

УДК 541.122:536.7

М.А.Шевченко, В.Г.Кудин, Н.Г.Кобылинская, В.С.Судацова

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ И ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Ce—Si

Из критически проанализированных данных выведены энтальпии смешения жидких сплавов системы Ce—Si, которые также определены методом изопериболической калориметрии в узком концентрационном интервале ( $0 < x_{Si} < 0.3$ ). Эти данные согласуются с литературными. Термодинамические свойства жидких сплавов рассчитаны в полном концентрационном интервале с использованием модели идеального ассоциированного раствора. Установлено, что активности компонентов расплавов системы Ce—Si проявляют значительные отрицательные отклонения от идеального поведения, а энтальпии смешения указывают на большие экзотермические эффекты. Минимум энтальпии смешения составляет  $-74.0 \pm 2.2$  кДж/моль при  $x_{Si}=0.53$ . Оптимизирована диаграмма состояния системы Ce—Si с учетом современных литературных экспериментальных данных. В отличие от других оценочных диаграмм состояния она хорошо согласуется с этими данными в полном концентрационном интервале. Только для области плавления соединения  $CeSi_2$  наблюдается некоторое несогласование, что, вероятно, может свидетельствовать о фазовых переходах этого соединения.

**ВВЕДЕНИЕ.** Для системы Ce—Si известны приблизительная диаграмма состояния [1], энтальпии образования интерметаллидов  $Ce_5Si_3$ , CeSi,  $CeSi_2$  [2, 3] и термодинамические свойства расплавов при 1923 [4] и 1890 К [5]. В работе [6] с целью построения диаграммы состояния тройной системы Al—Ce—Si проведено обобщение известных термодинамических свойств двойной подсистемы Ce—Si методом CALPHAD. Однако следует заметить, что результаты, полученные авторами этой работы, не согласуются с данными [4, 5], а рассчитанная ими диаграмма состояния довольно сильно отличается от приведенной в [1].

Цель настоящей работы — определение термодинамических свойств расплавов Ce с Si, критический анализ термодинамических свойств жидких и твердых сплавов системы Ce—Si с попыткой получить такую термодинамическую модель, которая бы удовлетворительно согласовалась со всеми данными [1—5], а также выявляла бы положительные и отрицательные стороны работы [6]. При этом мы использовали модель идеальных ассоциированных растворов (ИАР), а также провели сравнение с подобными системами Si—Y (Pr, Nd, Gd), Ce—Ge для оценки тех термодинамических параметров, которые для системы Ce—Si нельзя считать достоверно установленными.

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.** Выбранная нами термодинамическая модель расплавов системы Ce—Si предполагает образование 6 ассоциатов:  $Ce_3Si$ ,  $Ce_2Si$ , CeSi,  $CeSi_2$ ,  $CeSi_3$ ,  $CeSi_4$ . Столь большое число ассоциатов является необходимым для достижения количественного согласия с термодинамическими данными [4, 5]. Кроме того, диаграмма состояния этой системы содержит также значительное количество устойчивых тугоплавких соединений, что уже само по себе свидетельствует о возможности сильного взаимодействия между компонентами, которое будет нами подтверждено ниже. Модель ИАР базируется на выражении отрицательных отклонений термодинамических свойств расплавов от идеальных через образование некоторого числа ассоциатов  $A_i B_j$  с параметрами  $\Delta S_n$  и  $\Delta H_n$ . При этом выполняются соотношения:

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

$$a_A + a_B + \sum_{n=1}^N x_n = 1,$$

$$\Delta H = \left(\sum_{n=1}^N \Delta H_n x_n\right) / \left(1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1) x_n\right),$$

$$\Delta G = RT \left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \sum_{n=1}^N x_n \left(\frac{\Delta G_n}{RT} + \dots\right)\right)$$

© М.А.Шевченко, В.Г.Кудин, Н.Г.Кобылинская, В.С.Судацова, 2012

$$+ \ln x_n) / \left(1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1) x_n\right).$$

Методами численного поиска минимума энергии Гиббса можно получить значения  $a_A$ ,  $a_B$ ,  $x_n$  при данном наборе значений параметров  $\Delta S_n$  и  $\Delta H_n$ . Наконец, изменяя эти параметры, а также состав и количество выбираемых ассоциатов, в большинстве случаев удается достичь хорошего согласия со всеми экспериментальными данными (калориметрическими, диаграммой состояния и др.) одновременно. Параметры  $\Delta S_n$  и  $\Delta H_n$  не являются полностью свободными: например, в используемой нами модели для трех ассоциатов с последовательно увеличивающейся мольной долей компонента  $B$  должны выполняться такие соотношения:

$$\Delta H_n < \frac{\Delta H_{n-1}(c_{n+1} - c_n) + \Delta H_{n+1}(c_n - c_{n-1})}{c_{n+1} - c_{n-1}};$$

$$\Delta S_n < \frac{\Delta S_{n-1}(c_{n+1} - c_n) + \Delta S_{n+1}(c_n - c_{n-1})}{c_{n+1} - c_{n-1}},$$

где  $c_n = \frac{j_n}{i_n + j_n}$ ,  $c_{n-1} < c_n < c_{n+1}$ .

Термодинамические параметры этих ассоциатов, гипотетически присутствующих в расплавах, а также интерметаллидов, образующихся в твердых сплавах  $\text{Ce—Si}$ , соответствующие оптимизированной модели, приведены в табл. 1.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Исследование термохимических свойств жидких сплавов системы  $\text{Ce—Si}$  выполняли методом калориметрии по методике, описанной нами ранее [7]. Сплавы с преобладанием  $\text{Ce}$  изучали в молибденовых тиглях при 1870 К в интервале концентраций  $0 < x_{\text{Si}} < 0.3$ . Калориметр калибровали в начале опыта тем же металлом, который находился в тигле ( $\text{Ce}$ ). Для обработки результатов использовали энтальпии нагревания и плавления  $\text{Si}$  и  $\text{Ce}$  от 298 К до температуры опыта из работы [8]. Металл в тигле ( $\text{Ce}$ ) имел массу 1—2 г, а массы образцов, вводимых в тигель, варьировали в пределах 0.07—0.12 г. Начальная температура образцов была равна 298 К.

Парциальные и интегральные энтальпии смешения компонентов расплавов  $\text{Ce—Si}$ , отвечающие модели ИАР и полученные экспериментально, представлены на рис. 1 в сравнении с

Т а б л и ц а 1

Энтальпии ( $\Delta_f H$ , кДж/моль) и энтропии ( $\Delta_f S$ , Дж/моль/К) образования ассоциатов и интерметаллидов в системе  $\text{Ce—Si}$  согласно оптимизированной модели ИАР

Состав	Ассоциат		Интерметаллид			
	$-\Delta_f H$	$-\Delta_f S$	$-\Delta_f H$	$-\Delta_f S$	$-\Delta_f H$ [2–3]*	$-\Delta_f H$ [6]
$\text{Ce}_3\text{Si}$	57.2	20.9				
$\text{Ce}_2\text{Si}$	69.5	28.0				
$\text{Ce}_5\text{Si}_3$			68.3	16.8	52.8	61
$\text{Ce}_3\text{Si}_2$			67.5	15.0		65
$\text{Ce}_5\text{Si}_4$			66.1	12.3		69
$\text{CeSi}$	95.1	32.0	67.6	11.8	71.1	71.1
$\text{Ce}_3\text{Si}_5$			46.3	0.1		65
$\text{CeSi}_2$	69.0	18.7	57.3	7.0	60.5	60.5
$\text{CeSi}_3$	54.0	14.7				
$\text{CeSi}_4$	51.5	15.8				

\* Экспериментальные данные.

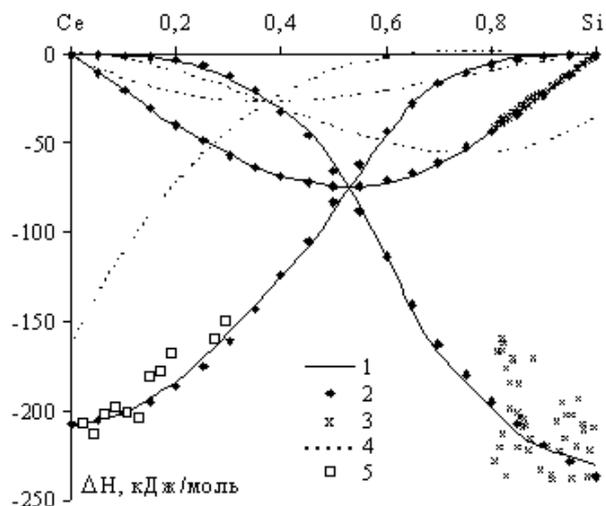


Рис. 1. Парциальные и интегральные энтальпии смешения компонентов расплавов  $\text{Ce—Si}$ : 1 — модель ИАР; 2 — [4], 1923 К; 3 — [5], 1890 К; 4 — модель [6]; 5 — наш эксперимент.

литературными данными.

Видно, что ИАР обеспечивает хорошее согласие с работой [4] во всем концентрационном интервале. Наши экспериментальные данные в интервале  $0 < x_{\text{Si}} < 0.3$  также хорошо согласуются с расчетом и с экспериментальными лите-

ратурными данными [4]. Данные, опубликованные в работе [5] для округленных концентраций, на рис. 1 приведены в исходном виде, полученном в эксперименте методом изопериметрической калориметрии. Различием температур проведения экспериментов в работах [4] и [5] вполне можно пренебречь, а термодинамические свойства, согласно модели [6], не зависят от температуры. Таким образом, результаты работ [4, 5] согласуются с учетом экспериментальной погрешности, тогда как модель [6] с ними совершенно несопоставима. Анализ имеющихся данных показал, что это обусловлено применением в работе [6] слишком упрощенной модели расплавов, причем в ходе оптимизации по методу CALPHAD

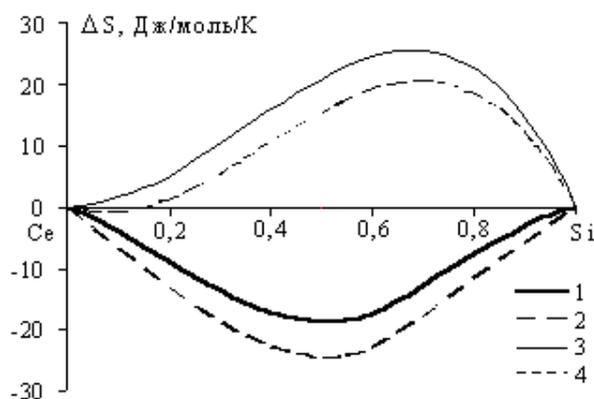


Рис. 2. Интегральные энтропии  $\Delta S$  и избыточные энтропии  $\Delta S_{ex}$  смешения компонентов расплавов Ce—Si: 1, 2 —  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{ex}$ , ТИАР; 3, 4 —  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{ex}$  [6].

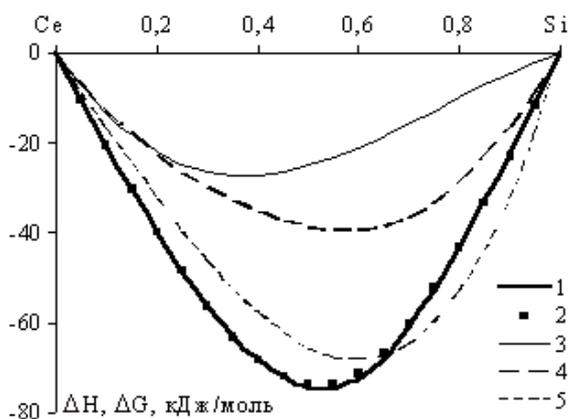


Рис. 3. Интегральные энтальпии  $\Delta H$  и энергии Гиббса  $\Delta G$  смешения компонентов расплавов Ce—Si: 1 —  $\Delta H$ , ТИАР; 2 —  $\Delta H$  [4]; 3 —  $\Delta H$  [6]; 4 —  $\Delta G$ , ТИАР; 5 —  $\Delta G$  [6].

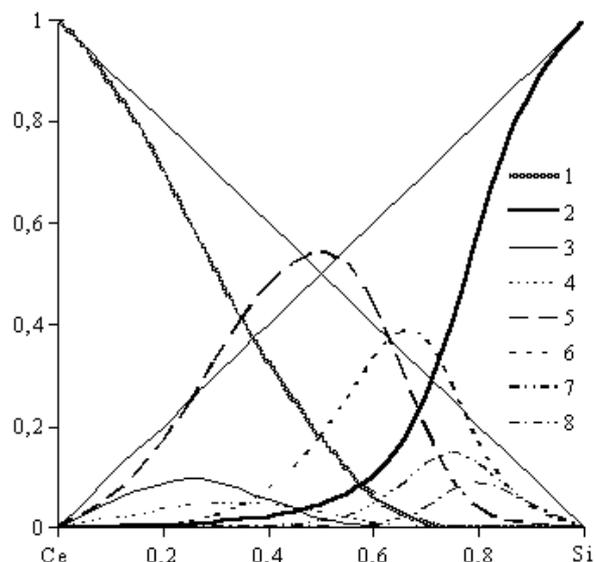


Рис. 4. Активности чистых компонентов и ассоциатов в расплавах системы Ce—Si при 1923 К: 1 — Ce; 2 — Si; 3 —  $Ce_3Si$ ; 4 —  $Ce_2Si$ ; 5 — CeSi; 6 —  $CeSi_2$ ; 7 —  $CeSi_3$ ; 8 —  $GeSi_4$ .

энтропии смешения (рис. 2) оказались значительными положительными величинами, что маловероятно для подобных расплавов. Соответственно, при гораздо менее экзотермичных энтальпиях смешения, по сравнению с полученными экспериментально в работах [4, 5], энергии Гиббса смешения являются более отрицательными, чем рассчитанные нами (рис. 3).

Рассчитанные нами активности чистых компонентов (или, исходя из ИАР, мольные доли соответствующих мономеров) и ассоциатов в расплавах системы Ce—Si при 1923 К приведены на рис. 4.

Видно, что активности Ce и Si проявляют значительные отрицательные отклонения от закона Рауля, а среди ассоциатов в расплаве наиболее вероятно образование CeSi и  $CeSi_2$ , что также коррелирует с устойчивостью соответствующих интерметаллидов. Возможность образования других ассоциатов, например  $Ce_3Si_2$ , нами не рассматривалась, так как при вероятном небольшом улучшении описания термодинамических свойств расплавов Ce—Si это сильно замедлило бы расчет.

Для использования полученных нами результатов другими авторами при моделировании термодинамических свойств многокомпонент-

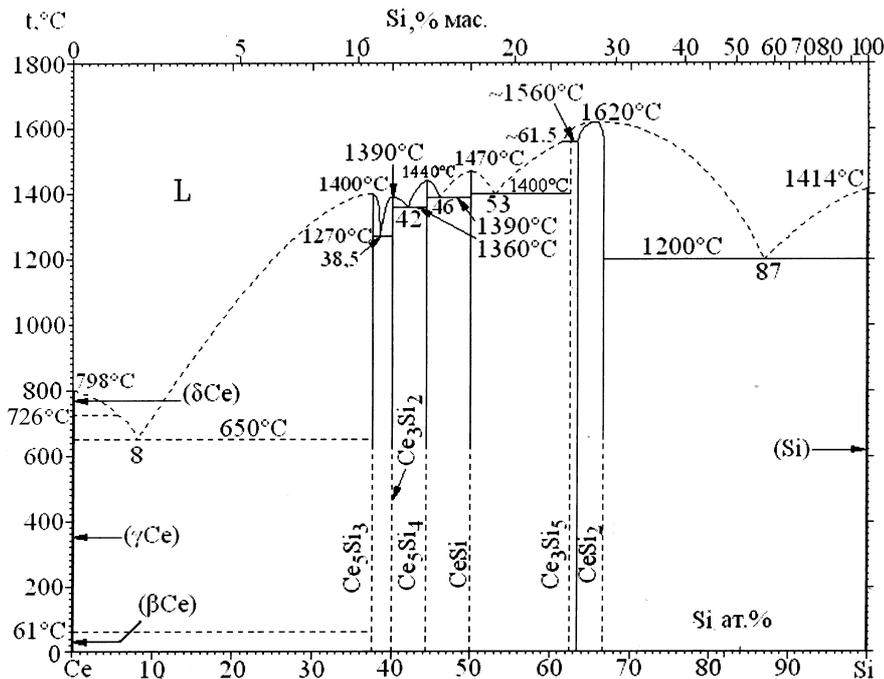


Рис. 5. Диаграмма состояния системы Ce—Si [1].

ных расплавов на основе Ce—Si приводим также набор параметров, которыми можно аппроксимировать концентрационные зависимости термодинамических свойств:

$$L_{\text{Ce, Si}}^{0, \text{liq}} = -291944 + 71.823 \cdot T ;$$

$$L_{\text{Ce, Si}}^{1, \text{liq}} = 15715 + 4.024 \cdot T ;$$

$$L_{\text{Ce, Si}}^{2, \text{liq}} = 78278 - 29.825 \cdot T ,$$

где  $G^{\text{liq}} = x_{\text{Ce}} G_{\text{Ce}}^{0, \text{liq}} + x_{\text{Si}} G_{\text{Si}}^{0, \text{liq}} + RT(x_{\text{Ce}} \ln x_{\text{Ce}} + x_{\text{Si}} \ln x_{\text{Si}}) + x_{\text{Ce}} x_{\text{Si}} (L^{0, \text{liq}} + L^{1, \text{liq}} (x_{\text{Ce}} - x_{\text{Si}}) + L^{2, \text{liq}} (x_{\text{Ce}} - x_{\text{Si}})^2)$ .

Такая упрощенная по сравнению с ИАР модель не учитывает температурных зависимостей  $\Delta H$  и  $\Delta S_{\text{ex}}$  смешения расплавов. Поэтому она хорошо согласуется с ИАР только при температурах, которые не сильно отличаются от 1923 К. Видно также, что параметр

$L_{\text{Ce, Si}}^{2, \text{liq}}$  не учтенный в работе [6], в нашей модели имеет достаточно большой вклад. Возможно, если бы авторы [6] его учли при моделировании, то это позволило бы им добиться лучшего согласия с данными работ [4, 5].

Диаграмма состояния системы Ce—Si также важна для получения корректной информации о термодинамических свойствах как твердых, так и жидких сплавов. Однако следует заметить, что экспериментальных исследований в этой области проведено недостаточно, а имеющиеся данные требуют тщательного анализа. На рис. 5 приведена диаграмма состояния из работы [1], построенная на основе данных [9], а на рис. 6 — рассчитанная в [6] с приведением экспериментальных точек.

Видно, что некоторые детали приведенных на рис. 5, 6 диаграмм состояния системы Ce—

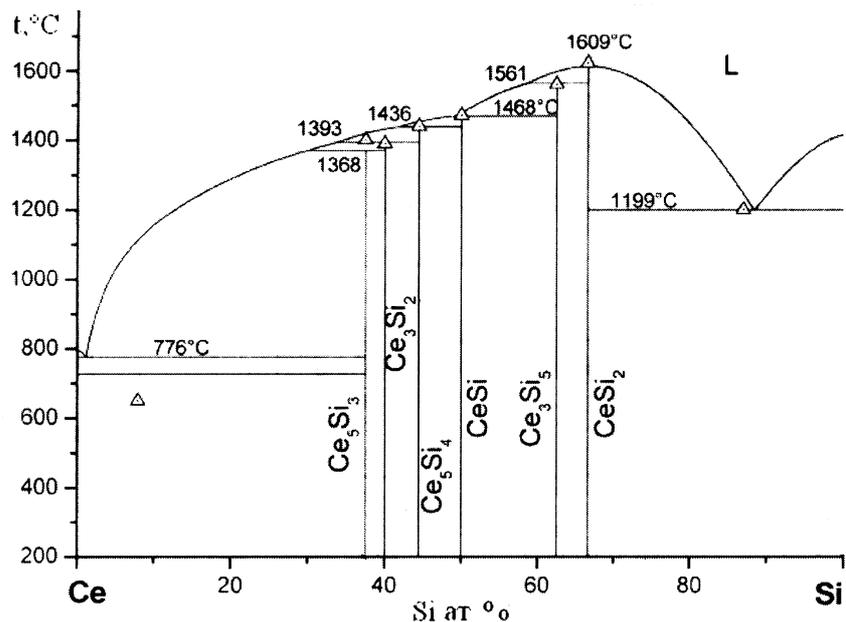


Рис. 6. Рассчитанная диаграмма состояния системы Ce—Si [6] (Δ — экспериментальные данные [9]).

Si существенно отличаются. Во-первых, если в работе [1] предполагается конгруэнтное плавление всех интерметаллидов, кроме  $Ce_3Si_5$ , то, согласно [6], конгруэнтно плавится только  $CeSi_2$ . Во-вторых, эвтектику при 8 % Si и 650 °C авторы [6] посчитали, по-видимому, недостоверной, не приводя однако никаких аргументов в свою пользу. В работе [6] также упоминается о том, что сплавы, исследовавшиеся в [9], были загрязнены продуктами окисления. Исходя из этого, авторы [6] при моделировании считают достоверными экспериментально определенные температуры плавления соединений и, по-видимому, эвтектику при 87 % Si, тогда как концентрации компонентов они считают неточными и берут в качестве свободных переменных. С нашей точки зрения, следует подтвердить невозможность глубоких эвтектик в концентрационном интервале  $0.3 < x_{Si} < 0.7$ , отмеченную в работе [6]. Но, кроме того, сравнение диаграмм состояния систем Si—Ce (Sc, Y, Pr, Nd, Gd) показывает также неточность в определении температуры и/или состава эвтектики, ближайшей к Si (табл. 2).

Свойства разбавленных растворов переходных металлов III группы и лантаноидов в кремнии вполне можно считать подобными, а различия между ними, скорее всего, зависят в основном от размерного фактора в системах Si—Me или, по крайней мере, коррелируют с ним. В частности, для Sc рассматриваемая эвтектика лежит дальше от Si и имеет более низкую температуру, чем для остальных систем. Соответственно, и размерный фактор в системе Si—Sc является отличным от этой величины в других системах. Однако величина  $(T_{пл}^{Si} - T^{eut}) / x_{Me}^{eut}$ , характеризующая “крутизну” ликвидуса между чистым Si и эвтектикой, для двойных систем Si—Sc (Y, Pr, Nd) является довольно близкой и практически не зависит от размерного фактора. Для системы Si—Gd эта величина является большей, однако диаграмма состояния в этой области изучена слабо. Наконец, для интересующей нас системы Ce—Si объяснить несоответствие значения  $(T_{пл}^{Si} - T^{eut}) / x_{Me}^{eut}$  другим подобным системам можно в первую очередь некорректным значением  $x_{Ce}^{eut} = 0.13$ , которое, с нашей точки зрения, должно быть исправлено на большее (около 0.17). Температура рассматриваемой эвтектики

Т а б л и ц а 2

Параметры ближайшей по составу к Si эвтектики на диаграммах состояния двойных систем Si—CeE (Sc, Y, Pr, Nd, Gd) [1]

Me	$x_{Me}^{eut}$	$T^{eut}$ , К	$\Delta r / \Sigma r^*$	$(T_{пл}^{Si} - T^{eut}) / x_{Me}^{eut}$
Sc	0.23	1428	0.101	1126
Y	0.18	1503	0.149	1022
Pr	0.17	1485	0.152	1188
Nd	0.17	1470	0.152	1276
Gd	0.15	1473	0.144	1427
Ce	0.13	1473	0.155	1646

\* Размерный фактор.

лучше коррелирует с диаграммами состояния аналогичных систем, хотя на ее значение в работе [9] также могло повлиять загрязнение продуктами окисления.

Отличие наиболее современной диаграммы состояния, полученной в работе [10], от приведенных выше состоит в том, что обнаружено конгруэнтное плавление соединения  $CeSi_{2-a1}$ , содержащего около 62.5 % ат. Si и идентифицированного ранее как  $Ce_3Si_5$ . При проведении оптимизации мы, учтя замечания авторов [6], считали температуры плавления соединений и эвтектик определенными достаточно точно, а концентрации этих невариантных превращений брали в качестве переменных. Линия ликвидуса, соответствующая полученной нами термодинамической модели сплавов системы Ce—Si, нанесенная на диаграмму состояния согласно [10], приведена на рис. 7 (жирная); остальные линии не приводятся во избежание загромождения рисунка.

Видно, что, полученная нами диаграмма состояния согласуется с [10], а также с большинством невариантных точек согласно [9] с поправкой на несоответствие некоторых концентраций. Только сильная крутизна ликвидуса в области плавления соединения  $CeSi_{2-a1}$  не описывается нашей моделью, поскольку требует менее экзотермичной, по сравнению с соседними соединениями, энтальпии его образования (табл. 1,  $Ce_3Si_5$ ). Таким образом, данный концентрационный интервал необходимо дополнительно исследовать, поскольку высокотемпературная мо-

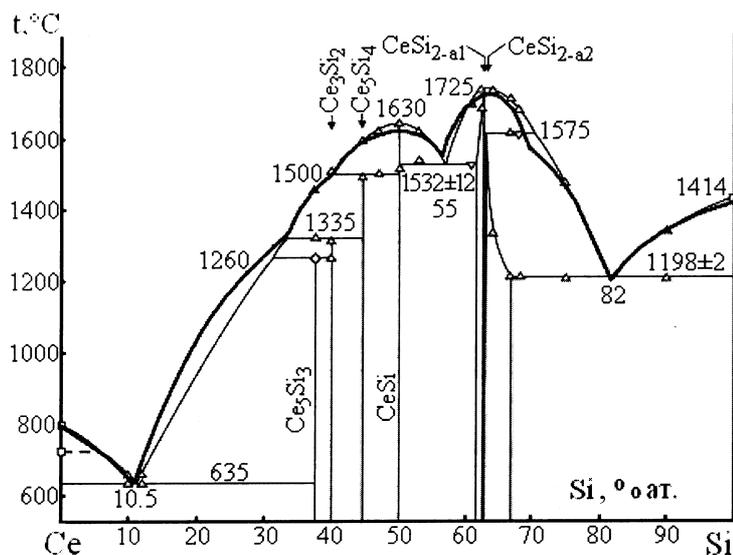


Рис. 7. Рассчитанная нами линия ликвидуса диаграммы состояния системы Ce—Si (жирная) в сравнении с данными [10].

дификация соединения  $CeSi_{2-a1}$  должна распаться или претерпеть фазовый переход в рамках полученной термодинамической модели.

Наконец, последними еще не обсуждавшимися экспериментальными данными являются энтальпии образования интерметаллидов. Из табл. 1 видно, что для  $CeSi$  и  $CeSi_2$  эти величины как в нашей модели, так и в модели [6] совпадают с данными [2]. Энтальпия образования интерметаллида  $Ce_5Si_3$ , определенная в работе [3], не может быть приведена в соответствие с нашей моделью. Однако не достигнуто согласия с ней и в модели [6]. С нашей точки зрения, возможно два варианта решения этого противоречия. Согласно первому, диаграмма состояния может либо содержать какие-нибудь неучтенные соединения в области  $0.1 < x_{Si} < 0.375$ , либо температуры плавления эвтектического сплава при  $x_{Si} \approx 0.1$  и/или соединения  $Ce_5Si_3$  определены в [9] неточно. Но более вероятен второй вариант, согласно которому именно теплота образования  $Ce_5Si_3$  в [3] является заниженной. Это подтверждается также значениями  $\Delta_f H$  приведенных ниже интерметаллидов  $Me_5Si(Ge)_3$ , которые можно ожидать близкими по свойствам к  $Ce_5Si_3$ :

Интерметаллид	$Y_5Si_3$	$La_5Ge_3$	$Ce_5Ge_3$	$Pr_5Ge_3$
$-\Delta_f H$ , кДж/моль	71.7	68	73.4	70.4

Таким образом, полученное нами при оп-

тимизации значение  $\Delta_f H(Ce_5Si_3) = -68.3$  кДж/моль может оказаться достаточно достоверным.

**РЕЗЮМЕ.** З критично проаналізованих даних виведено ентальпії змішування рідких сплавів системи Ce—Si, які також визначено методом ізопериметричної калориметрії в інтервалі  $0 < x_{Si} < 0.3$  при 1870 К. Ці дані узгоджуються з літературними. Термодинамічні властивості рідких сплавів розраховані в повному концентраційному інтервалі з використанням моделі ідеального асоційованого розчину. Установлено, що активності компонентів розплавів системи Ce—Si виявляють значні від'ємні відхилення від ідеальних розчинів і вказують на великі екзотермічні ефекти. Мінімум ентальпії змішування складає  $-74.0 \pm 2.2$  кДж/моль при  $x_{Si} = 0.53$ . Оптимізована діаграма стану системи Ce—Si із використанням сучасних літературних даних. На відміну від інших оціночних діаграм стану вона добре узгоджується з цими даними в повному концентраційному інтервалі. Лише для області плавлення сполуки  $CeSi_2$  спостерігається певне неузгодження, що, імовірно, може вказувати на фазові переходи цієї сполуки.

**SUMMARY.** Enthalpies of mixing of liquid alloys of the Ce—Si system were derived from critically analysed data. Also they are determined by the calorimetry method at 1870 K over the range  $0 < x_{Si} < 0.3$ , and our results confirm the data in literature. Thermodynamic properties of liquid alloys were calculated over the whole concentration range using the model of ideal associated solution. It was found that the activities of components of the Ce—Si melts have significant negative deviations from ideal behaviour; and the enthalpies of mixing show large exothermic effects. Minimum value of mixing enthalpy is  $-74.0 \pm 2.2$  kJ/mole at  $x_{Si} = 0.53$ . The phase diagram of the Ce—Si system was optimized with the use of the most up-to-date experimental data. Unlike the other assessed phase diagrams of this system found in literature, it agrees with these data in the whole concentration range. Only within the  $CeSi_2$  compound melting region, there are some disagreements, which may probably indicate on some phase transitions of this compound.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Massalski B. Binary Alloy Phase Diagrams. -American Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1986. -Vol. 1, 2.
2. Colinet C. // J. Alloys Comp. -1995. -225. -P. 409—422.
3. Meschel S.V., Kleppa O.J. // Ibid. -1996. -243. -P. 186—193.

4. Рысс Г.И., Есин Ю.О., Строганов А.И., Гельд П.В. // Журн. физ. химии. -1977. -**51**, № 1. -С. 232—234.
5. Судацкова В.С., Горобец Ю.Г., Баталин Г.И. // Расплавы. -1988. -**2**, № 6. -С. 79—81.
6. Grobner J., Mirkovic D., Schmid-Fetzer R. // Metallurgical and materials transactions A, Nov. -2004. -**35A**. -P. 3349—3362.
7. Березуцкий В.В., Иванов М.И. // Порошк. металлургия. -2009. -№ 7/8. -С. 111—119.
8. Dinsdale A.T. // Calphad. -1991. -**15**(4). -P. 319—427.
9. Benesovsky F., Nowotny H., Pifger W., Rassaerts H. // Monatsh. Chem. -1966. -**97**. -P. 221—229.
10. Bulanova M.V., Zheltov P.N., Meleshevich K.A. et al. // J. Alloys Comp. -2002. -**345**. -P. 110—115.

Институт проблем материаловедения  
им. И.Н.Францевича, Киев  
Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко

Поступила 21.07.2011