ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ Sb-Yb и Bi-Yb

Судавцова В.С., Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В.

Институт проблем материаловедения им. Францевича, ул. Кржижановского, 3, 03680, Киев, Украина; sud@ipms.kiev.ua

Сплавы сурьмы и висмута с лантаноидами (Ln) имеют достаточно широкую сферу применения: в качестве магнитных, термоэлектрических материалов, в процессе селективной экстракции лантаноидов из смеси их солей. Кроме того, с теоретической точки зрения интересно выяснение ионного, ковалентного и металлического вкладов в энергетику взаимодействия в этих сплавах, которые могут существенно зависеть от валентности лантаноида. Следует заметить, что соединения в этих системах, особенно Ln_3E_4 (E = Sb, Bi), являются очень стабильными и тугоплавкими по сравнению с их компонентами. В случае систем Sb-Yb и Bi-Yb, температуры их плавления лежат недалеко от температур кипения Sb(Bi) и гораздо выше температуры кипения Үb. Это делает актуальным вопрос о поиске непрямых методик синтеза таких соединений исследования физико-И химических свойств. Большую роль при этом играет термодинамическое моделирование, однако его невозможно провести с достаточной точностью до тех пор, пока отсутствует минимальная экспериментальная информация.

Для двух указанных систем существуют по две области концентраций ($0 < x_{Yb} < 0,4$ и $0,9 < x_{Yb} < 1$), в которых сплавы являются легкоплавкими. Это позволило нам впервые исследовать энтальпии смешения расплавов системы Sb-Yb при 960-1150 K и Bi-Yb при 1040-1270 K методом изопериболической калориметрии. Полученные результаты приведены на рисунке.

Для моделирования термодинамических свойств жидких и твёрдых сплавов систем Sb-Yb и Bi-Yb, – и, в частности, для экстраполяции энтальпий смешения на область высоких температур и промежуточных концентраций $(0,4<\mathbf{x}_{Yb}<0,9)$, – мы использовали модель идеальных ассоциированных растворов (ИАР) с учётом возможности образования ассоциатов YbE и Yb₂E (E = Sb, Bi). Необходимо также было учесть известные из литературы данные для этих систем – диаграммы состояния и стандартную энтальпию образования соединения SbYb. Оказалось, что с литературными данными для системы Sb-Yb удаётся достичь хороше-

го согласия. Следует заметить, что в 2012 г. китайскими авторами проводилась оценка термодинамических свойств системы Sb-Yb методом Calphad, однако рассчитанные ими энтальпии смешения расплавов оказались в 1,5-2 раза менее экзотермичными, чем полученные нами. Это говорит о недостаточности использованных этими авторами данных для получения точной оценки.

Для системы Bi-Yb нам удалось достичь лишь частичного согласия с диаграммой состояния, однако некоторые её особенности подвергались сомнению и другими авторами.

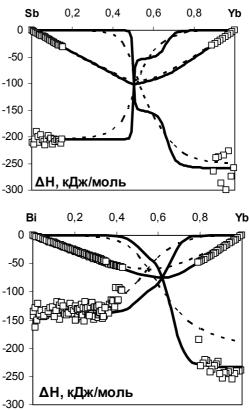


Рис. 1 Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов Sb-Yb при 960-1150 K и Bi-Yb при 1040-1270 K: □ – экспериментальные; модель ИАР: — — при 1100 K и - - - при 1600 K