ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГЕРМАНИДОВ ТЯЖЕЛЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сидорко В.Р.
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
03680, Киев-142, Кржижановского 3, Украина, E-mail: korniy@ipms.kiev.ua

Термодинамические свойства сплавов тяжелых РЗМ с германием исследованы недостаточно по сравнению со степенью изученности соответствующих диаграмм состояния. Жидкие сплавы систем R–Ge изучались только в области богатых германием составов (за исключением системы Y–Ge).

В системах, для которых определены концентрационные зависимости термодинамических функций (Y, Gd, Ho, Er)–Ge, при переходе к соединениям с большим содержанием РЗМ, отрицательные величины $\Delta_f G^o$ ($\Delta_f H^o$) плавно возрастают, достигая экстремальных значений при составе 5:3. В этих системах соединения R_5Ge_3 являются наиболее тугоплавкими и единственно конгруэнтно плавящимися. Известные энтальпии образования германидов изоформульного состава R_5Ge_3 примерно одинаковы для соединений РЗМ цериевой подгруппы, тогда как РЗМ иттриевой подгруппы наблюдается заметное увеличение тепловых эффектов в ряду от Gd до Lu [1]. Значение энтальпии образова-ния Y_5Ge_3 близко к таковому у Ho_5Ge_3 (табл.1). Возможно, что значение $\Delta_f H^o$ (298,15K) гер-манидов Gd_5Ge_3 и Tb_5Ge_3 несколько занижены. Термодинамические характеристики образова-ния высших германидов РЗМ иттриевой подгруппы калориметрическими методами не изучались, однако для систем Ge–(Y, Gd, Ho, Er) они определены нами из измерений ЭДС [1-3]. Значения $\Delta_f H^o$ соединений RGe_m, находящихся в равновесии с твердым германием можно рассчитать исходя из величин предельных энтальпий растворения

Таблица 1

Энтальпии образования низших германидов РЗМ иттриевой подгруппы

Германид	$-\Delta_f H^o$(298,15K), кДж/моль·ат.
Y_5Ge_3	89,8 ± 5,0
Gd_5Ge_3	82,0 ± 2,6
Tb_5Ge_3	81,7 ± 2,7
Dy_5Ge_3	92,4 ± 2,3
Ho_5Ge_3	91,8 ± 1,7
Er_5Ge_3	95,6 ± 2,0
Tm_5Ge_3	91,3 ± 1,9
Lu_5Ge_3	93,1 ± 2,2

РЗМ в жидком германии, если предположить, что $\Delta\overline{H}_R$ в двухфазной области [RGe_m + Ge] равна $\Delta\overline{H}_R^\infty$ в жидком германии. В табл. 2 приведены рассчитанные таким образом значения $\Delta_f H$ высших германидов РЗМ иттриевой подгруппы.

Таблица 2

Энтальпии образования высших германидов РЗМ иттриевой подгруппы

РЗМ	$-\Delta\overline{H}_{R(Ge)}^\infty$ кДж/моль[4]	RGe_m	$-\Delta_f H(RGe_m)$, кДж/моль·ат.	
			расчет	эксперим.
Y	258±13 176±6	$YGe_{1,7}$ $YGe_{1,7}$	95,6±4,8 65,2±2,2	77,8±3,4
Gd	241±15	$GdGe_{1,63}$	91,6±5,7	82,9±3,4
Tb	232±16	$TbGe_2$	76,6±5,3	
Dy	214±14	$DyGe_{2,7}$	57,8±3,8	
Ho	196±14	$HoGe_{2,7}$	52,9±3,8	53,8±1,3
Er	213±11	$ErGe_{2,5}$	60,9±3,1	59,6±0,9
Tm	200±15	$Tm_{0,9}Ge_2$	62,1±4,7	
Lu	190±7,4	$LuGe_{1,8}$	67,8±2,6	

Для Tm значение $\Delta\overline{H}_{Tm(Ge)}^\infty$ экспериментально не определено, поэтому оно было получено путем интерполяции. Рассчитанные значения энтальпий образования соединений $HoGe_{2,7}$ и Er_2Ge_5 практически совпадают с экспериментальными, согласуются в пределах оцененных погрешностей для $GdGe_{1,63}$. Ввиду значительных расхождений экспериментальных данных о значении $\Delta\overline{H}_{Y(Ge)}^\infty$ невозможно сделать заключение о степени согласованности рассчитанного и экспериментального значения $\Delta_f H^o$ германида $YGe_{1,7}$.

1. Сидорко В.Р., Буланова М.В., Мелешевич К.А. //Современные проблемы физического материаловедения. – Киев: ИПМ НАН Украины, 2005. – С. 28-41.
2. Гончарук Л.В., Сидорко В.Р., Обушенко И.М. // Порошковая металлургия. – 2012. – № 5/6. – С. 100-105.
3. Сидорко В.Р., Гончарук Л.В. // Порошковая металлургия. – 2008. – № 11/12. – С. 99-104.
4. Сидорко В.Р., Полоцкая Р.И. // Термодинамика металлических сплавов. – Киев: ИПМ НАН Украины, 1994. – С. 71-102.