

# Фазові рівноваги та фазові перетворення

УДК 541.122

<https://doi.org/10.15407/materials2022.04-05.074>

## Термодинамічні властивості і фазові рівноваги в сплавах системи $\text{Eu—Pb}$

В. С. Судацова<sup>1\*</sup>, Л. О. Романова<sup>1</sup>, В. Г. Кудін<sup>2</sup>, В. А. Шевчук<sup>1</sup>,  
М. О. Шевченко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України  
Україна, 03142, Київ, вул. Кржижановського, 3

\*E-mail: sud.materials@ukr.net

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Україна, 01033, Київ, вул. Володимирська, 64

<sup>3</sup>The University of Queensland, Brisbane, Australia

Методом ізопериметричної калориметрії вперше визначено парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи  $\text{Eu—Pb}$  за температур 1100—1350 К у всьому інтервалі складів. Встановлено, що вони утворюються з виділенням великої кількості теплоти: мінімальна ентальпія змішування розплавів  $\Delta H = -51,7 \pm 0,8$  (за умови  $x_{\text{Pb}} = 0,37$ ) за температури  $1200 \pm 1$  К, це корелює з даними діаграми стану вивченої системи. З використанням моделі ідеальних асоційованих розчинів (МАР) оптимізовано і розраховано всі термодинамічні властивості (енергії Гіббса, ентальпії та ентропії утворення) розплавів, асоціатів в розплавах та інтерметалідів системи  $\text{Eu—Pb}$ . Розраховані активності компонентів в розплавах цієї системи проявляють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Розрахунки за моделлю ІАР дозволили також виявити, що значення  $\Delta H_{\text{Eu}}$  в розплавах системи  $\text{Eu—Pb}$  з підвищенням температури збільшуються незначно, а  $\Delta H_{\text{Pb}}$  — більш суттєво. За моделлю ІАР обчислено температурно-концентраційні залежності енергій Гіббса, ентальпії і ентропії утворення розплавів і всіх інтерметалідів, а із них одержано координати кривої ліквідуса діаграми стану вивченої системи. Розраховані і експериментальні координати ліквідуса добре узгоджуються між собою. В результаті одержано повну інформацію про термодинамічні властивості всіх фаз і фазові рівноваги в сплавах, тобто зроблено термодинамічний опис системи  $\text{Eu—Pb}$ .

**Ключові слова:** калориметрія, розплави, інтерметаліди, термодинамічні властивості,  $\text{Eu, Pb}$ , модель ідеальних асоційованих розчинів, фазові рівноваги.

## Вступ

Сплави рідкісноземельних елементів (РЗЕ) з Pb, Mg та іншими металами використовуються не тільки як конструкційні матеріали, але і для зберігання водню і як аноди в батареях з морською водою. З метою подальшої розробки високоефективних акумуляторів водню, анодних матеріалів необхідно мати точну інформацію про термодинамічні властивості розплавів і проміжних фаз, а також діаграми сплавів як бінарних систем, зокрема Pb з РЗМ, так і багатокомпонентних, наприклад Pb—РЗМ—Mg. Ці дані можуть допомогти ефективно вибрати методи легування сплавів і умови проведення їх термічної обробки. Це зумовлює як технічний прогрес в цих галузях, так і промисловий попит на ці матеріали.

Термохімічні властивості розплавів системи Eu—Pb натепер не досліджено за високих температур. Але методом калориметрії за температури 453 К і ЕРС в інтервалі 666—1023 К визначено ентальпії утворення сполуки  $\text{EuPb}_3$  [1, 2]. Автори роботи [3] виконали термодинамічний опис системи Eu—Pb методом CALPHAD, використовуючи дані [1, 2]. Ясно, що результати [3] базуються на дуже обмеженій експериментальній інформації. Це робить актуальним визначення ентальпій утворення розплавів даної системи, а також обчислення інших термодинамічних властивостей різних фаз, з їх використанням за моделлю ідеальних асоційованих розчинів (МІАР).

Тому мета нашої роботи — вперше визначити парціальні ентальпії змішування розплавів системи Eu—Pb методом ізопериметричної калориметрії за температур 1100—1350 К у всьому інтервалі складів; на основі отриманих даних створити термодинамічну модель, що описує власні і відомі з літератури експериментальні дані з термохімічних властивостей всіх фаз, та розрахувати координати кривої ліквідуса діаграми стану цієї системи за МІАР.

### Методика проведення експериментів та моделювання

Методика виконання експериментів на даному ізопериметричному калориметрі описана в роботі [4]. Для проведення дослідів використано такі матеріали: Pb (99,9999%), Eu (99,9%), Mo (99,96%).

Досліди проводили в молібденових або корундових, футерованих оксидом ітрію тиглях. Відомо, що свинець має досить високий тиск насиченої пари вже за нормальної температури свого плавлення. Це утруднює дослідження розплавів, багатих на свинець, через хімічну агресивність парів і складно контрольованих змін складу розплавів протягом досвіду. Леткістю Європію за температур 1100—1300 К можна знехтувати. Завдяки тому, що досліди проводили за якомога низьких температур, вдалося уникнути значної втрати маси сплавів за рахунок випаровування свинцю, а також взаємодії сплавів з матеріалом тиглів.

Було проведено дві серії дослідів з боку Європію та одну — з боку свинцю (табл. 1). На початку дослідів вихідні маси чистих свинцю та Європію у тиглі становили 2,4 та 1,3—1,8 г відповідно. Маси зразків Pb та Eu, що скидаються в тигель, дорівнювали 0,015—0,04 г, а молібдену — 0,06—0,09 г. Багаточисельні калібрування дозволили простежити зміну

коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його ефективної теплоємності), який протягом усієї серії дослідів плавно зростає приблизно вдвічі завдяки збільшенню маси сплаву в тиглі. Після закінчення дослідів втрати маси сплаву за рахунок випаровування свинцю становили 0,110 г для серії із боку свинцю і лише 0,006 г — для серії з боку європію. Таким чином, у першому випадку 9% вихідного свинцю випарувалося. Це враховано як поправка до складу розплаву, маса якого зростає протягом дослідів. Швидкість випаровування свинцю вважалася пропорційною його концентрації в розплаві. Хоча наступний розрахунок показав, що активність свинцю з додаванням європію падає різкіше, це частково компенсувалося підвищенням температури протягом серії дослідів з 1100 до 1220 К. Для дослідів з боку європію поправки концентрації не вводилися.

На початку дослідів калориметр калібрували зразками Eu або Pb, а в середині і кінці дослідів з цією метою використовували зразки, виготовлені із молібдену, який впродовж дослідів не взаємодіяв з досліджуваними розплавами. Для розрахунку теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків в розплавах, використовували рівняння теплового балансу

$$K \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt = \Delta H_T + n_i \Delta H_{298}^T, \quad (1)$$

де  $K$  — коефіцієнт теплообміну калориметра;  $\tau_{\infty}$  — час релаксації температури у ході запису фігури теплообміну за рахунок розчинення зразків в калориметричній ванні;  $T - T_0 = \Delta T$  — різниця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра;  $t$  — час;  $n_i$  — кількість добавки, моль;  $\Delta H_{298}^T$  — ентальпія нагріву 1 молю добавки від 298 К до температури дослідів, розрахована за рівняннями з роботи [5].

За парціальними ентальпіями змішування Eu або Pb обчислювали аналогічні параметри для другого компонента шляхом інтегрування рівняння Гіббса—Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховували за рекурсивним рівнянням

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + \left( \overline{\Delta H}_i^{n+1} - \Delta H^n \right) \left( x_i^{n+1} - x_i^n \right) / \left( 1 - x_i^n \right), \quad (2)$$

яке виконується у випадку незначної зміни концентрації компонента  $i$  від  $x_i^n$  до  $x_i^{n+1}$  з додаванням  $(n + 1)$ -го зразка.

Експериментальні дані узгоджені між собою за допомогою програми, що використовує принципи моделі ідеальних асоційованих розчинів. Основні формули і особливості моделі описано як в літературі [6], так і в наших роботах [7—10]. Для розрахунків за МІАР нами спеціально створено програму, в яку вводили усі наявні експериментальні термодіагностичні дані всіх фаз, а також перелік сполук у твердих сплавах (згідно з діаграмою стану) та певної кількості вибраних асоціатів у розплавах. Для цих сполук у твердих і асоціатів у рідких сплавах задавали

початкові значення ентальпій та ентропій утворення з чистих компонентів, які в ході оптимізації даних були змінними параметрами. Якщо набір асоціатів задано правильно, а власні і всі літературні дані несуперечливі, то за певних значень цих параметрів досягається задовільне узгодження з усіма експериментальними даними.

### Результати експериментів та моделювання

Одержані експериментальні значення парціальних ентальпій змішування Eu і Pb в розплавах системи Eu—Pb представлено в табл. 1.

На рис. 1 наведено парціальні і інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Eu—Pb, отримані нами за температур 1000—1350 К, апроксимовані за моделлю IAP та розраховані [3]. Видно, що наші дані не узгоджуються з розрахованими [3], а концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування є асиметричними. Крім того, розраховані дані [3] є менш екзотермічними, ніж визначені нами, і виявляють інший хід.

Зазначимо, що інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Eu—Pb за температур 1100 і 1200 К практично співпадають. Експериментальні результати по інтегральних та парціальних ентальпій змішування розплавів системи Eu—Pb за температури 1100 К (кДж/моль) апроксимували поліноміальними залежностями виду:

$$\Delta H = x_{Eu} x_{Pb} (-192,8 - 163,4x_{Pb} - 511,1x_{Pb}^2 + 3658x_{Pb}^3 - 4800x_{Pb}^4 + 1914x_{Pb}^5), \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_{Eu} = x_{Pb}^2 (-29,38 + 695,26x_{Pb} - 12\,506x_{Pb}^2 + 33\,831x_{Pb}^3 - 33\,571x_{Pb}^4 + 11\,485x_{Pb}^5), \quad (4)$$

$$\Delta \bar{H}_{Pb} = x_{Eu}^2 (-192,8 - 326,9x_{Pb} - 1533x_{Pb}^2 + 14\,630x_{Pb}^3 - 24\,000x_{Pb}^4 + 11\,485x_{Pb}^5), \quad (5)$$

і із них розраховували значення аналогічних параметрів для даних розплавів за округлених концентрацій, які наведено у табл. 2 з довірчими інтервалами, рівними двом середньоквадратичним похибкам апроксимації відповідних експериментальних даних, тобто за правилом  $2\sigma$ .

Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування вивчених розплавів  $\Delta H_{\min}$  дорівнює  $-51,7 \pm 0,8$  (за умови  $x_{Pb} = 0,37$ ), а  $\Delta \bar{H}_{Eu} = -95,7 \pm 8,3$ ;  $\Delta \bar{H}_{Pb} = -192,8 \pm 37,5$  кДж/моль. Зсув мінімуму  $\Delta H$  на розчин, збагачений європієм, корелює з поведінкою сплавів цієї і подібних систем у твердому стані. Так, згідно з діаграмами стану системи Eu—Pb [11], Eu і Pb утворюють декілька інтерметалідів, серед яких  $Eu_2Pb$  є найбільш тугоплавким (1523 К) і таким, що плавиться конгруентно. Згідно з роботою [3], мінімум ентальпій змішування розплавів цієї системи припадає на склад  $x_{Pb} = 0,55$ , що не корелює з діаграмою стану системи Eu—Pb і з нашими даними.

Щоб мати повну інформацію про термодинамічні властивості розплавів і інтерметалідів даної системи, нами виконано розрахунки і оптимізацію їх за моделлю IAP. Для цього використано дані діаграми стану [11], власні термохімічні властивості розплавів і літературні для проміжних фаз [1, 2] системи Eu—Pb. Як асоціати вибрано чотири:  $Eu_3Pb$ ,  $Eu_2Pb$ ,  $EuPb$ ,  $EuPb_2$ .

**Т а б л и ц я 1.** Експериментальні значення парціальних ентальпій змішування Eu і Pb в розплавах системи Eu—Pb за температур 1100—1350 К

Дослід № 1 (1100, 1160, 1220 К)				Дослід № 2 (1350 К)		Дослід № 3 (1300 К)	
$x_{Pb}$	$\Delta \bar{H}_{Eu}$ , кДж/ моль	$x_{Pb}$	$\Delta \bar{H}_{Eu}$ , кДж/ моль	$x_{Pb}$	$\Delta \bar{H}_{Pb}$ , кДж/ моль	$x_{Pb}$	$\Delta \bar{H}_{Pb}$ , кДж/ моль
0,9941	-92,5	0,7530	-89,1	0,0053	-207,5	0,0028	-194,6
0,9802	-104,0	0,7445	-94,0	0,0135	-190,0	0,0085	-223,7
0,9687	-101,8	0,7361	-93,5	0,0210	-183,0	0,0142	-229,5
0,9609	-96,7	0,7259	-89,6	0,0302	-217,6	0,0199	-219,9
0,9520	-88,8	0,7172	-86,2	0,0406	-204,8	0,0258	-229,7
0,9424	-102,1	0,7108	-101,4	0,0550	-202,4	0,0316	-218,2
0,9315	-83,4	0,7028	-84,7	0,0712	-174,4	0,0375	-195,6
0,9209	-100,6	0,6921	-78,6	0,0860	-198,0	0,0433	-214,4
0,9106	-103,7	0,6824	-95,5	0,0988	-200,2	0,0491	-230,5
0,9010	-93,8	0,6749	-78,8	0,1098	-177,5	0,0549	-214,1
0,8892	-87,4	0,6667	-83,1	0,1207	-178,4	0,0608	-163,7
0,8773	-93,5	0,659	-101,4	0,1301	-180,6	0,0666	-203,4
0,8718	-81,0	0,651	-96,2	0,1383	-176,1	0,0725	-183,5
0,8624	-91,4	0,6427	-97,6	0,1481	-135,3	0,0785	-180,8
0,8493	-86,0	0,6345	-92,9	0,1578	-143,9	0,0846	-158,0
0,8369	-106,7	0,6258	-88,0	0,1658	-123,1	0,0909	-164,8
0,8279	-92,6			0,1737	-135,9	0,0972	-169,2
0,8191	-99,6			0,1811	-127,4	0,1034	-186,2
0,8102	-93,3			0,1890	-121,5	0,1095	-162,4
0,8012	-93,5			0,1994	-150,3	0,1156	-170,1
0,7909	-92,8			0,2101	-156,6		
0,7812	-86,0			0,2208	-150,8		
0,7734	-94,8			0,2299	-153,5		
0,7637	-98,7			0,2371	-145,0		

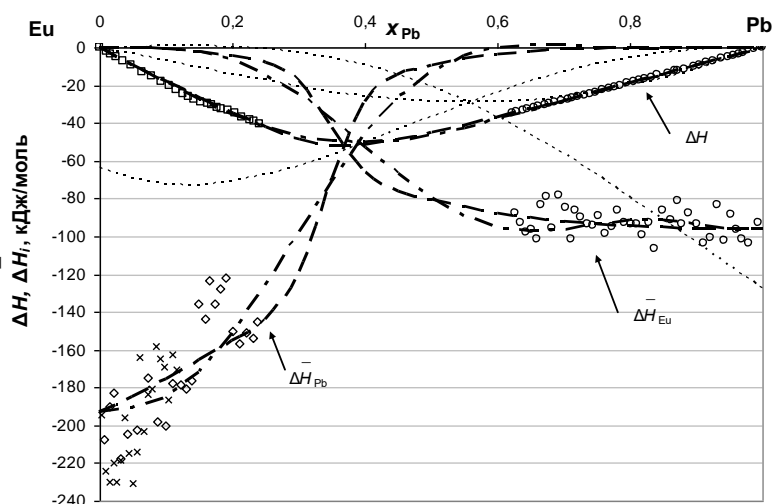


Рис. 1. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Eu—Pb. Експериментальні точки: ○ — дослід № 1, 1300 К; □ — дослід № 2, 1300 К; × — дослід № 3, 1100 К; розрахунок за моделлю ІАР: — — 1200 К; - - - — 1100 К; ..... — розрахунок методом CALPHAD [3].

**Т а б л и ц я 2.** Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Eu—Pb за округлених концентрацій

$x_{Pb}$	$-\Delta H \pm 2\sigma^*$ , кДж/моль	$-\Delta \bar{H}_{Eu} \pm 2\sigma^*$ , кДж/моль	$-\Delta \bar{H}_{Pb} \pm 2\sigma^*$ , кДж/моль
0	0	0	$192,8 \pm 37,5$
0,1	$18,5 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,8$	$175,8 \pm 33,7$
0,2	$34,7 \pm 0,7$	$4,7 \pm 1,6$	$155,0 \pm 30,1$
0,3	$48,4 \pm 0,9$	$18,1 \pm 2,5$	$119,2 \pm 26,2$
0,4	$51,1 \pm 1,1$	$65,8 \pm 3,3$	$29,2 \pm 2,2$
0,5	$45,0 \pm 1,0$	$80,8 \pm 4,1$	$9,2 \pm 2,0$
0,6	$37,2 \pm 0,9$	$87,4 \pm 5,9$	$3,7 \pm 1,5$
0,7	$28,4 \pm 0,8$	$92,2 \pm 5,8$	$1,0 \pm 0,5$
0,8	$19,1 \pm 0,7$	$94,5 \pm 6,6$	$0,2 \pm 0,1$
0,9	$9,6 \pm 0,6$	$95,4 \pm 7,5$	$0,02 \pm 0,03$
1	0	$95,7 \pm 8,3$	0

\* — середня квадратична похибка апроксимації експериментальних даних.

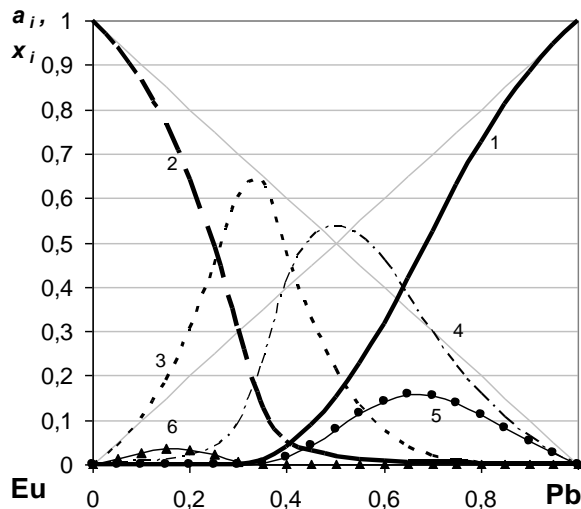


Рис. 2. Активності компонентів (1 —  $a_{Pb}$ ; 2 —  $a_{Eu}$ ) і мольні частки асоціатів (3 —  $x(Eu_2Pb)$ ; 4 —  $x(EuPb)$ ; 5 —  $x(EuPb_2)$ ; 6 —  $x(Eu_5Pb)$ ) в розплавах системи Eu—Pb за температури 1100 К.

Оптимізовані за моделлю ІАР інтегральні та парціальні ентропії (Дж/моль·К) змішування розплавів системи Eu—Pb за температури 1200 К апроксимували такими поліноміальними залежностями:

$$\Delta S = x_{Eu} x_{Pb} (-87,6 - 70,2x_{Pb} - 368x_{Pb}^2 + 2278x_{Pb}^3 - 2965x_{Pb}^4 + 1182x_{Pb}^5), \quad (6)$$

$$\Delta \bar{S}_{Eu} = x_{Pb}^2 (-17,34 + 595,4x_{Pb} - 7938x_{Pb}^2 + 20971x_{Pb}^3 - 20734x_{Pb}^4 + 7093x_{Pb}^5), \quad (7)$$

$$\Delta \bar{S}_{Pb} = x_{Eu}^2 (-87,55 - 140,4x_{Pb} - 1104x_{Pb}^2 + 9113x_{Pb}^3 - 14823x_{Pb}^4 + 7093x_{Pb}^5). \quad (8)$$

На рис. 2 наведено розраховані нами за МІАР активності компонентів і мольні частки асоціатів у розплавах. Як і слід було очікувати, у вивчених розплавах утворюється велика кількість асоціатів, особливо  $Eu_2Pb$ . Максимальна мольна частка асоціату  $Eu_5Pb_3$  досягає значення 0,64, а  $EuPb$ ,  $EuPb_2$  — 0,52 і 0,18 відповідно. Це означає, що в досліджених розплавах переважають асоціати  $Eu_5Pb_3$  і  $EuPb$ . Активності компонентів в розплавах системи Eu—Pb проявляють дуже великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, що корелює із визначеними нами термохімічними властивостями. Все це свідчить про сильну міжкомпонентну взаємодію в розплавах системи Eu—Pb, тому що з їх утворенням можливий перехід зовнішніх електронів Eu на  $6p$ -орбіталі Pb.

Розраховані із активностей компонентів енергії Гіббса змішування, а також оптимізовані за МІАР інтегральні мольні ентальпії розплавів системи Eu—Pb за температури 1200 К співставлено на рис. 3. Ясно, що значення  $\Delta G$  в усій області концентрацій є більшими, ніж  $\Delta H$  ( $\Delta G_{\min} = -30,8$  кДж/моль за умови  $x_{Pb} = 0,4$ ). Причому остання функція є менш асиметричною, що викликано ентропійним внеском (ентропія змішування вивчених розплавів від'ємна, а  $\Delta S_{\min} = 19,5$  Дж/моль·К за умови  $x_{Pb} = 0,4$ ).

Розраховані за МІАР і методом CALPHAD [3] значення стандартних ентальпій та ентропій утворення асоціатів у розплавах і сполук з чистих компонентів системи Eu—Pb наведено на рис. 4, а, б і в табл. 3 разом із аналогічними даними [3]. Згідно з нашими результатами, з найбільшим виділенням теплоти утворюється фаза  $Eu_2Pb$ . Це корелює з тим, що фаза  $Eu_2Pb$  є найбільш тугоплавкою і такою, що плавиться конгруентно. Навпаки, за даними [3], найбільш екзотермічні ефекти утворення характерні

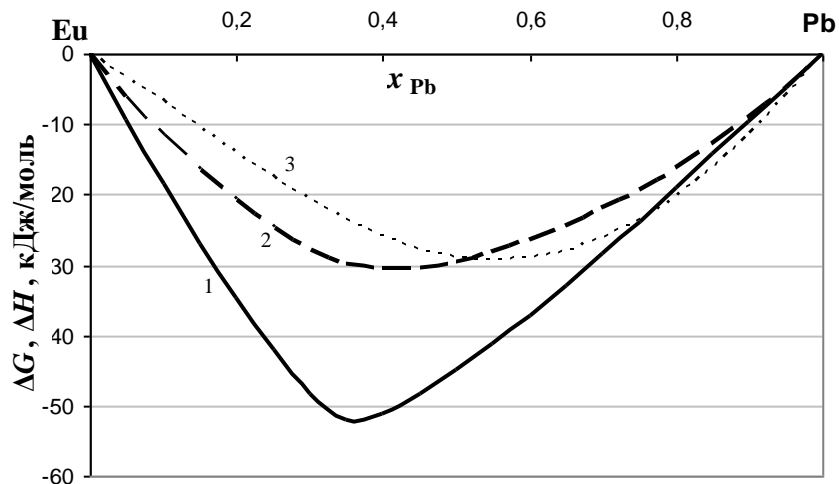


Рис. 3. Інтегральні ентальпії (1) і енергії Гіббса (2) змішування розплавів системи Eu—Pb за температури 1100 К, оптимізовані і розраховані нами за МІАР, а також дані Wang (метод CALPHAD) [3] (3).

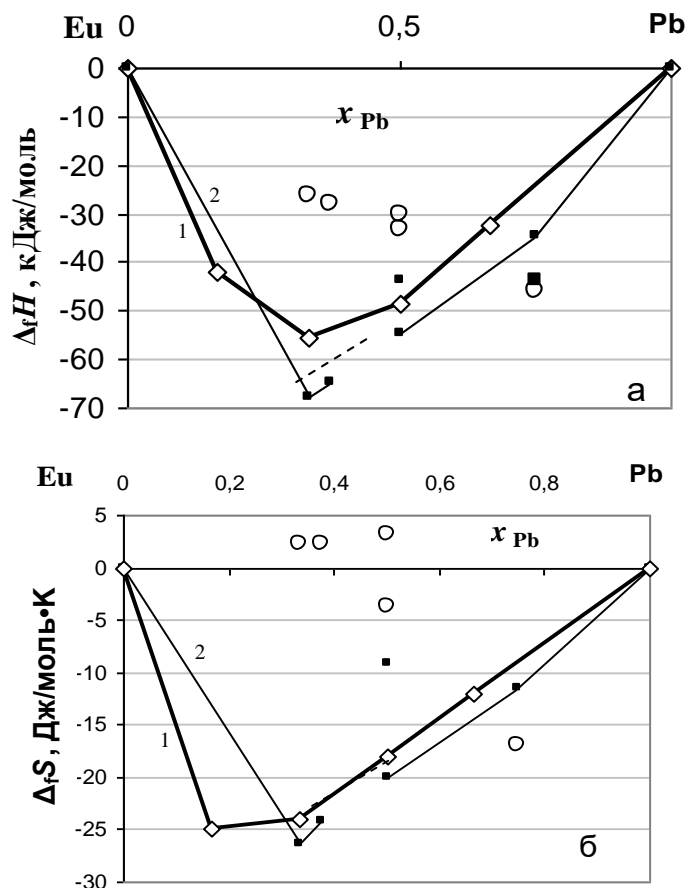


Рис. 4. Стандартні ентальпії (а) та ентропії (б) утворення асоціатів в розплавах (1) і інтерметалідів (2) системи Eu—Pb, розраховані за моделлю ІАР:  $\diamond$  — літературні дані;  $\blacksquare$  — Palenzona, 1973 [1];  $\circ$  — Wang, 2013 [3].



**Т а б л и ц я 3.** Стандартні ентальпії і ентропії утворення інтерметалідів і асоціатів в розплавах системи Eu—Pb, розраховані нами і в роботі [3]

Сполука	$\Delta_f H$ , кДж/моль			$\Delta_f S$ , Дж/моль·К		
	асоціати	інтерметаліди	Wang [3]	асоціати	інтерметаліди	Wang [3]
Eu <sub>5</sub> Pb	-42,2			-24,8		
Eu <sub>2</sub> Pb	-55,7	-68,0	-26,45	-24,1	-26,3	2,35
Eu <sub>5</sub> Pb <sub>3</sub>		-64,8	-28,0		-24,3	2,35
EuPb	-48,37	-43,8*	30,0*	-18,0	-9,1*	3,14*
		-54,6**	33,0**		-20,1**	-3,7**
EuPb <sub>2</sub>	-32,2			-12,0		
EuPb <sub>3</sub>		-34,8	46,0		-11,5	-17,0

\* та \*\* — низько- та високотемпературна модифікації.

для сполуки EuPb<sub>3</sub>, що мало ймовірно, оскільки ця фаза є найменш тугоплавкою. Але вони співпадають з ентальпіями утворення [1, 2] на відміну від наших, які є трохи більшими. Це все потребує експериментального підтвердження.

Що стосується ентропій утворення асоціатів у розплавах і сполук (рис. 4, б), то вони мало відрізняються між собою. Всі вони є від'ємними, як і слід було очікувати. Найбільше за абсолютним значенням характерне для фази Eu<sub>2</sub>Pb (-27 Дж/моль·К). А за даними роботи [3], для всіх сполук, крім EuPb<sub>3</sub>, ентропії утворення є невеликими додатними величинами. Для EuPb<sub>3</sub> ентропія утворення є -17 Дж/моль·К, що є меншим, ніж розраховане нами за МІАР. Методом ЕРС в роботі [2] визначено величину  $\Delta_f S$  для EuPb<sub>3</sub>, яка дорівнює -20 Дж/моль·К, що з врахуванням похибки (25—30%) корелює з даними, розрахованими нами за моделлю ІАР і методом CALPHAD [3]. Тому вважаємо, що розраховані нами за МІАР значення ентальпій та ентропій утворення сполук є такими, що коректно описують термодинамічні властивості сполук системи Eu—Pb, ніж дані [3].

З табл. 3 слідує, а на рис. 4, а видно, що розраховані методом CALPHAD [3] ентальпії утворення всіх сполук, крім EuPb<sub>3</sub>, є менш екзотермічними порівняно з нашими.

Нами також встановлено температурні залежності перших парціальних мольних ентальпій Eu і Pb за моделлю ІАР (рис. 5). Показано, що значення  $\Delta H_{Eu}^{\infty}$  з підвищенням температури збільшуються незначно, а  $\Delta H_{Pb}^{\infty}$  — більш суттєво. Це корелює з аналогічними залежностями для багатьох розплавів, але їх важливо перевірити експериментально, хоча це виконати нелегко через високу леткість Eu і особливо Pb.

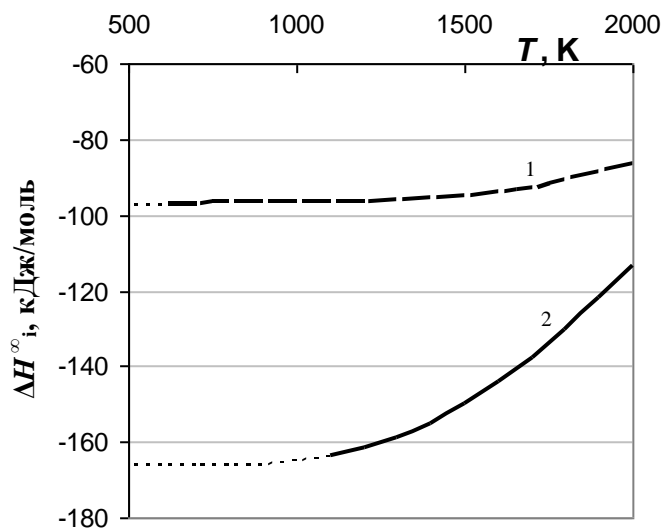


Рис. 5. Температурні залежності перших парціальних мольних ентальпій Eu (1) і Pb (2) в розплавах системи Eu—Pb, розраховані за МІАР.

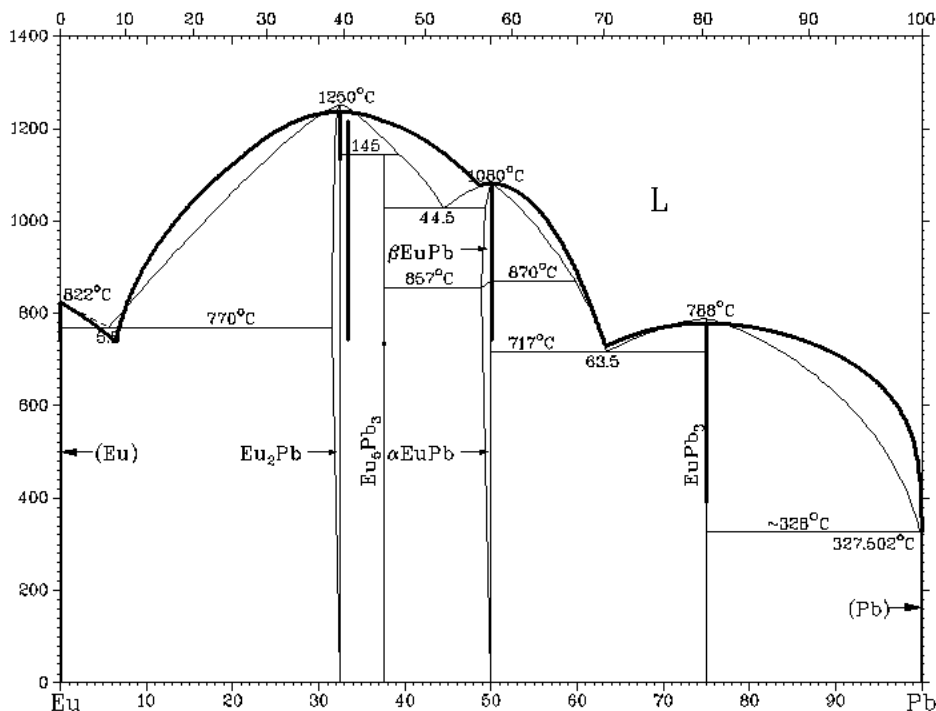


Рис. 6. Діаграма стану системи Eu—Pb. Жирна і тонка лінії — дані, розраховані нами і в роботі [3] відповідно.

За моделлю ІАР також обчислено температурно-концентраційні залежності енергій Гіббса, ентальпій і ентропій утворення розплавів і температурні залежності для інтерметалідів, а із них — координати кривої

**Т а б л и ц я 4. Нонваріантні реакції в системі Eu—Pb**

Реакції	Тип	$T, K$	$T, ^\circ C$	$x_{Pb}$ (рідка)	$x_{Pb}$ (тв. 1)	$x_{Pb}$ (тв. 2)
$L = Eu + Eu_2Pb$	Евтектич.	996	723	0,070	0,000	0,333
$L = Eu_2Pb$	Конгруен.	1509	1236	0,325	0,325	—
$L = Eu_2Pb + EuPb$	Евтектич.	1348	1075	0,484	0,333	0,500
$L = EuPb$	Конгруен.	1354	1081	0,500	0,500	—
$L = EuPb + EuPb_3$	Евтектич.	1001	728	0,638	0,500	0,750
$L = EuPb_3$	Конгруен.	1056	783	0,750	0,750	—
$L = EuPb_3 + Pb$	Евтектич.	598	325	>0,9999	0,750	1,000

ліквідуса діаграми стану вивченої системи. Крива ліквідуса системи Eu—Pb, розрахована нами в результаті оптимізації з використанням описаної термодинамічної моделі, разом з експериментальними даними [11] наведена на рис. 6. Видно, що розраховані і експериментальні дані добре узгоджуються між собою. Нонваріантні реакції в системі Eu—Pb наведено в табл. 4. Видно, що дані, розраховані нами і в роботі [3], добре узгоджуються між собою.

Таким чином, одержано повну інформацію про термодинамічні властивості розплавів і проміжних фаз, а також положення кривої ліквідуса на діаграмі стану системи Eu—Pb. Ці дані можна успішно використати для виведення закономірностей, що характерні для термодинамічних властивостей різних фаз систем Ln—Pb, а також для прогнозування цих параметрів недосліджених потрійних систем Pb—Ln—M за різними моделями.

#### Висновки

Із вперше визначених за температур 1100—1350 К термохімічних властивостей розплавів системи Eu—Pb встановлено, що вони утворюються з виділенням великої кількості теплоти ( $\Delta H_{\min} = -51,7 \pm 0,8$  кДж/моль за умови  $x_{Pb} = 0,37$  ( $T = 1200 \pm 1$  К)). Це корелює з даними для розплавів інших систем Me—Ln.

На основі власних і літературних даних про термохімічні властивості розплавів і проміжних фаз системи Eu—Pb розраховано всі їх термодинамічні властивості в широкому інтервалі температур за моделлю IAP. Показано, що одержані дані коректно описують природу і енергію взаємодії між компонентами вказаних розплавів.

Крива ліквідуса системи Eu—Pb, розрахована і оптимізована з використанням розробленої термодинамічної моделі, узгоджується з експериментальними даними.

#### Список літератури

1. Palenzona A., Cirafici S. Dynamic differential calorimetry of intermetallic compounds. II. Heats of formation, heats and entropies of fusion of rare earth-lead (RePb<sub>3</sub>) compounds. *Thermochim. Acta*. 1973. Vol. 6, No. 5. P. 455—460.
2. Кобер В.И., Дубинин В.А., Кочкин В.И., Распопин С.П. Термодинамические свойства насыщенных растворов европия с висмутом, оловом и свинцом. *Журн. физ. химии*. 1985. Т. 59, № 9. С. 2124—2126.

3. Wang D., Yu Y., Liu X.J., Wang C.P. Thermodynamic assessment of the Eu—Pb and Lu—Pb systems. *CALPHAD*. 2013. Vol. 41. P. 20—25.
4. Судацова В.С., Шевченко М.О., Иванов М.И., Кудин В.Г., Подопригора Н.В. Термодинамічні властивості та фазові рівноваги в сплавах системи Nd—Ni. *Порошкова металургія*. 2019. № 9/10. С. 107—118.
5. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *CALPHAD*. 1991. Vol. 15, is. 4. P. 319—427. doi: 10.1016/0364-5916(91)90030-N
6. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. 510 с.
7. Шевченко М.А., Кудин В.Г., Судацова В.С. Корректность термодинамических свойств двойных сплавов, рассчитанных по модели идеальных ассоциированных растворов. *Современные проблемы физического материаловедения*. Труды ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ. 2012. Вып. 21. С. 67—77.
8. Shevchenko M.O., Berezutski V.V., Ivanov M.I., Kudin V.G., Sudavtsova V.S. Thermodynamic properties of alloys of the binary Al—Sm, Sm—Sn and ternary Al—Sm—Sn systems. *J. Phase Equil. Diff.* 2015. Vol. 36, No. 1. P. 39—52. doi: 10.1007/s11669-014-0353-3
9. Судацова В.С., Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В., Кудин В.Г. Термодинамические свойства жидких сплавов меди с лантаном. *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91, № 6. С. 937—944. doi: 10.7868/S0044453717060279
10. Shevchenko M.O., Ivanov M.I., Berezutski V.V., Sudavtsova V.S. Thermodynamic properties of alloys in the binary Ca—Ge system. *J. Phase Equil. Diff.* 2015. Vol. 36, No. 6. P. 554—572. doi: 10.1007/s11669-015-0408-0
11. *Диаграммы состояния металлических систем*. В 3-х т. / Под ред. Н. П. Лякишева. 2001.

### References

1. Palenzona, A., Cirafici, S. (1973). Dynamic differential calorimetry of intermetallic compounds. II. Heats of formation, heats and entropies of fusion of rare earth-lead(RePb<sub>3</sub>) compounds. *Thermochim. Acta*, Vol. 6, No. 5, pp. 455—460.
2. Kober, V. I., Dubinin, V. A., Kochkin, V. I., Raspopin, S. P. (1985). Thermodynamic properties of saturated solutions of europium with bismuth, tin and lead. *J. Phys. Chem.*, Vol. 59, No. 9, pp. 2124—2126 [in Russian].
3. Wang, D., Yu, Y., Liu, X. J., Wang, C. P. (2013). Thermodynamic assessment of the Eu—Pb and Lu—Pb systems. *CALPHAD*, Vol. 41, pp. 20—25.
4. Sudavtsova, V. S., Shevchenko, M. O., Ivanov, M. I., Kudin, V. G., Podoprigora N. V. (2019). Thermodynamic power and phase equilibrium in alloys of the system Nd—Ni. *Powder Metallurgy*, No. 9/10, pp. 107—118 [in Ukrainian].
5. Dinsdale, A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *CALPHAD*, Vol. 15, is. 4, pp. 319—427. doi: 10.1016/0364-5916(91)90030-N
6. Prigogine, I., Defay, R. (1966). *Chemical thermodynamics*. Novosibirsk: Science, Siberian branch, 510 p. [in Russian].
7. Shevchenko, M. A., Kudin, V. G., Sudavtsova, V. S. (2012). Correctness of thermodynamic properties of binary alloys calculated using the model of ideal associated solutions. *Sovremennye problemy physicheskogo materialovedeniya*, Vyp. 21, pp. 67—77 [in Russian].
8. Shevchenko, M. O., Berezutski, V. V., Ivanov, M. I., Kudin, V. G., Sudavtsova V. S. (2015). Thermodynamic properties of alloys of the binary Al—Sm, Sm—Sn and ternary Al—Sm—Sn systems. *J. Phase Equil. Diff.*, Vol. 36, No. 1, pp. 39—52. doi: 10.1007/s11669-014-0353-3
9. Sudavtsova, V. S., Shevchenko, M. A., Ivanov, M. I., Berezutsky, V. V., Kudin, V. G. (2017). Thermodynamic properties of liquid alloys of copper with lanthanum. *J. Phys. Chem.*, Vol. 91, No. 6, pp. 937—944 [in Russian]. doi: 10.7868/S0044453717060279

10. Shevchenko, M. O., Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Sudavtsova, V. S. (2015). Thermodynamic properties of alloys in the binary Ca—Ge system. *J. Phase Equil. Diff.*, Vol. 36, No. 6, pp. 554—572. doi: 10.1007/s11669-015-0408-0
11. State Diagrams of Metallic Systems (2001). In 3 vol. / Ed. N. P. Lyakisheva [in Russian].

### **Thermodynamic properties and phase equilibrium in alloys of the Eu—Pb system**

V. S. Sudavtsova<sup>1\*</sup>, L. O. Romanova<sup>1</sup>, V. G. Kudin<sup>2</sup>, V. A. Shevchuk<sup>1</sup>,  
M. O. Shevchenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, Kyiv

\*E-mail: sud.materials@ukr.net

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv

<sup>3</sup>The University of Queensland, Brisbane, Australia

*First the partial and integral enthalpies of mixing of the melts of the Eu—Pb system were determined at a temperature of 1100—1350 K in everything range the composition by method isoperibolical calorimetry. It was established that of the melts of the Eu—Pb system are formed with the release of a big amount of heat: the minimum  $\Delta H = -51,7 \pm \pm 0,8$  кДж/моль (at  $x_{Pb} = 0,4$ ). Using the model of ideal associated solutions, all the thermodynamic properties (Gibbs energies, enthalpy and entropy of formation of melts, intermetallic compounds and associates) of the Eu—Pb system were calculated. It turned out that the activity of the components in the melts of this system exhibit moderate negative deviations from ideal solutions. According to the IAR model, the temperature-concentration dependences of the Gibbs energies, enthalpies and entropies formation of melts and intermetallics were calculated, and from them were obtained the coordinates of the liquidus curve of the diagram state of the studied system. As a result, the temperature-concentration dependences of the thermodynamic properties of all phases and the liquidus of the Eu—Pb system are obtained, those a thermodynamic description of this system is made.*

**Keywords:** calorimetry, melts, intermetallics, thermodynamic properties, Eu, Pb, model of ideal associated solutions, phase equilibria.