

УДК 536,7;541.122

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ Gd-Sn, Sm-Sn

Данные по термодинамическим свойствам сплавов систем олова с лантаноидами (Ln) являются ограниченными и часто противоречивыми. В основном они относятся к сплавам, содержащим не более 25 % Ln, и определены при низких температурах. Даже температуры плавления некоторых тугоплавких соединений в центральной области составов диаграмм состояния остаются неизвестными, а их оцененные значения отличаются иногда на несколько сотен градусов. К таким системам относятся Gd-Sn и Sm-Sn. Литературный обзор для них проведен в [1], и с тех пор почти не поступало новых данных по этому предмету. С незначительными дополнениями эти экспериментальные и оценочные данные приведены в табл. 1. В то же время, необходимость получения достоверных термодинамических данных для этих двойных систем очевидна из наличия в литературе современных работ [2, 3] по исследованию многокомпонентных систем на основе двойных Ln-Sn. Чтобы разрешить противоречия в имеющихся данных, используя более современные варианты диаграмм состояния [1], необходима информация о термодинамических свойствах фаз систем.

Целью работы является исследование методом калориметрии термохимические свойства расплавов двойных систем Gd(Sm)-Sn в широких концентрационных интервалах при 1470–1873 К.

Таблица 1

Литературные термодинамические данные для сплавов двойных систем Sm-Sn и Gd-Sn.

Значения энтальпий – в кДж/моль, энтропий – в Дж/моль/К.

Свойство (Sm-Sn)	Значение	T, К	Ссылка	Метод
$\Delta_f H(SmSn_3)$	-56,0 -56,3±1,5		[5] [6]	Прямая калориметрия Калориметрия растворения в Sn
$\Delta_f H(Sm_2Sn_3)$	-72,7±2,0		[6]	Калориметрия растворения в Sn
$\Delta_f H(Sm_5Sn_3)$	-63,6±3,4		[6]	Калориметрия растворения в Sn
$\Delta_{melt} H(SmSn_3)$ $\Delta_{melt} S(SmSn_3)$	16,7±0,8 12,4±0,6	1345	[5]	Прямая калориметрия
$\Delta \bar{H}_{Sm}(0 < x_{Sm} < 0,25)$ $\Delta \bar{S}_{Sm}(0 < x_{Sm} < 0,25)$	-301,3±4,9 -101,9±5,6	700-1030	[7, 4]	ЭДС для гетерогенных сплавов
$\Delta \bar{H}_{Sm}(0 < x_{Sm} < 0,25)$ $\Delta \bar{S}_{Sm}(0 < x_{Sm} < 0,25)$	-291,6±1,6 -127,2±1,6	700-1014	[9]	ЭДС для гетерогенных сплавов
$\Delta \bar{H}_{Sm}(0 < x_{Sm} < 0,25)$ $\Delta \bar{S}_{Sm}(0 < x_{Sm} < 0,25)$	-293,8±0,9 -129,3±1,2	1000	[8]	ЭДС для гетерогенных сплавов
$\Delta \bar{H}_{Sm}^{\infty}$ $\Delta \bar{S}_{Sm}^{-ex, \infty}$	-237,9±7,2 -62,0±7,0		[4]	ЭДС для гетерогенных сплавов
$\Delta_{dissol} \bar{H}_{Sm}^{\infty}$	-209,2 -221,8±8,4 -240,5±10,5 -190,8 -277	600 750 828 967 1203	[10] [11] [12] [6] [13]	Калориметрия растворения в Sn
$\Delta H(0 < x_{Sm} < 0,32)$	$x(1-x)(-277 + 105.4x)$	1203	[13]	калориметрия по Тиану-Кальве

Продолжение таблицы 1

Свойство (Gd-Sn)	Значение	T, K	Ссылка	Метод
$\Delta_f H(GdSn_3)$	-50,2±2,1	973	[14]	ЭДС
	-48,8		[5]	Калориметрия
	-51,0±3,0	298	[15]	Калориметрия
	-51,9±1,7	299,5	[18]	Калориметрия
	-59		[17]	Оценка
	-46		[16]	Оценка
$\Delta_f H(Gd_5Sn_3)$	-78,2±2,8		[19]	Калориметрия
	-63		[16]	Оценка
	-81		[17]	Оценка
$\overline{\Delta H}_{Gd}^\infty$	-197,5	773-973	[15]	ЭДС для гетерогенных сплавов
	-162,8	969	[18]	Калориметрия
	-162,4±1,7	1095	[20]	Калориметрия
	-157,3±3,5	1274	[20]	Калориметрия
	-149,7±1,4	1468	[20]	Калориметрия
$\Delta_{dissol} \overline{H}_{Gd}^\infty$	-218,4+0,05T(K)	969-1478	[21]	Линейная аппроксимация [20]
$\overline{\Delta S}_{Gd}^{ex,\infty}$	-59,1		[15]	ЭДС для гетерогенных сплавов

Полное описание методики эксперимента представлено нами в [22]. Известно, что самарий является довольно летучим металлом. Чтобы избежать его испарения, мы проводили эксперименты при максимально низкой температуре, но в то же время достаточной, чтобы сплавы находились в жидком состоянии. Сплавы системы Sm-Sn изучали в интервале составов $0 < x_{Sn} < 0,13$ при 1450 К, $0,64 < x_{Sn} < 1$ – при 1480 К, $0,55 < x_{Sn} < 0,66$ – при 1670 К. Сплавы Gd-Sn исследовали в области $0 < x_{Sn} < 0,18$ при 1873 К, $0,63 < x_{Sn} < 0,78$ – при 1640 К, $0,78 < x_{Sn} < 1$ – при 1510 К.

Полученные значения парциальных и интегральных мольных энтальпий (рис. 1) описаны с использованием специальной программы на базе модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР). Параметрами этой модели были энтальпии и энтропии образования известных соединений в твёрдых сплавах и возможных ассоциатов – в жидких (табл. 2). При моделировании было установлено, что температурные зависимости энтальпий смешения расплавов двойных систем Gd(Sm)-Sn не очень сильны. Это можно объяснить очень интенсивным межкомпонентным взаимодействием, уменьшить которое способны лишь гораздо более высокие температуры, > 2000 К.

Таблица 2

Энтальпии (кДж/моль-ат.), и энтропии (Дж/моль-ат./К) образования соединений в жидких и твёрдых сплавах Sm(Gd)-Sn, согласно модели ИАР.

Соединение	$\Delta_f H^{liq}$	$\Delta_f S^{liq}$	$\Delta_f H^{sol}$	$\Delta_f S^{sol}$	Соединение	$\Delta_f H^{liq}$	$\Delta_f S^{liq}$	$\Delta_f H^{sol}$	$\Delta_f S^{sol}$
Sm ₂ Sn	-60,3	-18,3			Gd ₂ Sn	-78,8	-30,5		
Sm ₅ Sn ₃			-72,2	-15,6	Gd ₅ Sn ₃			-83,4	-21,9
Sm ₅ Sn ₄			-75,2	-16,8	Gd ₅ Sn ₄			-82,6	-21,2
					Gd ₁₁ Sn ₁₀			-81,2	-20,8
SmSn	-73,0	-23,6			GdSn	-82,0	-29,2		
Sm ₂ Sn ₃			-71,3	-19,2					
SmSn ₂			-65,1	-17,5	GdSn ₂			-61,5	-14,9
Sm ₃ Sn ₇			-61,8	-16,6					
Sm ₂ Sn ₅			-60,4	-16,2					
SmSn ₃	-52,4	-24,2	-56,3	-15,0	GdSn ₃			-50,2	-11,5

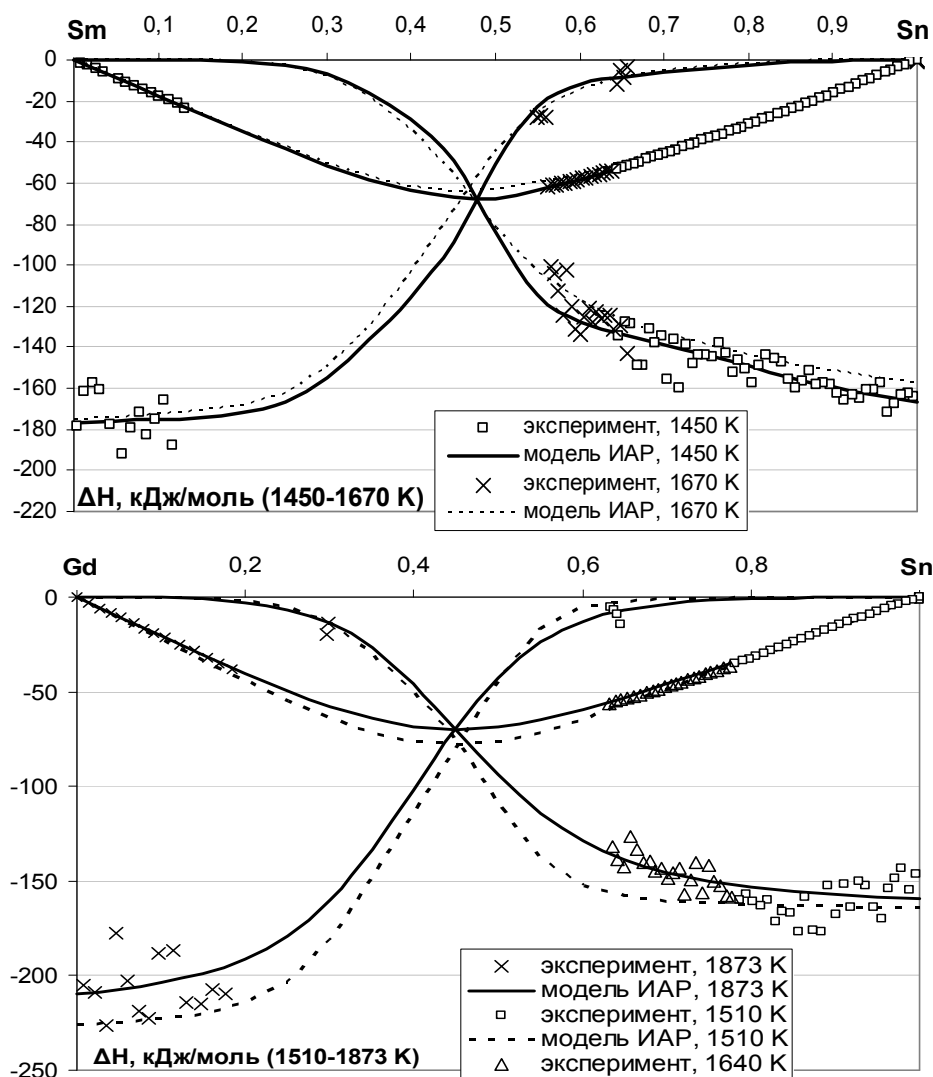


Рис. 1. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов систем Sm–Sn при 1450–1670 К и Gd–Sn при 1510–1873 К, исследованные нами экспериментально (точки) и аппроксимированные по модели ИАР (линии)

Из рис.1 видно, что экзотермические эффекты смешения расплавов двойных систем Sm(Gd)–Sn очень значительны, причём минимумы интегральных энтальпий смешения смещены в сторону лантаноидов. Экстраполируя полученные экспериментальные данные при помощи модели ИАР в область переохлаждённых расплавов, мы установили, что они равны для Sm–Sn – 64,1 кДж/моль при $x_{Sn} = 0,47$ и 1670 К, –67,8 кДж/моль при $x_{Sn} = 0,48$ и 1450 К, а для Gd–Sn – –69,8 кДж/моль при $x_{Sn} = 0,45$ и 1873 К, –77,9 кДж/моль при $x_{Sn} = 0,45$ и 1510 К. Экзотермические эффекты смешения расплавов уменьшаются с температурой, хотя модель ИАР не описывает такой сильной температурной зависимости, как можно было бы заключить из литературных данных (табл.1). Это обусловлено тем, не все эти литературные данные достоверны, так как разброс между ними больший, чем отклонения от рассчитанных нами по модели ИАР при тех же температурах.

Мы рассчитали активности компонентов сплавов Gd(Sm)–Sn по модели ИАР. Они проявляют большие отрицательные отклонения от идеального поведения.

Несмотря на значительное количество работ по исследованию двойных сплавов Sm(Gd)–Sn, до сих пор нет ясности даже относительно числа и структуры соединений в этих системах (особенно Gd–Sn), а тем более о температуре и типе их плавления. Авторы [23] исследовали

диаграмму состояния системы Gd-Sn методами ДТА, РФА и МСА. Они заявляют о существовании соединений (Gd_3Sn_7 , Gd_3Sn_4 , Gd_3Sn), нехарактерных для систем Ln-p-металл [1], причём для Gd_3Sn особенно маловероятен конгруэнтный тип плавления. Структуры этих соединений не определялись, а сплавы исследовались в тиглях из Al_2O_3 и MgO , которые, как известно, реагируют с лантаноидами. Это ставит под сомнение полученные крайне низкие температуры плавления Gd_5Sn_3 , Gd_5Sn_4 , $Gd_{11}Sn_{10}$ – 1243, 1179 и 1095°C. Для проверки данных [23] авторами [1] методом ДТА проведено исследование нескольких сплавов интервала $0 < x_{Sn} < 0,375$. Получено, что температура плавления Gd_5Sn_3 равна 1820°C вместо 1243°C [23], а Gd_5Sn_4 и $Gd_{11}Sn_{10}$ – около 1678°C и 1521°C. В интервале $0 < x_{Sn} < 0,375$ наблюдалась только одна эвтектика (1120°C при $x_{Sn} = 0,11$), а соединение Gd_3Sn не обнаружено. Аналогично, для системы Sm-Sn определённые авторами [1] температуры плавления Sm_5Sn_3 и Sm_5Sn_4 равны 1605 и 1520°C, вместо 1505 и 1420°C согласно [24].

Таким образом, согласно данным [1], температуры плавления наиболее стабильных интерметаллидов систем Gd(Sm)-Sn предполагаются более высокими, чем в ранних работах, и эти высокие температуры лучше коррелируют с аналогичными параметрами подобных систем Ln-Sn, для которых прослеживаются чёткие зависимости от фундаментальных свойств лантаноидов, в первую очередь от атомных радиусов. Используя собственные и литературные данные по энтальпиям смешения жидких и образования твёрдых сплавов, а также достоверные точки диаграмм состояния, мы оценили координаты кривых ликвидус (рис. 2). Видно, что они находятся в согласии с экспериментальными данными [1].

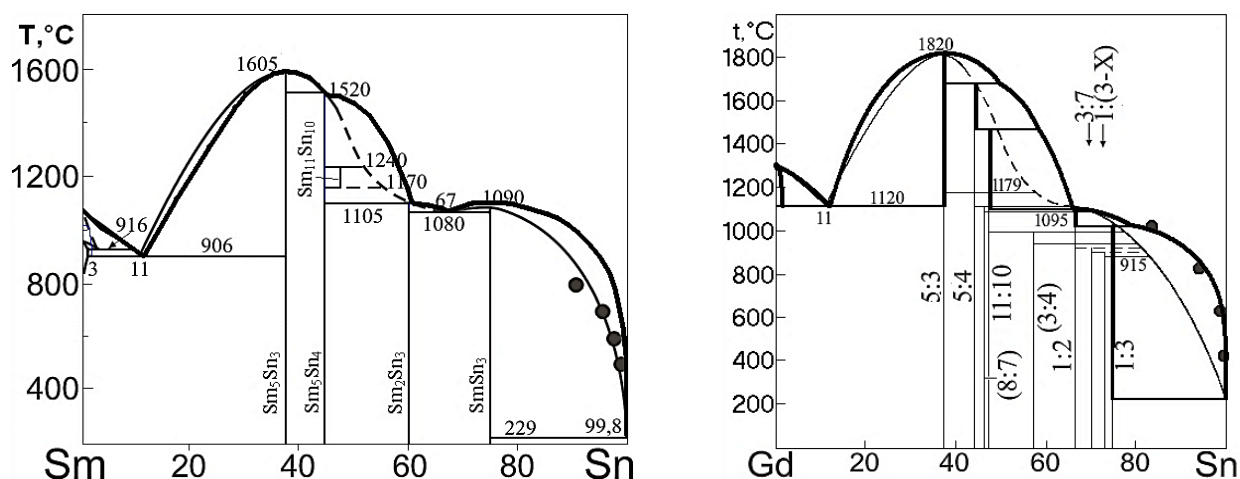


Рис. 2. Линии ликвидус диаграммы состояния систем Sm(Gd)-Sn (жирные), рассчитанные нами с использованием полученных термодинамических моделей, в сравнении с данными [1].

Видно, что полученные термодинамические модели хорошо описывают линию ликвидус системы Gd-Sn в тех областях, где есть достоверные экспериментальные данные, давая в целом картину, аналогичную большинству систем Ln-Sn. Одновременно достигнуто хорошее воспроизведение имеющихся литературных данных для энтальпий образования Sn_2Sn_3 , $SnSn_3$, Gd_5Sn_3 и $GdSn_3$. Как и предусматривалось в работе [1], наиболее экзотермичными являются энтальпии образования тугоплавких соединений Sm_5Sn_3 и Gd_5Sn_3 .

ВЫВОДЫ

Исследование расплавов Sm-Sn и Gd-Sn впервые выполнено методом калориметрии в широком концентрационном интервале. Полученная на основании наших и литературных данных о термодинамических свойствах сплавов и диаграммах состояния систем Sm(Gd)-Sn хорошо описывает эти данные. Средние концентрационные области диаграмм состояния Gd(Sm)-Sn, как и термодинамические свойства расплавов, в этих областях, являются

в значительной мере гипотетическими и, безусловно, требуют дополнительных исследований. Однако в нашей работе впервые получены оценки линий ликвидус, которые согласуются как с закономерным изменением свойств в ряду лантаноидов, так и с термохимическими свойствами жидких сплавов и интерметаллидов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буланова М. В. Взаимодействие редкоземельных металлов с оловом / М. В. Буланова, В. П. Сидорко. – Препринт ИПМ им. Францевича НАН Украины – К., 1994. – 73 с.
2. Phase equilibria of Gd–Sn–Te system at Te rich corner / Y. Zhan, J. Ma, G. Zhang, Z. Hu, C. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – Vol. 475, Iss. 1–2. – 5 May 2009. – P. 281–285.
3. Phase equilibria of the Ag–Gd–Sn ternary system at 400°C / J. L. Liang, Y. Du, Y. Y. Tang, C. Z. Liao, J. L. Meng, H. H. Xu // *Journal of Alloys and Compounds*. – Vol. 481, Iss. 1–2. – 29 July 2009. – P. 264–269.
4. Термодинамические свойства сплавов самария с алюминием, галлием, индием, оловом, сурьмой, свинцом, висмутом / В. А. Лебедев, В. В. Ефремов, В. И. Кобер [и др.] // *Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами*. – М.: Наука, 1975. – С.96–99.
5. Palenzona A. Dynamic differential calorimetry of intermetallic compounds. 1. Heats of formation, heat and entropy of fusion of rare earth-tin compounds // *Thermochimica Acta*. – 1973, 5, N4. – P. 473–480.
6. Percheron A. Mesure calorimetrique de la chaleur de dissolution du samarium dans l'etain. Determination de l'enthalpie de formation des compose definis du systeme etain-samarium / A. Percheron, J. C. Mathieu, F. Trombe // *C.R. Acad. Sci.* – 1968. – C266, N12. – P. 848–851.
7. Термодинамические свойства жидких сплавов легких РЗМ с легкоплавкими металлами / В. И. Кобер, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин // *Тез. науч. сообщ. V Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч.2. Экспериментальные исследования жидких и аморфных металлов*. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. – С.334–336.
8. Кобер В. И. Термодинамические характеристики соединений самария, богатых по легкоплавкому металлу / В. И. Кобер, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 1987. – № 5. – С.116–118.
9. Кобер В. И. Термодинамические свойства сплавов самария с легкоплавкими металлами / В. И. Кобер, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин // *Тез. докл. : V Кольский семинар по электрохимии редких и цветных металлов*. – Апатиты: Кольский филиал АН СССР, 1986. – С. 51.
10. Boom R. Heat of solution of metals in liquid tin // *Scr. Metall.* – 1974. – 8, N11. – P. 1277–1281.
11. Peluso R. F., Pool M. J. (1965). *Proc. of the Fourth Conference on rare earth research*. Ed. L. Eyring. Inc. N-Y, 269.
12. Pratt J. N. Heats of solution of some rare-earth elements in liquid tin / J.N. Pratt, A.W.H. Morris // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1966. – 10, N2. – P. 91–97.
13. Calorimetric investigation on the Pb-Sm and Sn-Sm alloys / A. Berrada, Y. Claire, M.C. Idrissi, R. Castanet // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – 260. – P. 193–195.
14. Кулагина Н. Г. Термодинамические свойства GdSn₃ и его растворов в жидком олове / Н. Г. Кулагина, А. П. Баянов // *Журн. физ. химии*. – 1974. – 48, №1. – С. 233.
15. Кулагина Н. Г. Термодинамика взаимодействия редкоземельных металлов с оловом: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Свердловск, 1980. – 21 с.
16. Experimental and calculated enthalpies of formation of rare earth-tin alloys / C. Colinet, A. Pasturel, A. Percheron-Guegan, J. C. Achard // *J. Less-Common Metals*. – 1984. – 102, N2. – P.167–177.
17. De Boer F. R. Cohesion in Metals : Transition Metal Alloys / F. R. De Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen. – Elsevier, Amsterdam, 1989.
18. Mesures calorimetriques de la chaleur de dissolution du gadolinium dan's l'etain. Determination de l'enthalpie de formation du compose defini GdSn₃ / A. Bacha, C. Chatillon-Colinet, A. Percheron, L. C. Mathieu // *C. R. Acad. Sci.* – 1972. – C274, N7. – S. 680–683.
19. Meschel S. V. Standard enthalpies of formation of some rare-earth stannides by high-temperature direct synthesis calorimetry / S. V. Meschel, O. J. Kleppa // *J. Alloys Comp.* – 1996. – 238. – P. 180–186.
20. Sommer F. Temperature dependence of partial and integral enthalpies of mixing of liquid rare-earth – Sn alloys / F. Sommer, J. Schott, H.-G. Krull // *J. Less-Common Metals*. – 1988. – 144, N1. – P. 53–63.
21. Yassin A. Enthalpies of dissolution of elements in liquid tin. Copper, silver and gold and rare earth metals / A. Yassin, R. Castanet // *J. Alloys Comp.* – 2000. – 307. – P. 191–198.
22. Ivanov M. Mixing enthalpies in liquid alloys of manganese with the lanthanides / M. Ivanov, V. Berezutski, N. Usenko // *J. Mat. Res.* – 2011. – 102. – P. 277.
23. Liu Ling-gi. Phase diagram of the alloys in Gd-Sn binary system / L. Liu, J. Zheng (C. S. Cheng) // *Acta Phys. Sin.* – 1984. – 33. № 8. – P. 1155–1159.
24. Percheron A. Etude du systeme etain-samarium // *Colloq. Int. CNRS*. – 1970. – N180/1. – P. 165–172.