

УДК 541.11

Н. Котова, канд. хім. наук
 nkotova61@gmail.com;
 Н. Усенко, канд. хім. наук;
 Н. Головата, канд. хім. наук
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЕНТАЛЬПІІ ЗМІШУВАННЯ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Ce-Cu-Sb

Ентальпії змішування рідких сплавів потрійної системи Ce-Cu-Sb змодельовані для всього концентраційного трикутника з використанням раніше успішно застосованого до систем такого типу "геометричного" рівняння Тупа. Найбільше значення розрахованої нами інтегральної ентальпії змішування розплавів цієї системи дорівнює $-121,4$ кДж·моль⁻¹, що не перевищує максимального значення аналогічної величини у розплавах системи Sb-Ce. Встановлено монотонне збільшення екзотермічних значень ентальпій змішування від кута купруму до сторони трикутника, утвореної системою Ce-Sb, що вирізняється найбільшою енергетикою взаємодії компонентів серед трьох граничних подвійних систем зазначеної потрійної. Цей факт дозволяє зробити висновок про те, що внесок взаємодії компонентів стибію та церію в енергетику потрійного сплавоутворення в системі Ce-Cu-Sb є визначальним, і додавання атомів купруму призводить тільки до суттєвого зниження енергії взаємодії компонентів потрійного сплаву. Показано, що область максимальної взаємодії компонентів у рідкому стані в цій системі повністю відповідає концентраційному інтервалу існування у твердому стані потрійних сполук, що свідчить про збереження суттєвої взаємодії між різнойменними компонентами і в рідкому стані.

Ключові слова: церій, купрум, стибій, ентальпії змішування.

Вступ. Рідкісноземельні антимоніди, особливо багатокомпонентні фази, що містять перехідні метали, викликають великий інтерес завдяки важливим фізичним властивостям та особливостям електронної будови. Вважається, що наявна f-p і f-d гібридизація забезпечує механізми магнітного обміну в фазах, таких як UMsb₂ (M = Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Ag, Au) [1]. Автори [2] встановили анізотропні магнітні та електричні властивості потрійних сполук CeTsb₂ (де T = Cu, Au, Ni). В роботі [3] автори досліджували іншу потрійну сполуку цієї системи Ce₃Cu₃Sb₄ і показали, що вона є напівпровідниковим феромагнетиком на основі церію, а дослідники [4] назвали цю сполуку напівметалом зі спонтанним магнітним моментом. Слід зазначити, що зараз широко досліджуються нові термоелектричні матеріали зі структурою скутерудиту, що містять 3d-перехідні метали та РЗМ [5, 6], до яких належать і сполуки досліджуваної потрійної системи.

Достовірні знання щодо термодинамічних властивостей таких систем є важливими для встановлення взаємозв'язку між енергіями взаємодії компонентів та структурою і властивостями таких матеріалів, для встановлення фазових співвідношень в них в залежності від температури. Крім того, дослідження властивостей рідкої фази дає можливість встановити зв'язок між структурою і властивостями твердої й рідкої фаз та зрозуміти, наскільки рідина зберігає впорядкування, властиве твердим потрійним сполукам. Висвітлення цього питання є фундаментальним і нагальним завданням теорії рідкого стану.

Об'єкти та методи дослідження. Раніше методом високотемпературної ізоперіболічної калориметрії нами було досліджено термохімічні властивості двох потрійних систем: Ce-Co-Sb при 1600 K [7] та Ce-Fe-Sb при 1700 K [8], а в системі Ce-Ni-Sb, для якої натепер відсутні експериментальні дані, було змодельовано [9] ентальпії змішування розплавів із застосуванням "геометричного" методу розрахунку властивостей потрійних систем за даними тільки граничних подвійних систем. В даній роботі ми продовжили дослідження властивостей систем ряду Ce-3d-метал-Sb, розглянувши систему, що містить купрум.

Для системи Ce-Cu-Sb відомі лише проведені авторами роботи [10] дослідження фазового складу системи методом рентгенівської дифракції на порошок та електронно-зондового рентгенівського аналізу, де побудовано ізотерму при 670/870 K та визначено 5 потрійних сполук: CeCu₂Sb₂, Ce₃Cu₃Sb₄, CeCuSb₂, Ce₅₀Cu₈Sb₄₂, Ce₂Cu_{0,2}Sb_{0,8}.

Літературні відомості про дослідження термохімічних властивостей рідких сплавів цієї системи натепер відсутні.

Для отримання уявлення про енергетику взаємодії компонентів у розплавах цієї системи в цій роботі ми змодельували величини інтегральних ентальпій змішування ($\Delta_m H$) і побудували проєкції ізоентальпій змішування для всього концентраційного трикутника.

Відомі декілька "геометричних" моделей, які описують термодинамічні властивості розчинів за допомогою поліноміальних функцій різних типів. Потрійні та більш складні системи характеризуються шляхом усереднення властивостей граничних подвійних систем з використанням різних схем геометричного підсумовування параметрів граничних бінарних систем (методи Колера [11], Боньє-Кабо [12], Тупа [13] та Муггіану [14] та інш.). Кожний метод використовує ваговий фактор, який побудовано таким чином, що кінцевий вираз може бути зведений до формули моделі регулярного розчину.

Результати та їх обговорення. Для вибору найбільш адекватної моделі ми застосували висновки, зроблені нами при використанні зазначених "геометричних" моделей для розрахунку ентальпій змішування в розплавах систем Ce-Co(Fe)-Sb та подальшому порівнянні результатів розрахунку з експериментально встановленими величинами [7, 8]. Так, найбільш оптимальним методом розрахунку для системи Ce-Co-Sb є метод Тупа, для Ce-Fe-Sb – Боньє-Кабо.

Нами було використано такі відомості про термохімічні властивості розплавів граничних подвійних систем, що утворюють потрійну Ce-Cu-Sb:

- Sb-Ce – [7], високотемпературна калориметрія при 1600 K ($\Delta_m H^{extr.} = -123,0$ кДж моль⁻¹ при $x_{Ce} = 0,55$);
- Cu-Sb – [15], для всього інтервалу концентрацій термодинамічні властивості змодельовані за теорією ідеального асоційованого розчину з використанням процедури ThermoCalc на основі експериментальної інформації, наведеної в літературі (при 1375 K ($\Delta_m H^{extr.} = -5,9$ кДж моль⁻¹ при $x_{Sb} = 0,75$);
- Cu-Ce – [16], високотемпературна калориметрія при 1523 K ($\Delta_m H^{extr.} = -12,3 \pm 0,6$ кДж моль⁻¹ при $x_{Ce} = 0,34$).

На рис. 1 наведені концентраційні залежності $\Delta_m H$ розплавів цих систем.

Очевидно, що найбільш екзотермічною є взаємодія компонентів у подвійній системі Sb-Ce, а найменша взаємодія між різнойменними частинками спостерігається у розплавах системи Cu-Sb.

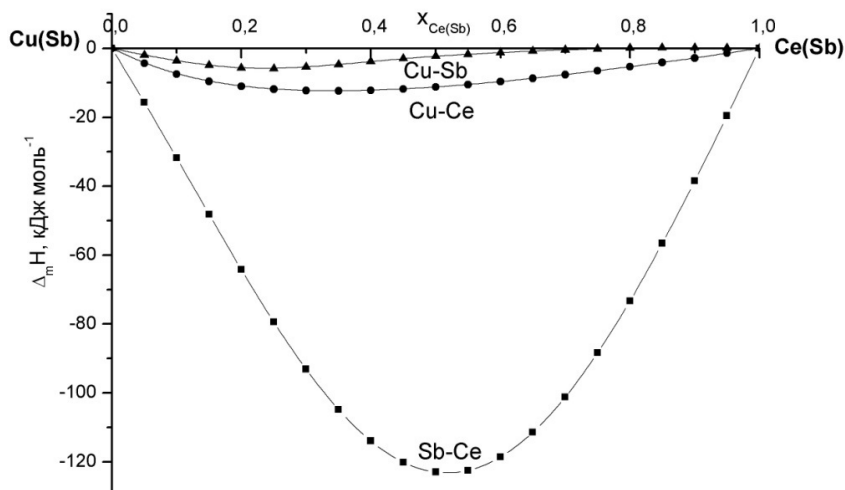


Рис. 1. Концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування розплавів систем Sb-Ce – [7], 1600 K, Cu-Sb [15], 1375 K; та Cu-Ce – [16], 1523 K

Серед досліджених нами раніше систем ряду Ce-Fe(Co, Ni)-Sb найбільш подібною до Ce-Cu-Sb за співвідношенням енергетики взаємодії компонентів у граничних подвійних системах є система Ce-Co-Sb: в розплавах системи Co-Sb $\Delta_m H^{\text{extr}} = -6,27 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, Co-Ce $\Delta_m H^{\text{extr}} = -14,63 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для цієї системи найбільш близькими до експериментальних виявились дані, змодельовані за методом Тупа із використанням як базисної граничної системи Co-Sb. Мінімальне відхилення значень експериментальних ентальпій від змодельова-

них склало 4% відн., тоді як за моделлю Бонье-Кабо – 6%, Колера – 9% та Муггіану – 13%. Слід зазначити, що практично всі методи (крім Муггіану) забезпечують похибку, меншу за похибку калориметричного експерименту, яку зазвичай вважають рівною 10%.

Тому для розрахунку інтегральних ентальпій змішування розплавів системи Ce-Cu-Sb ми застосували саме метод Тупа з використанням як базисної граничної подвійної системи Cu-Sb. На рис. 2 наведено схему розрахунку за цим методом.

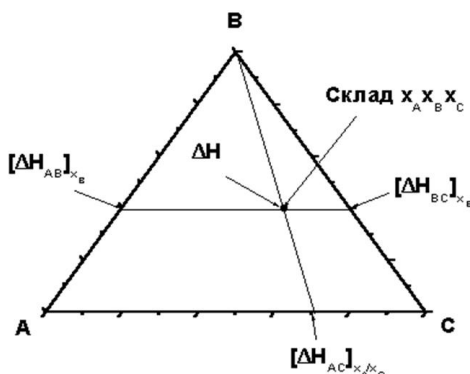


Рис. 2. Геометрична схема підсумовування для розрахунків за рівнянням Тупа

Формула, за якою проводилось моделювання за методом Тупа, має такий вигляд:

$$\Delta H_{ABC} = \frac{x_C}{1-x_B} (\Delta H_{BC})_{x_B} + \frac{x_A}{1-x_B} (\Delta H_{AB})_{x_B} + (1-x_B)^2 (\Delta H_{AC})_{x_C} \frac{x_A}{x_C}$$

де ΔH_{ABC} – інтегральна ентальпія змішування сплаву потрійної системи складу $x_A x_B x_C$; ΔH_{BC} , ΔH_{AB} , ΔH_{AC} – інтегральні ентальпії змішування сплавів подвійних систем для складів, вибраних за схемою, зображеною на рис. 2.

Найбільше значення розрахованої нами інтегральної ентальпії змішування потрійних розплавів системи Ce-Cu-Sb дорівнює $-121,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, що не перевищує максимального значення аналогічної величини у розплавах системи Sb-Ce. На рис. За наведеною проекцією отриманих ізоліній інтегральних ентальпій змішування розплавів Ce-Cu-Sb на концентраційний трикутник.

Встановлено монотонне збільшення екзотермічних значень ентальпій змішування від кута купруму до сторони трикутника, утвореної системою Ce-Sb, що вирізняється найбільшою енергетикою взаємодії компонентів серед трьох граничних подвійних систем зазначеної потрійної. На наш погляд, є сенс наочно порівняти розташування областей максимальної взае-

модії компонентів цієї системи в рідкому і твердому станах. Для цього на рис. 3б наведено її ізотермічний переріз при 670/870 K за даними [10]. З рис. 3 очевидно, що область максимальної взаємодії компонентів у рідкому стані в цій системі повністю відповідає концентраційному інтервалу існування у твердому стані потрійних сполук за даними [10], що свідчить про зберігання суттєвої пріоритетної взаємодії між різноіменними компонентами і в рідкому стані.

Тому обґрунтовано можна сказати, що внесок взаємодії компонентів стибію та церія в енергетику потрійного сплавоутворення в системі Ce-Cu-Sb є визначальним і додавання атомів міді призводить тільки до суттєвого зниження взаємодії компонентів потрійного сплаву. Можна також висунути припущення, що хімічний зв'язок в цій системі в рідкому стані також частково йонний з певною металічною складовою по аналогії із висновками з дослідження розплавів системи Ce-Co-Sb, оскільки існує повна аналогія в топології ізоліній інтегральних ентальпій змішування із такими в розплавах системи Ce-Co-Sb [7].

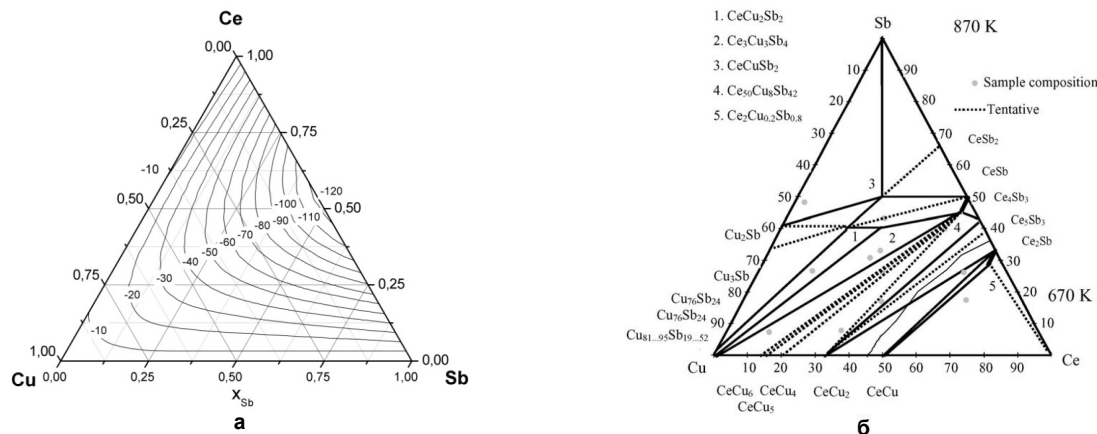


Рис. 3. Ізоентальпії змішування розплавів потрійної системи Ce-Cu-Sb, розраховані за методом Тупа, (а) та ізотермічний переріз системи Ce-Cu-Sb при 670/870 К [10] (б)

Висновки. Інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ce-Cu-Sb на основі даних граничних подвійних систем Ce(Cu)-Sb та Ce-Cu змодельовано за "геометричною" моделлю Тупа та побудовано проекції ізоентальпій для всього концентраційного інтервалу. Область максимальної взаємодії компонентів у рідкому стані в цій системі повністю відповідає концентраційному інтервалу існування в цій системі у твердому стані потрійних сполук. Внесок взаємодії компонентів стибію та церію в енергетику потрійного сплавоутворення в системі Ce-Cu-Sb є визначальним і додавання атомів міді призводить тільки до суттєвого зниження взаємодії компонентів потрійного сплаву.

Список використаних джерел

1. Kaczorowski D., Kruk R., Sanchez J.P., Malaman B., Wastin F. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1998, 58, 9227–9237.
2. Thamizhavel A., Takeuchi T., Okubo T., Yamada M., Asai R., Kirita Sh., Galatanu A., Yamamoto E., Ebihara T., Inada Y., Settai R., Onuki Y. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2003, 68, 054427.
3. Patil S., Hossain Z., Paulose P.L., Nagarajan R., Gupta L.C., Godart C. Solid State Commun., 1996, 99, 419–422.

Н. Котова, канд. хим. наук
nkotova61@gmail.com,
Н. Усенко, канд. хим. наук,
Н. Головатая, канд. хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЕНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ce-Cu-Sb

Энтальпии смешения жидких сплавов тройной системы Cu-Ce-Sb смоделированы для всего концентрационного треугольника с использованием ранее успешно примененного к системам такого типа "геометрического" уравнения Тупа. Наибольшее значение рассчитанной нами интегральной энтальпии смешения расплавов этой системы равно $-121,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что не превышает максимальное значение аналогичной величины в расплавах системы Sb-Ce. Установлено монотонное увеличение экзотермических значений энтальпий смешения от угла купрума к стороне треугольника, образованной системой Ce-Sb, отличающейся наибольшей энергетикой взаимодействия компонентов среди трех граничных двойных систем указанной тройной системы. Этот факт позволяет сделать вывод об определяющем вкладе взаимодействия компонентов сурьмы и церия в энергетику тройного сплавообразования в системе Ce-Cu-Sb, и добавление атомов купрума приводит только к существенному снижению энергии взаимодействия компонентов тройного сплава. Показано также, что область максимального взаимодействия компонентов в жидком состоянии в этой системе полностью соответствует концентрационному интервалу существования в твердом состоянии тройных соединений, что свидетельствует о сохранении существенного приоритетного взаимодействия между разноименными компонентами и в жидком состоянии.

Ключевые слова: церий, купрум, сурьма, энтальпии смешения.

N. Kotova, PhD
nkotova61@gmail.com,
N. Usenko, PhD,
N. Golovata, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

ENTHALPIES OF MIXING OF THE CE-CU-SB MELTS

Enthalpies of mixing of liquid alloys of the ternary Ce-Cu-Sb system, solid alloys of which are the promising thermoelectric materials that demonstrate a series of important electro-physical properties, were simulated through the whole concentration triangle using the thermodynamic data for the binary boundary systems obtained in our previous investigations by means of the Toop "geometric" equation, which was successfully applied to analogous systems previously. The calculated value of minimum integral enthalpy of mixing for ternary melts is equal to $-121.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, which is less than the same value in the binary Sb-Ce liquid alloys. A monotone increase of exothermic enthalpies of mixing was established from the copper corner to the Ce-Sb side of the triangle, which has the highest energy of the component interaction among the three binary boundaries of the ternary system. This fact allows us to conclude that Sb and Ce interaction provides the main contribution to the energy of ternary alloy formation, the addition of copper atoms only leads to a significant reduction of component interaction of alloys of the Ce-Cu-Sb system. It is also shown that the region of maximum interaction of the components in the liquid state in this system fully corresponds to a concentration range of existence of ternary compounds in the solid state, which indicates the same order of components interaction in the liquid and solid state in studied system. The calculation of the thermodynamic properties of the liquid ternary alloys of the studied Cu-Ce-Sb system is an important stage in establishing the general aspects of phase equilibria in this system, as well as in determination of a relationship between the distinctive features of component interaction in solid and liquid phases.

Keywords: cerium, copper, antimony, enthalpy of mixing.

4. Wachter P., Degiorgi L., Wetzel G., Schwer H. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1999, 60, 9518–9524.
5. Min Xin-min, Xiao Rui-juan, Wang Hao, Wang Wei-min. J. Wuhan Univ. Technol., 2001, 16(1), 10–13.
6. Nolas G.S., Morelli D.T., Tritt T.M. Annu. Rev. Mater. Sci., 1999, 29, 89–116.
7. Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Berezutski V. Int. J. Mater. Res., 2013, 104, 46–50.
8. Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Berezutski V. Int. J. Mater. Res., 2016, 107, 13–20.
9. Котова Н.В., Усенко Н.І. Вісник Українського матеріалознавчого товариства, 2015, 8, 52–57.
Kotova N.V., Usenko N.I. Visnyk Ukrain'skoho Materialoznavchoho Tovarystva, 2015, 8, 52–57.
10. Morozkin A.V., Nikiforov V.N., Imaoka N., Morimoto I. J. Alloys Compd., 2006, 422, L5–L8.
11. Kohler F. Monatsh. Chem., 1960, 91(4), 738–742.
12. Bonnier E., Caboz R. Comptes Rendus, 1960, 250, 527–529.
13. Toop G.W. T. Metall. Soc. AIME, 1965, 233, 850–855.
14. Muggianu Y.N., Gambino M., Bros J.P. J. Chem. Phys., 1975, 72, 83–88.
15. Gierlotka W., Jendrzeczyk-Handzlik D. J. Alloys Compd., 2009, 484(1–2), 172–176.
16. Турчанин М.А., Николаенко И.В., Баталин Г.И. Расплавы, 1988, 2(1), 25–28.
Turchanin M.A., Nikolaenko I.V., Batalin G.I. Rasplavy, 1988, 2(1), 25–28.

Надійшла до редколегії 21.06.16