry, melts, intermetallics, thermodynamic properties, Yb, Pb, ideal associated solution model, phase equilibria.

Вступ

Термодинамічні властивості розплавів і сполук необхідні для уточнення діаграм стану систем і науково обґрунтованого отримання нових матеріалів, а також для перевірки точності різних моделей і визначення напряму перебігу технологічних процесів. Гірше за аналоги IV-підгрупи вивчені сполуки рідкісноземельні метали (далі – РЗМ) із свинцем – плюмбіді. Це може бути зумовлено як експериментальною складністю дослідження реакційно здатних сплавів систем Pb – РЗМ, так і відсутністю в них важливих у прикладному відношенні властивостей, хоча деякі властивості сполук РЗМ із свинцем мають надпровідні властивості, як-от плюмбіді самарію та лантану (Савицький та ін., 1977; Gambino et al., 1968).

Однак температури переходу їх у надпровідний стан занадто низькі та не можуть відповідати практичним потребам на сучасному рівні. Це ще зумовлюється слабкою стійкістю цих сполук до дії вологи, кисню повітря, їх підвищеною крихкістю. Тому сподіватися на негайне широке застосування плюмбідів рідкісноземельних металів натепер не доводиться. Проте можна очікувати, що сплави на основі рідкісноземельних металів і свинцю знайдуть своє застосування в багатокомпонентних композиціях.

Мета нашого дослідження – уперше встановити парціальні ентальпії змішування розплавів системи Pb – Yb за допомогою методу ізопериболічної калориметрії за температур 1 100–1 200 К у всьому інтервалі складів; згідно з результатами дослідження

створити термодинамічну модель, що описує власні та літературні експериментальні дані щодо термохімічних властивостей усіх фаз, а також провести розрахунки координат кривої ліквідусу діаграми стану цієї системи за ІАР.

Система Yb – Pb – одна з небагатьох систем РЗМ-р-елемент IV групи, для якої є дані з термодинамічних властивостей у твердому та рідкому станах у всій області концентрацій. Методом вимірювання тиску пари в температурному інтервалі 743–1 373 К ефузійним методом Кнудсена з мас-спектрометром у (Schiffman, 1982) вивчені ентальпії утворення проміжних фаз. Склад еквіатомної сполуки визначено як YbPb_{1,04}. Найбільш детально дослідження термодинамічних властивостей сплавів системи Yb – Pb проведено в (Sommer et al., 1995) методами калориметрії прямого синтезу (сполуки) і високотемпературної калориметрії розчину (розплави). Визначені ентальпії утворення за 300 К плумбідів Yb₂Pb, Yb₅Pb₃, YbPb, YbPb₃ і ентальпії змішування в температурному інтервалі 960–1 100 К.

Виміряні у 3 значення ентальпій утворення YbPb₃ в межах оцінених похибок узгоджуються зі значенням, визначеним раніше для цієї сполуки методом диференційної калориметрії в (Palenzona & Cirafici, 1973), що свідчить про надійність отриманих результатів для цієї сполуки. Наведена в (Sommer et al., 1995) концентраційна залежність ентальпій утворення сполук $\Delta_f H = f(x_{Pb})$ добре узгоджується з побудованою діаграмою стану системи Yb – Pb, злами на кривій спостерігаються за складів, що відповідають складам конгруентно плавких сполук. Водночас у складах, що відповідають сполукам Yb₅Pb₃ (37,5% (ат.) Pb) і Yb₃₁Pb₂₀ (39,2% (ат.) Pb), видимих зламів не виявлено. Отже, можна зробити висновок, що в (Sommer et al., 1995) дають достовірні значення ентальпій утворення плумбідів ітербію.

Для конгруентно плавких сполук у (Borzzone et al., 1993) визначені теплотності, які можуть бути апроксимовані такими рівняннями (Дж/моль К):

$$Yb_2Pb \text{ (323-823 K)}, c_p = 18,0 + 6,94 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (1)$$

$$YbPb \text{ (353-763 K)}, c_p = 20,4 + 9,82 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (2)$$

$$YbPb_3 \text{ (323-823 K)}, c_p = 20,5 + 6,37 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (3)$$

Ентальпії плавлення плумбідів ітербію визначені в (Sommer et al., 1995) і ста-

новлять (кДж/г ат.): $10,2 \pm 1,5$ для Yb₂Pb, $10,0 \pm 2,0$ для YbPb і $15,5 \pm 1,2$ для YbPb₃. Значення ентальпії плавлення останнього плумбиду за даними (Palenzona et al., 1973) трохи нижче і становить $13,7 \pm 2,0$ кДж/моль ат., що в межах похибки узгоджується з даними (Sommer et al., 1995).

Термодинамічні властивості рідких сплавів Yb – Pb дослідили в (Sommer et al., 1995; Borzzone et al., 1993). У роботі (Буланова та ін., 2001) методом вимірювання ЕРС (електрорушійної сили) вивчені розбавлені розчини та розраховані термодинамічні характеристики ітербію в рідкому свинці. Концентраційна залежність коефіцієнта активності ітербію в (Буланова та ін., 2001) визначається рівнянням (кДж/моль ат.):

$$RT \ln \gamma_{Yb} = -208,1x_{Pb}^2 + 191,0x_{Pb}^3 - 16,8x_{Pb}^4. \quad (4)$$

Розраховані за рівнянням (4) значення γ_{Yb} за 973 К свідчать про значні від'ємні відхилення від ідеальної поведінки ($\gamma_{Yb} = 0,027$ за $x_{Pb} = 0,5$) системи Yb – Pb.

Ентальпії змішування рідких сплавів Yb – Pb визначені в інтервалі 960–1 100 К в (Sommer et al., 1995).

За допомогою власних експериментальних даних з ентальпій утворення та плавлення плумбідів ітербію автори (Sommer et al., 1995) розраховували значення ентальпій змішування рідких сплавів за температур плавлення сполук для складів, що відповідають складам сполук, за рівнянням:

$$\Delta_m H(x, T_m) = \Delta_f H(Yb_{1-x}Pb_x) \cdot (T_m) + \Delta_{fus} H(Yb_{1-x}Pb_x) - x \Delta_{fus} H(Pb) \cdot (T_m) - (1-x) \Delta_{fus} H(Pb) \cdot (T_m), \quad (5)$$

де $\Delta_f H$, $\Delta_{fus} H$ – ентальпії утворення та плавлення сполук і чистих компонентів; T_m – температури плавлення. Результати розрахунків представлено на рис. 1.

Асиметрія концентраційної залежності та значні від'ємні величини ентальпії змішування розплавів вказують на розвинений ближній порядок і наявність асоціатів у рідині. За допомогою моделі (ІАР) автори в (Sommer et al., 1995) розраховували значення енергії Гіббса й ентропії змішування переохолоджених рідких сплавів Yb – Pb за 1 100 К. Мінімальні значення енергій Гіббса й ентропії змішування переохолоджених рідких сплавів Yb – Pb за 1100 К дорівнюють 43 і 21 Дж/моль*К.

Термодинамічне моделювання всіх фаз системи Pb – Yb виконано за допомогою CALPHAD-методу в (Idbenali et al., 2009). Рідка фаза була описана за допомогою

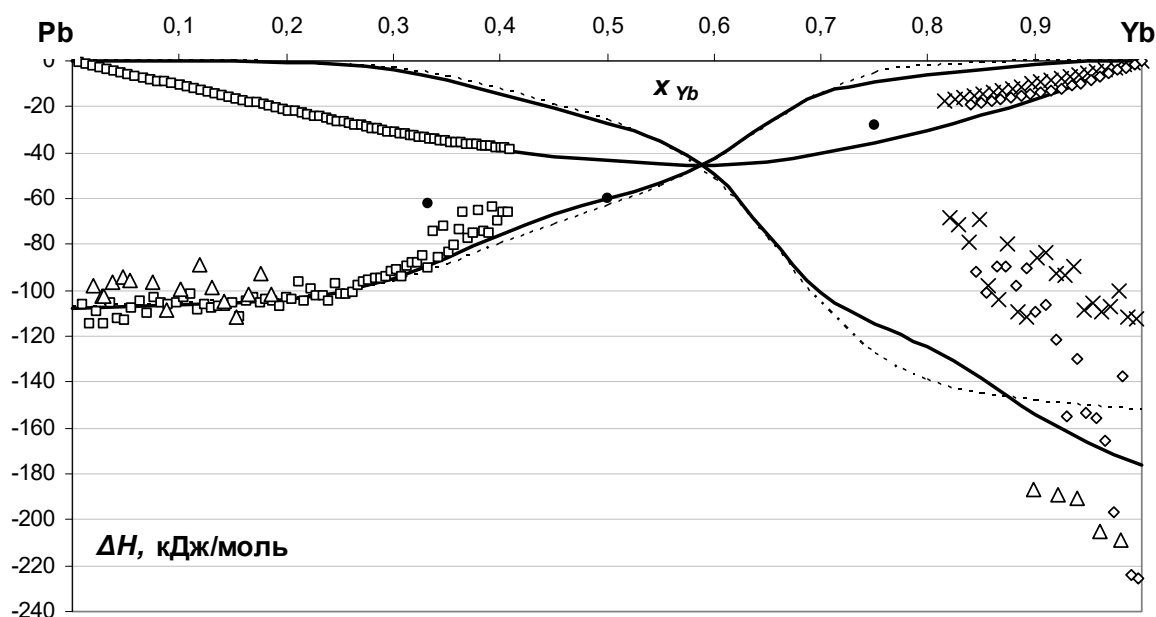


Рис. 1. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Pb – Yb

експериментальні точки
наші:
□ – дослід № 1, 1 070–1 100 К;
x – дослід № 2, 1 140 К;
М – дослід № 3, 1 100–1 120 К;
(Sommer et al., 1995);
Δ – за 1 060–1 100 К.

розрахунок за моделлю IAP:
— – 1 100 К;
..... – 1 200 К;
• розраховані з ентальпій
утворення сполук
(Sommer et al., 1995).

моделі регулярного асоційованого розчину, у якому Yb_2Pb є асоціатом. YbPb_3 , Yb_5Pb_3 і Yb_2Pb були оброблені як стехіометричні сполуки. Розрахунки на основі термодинамічного моделювання показали добре узгодження з даними фазової діаграми й експериментальними термодинамічними значеннями (Sommer et al., 1995). Ентальпії змішування розплавів (ΔH) (Idbenali et al., 2009) близькі до тих, що отримані (Sommer et al., 1995). Але в мінімумі вони незначно менш екзотермічні, що наведені в (Sommer et al., 1995).

Матеріал і методи

Експериментальні дослідження на даному ізопериметричному калориметрі проведені згідно з методикою експерименту, що описана в (Судавцова та ін., 2019). Для виконання експериментів використано такі матеріали: Pb (99,9999%), Yb (99,9%), Mo (99,96%).

Дослідження багатих на плюмбум сплавів виконували в молібденових або корундових, футерованих оксидом ітрію тиглях, які під час дослідів не взаємодіяли з досліджуваними розплавами. Відомо, що для плюмбуму за нормальної температури його плавлення характерний досить високий тиск насиченої пари. Це спричиняє ускладнення

досліджень розплавів із високим вмістом плюмбуму через хімічну агресивність парів і складний контроль змін складу розплавів під час експерименту. Леткістю ітербію ж за температур 1 100–1 300 К можна знехтувати. Підтримка за можливості низьких температур дозволяє уникати значних втрат маси сплавів унаслідок випаровування плюмбуму, а також взаємодії сплавів із матеріалом тиглів.

Виконано дві серії експериментів із боку ітербію й одну – плюмбуму (табл. 1). На початку дослідження маси чистих плюмбуму й ітербію в тиглі становили 2,4 і 1,3–1,8 г відповідно. Маси зразків, що поміщали до тигля, становили 0,015–0,04 г, молібдену – 0,06–0,09 г. На початку дослідження проводили калібрування калориметра зразками Yb або Pb, а всередині та наприкінці дослідів для цієї мети використовували зразки, що було виготовлено з молібдену. Багаторазовими калібруваннями встановлено зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (його ефективної теплоємності), що під час усієї серії поступово зростає приблизно удвічі через збільшення маси сплаву в тиглі. Після виконання досліджень втрата маси сплаву через випаровування плюмбуму становила 0,4210 г серії з боку плюмбуму,

а також лише 0,006 г – ітербію. Тобто 15% вихідного п्लомбуму випарувалось у першому випадку. Це враховували як поправку до складу розплаву, яка наростала під час серії експериментів. Швидкість випаровування п्लомбуму вважалась пропорційною його концентрації в розплаві. Проте наступні розрахунки показали, що активність п्लомбуму за додавання ітербію зменшується різкіше, що частково компенсувалось підвищенням температури під час серії експериментів із 1 100 до 1 220 К. Отже, 15% вихідного п्लомбуму було випарувано в першому випадку. Це враховували як поправку до складу розплаву, яка наростає під час серії експериментів. Для дослідів щодо Європію поправку концентрації не вводили.

Розрахунок теплових ефектів, які супроводжували процес розчинення зразків у розплавах, виконували з використанням рівняння теплового балансу:

$$K \int_0^{\tau} (T - T_0) dt = \Delta H_T + n_i \Delta H_{298}^T, \quad (6)$$

де ΔH_{298}^T – ентальпія нагріву 1 моль добавки від 298 К до температури експерименту, яка розраховувалась за рівняннями з (Dinsdale, 1991); K – коефіцієнт теплообміну калори-

метра; n_i – кількість добавки, моль; τ_{∞} – час зміни релаксації температури за запису фігури теплообміну завдяки розчиненню зразків у калориметричній ванні; $T - T_0 = \Delta T$ – різниця температур між тиглем із розплавом та ізотермічною оболонкою калориметра; t – час.

Згідно з парціальними ентальпіями змішування ітербію або Рb проводили обчислення аналогічних параметрів для другого компонента внаслідок інтегрування рівняння Гіббса – Дюгема. Розрахунок інтегральних ентальпій змішування розплавів проводили за рекурсивним рівнянням:

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + (\Delta \bar{H}_i^{n+1} - \Delta H^n) (x_i^{n+1} - x_i^n) / (1 - x_i^n), \quad (7)$$

що виконується за незначної зміни концентрації компонента i від x_i^n до x_i^{n+1} під час додавання $(n+1)$ -го зразка.

Узгодження експериментальних даних одне з одним проводили за допомогою програми, що використовує основні принципи моделі ідеальних асоційованих розчинів (далі – ІАР). Нами було спеціально створено програму для розрахунків за ІАР, до якої вводились усі наявні експериментальні термодімічні відомості щодо всіх фаз, а також перелік сполук у твердих сплавах (відпо-

Таблиця 1
Експериментальні значення парціальних ентальпій змішування Yb і Рb у розплавах системи Рb – Yb за 1100 К (кДж/моль)

Дослід № 1 за 1 070–1 100 К				Дослід № 2 за 1 140 К		Дослід № 3 за 1 100–1 120 К	
x_{Yb}	$\Delta \bar{H}_{Yb}$	x_{Yb}	$\Delta \bar{H}_{Yb}$	x_{Yb}	$\Delta \bar{H}_{Pb}$	x_{Yb}	$\Delta \bar{H}_{Pb}$
0,0096	-106,6	0,2457	-97,47	0,9958	-112,2	0,9966	-225,4
0,0160	-114,6	0,2513	-102	0,9874	-111,8	0,9895	-223,9
0,0225	-109,5	0,2567	-101,8	0,979	-100	0,9818	-137,3
0,0290	-114,4	0,2621	-100,9	0,9706	-107,1	0,9738	-196,6
0,0355	-105,5	0,2673	-97,73	0,9622	-109,3	0,9657	-165,7
0,0423	-112,1	0,2726	-96,33	0,9538	-105,5	0,957	-155,6
0,0491	-113,5	0,2779	-95,74	0,9454	-108,8	0,948	-153,1
0,0559	-107,6	0,2831	-95,16	0,937	-89,61	0,939	-129,6
0,0628	-105,2	0,2883	-94,87	0,9287	-93,05	0,9299	-154,8
0,0698	-109,9	0,2935	-94,25	0,9202	-92,62	0,9205	-121,3
0,0767	-103,1	0,2986	-92,28	0,9103	-83,22	0,9104	-106,2
0,0836	-105,8	0,3037	-90,83	0,9013	-86,08	0,901	-109,2
0,0904	-106	0,3088	-94,43	0,8924	-111,8	0,8917	-90,27
0,0972	-105,4	0,3136	-89,32	0,8835	-109,3	0,8824	-97,60
0,1039	-103,2	0,3182	-88,21	0,8745	-79,39	0,8732	-89,28
0,1106	-101,4	0,323	-87,89	0,8655	-104,2	0,8641	-89,84
0,1172	-108,4	0,3279	-84,93	0,8565	-97,7	0,8549	-101,3
0,1239	-106,7	0,3328	-90,23	0,8476	-69,13	0,8455	-91,68
0,1306	-107,7	0,3376	-74,09	0,8385	-78,77		

Продовження таблиці 1

0,1371	-106,8	0,34	7,361	0,8294	-71,76		
0,1437	-107,4	0,3399	9,783	0,8203	-68,59		
0,1502	-105,9	0,3399	9,537				
0,1566	-111,9	0,3422	-85,65				
0,1631	-104,6	0,347	-72,35				
0,1694	-103,5	0,3519	-83,53				
0,1756	-105,6	0,3567	-80,35				
0,1818	-104,2	0,3614	-73,33				
0,1879	-105,1	0,3662	-66,13				
0,1940	-107,1	0,3708	-77,13				
0,2000	-103,4	0,3755	-75,11				
0,2059	-104,3	0,3802	-65,11				
0,2117	-96,32	0,3849	-74,76				
0,2175	-104,9	0,3893	-75,4				
0,2232	-99,79	0,3938	-63,86				
0,2289	-102,2	0,3983	-69,78				
0,2346	-102,7	0,4027	-66,23				
0,2402	-105,1	0,4072	-66,33				

відно до діаграми стану), декілька образних асоціатів у розплавах. Для даних сполук у твердих сплавах і асоціатів у рідких задавалися початкові значення ентальпій і ентропій утворення із чистих компонентів. Вони за оптимізації під час роботи програми були змінними параметрами. Якщо набір асоціатів задавали правильно, а отримані експериментально та всі наявні літературні відомості були несуперечливими, то за визначеного значення цих параметрів досягається задовільне узгодження з усіма експериментальними даними.

Результати

Одержані експериментальні значення парціальних ентальпій змішування Yb і Pb у розплавах системи Pb – Yb представлено нижче.

На рис. 1 представлено парціальні й інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Pb – Yb, одержані нами за 1 070–1 140 К (Sommer et al., 1995) і за 1 060 і 1 100 К, а також апроксимовані згідно з моделлю IAP та розраховані (Sommer et al., 1995).

Видно, що наші дані в середній області складів не узгоджуються з розрахованими (Sommer et al., 1995), а концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування є асиметричними. Окрім того, дані, розраховані (Sommer et al., 1995), є більш екзотермічними, ніж визначені нами, і виявляють інший хід.

Великий розкид $-\Delta H_{Pb}$ за $0,8 < x < 1$ зумовлений, імовірно, утворенням на поверхні ітербію оксидної плівки, яку важко пробити

зразком із свинцю. Щоб цьому запобігти, калориметричну ванну треба було прогрівати до 700 К, лише після цього робочу камеру калориметра заповнювати гелієм. Зазначимо, що інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Pb – Yb за 1 100 та 1 200 К практично збігаються. Експериментальні результати за інтегральними та парціальними ентальпіями змішування розплавів системи Pb – Yb за 1 100 К (кДж/моль) апроксимували поліноміальними залежностями виду:

$$\Delta H = -163.47x_{Yb}^4 + 434.61x_{Yb}^3 - 189.43x_{Yb}^2 - 80.529x_{Yb} - 0.6365, \quad (8)$$

$$\Delta \bar{H}_{Yb} = 1566.6x_{Yb}^6 - 3955.2x_{Yb}^5 + 3264.2x_{Yb}^4 - 1158.4x_{Yb}^3 + 431.18x_{Yb}^2 - 41.629x_{Yb} - 106.85, \quad (9)$$

$$\Delta \bar{H}_{Pb} = -5926.7x_{Yb}^6 + 17631x_{Yb}^5 - 18764x_{Yb}^4 + 8526.4x_{Yb}^3 - 1774.3x_{Yb}^2 + 131.81x_{Yb} - 1.1898, \quad (10)$$

з них розраховували значення аналогічних параметрів для даних розплавів за округлених концентрацій, які наведено в табл. 2, з довірчими інтервалами, рівними двом середньоквадратичним похибкам апроксимації відповідних експериментальних даних, тобто за правилом 2 σ .

Виявлено, що мінімальне значення ентальпії змішування досліджених розплавів (ΔH_{\min}) становить $-45,7 \pm 0,8$ (за $x_{Pb} = 0,37$), а $\Delta \bar{H}_{Yb}^{\infty} = -107,5 \pm 8,3$; $\Delta \bar{H}_{Pb}^{\infty} = -176,2 \pm 37,5$ кДж/моль. Зсув мінімуму ΔH розчину, насиченого Yb, корелює з поведінкою сплавів даної та подібних систем у твердому стані.

Таблиця 2

Парціальні й інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Pb – Yb за округлених концентрацій (у кДж/моль)

x_{Yb}	$-\Delta H \pm 2\sigma^*$	$-\Delta \bar{H}_{Yb} \pm 2\sigma$	$-\Delta \bar{H}_{Pb} \pm 2\sigma$
0	0	107,5±4,7	0
0,1	10,7±0,5	106,6±2,7	0,06
0,2	21,3±0,3	104,1±2,9	0,5
0,3	31,2±0,4	95,3±5,3	3,8
0,4	39,0±1,3	75,8±11,4	14,5
0,5	43,6	60,0	27,3
0,6	45,4	42,6	49,6
0,7	40,6	14,8	100,8
0,8	30,1±1,7	6,5	124,7±26,8
0,9	16,6±1,0	1,3	153,9±21,5
1	0	0	176,2±25,2

Примітка: σ – середня квадратична похибка апроксимації експериментальних даних.

Зокрема, згідно з діаграмою стану системи Pb – Yb (Masalsky, 1990), Yb і Pb утворюють декілька інтерметалідів, серед них Yb₂Pb – найбільш тугоплавкий (1 518 K) та плавиться конгруентно. Згідно із (Sommer et al., 1995), мінімум ентальпії змішування розплавів даної системи становить -62,0 кДж/моль та припадає на склад $x_{Pb} = 0,3$, який є більш екзотермічним, ніж виявлений нами.

Обговорення

Для отримання детальної інформації щодо термодинамічних властивостей розплавів та інтерметалідів досліджуваної системи було виконано розрахунки та їх оптимізацію за моделлю IAP. Із цієї метою було використано дані діаграми стану (Masalsky, 1990), власні термохімічні властивості розплавів і літературні відомості для проміжних фаз (Sommer et al., 1995; Palenzona & Cirafici, 1973), системи Yb – Pb. Чотири сполуки були обрані як асоціати: Yb₅Pb, Yb₂Pb, YbPb, YbPb₂.

Апроксимацію оптимізованих за моделлю IAP інтегральних і парціальних ентропій (Дж/моль/К) змішування розплавів системи Pb – Yb за 1 200 K виконували за такими поліноміальними залежностями:

$$\Delta S = x_{Yb}x_{Pb}(-87.6 - 70.2x_{Pb} - 368x_{Pb}^2 + 2278x_{Pb}^3 - 2965x_{Pb}^4 + 1182x_{Pb}^5), \quad (11)$$

$$\Delta S_{Eu} = x_{Pb}^2(-17.34 + 595.4x_{Pb} - 7938x_{Pb}^2 + 20971x_{Pb}^3 - 20734x_{Pb}^4 + 7093x_{Pb}^5), \quad (12)$$

$$\Delta S_{Pb} = x_{Eu}^2(-87.55 - 140.4x_{Pb} - 1104x_{Pb}^2 + 9113x_{Pb}^3 - 14823x_{Pb}^4 + 7093x_{Pb}^5). \quad (13)$$

На рис. 2 представлено розраховані за IAP активності компонентів і мольні частки асоціатів у розплавах.

Очікувано, що в досліджуваних розплавах утворюється велика кількість асоціатів, особливо YbPb. Максимальна мольна частка асоціату YbPb досягає значення 0,75, а Yb₂Pb, YbPb₂ – 0,59 і 0,28 відповідно. У цих розплавах переважають асоціати YbPb. Активності компонентів у розплавах системи Pb – Yb демонструють суттєві від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, тому ми спостерігаємо кореляцію з установленими нами термохімічними властивостями. Це є підтвердженням сильної міжкомпонентної взаємодії в розплавах системи Pb – Yb, адже під час їх утворення може відбуватися перехід зовнішніх електронів Yb на бр-орбітали Pb.

Розраховані згідно з активностями компонентів енергії Гіббса змішування, а також оптимізовані за IAP інтегральні мольні ентальпії розплавів системи Pb – Yb за 1 200 K зібрано на рис. 3. Виявлено, що значення ΔG у всьому діапазоні концентрацій є більшими, ніж ΔH ($\Delta G_{\min} = -31,8$ кДж/моль за $x_{Pb} = 0,45$). Остання функція – менш асиметрична, що зумовлено ентропійним внеском (ентропія змішування досліджених розплавів від'ємна, а $\Delta S_{\min} = -18,5$ Дж/моль*K за $x_{Pb} = 0,4$).

Розраховані нами за IAP та з використанням методу CALPHAD (Idbenali et al., 2009) разом з аналогічними даними (Sommer et al., 1995) значення стандартних ентальпій і ентропій утворення асоціатів у розплавах

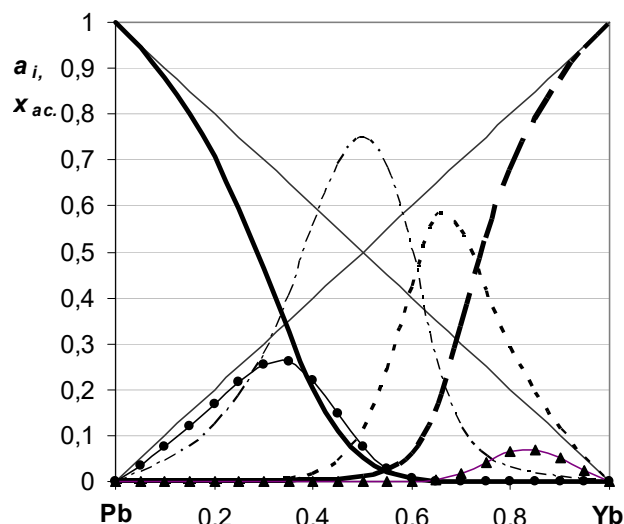


Рис. 2. Активності компонентів (— — — — a_{Pb} ; — — — — a_{Yb}) і мольні частки асоціатів (..... — x_{Yb2Pb} ; □□□ — x_{YbPb} ; —●— — x_{YbPb2} ; ▲ — — — x_{Yb5Pb}) у розплавах системи Pb – Yb за 1 100 K

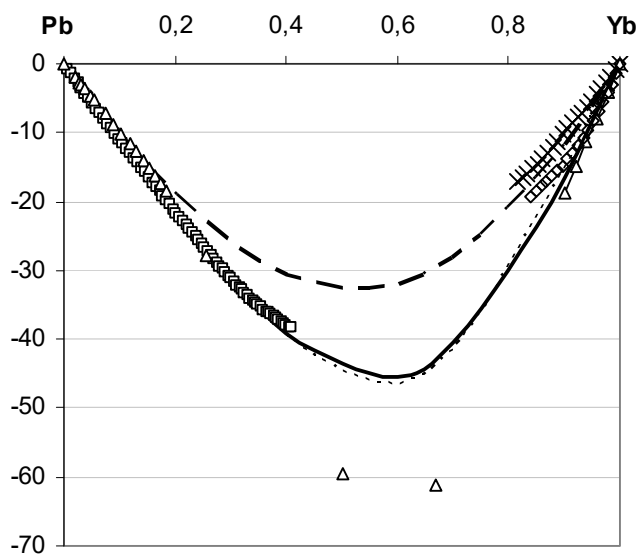


Рис. 3. Інтегральні ентальпії (— за 1100 К, □□ за 1200 К) і енергії Гіббса (--- за 1100 К) змішування розплавів системи Pb – Yb, оптимізовані та розраховані нами за МІАР, а також дані (Sommer et al., 1995) (—Δ—)

і сполук із чистих компонентів системи Pb – Yb представлено на рис. 4 а, б і в табл. 3. Згідно з отриманими результатами, найбільшим виділенням теплоти супроводжується утворення фази Yb_2Pb . Відзначаємо кореляцію, адже фаза Yb_2Pb – найбільш тугоплавка та плавиться конгруентно. Але більш екзотермічними, ніж встановлено нами, є дані

(Sommer et al., 1995). Тому потрібне додаткове експериментальне підтвердження цих даних.

Видно, що стандартні ентальпії (а) і ентропії (б) утворення асоціатів у розплавах (—◇—) та інтерметалідів (—■—) системи Yb – Pb, розраховані за моделлю ІАР, не дуже різняться одне від одного. Розраховані нами з МІАР ентальпії утворення сполук Yb_mPb_n у межах експериментальної похибки узгоджуються з літературними даними (Sommer et al., 1995; Borzone et al., 1993). Ентальпії утворення інтерметалідів Yb_mPb_n , обчислені нами за МІАР, близькі одна з одною. Змодельовані ж методами CALPHAD (Idbenali et al., 2009) є більшими для фази $YbPb_3$ невеликими додатними. Це малоймовірно. Тому перевагу треба віддати нашим ентропіям утворення сполук, розрахованим у даній роботі.

Температурні залежності перших парціальних мольних ентальпій Yb та Pb у розплавах системи Yb – Pb, які розраховано за моделлю ІАР, представлено на рис. 5.

За допомогою моделі ІАР також проведено розрахунок температурно-концентраційних залежностей енергій Гіббса, ентальпій і ентропій утворення розплавів і температурні залежності для інтерметалідів, а з них – координати кривої ліквідусу діаграми стану дослідженої системи. Крива ліквідусу системи Yb – Pb, розрахована нами в результаті оптимізації з використанням описаної вище термодинамічної моделі, разом з екс-

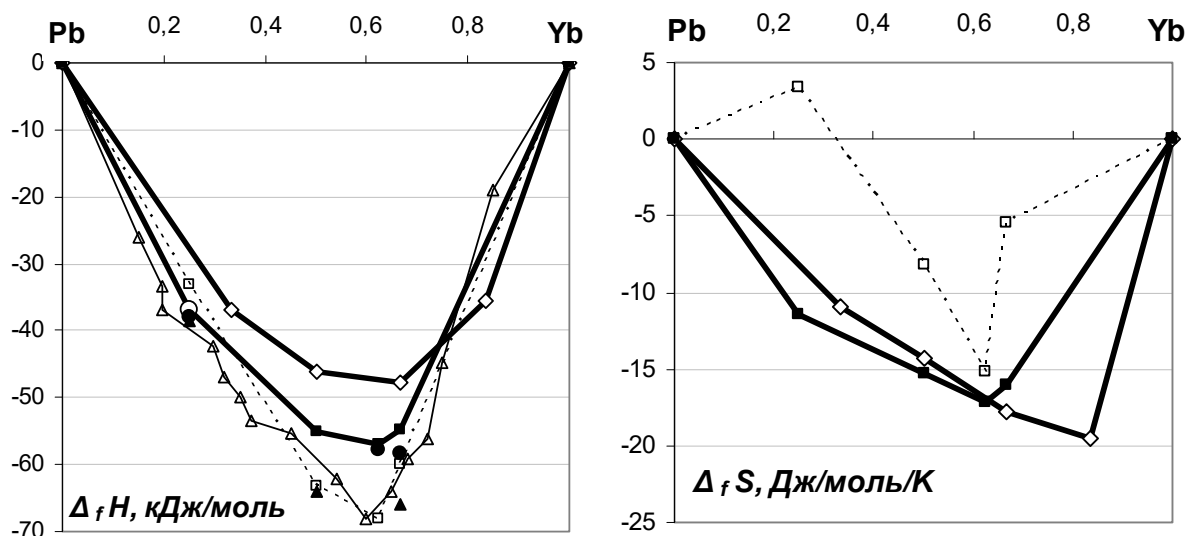


Рис. 4. Стандартні ентальпії (а) і ентропії (б) утворення асоціатів у розплавах (—◇—) та інтерметалідів (—■—) системи Yb – Pb, розраховані за моделлю ІАР; літературні дані: ○ – (Palenzona & Cirafici, 1973), □□ – (Idbenali et al., 2009), —Δ, ▲ – (Sommer et al., 1995), ● – (Schiffman, 1982)

Таблиця 3

Стандартні ентальпії й ентропії утворення інтерметалідів системи Pb – Yb, розраховані нами і (Schiffman, 1982)

x_{Yb}	Фаза	$\Delta_f H$, кДж/моль	$\Delta_f S$, Дж/моль/К	Література
0,25	Pb ₃ Yb	-36,9	-11,5	Наші
		-38,5		(Sommer et al., 1995)
		-38,1		(Schiffman, 1982)
		-37,0		(Palenzona & Cirafici, 1973)
0,5	PbYb	-55,1	-15,2	Наші
		-57/3±0,8		(Schiffman, 1982)
		-63,1	-8,2	(Idbenali. et al., 2009)
		-64±2,5*/65,0±2,0**		(Sommer. et al., 1995)
0,625	Pb ₃ Yb ₅	-57,0	-17,1	Наші
		-68,1	-15,2	(Idbenali. et al., 2009)
		-57,7		(Schiffman, 1982)
0,667	PbYb ₂	-54,7	-16,0	Наші
		-64,0	-5,5	(Idbenali. et al., 2009)
		-66,0 ± 5,0*/-67,0 ± 3,0**		(Sommer. et al., 1995)
		-58,2 ± 2,3		(Schiffman, 1982)

Примітки: * – калориметрія розчинення; ** – калориметрія прямого синтезу.

периментальними даними (Masalsky, 1990) наведена на рис. 6. Зрозуміло, що розраховані й експериментальні дані добре узгоджуються одне з одним. Нонваріантні реакції в системі Yb – Pb наведено в табл. 4.

Зрозуміло, що розраховані нами і (Idbenali et al., 2009) добре узгоджуються одне з одним. Нонваріантні реакції в системі Yb – Pb наведено в табл. 4.

Згідно із проведеними дослідженнями встановлено повну інформацію щодо термодинамічних властивостей розплавів і про-

міжних фаз, а також положення кривої ліквідусу на діаграмі стану системи Pb – Yb. Одержані результати можна успішно використовувати для виведення закономірностей у термодинамічних властивостях різних фаз систем Pb – Ln, а також для прогнозування цих параметрів недосліджених потрійних систем Pb – Ln – M за різними моделями.

Висновки

З установлених за 1 100–1 200 К термодинамічних властивостей розплавів системи Pb – Yb з'ясували, що вони утворюються з виділенням великої кількості теплоти ($\Delta H_{\infty}^{\text{in}}$ дорівнює $-45,7 \pm 0,8$ за $x_{Pb} = 0,37$, а $\Delta H_{Yb}^{\text{in}} = -107,5 \pm 4,7$; $\Delta H_{Pb}^{\text{in}} = -176,2 \pm 25,3$ кДж/моль.), що корелює з поведінкою цих сплавів у твердому стані.

На основі власних і літературних термодинамічних властивостей розплавів і проміжних фаз системи Yb – Pb розраховані всі їхні термодинамічні властивості в широкому інтервалі температур за моделлю ІАР. Показано, що розплави системи Yb – Pb проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, а $\Delta G_{\text{min}} = -31,8$ кДж/моль за $x_{Pb} = 0,45$, $\Delta S_{\text{min}} = -18,5$ Дж/моль*К за $x_{Pb} = 0,45$. Одержані дані узгоджуються з більшістю літературних даних, коректно описують природу й енергію взаємодії між компонентами досліджуваних розплавів.

Крива ліквідусу системи Yb – Pb, розрахована й оптимізована з використан-

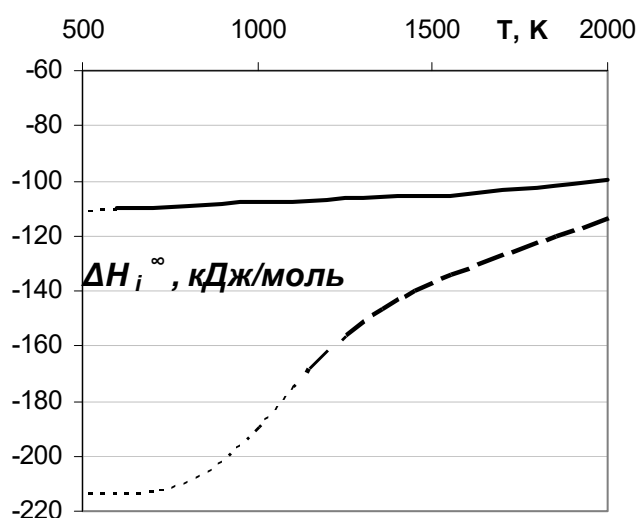


Рис. 5. Температурні залежності перших парціальних мольних ентальпій Yb (—) і Pb(---) у розплавах системи Yb – Pb, розраховані за моделлю ІАР

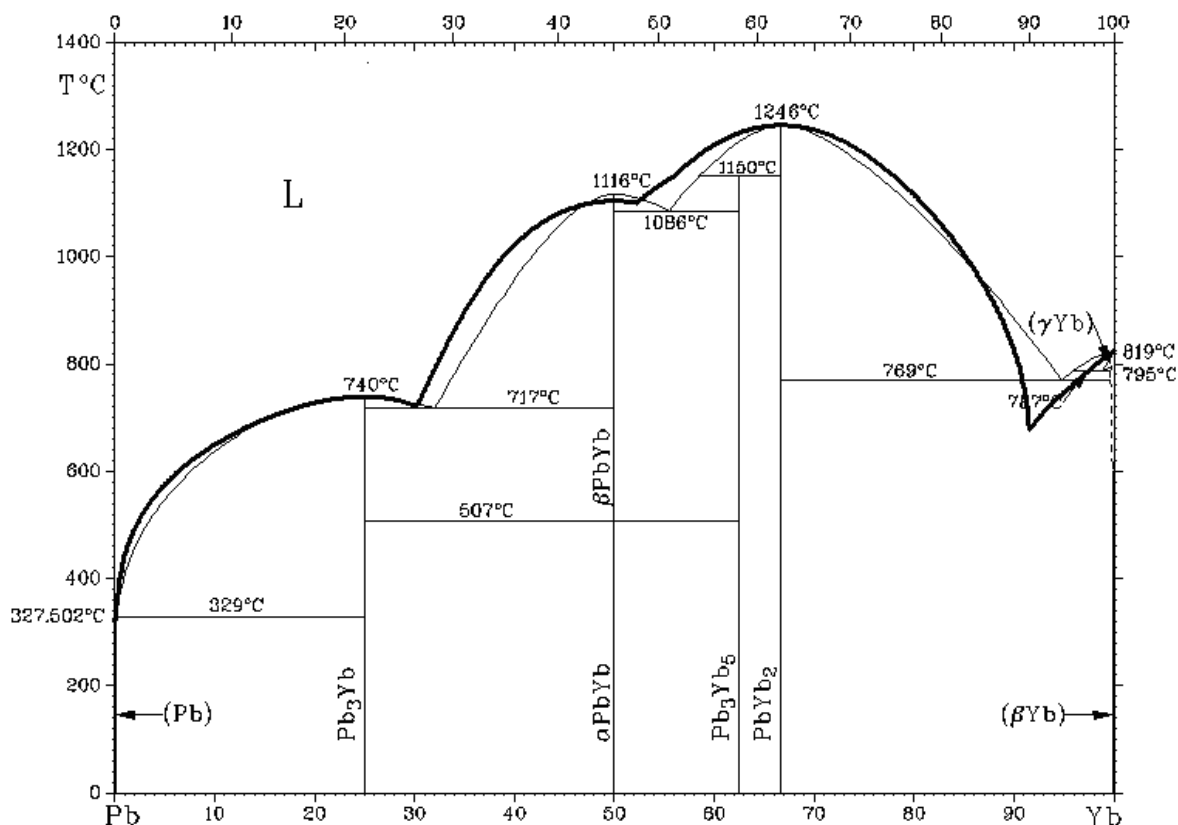


Рис. 6. Діаграма стану системи Yb – Pb. Жирні та тонкі лінії – розраховані нами і (Idbenali et al., 2009) відповідно

Таблиця 4

Нонваріантні реакції в системі Pb – Yb L

Реакції	Тип	T, K	T, °C	$x_{Pb}(\text{liquid}^*)$	$x_{Pb}(\text{solid}^{**1})$	$x_{Pb}(\text{solid}2)$
$L = Yb + Yb_2Pb$	Евтектика	951	678	0,085	0,000	0,333
$L = Yb_2Pb$	Конгруентний	1 519	1 246	0,333	0,333	–
$L + Yb_2Pb = Yb_5Pb_3$	Перитектичний	1 423	1 150	0,440	0,333	0,375
$L = Yb_5Pb_3 + YbPb$	Евтектика	1 374	1 101	0,478	0,375	0,500
$L = YbPb$	Конгруентний	1 378	1 105	0,500	0,500	–
$L = YbPb + YbPb_3$	Евтектика	995	722	0,698	0,500	0,750
$L + YbPb_3$	Конгруентний	1 013	740	0,750	0,750	–
$L = YbPb_3 + Pb$	Евтектика	597	324	0,999	0,750	1,000

Примітки: * liquid – рідка фаза; ** solid – тверда фаза.

ням розробленої термодинамічної моделі, ко-хімічного аналізу й оцінено методом узгоджується з одержаною методами фізи- CALPHAD.

Список використаної літератури

- Буланова М.В., Буянов Ю.І., Сидорко В.Р. Взаємодія рідкісноземельних металів зі свинцем. Препрінт №1 ІПМ ім. І.М. Франзович. Київ, 2001, 107 с.
- Савіцький Є.М. Єфімов Ю.В. Сумароков В.М. Надпровідні плівкові матеріали змінного складу, отримані випаром та конденсацією у вакуумі. Металофізика. 1977. № 68. С. 47–54.
- Судавцова 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 металурія. 2019. № 9/10. С. 107–118.

Borzzone G., Parodi N., Ferro R., Gambino M., Bros J.P. Remarks on the Role of Thermochemical Data in Intermetallic Crystallochemistry. *Alloys Compounds*. 1993. V. 201. P. 17.

Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *Calphad*. 1991. V. 15(4). P. 319-427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N).

Idbenali M., Servant C., Selhaoui N., Bouirdena L. Thermodynamic description of the Pb-Yb binary system. *Calphad*. 2009. V. 33. P. 570-575. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.05.001>.

Gambino R.J., Stemple N.R., Toxen A.M. Superconductivity of lanthanum intermetallic compounds with the Cu₃Au structure. *J. Phys. Chem.Solids*. 1968. V. 29. №2. P.295-302. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(68\)90074-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90074-7).

Masalsky T.B. (ed) / Binary Alloy Phase Diagrams 2nd edn (Metals Park, OH: ASM International). 1990.

Palenzona A., Cirafici S. Dynamic differential calorimetry of intermetallic compounds. II Heats of formation, heats and entropies of fusion of rare earth-lead (RePb₃) compounds. *Thermochim. Acta*. 1973. V. 6(5). P. 455-460.

Schiffman R.A. Thermodynamics of the Ytterbium-Lead System by Simultaneous Weight-Loss-Mass-Spectrometry Knudsen Effusion. *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86 P. 3855. <https://doi.org/10.1021/j100216a030>.

Sommer F., Predel B., Borzzone G., Parodi N., Ferro R. Calorimetric determination of the enthalpies of formation of liquid and solid Yb-Pb alloys. *Intermetallics*. 1995. V. 3. P. 15-22. [https://doi.org/10.1016/0966-9795\(94\)P3682-E](https://doi.org/10.1016/0966-9795(94)P3682-E).

References (translated & transliterated)

Bulanova, M.V., Buianov, Yu.I., & Sydorko, V.R. (2001). Vzaiemodiia ridkiszozemelnykh metaliv zi svyntsem [Interaction of rare earth metals with lead]. Preprint №1 IPM im. I.M. Frantsovych. Kyiv [in Ukrainian].

Cavitskyi, Ye.M., Yefimov, Yu.V., & Sumarokov, V.M. (1977). Nadprovidni plivkovi materialy zminnoho skladu, otrymani vyparom ta kondensatsiieiu u vakuumi. [Above-conductor spittle materials are stored in a warehouse, separated by steam and condensation in a vacuum]. *Metalofizyka [Metaphysics]*, 68, 47-54 [in Ukrainian].

Sudavtsova, V.S., Shevchenko, M.O., Ivanov M.I., Kudin, V.H., & Podopryhora, N.V. (2019). Termodynamichni vlastyvoli ta fazovi rivnovahy v splavakh systemy Nd-Ni [Thermodynamic properties and phase equilibria in alloys of the Nd-Ni system]. *Poroshkova metalurhiya [Powder metallurgy]*, 9/10, 107-118 [in Ukrainian].

Borzzone, G., Parodi, N., Ferro, R., Gambino, M., & Bros, J.P. (1993). Remarks on the Role of Thermochemical Data in Intermetallic Crystallochemistry. *Alloys Compounds*, 201, 17 [in English].

Dinsdale, A.T. (1993). SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15(4), 319-427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N) [in English].

Idbenali, M., Servant, C., Selhaoui, N., & Bouirdena, L. (2009). Thermodynamic description of the Pb-Yb binary system. *Calphad*, 33, 570-575. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.05.001> [in English].

Gambino, R.J., Stemple, N.R., & Toxen, A.M. (1968). Superconductivity of lanthanum intermetallic compounds with the Cu₃Au structure. *J. Phys. Chem.Solids*, 29(2), 295-302. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(68\)90074-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90074-7) [in English].

Masalsky, T.B. (ed.) (1990). Binary Alloy Phase Diagrams 2nd edn (Metals Park, OH: ASM International) [in English].

Palenzona, A., & Cirafici, S. (1973). Dynamic differential calorimetry of intermetallic compounds. II Heats of formation, heats and entropies of fusion of rare earth-lead (RePb₃) compounds. *Thermochim. Acta*, 6(5), 455-460 [in English].

Schiffman, R.A. (1982). Thermodynamics of the Ytterbium-Lead System by Simultaneous Weight-Loss-Mass-Spectrometry Knudsen Effusion. *J. Phys. Chem*, 86, 3855. <https://doi.org/10.1021/j100216a030> [in English].

Sommer, F., Predel, B., Borzzone, G., Parodi, N., & Ferro, R. (1995). Calorimetric determination of the enthalpies of formation of liquid and solid Yb-Pb alloys. *Intermetallics*, 3, 15-22. [https://doi.org/10.1016/0966-9795\(94\)P3682-E](https://doi.org/10.1016/0966-9795(94)P3682-E) [in English].

Отримано: 14.09.2023

Прийнято: 10.10.2023