

*Н.Е. Стручева, В.А. Новоженков*

### **Термодинамические свойства сплавов некоторых редкоземельных металлов с магнием и индием (РЗМ = Ce, Pr, Tb)**

*N.E. Strucheva, V.A. Novozhenov*

### **Thermodynamic Properties of Some Rare-Earth Metals Alloys with Magnesium and Indium (REM = Ce, Pr, Tb)**

Методом калориметрии определены энтальпии растворения бинарных сплавов системы Tb–Mg и тройных сплавов церия (празеодима, тербия) с магнием и индием группы при стандартных условиях (298 К), и рассчитаны их энтальпии образования. В бинарной системе Tb–Mg наибольшим абсолютным значением энтальпии образования обладает соединение TbMg ( $78 \pm 3$  кДж/(моль · атомов)). Для тройных сплавов показано влияние добавки третьего компонента на их устойчивость. Тройные сплавы имеют более высокие абсолютные значения энтальпий образования. Образование наиболее стабильных бинарных соединений и твердых растворов упрочняет термодинамическую стабильность сплавов. Увеличение содержания РЗМ приводит к немонотонному изменению значений энтальпий образования сплавов. В системах Ce–Mg–In, In–Mg–Pr и Tb–In–Mg достаточно высокие абсолютные значения энтальпии образования характерны для сплавов с содержанием 18,22 ат.% Ce и 19,92 ат.% Mg ( $92,08 \pm 0,05$  кДж/(моль · атомов)), 54,24 ат.% Mg, и 36,61 ат.% Pr ( $54,12$  кДж/(моль · атомов)) и  $7,50 \pm 0,08$  ат.% Mg,  $74,63 \pm 0,14$  ат.% Tb ( $146,1 \pm 0,2$  кДж/(моль · атомов)) соответственно.

**Ключевые слова:** тройные сплавы, редкоземельные металлы (РЗМ), твердые растворы, термический анализ, энтальпии образования.

**DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-41**

Двойные диаграммы состояния редкоземельных металлов (РЗМ) с *p*-металлами III группы и РЗМ с магнием изучены достаточно хорошо. В их строении выявлены определенные закономерности [1; 2].

В изучаемых тройных системах термодинамические свойства сплавов исследованы частично только для сплавов церий — магний — индий и тербий — магний — индий [3; 4]. Для системы Tb–Mg–In частично построено изотермическое сечение диаграммы состояния, установлен фазовый состав [5].

Цель нашего исследования — определение термодинамических свойств сплавов церия, празеоди-

ма, тербия с индием и магнием при различном соотношении компонентов. By calorimetry method solubility enthalpies of binary alloys of Tb–Mg system and ternary alloys of Cerium (Prasiodym, Therbium) with Magnesium and Indium of the group at standard conditions (298 K) have been determined and enthalpies of their formation have been calculated. In binary Tb–Mg system the compound of TbMg ( $78 \pm 3$  kJ/(mole · atom)) possesses the greatest absolute enthalpy value. For ternary alloys the influence of the third component addition on the stability of alloys has been shown. Ternary alloys possess higher absolute value of formation enthalpies. The formation of the most stable binary compounds and solid solutions hardens thermodynamical stability of alloys. Increase in REM content leads to non-monotonic change in alloys formation enthalpies values. In Ce–Mg–In, In–Mg–Pr and Tb–In–Mg systems sufficiently high absolute enthalpy formation values are characteristic of the alloys containing 18.22 at.% Ce and 19.92 at.% Mg ( $92.08 \pm 0.05$  kJ/(mole · atom), 54.24 at.% Mg, and 36.61 at.% Pr ( $54.12$  kJ/(mole · atom) and  $7.50 \pm 0.08$  at.% Mg,  $74.63 \pm 0.14$  at.% Tb ( $146.1 \pm 0.2$  kJ/(mole · atom)) respectively.

**Key words:** ternary alloys, rare-earth meals (REM), solids solutions, thermal analysis, formation enthalpies.

ма, тербия с индием и магнием при различном соотношении компонентов.

Для исследования использовали индий чистотой 99,999%, церий (празеодим, тербий) чистотой 99,95% и магний чистотой 99,78%. Сплавление металлов осуществляли в вакуумированных кварцевых ампулах ( $\sim 10^{-2}$  Па) в муфельной печи при 870–1193 К в течение 10 ч. Приведение сплавов в равновесное состояние проводили путем гомогенизирующего отжига при 673 К в течение 240–400 часов.

Вследствие некоторой сублимации магния и инертности контейнера проводили химический анализ сплавов на содержание исходных компонентов

по известным методикам [6; 7]. Содержание магния уменьшилось на 2–4 ат. %. Для дальнейшего исследования состав сплавов принимали по данным химического анализа.

Идентификацию полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа на установке XRD-6000 Sumadzu с Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54718$  нм) со скоростью сканирования 0,02 град в интервале углов 30–145 градусов. Для бинарных систем экспериментальные рентгенограммы хорошо совпадали с данными картотеки JCPDS и оригинальных статей [8]. В изучаемых тройных системах образование тройных соединений не установлено.

В работах [9–12] для исследования термодинамических свойств бинарных сплавов РЗМ с индием использован метод жидкостной калориметрии растворения, позволяющий достаточно надежно определить энтальпии образования сплавов и интерметаллических соединений. Энтальпии растворения сплавов увеличивались от энтальпии растворения индия до энтальпии растворения РЗМ (рис. 1). Наибольшие энтальпии образования характерны для металлидов с конгруэнтными точками плавления, что хорошо согласуется с диаграммами состояния систем РЗМ — индий [1]. Энтальпии образования бинарных сплавов РЗМ (Ce, Pr, Tb) с индием при 298 К представлены в таблицах 1, 2.

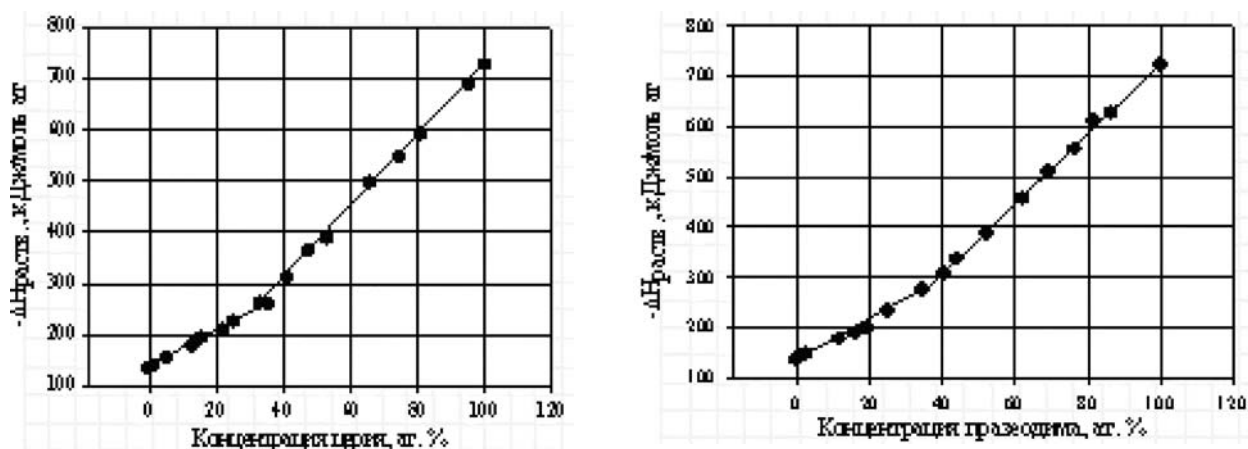


Рис. 1. Зависимости энтальпий растворения от состава при 298 К для сплавов: а) Ce–In; б) Pr–In

Таблица 1

Энтальпии образования сплавов тербия с индием при 298 К

Содержание Tb, ат. %	25,1 ± 0,3	33,4 ± 0,3	50,0 ± 0,4	66,7 ± 0,5	75,3 ± 0,5
$-\Delta H_{\text{обр.}}$ , кДж/(моль · атомов)	44,9 ± 0,3	44,2 ± 0,3	43,7 ± 0,1	39,4 ± 0,1	30,5 ± 0,3

Таблица 2

Энтальпии образования церия и празеодима с индием при 298 К

Содержание церия, ат. %	$-\Delta H_{\text{обр.}}$ , кДж/(моль · атомов)	Содержание празеодима, ат. %	$-\Delta H_{\text{обр.}}$ , кДж/(моль · атомов)
1,5	7,11 ± 0,3	2,5 ± 0,1	6,7 ± 0,4
5,8	16,3 ± 0,4	11,6 ± 0,3	29,7 ± 0,8
12,3	35,9 ± 0,8	16,0 ± 0,1	43,5 ± 0,8
15,9	38,5 ± 0,8	19,6 ± 0,1	54,4 ± 0,9
21,9	56,5 ± 0,8	25,2 ± 0,1	65,3 ± 0,8
25,5	61,5 ± 0,8	34,4 ± 0,1	63,6 ± 0,9
33,2	64,0 ± 1,2	40,3 ± 0,2	63,2 ± 0,9
41,1	64,9 ± 0,8	44,2 ± 0,2	59,8 ± 0,2
47,6	61,9 ± 0,8	52,4 ± 0,2	55,2 ± 0,2
53,1	56,5 ± 0,8	62,3 ± 0,3	43,1 ± 0,8
65,7	41,0 ± 0,8	69,2 ± 0,2	33,9 ± 0,8
74,6	32,6 ± 0,8	76,6 ± 0,3	28,9 ± 0,2
81,4	22,2 ± 0,8	81,7 ± 0,3	21,3 ± 0,6
95,5	10,9 ± 0,8	86,5 ± 0,4	13,8 ± 0,8

Термодинамические свойства системы магний — индий изучали различными методами: методом измерения ЭДС, эффузионным методом Кнудсена, высокотемпературной калориметрии, калориметрии растворения при стандартных условиях. Давление пара для сплавов в твердом состоянии в области концентрации 3,5–19 ат. % In рассчитывали по уравнению [8]:

$$\lg P = 11,5587 - 8,1748 \cdot 10^3 T^{-1}, \text{ Па.}$$

Полученные значения энтальпий образования сплавов для температуры 923 К представлены в таблице 3.

Термодинамические свойства сплавов системы Tb–Mg и тройных сплавов исследовали в жидкостном калориметре переменной температуры. Сплавы растворяли в 2 и 6 М растворах хлороводородной кислоты при 298 К. По экспериментальным величинам энтальпий растворения сплавов и чистых металлов были рассчитаны энтальпии образования по закону Гесса (табл. 4–7). Энтальпии растворения и энтальпии образования сплавов имели большие отрицательные величины и изменялись немонотонно с увеличением содержания РЗМ.

Таблица 3

Термодинамические свойства системы магний — индий при 923 К

Содержание Mg, ат. %	–ΔH, кДж/(моль · атомов)	Содержание Mg, ат. %	–ΔH, кДж/(моль · атомов)
2,5	0,62	56,0	8,37
10,0	2,18	66,0	8,58
21,0	4,05	77,0	7,65
37,0	6,43	90,0	4,40

Таблица 4

Энтальпии растворения и образования сплавов тербия с магнием при 298 К

Содержание Tb, ат. %	–ΔH <sup>o</sup> <sub>раств.</sub> , Дж/(моль · атомов)	–ΔH <sup>o</sup> <sub>обр.</sub> , кДж/(моль · атомов)
31,25	418 ± 7	65 ± 2
52,75	424 ± 8	78 ± 3
61,75	453 ± 8	61 ± 9
71	493 ± 9	44 ± 2

Таблица 5

Энтальпии образования сплавов в системе Ce–Mg–In

Содержание, ат. %		–H <sub>обр.</sub> , кДж/(моль · атомов)
Ce	Mg	
32,25 ± 0,04	26,41 ± 0,02	51,94 ± 0,06
28,83 ± 0,06	32,56 ± 0,09	46,92 ± 0,03
26,34 ± 0,08	21,02 ± 0,01	67,25 ± 0,05
25,34 ± 0,03	20,15 ± 0,02	57,47 ± 0,05
24,17 ± 0,02	35,12 ± 0,05	83,35 ± 0,09
18,56 ± 0,01	29,45 ± 0,02	64,98 ± 0,01
18,22 ± 0,01	19,92 ± 0,03	92,08 ± 0,05
17,71 ± 0,09	34,51 ± 0,09	36,33 ± 0,03
17,37 ± 0,01	29,57 ± 0,03	37,47 ± 0,03
16,13 ± 0,04	14,14 ± 0,06	91,83 ± 0,04
13,26 ± 0,02	25,99 ± 0,01	60,52 ± 0,08
10,15 ± 0,01	39,64 ± 0,02	50,12 ± 0,09
7,27 ± 0,04	65,31 ± 0,09	40,48 ± 0,05

Таблица 6

Энтальпии образования сплавов в системе In–Mg–Pr при стандартных условиях

Содержание, ат. %		$-\Delta H_{\text{обр.}}$ , кДж/(моль · атомов)
Pr	Mg	
11,02 ± 0,02	73,64 ± 0,01	44,29 ± 0,03
23,47 ± 0,08	53,11 ± 0,02	47,02 ± 0,09
24,65 ± 0,01	47,06 ± 0,01	25,43 ± 0,03
36,61 ± 0,02	54,24 ± 0,03	54,12 ± 0,05
45,35 ± 0,01	36,53 ± 0,01	52,24 ± 0,02

Таблица 7

Энтальпии образования сплавов в системе Tb–Mg–In при стандартных условиях

Состав сплава, ат. %		$-\Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}$ , кДж/(моль · атомов)
Tb, ат. %	Mg, ат. %	
7,02 ± 0,02	31,27 ± 0,02	25,3 ± 0,3
22,83 ± 0,01	36,53 ± 0,01	32,3 ± 0,4
24,77 ± 0,07	3,74 ± 0,11	46,8 ± 0,3
25,62 ± 0,01	50,03 ± 0,02	37,3 ± 0,1
30,11 ± 0,09	4,54 ± 0,16	69,3 ± 0,1
31,63 ± 0,05	26,60 ± 0,02	20,7 ± 0,7
38,50 ± 0,13	5,81 ± 0,39	53,8 ± 0,1
42,86 ± 0,11	26,14 ± 0,04	90,3 ± 0,3
45,82 ± 0,04	21,04 ± 0,18	70,9 ± 0,1
49,38 ± 0,07	14,91 ± 0,18	45,2 ± 0,2
50,20 ± 0,03	9,85 ± 0,02	29,4 ± 0,5
53,36 ± 0,04	8,05 ± 0,11	61,2 ± 0,4
54,83 ± 0,05	5,52 ± 0,09	63,0 ± 0,4
55,59 ± 0,12	4,20 ± 0,13	104,8 ± 0,3
56,38 ± 0,09	2,84 ± 0,21	102,6 ± 0,2
61,24 ± 0,08	9,24 ± 0,18	103,2 ± 0,2
63,18 ± 0,08	6,36 ± 0,16	77,8 ± 0,3
65,26 ± 0,11	3,28 ± 0,09	94,5 ± 0,1
66,11 ± 0,07	9,98 ± 0,22	126,2 ± 0,4
69,59 ± 0,06	5,25 ± 0,14	81,7 ± 0,5
71,83 ± 0,08	10,84 ± 0,19	84,8 ± 0,3
74,63 ± 0,14	7,50 ± 0,08	146,1 ± 0,2
77,43 ± 0,07	3,90 ± 0,14	95,3 ± 0,2

В системе Tb–Mg наибольшее абсолютное значение энтальпии образования ( $78 \pm 3$  кДж/(моль · атомов)) соответствовало соединению TbMg (структурный тип CsCl, пространственная группа  $Rm3m$ ,  $a = 3,796 \text{ \AA}$ ). На диаграмме состояния этому соединению соответствует максимальная температура плавления 1128 К. Изменение величин энтальпий образования сплавов хорошо согласуется с диаграммой состояния (рис. 2) [2].

Для сплавов тройной системы Ce–Mg–In с содержанием 18,22 ат. % Ce и 19,92 ат. % Mg и 16,13%

Ce и 14,14 ат. % Mg определены достаточно высокие абсолютные величины энтальпии образования ( $92,08 \pm 2270,05$ ) и ( $91,83 \pm 0,04$ ) кДж/(моль · атомов) соответственно, что объясняется образованием наиболее термодинамически устойчивых бинарных соединений  $CeIn_3$  (1453 К),  $CeIn$  (1413 К),  $Ce_2Mg_{17}$  (884 К),  $MgIn$  (611 К) (табл. 5).

В системе In–Mg–Pr максимальной абсолютной энтальпией образования 54,12 кДж/(моль · атомов) обладает сплав с содержанием 54,24 ат. % магния и 36,61 ат. % празеодима. Среди сплавов данной си-

стемы максимальные абсолютные энтальпии образования соответствуют сплавам, содержащим твердый раствор  $\text{PrMg}_{0,7}\text{In}_{0,3}$  (структурный тип  $\text{CsCl}$ , пространственная группа  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ,  $a = 3,945 \text{ \AA}$ ) (табл. 6).

В системе  $\text{Tb-In-Mg}$  максимальная абсолютная энтальпия образования  $146,1 \pm 0,2 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{ атомов)}$  определена в сплаве с содержанием магния  $7,50 \pm 0,08 \text{ ат. \%}$ , тербия  $74,63 \pm 0,14 \text{ ат. \%}$ , что можно

объяснить наличием термодинамически наиболее стабильных бинарных соединений:  $\text{In}_2\text{Mg}_5$ ,  $\text{TbMg}_3$ , а также образованием твердого раствора  $\text{Tb}(\text{Mg}_{0,95}\text{In}_{0,05})_2$  (структурный тип  $\text{MgCu}_2$ , пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 8,775 \text{ \AA}$ ) (табл. 7). С увеличением количества твердого раствора в полученных образцах абсолютные значения энтальпии образования увеличиваются (табл. 8).

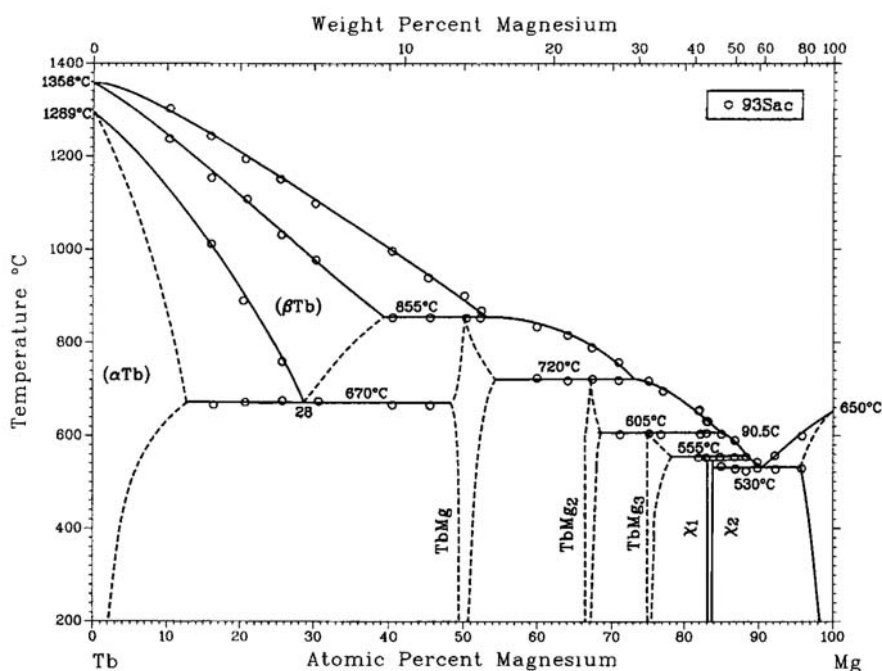


Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $\text{Tb-Mg}$

Таблица 8

Влияние содержания твердого раствора  $\text{Tb}(\text{Mg}_{0,95}\text{In}_{0,05})_2$  на изменение значений энтальпий образования сплавов

Содержание твердого раствора $\text{Tb}(\text{Mg}_{0,95}\text{In}_{0,05})_2$ , %	$-\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ , кДж/(моль · атомов)
~ 16	$90,3 \pm 0,3$
~ 18	$104,8 \pm 0,3$
~ 51	$126,2 \pm 0,4$
~ 60	$146,1 \pm 0,2$

Сравнительный анализ термодинамических свойств бинарных сплавов и тройных сплавов РЗМ с магнием и индием (РЗМ =  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Tb}$ ) показал, что добавление третьего компонента значительно упрочняет сплавы. Сплавы тройной системы отли-

чаются, как правило, более высокими абсолютными энтальпиями растворения и энтальпиями образования. Увеличение содержания РЗМ (РЗМ =  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Tb}$ ) в тройных сплавах сопровождается немонотонным изменением энтальпий образования.

### Библиографический список

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник / под ред. акад. Н.М. Лякишева. — М., 1999. — Т. 3.
2. Okamoto H. Comment on  $\text{Mg-Tb}$  (Magnesium-Terbium) // J. of Phase Equilibria. — 1994. — Vol. 15, № 2.

3. Стручева Н.Е., Пугачева Т.С., Картавых В.Д. и др. Термодинамические свойства сплавов Ce-Mg-X (X = Al, Ga, In) в бинарных и тройных системах // Наука и ее роль в современном мире : материалы Междун. науч.-практ. конф. 29 января 2010. — Караганда, 2010. — Т. 2.
4. Ладина Г.Г., Стручева Н.Е., Новоженев В.А. Исследования физико-химических свойств сплавов тербий — магний — индий // Известия Алт. гос. ун-та. — 2007. — №3.
5. Стручева Н.Е., Новоженев В.А. Рентгенографическое исследование сплавов тербий — магний с р-элементами III-группы // РАЕ Успехи современного естествознания. — 2000. — №4.
6. Буданова Л.М., Володарская Р.С., Канаев Н.А. Анализ алюминиевых и магниевых сплавов. М., 1966.
7. Серебренников В.В. Курс химии РЗЭ. — Томск, 1963. — Т. 2.
8. Kraft R., Vaildor M., Pöttgen R. Ternary Gallides REMgGa (RE = Y, La, Pr, Nd, Sm-Tm, Lu) — Synthesis and Cristal Chemistry // Z. Naturforschung. — 2003. — V. 58.
9. Серебренников В.В., Новоженев В.А., Школьников Т.М. Теплоты образования сплавов церия с индием // Реакционная способность веществ. — Томск, 1978.
10. Серебренников В.В., Новоженев В.А., Школьников Т.М. Теплоты образования сплавов празеодима с индием // Журнал физической химии. — 1975. — Т. 50, вып. 9.
11. Новоженев В.А. Теплоты образования сплавов тербия с индием // Деп. В ОНИИТЭХИМ. — Черкассы, 1988. №483-ХП88.
12. Roberts J. Physical chemistry properties of metals and alloys // Phys. And Chem. Ref. Data. — 1989. — Vol. 5, №3.