

Л. О. Романова, В. С. Судавцова, К. Ю. Пастушенко,  
В. Г. Кудін, М. І. Іванов\*

## ВЗАЄМОДІЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Sb—Eu

Методом калориметрії вперше визначено термодинамічні властивості сплавів системи Sb—Eu за температури 1200 К в інтервалах складів  $0 \leq x_{\text{Sb}} \leq 0,6$  і  $0,8 \leq x_{\text{Sb}} \leq 1,0$ . Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування дорівнює  $-65,5 \pm 0,5$  кДж/моль за умови  $x_{\text{Sb}} = 0,5$ .

**Ключові слова:** термодинамічні властивості, сполуки, розплави, Sb, Eu.

### Вступ

Сплави і сполуки стибію з РЗМ та перехідними металами проявляють термоелектричні, магнітні властивості. Для науково обґрунтованого їх отримання необхідно знати як їх діаграми стану, так і термодинамічні властивості різних фаз, в тому числі і рідкої. Сплави системи Sb—Eu практично не досліджені — не побудовано діаграму стану і не визначено термодинамічні властивості жодної із фаз, крім значення першої парціальної ентальпії змішування європію [1]. Тому мета даної роботи — дослідити методом калориметрії парціальні ентальпії змішування компонентів розплавів системи Sb—Eu зі сторони стибію і європію за температури 1200 К, а потім із цих даних розрахувати аналогічні для усього концентраційного інтервалу, а із них — інтегральні величини.

Методику проведення дослідів і обробки результатів наведено в роботі [2]. Зміни температури калориметричної ванни, які відбувалися під час скидання зразків до неї, фіксували в цифровому вигляді на комп'ютері, а площі піків, що записувалися, обчислювали за програмою Origin. Парціальні мольні ентальпії компонентів розраховували за рівнянням теплового балансу.

Встановлені парціальні ентальпії змішування стибію та європію наведено на рис. 1. На основі цих даних розраховано  $\Delta H$  і  $\Delta \bar{H}_i$  для всього інтервалу концентрацій (рис. 1). Значення  $\Delta H$ ,  $\Delta \bar{H}_i$  вивчених розплавів системи Sb—Eu за умови округлених концентрацій наведено в табл. 1.

Методом ЕРС в інтервалі температур 800—1000 К встановлено  $\Delta \bar{H}_{\text{Eu}}^{\infty} = -266,0 \pm 3,1$  кДж/моль і  $\Delta \bar{S}_{\text{Ce}}^{\infty} = -91,3 \pm 3,6$  Дж/моль·К в двофазній області (розплав +  $\text{EuSb}_2$ ) системи Eu—Sb. Порівняння цих

\* Л. О. Романова — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; В. С. Судавцова — професор, доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник цієї ж установи; К. Ю. Пастушенко — молодший науковий співробітник цієї ж установи; В. Г. Кудін — доцент, кандидат фізико-математичних наук кафедри фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка; М. І. Іванов — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ.

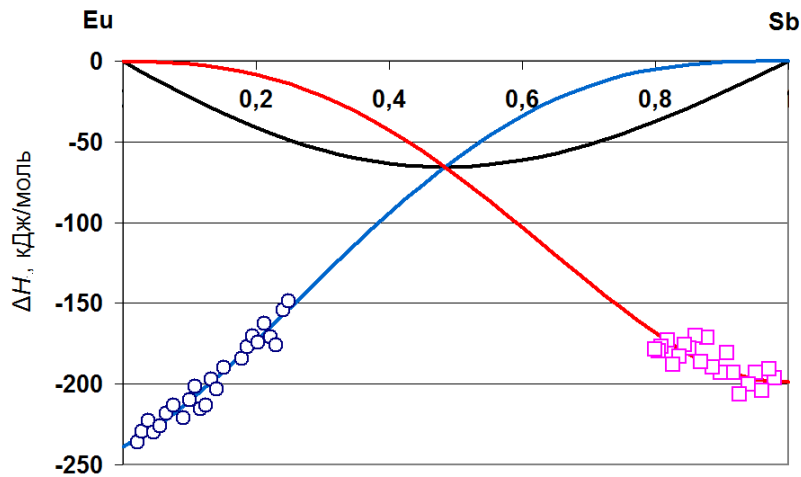


Рис. 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Sb—Eu за температури 1200 К: точки — експеримент; лінії — апроксимовані дані

Fig. 1. Partial and integral enthalpies of mixing the melts of the Sb—Eu system at a temperature of 1200 K: points — experiment; lines — approximated data

Т а б л и ц я . 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Sb—Eu за умови округлених концентрацій за температури 1200 К

Table. 1. Partial and integral enthalpies of mixing of the melts of the Sb—Eu system at rounded concentrations at a temperature of 1200 K

$x_{\text{Sb}}$	$\Delta H$	$\Delta \bar{H}_{\text{Eu}}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Sb}}$
0	0,0	0,0	$-238,9 \pm 12,1$
0,1	$-22,5 \pm 0,1$	$-1,6 \pm 0,05$	$-210,7 \pm 10,5$
0,2	$-41,4 \pm 0,2$	$-8,3 \pm 0,4$	$-173,5 \pm 8,6$
0,3	$-55,2 \pm 0,3$	$-21,9 \pm 1,4$	$-133,1 \pm 6,7$
0,4	$-63,4 \pm 0,4$	$-42,8 \pm 2,8$	$-94,3 \pm 4,7$
0,5	$-65,5 \pm 0,5$	$-70,5 \pm 4,0$	$-60,5 \pm 3,1$
0,6	$-61,5 \pm 0,4$	$-103,0 \pm 5,1$	$-33,8 \pm 1,7$
0,7	$-51,9 \pm 0,3$	$-137,1 \pm 6,8$	$-15,4 \pm 0,8$
0,8	$-37,5 \pm 0,2$	$-168,4 \pm 8,4$	$-4,8 \pm 0,4$
0,9	$-19,6 \pm 0,1$	$-191,2 \pm 9,6$	$-0,6 \pm 0,03$
1	0,0	$-198,7 \pm 10,0$	0,0

даних із нашими показало, що вони узгоджуються між собою лише якісно.

На даний час визначено ентальпії утворення сполук LnSb методом калориметрії і ЕРС [3—12], а також розраховано і прогнозовано [13, 14] (табл. 2).

Т а б л и ц я 2. Ентальпії утворення  $\Delta_f H$  (кДж/моль) еквіатомних сполук LnSb; різниці мольних об'ємів ( $\text{cm}^3/\text{моль}$ ) і електронегативностей компонентів розплавів систем Ln—Sb

T a b l e 2. Enthalpy of the formation of the aqueatoms compounds LnSb  $\Delta_f H$  (kJ / mole); the difference in molar volumes ( $\text{cm}^3/\text{mole}$ ) and the electronegativity of the components of the melts of the Ln—Sb systems

Сполука	Дані [3]	Інші експериментальні дані	Модель Міедеми [13]	Прогноз, Colinet [14]	$\Delta V$	$\Delta \chi$
LaSb		-130,5 [4]	-124	-118	4,34	0,95
CeSb		-126,4 [5]	-122	-114	2,48	0,93
PrSb		-126 [6]	-121	-109	2,6	0,92
NdSb		-123,0 [7]	-120	-106	2,36	0,91
SmSb		-122,0 [8]	-119	-101	1,73	0,88
EuSb		-65 (наші)			10,79	0,85
GdSb	-103	-137,0 [9]	-119	-96	1,77	0,85
TbSb	-177		-118	-94	1,05	0,85
DySb	-181	-114 [10]	-117	-93	0,77	0,83
HoSb	-63,8	-126,6 [11]	-116	-91	0,53	0,82
ErSb	-108,6	-113,4 [11]; -131 [1]	-116	-89	0,25	0,81
TmSb	-157		-115	-88	0,09	0,82
YbSb	-62		-98; -95		6,68	0,95
LuSb		-94 [12]; -119,2 [11]; -114 [1]	-115	-87	0,452	0,78

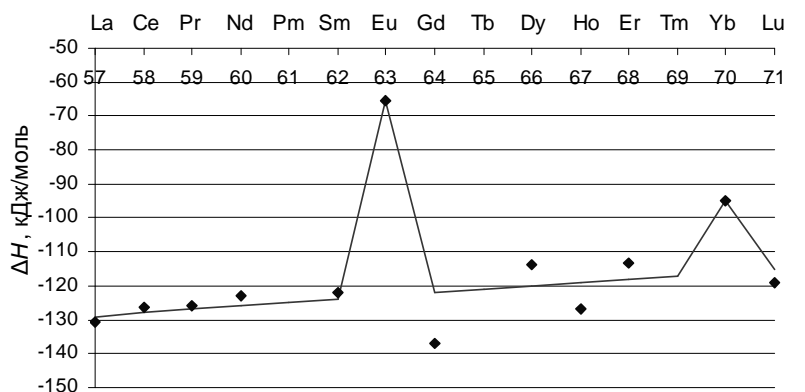
Видно, що повного узгодження між експериментальними і розрахованими даними немає.

Але складнішою виявилася ситуація із термодинамічними властивостями рідких сплавів систем Sb—РЗМ. Термохімічні властивості розплавів систем Sb—Ce (Yb) досліджені лише в роботах [15, 16] за температур 1200 і 1600 К. Згідно з даними цих робіт,  $\Delta H_{\min} = -126$  і  $-95$  Дж/моль відповідно. Ці величини є значно більш екзотермічними за аналогічні дані для Sn—Ce ( $-67,2$  кДж/моль) [2] і In—Ce ( $-43,5$  кДж/моль) [17]. Це викликано тим, що Sb є найбільш електронегативним *p*-елементом порівняно з In і Sn. Тому для інших розплавів систем Sb—РЗМ слід очікувати таких же великих екзотермічних значень ентальпій змішування, як і для систем Sb—Ce (Yb). Підставою для цього є ентальпії утворення ряду моностабідів РЗМ, які наведено в роботах [3—12] і табл. 2. На даний

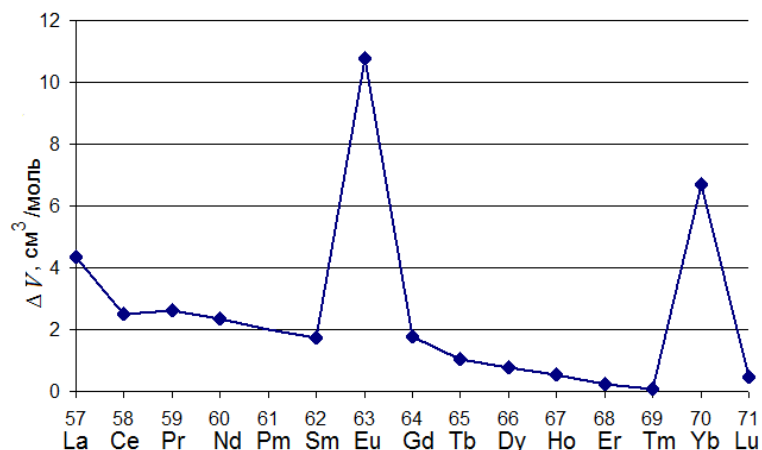
час також наявні дані для  $\overline{\Delta H}_{\text{PЗМ}}^{\infty}$  в розплавах систем Sb—PЗМ, встановлені методом ЕРС за температур 800—1100 К [1].

Порівняння мінімальних ентальпій утворення рідких фаз подвійних систем Ce (Yb)—Sb і сполук CeSb (YbSb) показало, що вони майже однакові. Тому і для інших розплавів і фаз систем Sb—PЗМ можна очікувати таку ж властивість.

Для розплавів системи Sb—Yb [16]  $\Delta H_{\text{min}} = -95$  кДж/моль, що є менш екзотермічним, ніж для Ce—Sb. Це обумовлено тим, що для розплавів системи Sb—Y розмірний фактор є більшим, ніж для Ce—Sb (табл. 2, рис. 2).



a



б

Рис. 2. Залежності  $\Delta H_{\text{min}}$  (a) та  $\Delta V$  (б) в системах Sb—PЗМ від порядкового номеру (a) PЗМ

Fig. 2. Dependences of  $\Delta H_{\text{min}}$  (a) and  $\Delta V$  (б) in systems Sb—REM from the serial number (a) of REM

Для сплавів Sb—Eu маємо ще менш екзотермічне значення мінімальної ентальпії змішування порівняно з розплавами Sb—Yb ( $\sim -65,5$  кДж/моль) через більші  $\Delta V$  і менші  $\Delta \chi$ . З врахуванням складності досліджень термохімічних розплавів систем, що містять РЗМ, нами зроблено прогноз аналогічних параметрів для недосліджених подвійних систем Sb—РЗМ. Для цього були використані наявні літературні і власні дані для мінімумів інтегральних ентальпій змішування розплавів, а також ентальпій утворення сполук LnSb, які представлені у вигляді їх залежностей від порядкового номера РЗМ. Прогнозовані значення мінімальних ентальпій змішування не досліджених сплавів систем Sb—РЗМ наведені на рис. 2, а. Видно, що залежності, представлені на рис. 2, а, б, є симбатними. Тому термохімічні властивості розплавів і фаз систем Sb—РЗМ обумовлені в основному розмірним фактором.

### **Висновки**

Визначені вперше методом калориметрії ентальпії змішування розплавів системи Sb—Eu є значними екзотермічними величинами в усьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування дорівнює  $-65,5 \pm 0,5$  кДж / моль за умови  $x_{\text{Sb}} = 0,5$ .

**РЕЗЮМЕ.** Методом калориметрии впервые определены термохимические свойства сплавов системы Sb—Eu при температуре 1200 К в интервалах составов  $0 \leq x_{\text{Sb}} \leq 0,6$  и  $0,8 \leq x_{\text{Sb}} \leq 1,0$ . Установлено, что минимальное значение энтальпии смешения равно  $-65,5 \pm 0,5$  кДж / моль при условии  $x_{\text{Sb}} = 0,5$ .

**Ключевые слова:** термохимические свойства, соединения, расплавы, Sb, Eu.

1. Лебедев В. А. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов / В. А. Лебедев, В. И. Кобер, Л. Ф. Ямщиков. — Челябинск : Metallurgy, Челяб. отд., 1989. — 336 с.
2. Судацова В. С. Термодинамічні властивості та фазові рівноваги в сплавах системи Ce—Sn / [В. С. Судацова, К. Ю. Пастушенко, М. А. Шевченко та ін.] // Порошковаз металургия. — 2018. — № 7/8. — С. 136—144.
3. Chua K. S. A simple direct-reaction calorimeter and some observations on the heats of formation of IIIA-VB sodium chloride structures / K. S. Chua, J. N. Pratt // Thermochemica Acta. — 1974. — **8**. — P. 409.
4. Borzone G. Heats of formation of lanthanum-antimony alloys / [G. Borzone, A. Borsese, A. Saccone, R. Ferro] // J. Less-Common Metals. — 1979. — **65**. — P. 253.
5. Borsese A. Heats of formation of Ce—Sb alloys / [A. Borsese, G. Borzone, D. Mazzone, R. Ferro] // Ibid. — 1981. — **79**. — P. 57.
6. Borzone G. Determination of heats of formation of praseodymium antimonides / [G. Borzone, A. Borsese, G. Zanichchi, R. Ferro] // J. Thermal Analysis. — 1982. — **25**. — P. 433.

7. *Borsese A.* Heats of formation of neodymium-antimony alloys / [A. Borsese, R. Ferro, R. Capelli, S. Delfino] // *J. Less-Common Metals*. — 1977. — **55**. — P. 77—83.
8. *Borzzone G.* Antimony compounds of the rare earths: Heats of formation of the Sm-Sb alloys / [G. Borzzone, A. Borsese, S. Delfino, R. Ferro] // *Zeitschrift für Metallkunde*. — 1985. — **76**. — P. 208.
9. *Горячева В. И.* Изучение термодинамических свойств антимионида гадолиния методом электродвижущих сил / В. И. Горячева, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов // Докл. АН СССР. — 1971. — **197**. — С. 389—392.
10. *Ferro R.* On the thermochemistry of the rare earth antimonides. The Dy—Sb system / R. Ferro, G. Borzzone, G. Cacciamani // *Thermochimica Acta*. — 1988. — **129**. — P. 99.
11. *Горячева В. И.* Термодинамическое исследование моноантимионидов гольмия и эрбия методом электродвижущих сил / В. И. Горячева, Я. И. Герасимов, В. П. Васильев // Журн. физ. химии. — 1981. — **55**. № 4. — С. 1080—1082.
12. *Герасимов Я. И.* Термодинамическое исследование свойств моноантимионида лютеция / Я. И. Герасимов, В. И. Горячева, В. П. Васильев // Докл. АН СССР. — 1979. — **247**. — С. 135—137.
13. *De Boer F. R.* Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d-metals. I. Alloys of scandium, titanium and vanadium / F. R. De Boer, R. Boom, A. R. Miedema // *Phys. B*. — 1980. — **101**. — P. 294.
14. *Colinet C.* Experimental and calculated enthalpies of formation of rare earth—tin alloys / [C. Colinet, A. Pasturel, A. Percheron, I. Achard] // *J. Less-Common Metals*. — 1984. — **102**, No. 2. — P. 167—177.
15. *Usenko N.* Mixing enthalpies in binary Ce—Sb and ternary Ce—Co—Sb liquid alloys / [N. Usenko, N. Kotova, M. Ivanov, V. Berezutski] // *Int. J. Mater. Res.* — 2013. — **104** (1). — P. 46—50.
16. *Судавацова В. С.* Термодинамические свойства сплавов двойной системы Sb—Yb / [В. С. Судавацова, М. А. Шевченко, М. И. Иванов и др.] // Журн. физ. химии. — 2017. — № 7. — С. 1102—1110.
17. *Иванов М. І.* Термодинамічні властивості сплавів подвійної системи Ce—In / [М. І. Іванов, В. В. Березуцький, М. О. Шевченко, В. С. Судавацова] // Порошковая металлургия. — 2015. — № 3—4. — С. 84—92.

Надійшла 22.10.18

**Romanova L. O., Sudadtsova V. S., Pastushenko K. Yu.,  
Kudin V. G., Ivanov M. I.**

#### **Interaction in the Sb—Eu system alloys**

The calorimetry method was used to determine for the first time the thermochemical properties of alloys of the Sb—Eu system at temperatures of 1200 K in the ranges of compositions  $0 \leq x_{\text{Sb}} \leq 0,6$  and  $0,8 \leq x_{\text{Sb}} \leq 1,0$ . It is established that the minimum value of the enthalpy of mixing is  $-65,5 \pm 0,5$  kJ / mol under the condition  $x_{\text{Sb}} = 0,5$ .

**Keywords:** thermochemical properties, compounds, melts, Sb, Eu.