

Термодинамічні властивості розплавів систем Cu—Yb і Cu—In—Yb

Л. О. Романова¹, В. Г. Кудін², А. С. Дуднік¹, М. І. Іванов¹,
В. С. Судавацова^{1*}

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

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

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Україна, 01033, Київ, вул. Володимирська, 64

³The University of Queensland, Brisbane, Australia

Методом ізопериметричної калориметрії визначено парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів в інтервалі складів $0 < x_{Yb} < 0,7$ системи Cu—Yb і п'ятьох променевих перерізів системи Cu—In—Yb до $x_3 < 0,3$ за температур 1453—1473 К. Встановлено, що вони утворюються з виділенням невеликої кількості теплоти: мінімальна ентальпія змішування розплавів $\Delta H = -9,7 \pm 0,8$ кДж/моль (за умови $x_{Cu} = 0,67$), що корелює з даними для цих розплавів, відомих з літератури в інтервалі складів $0 < x_{Yb} < 0,3$ за температури 1453 К, а також інших систем Cu—PЗМ. З використанням моделі ідеальних асоційованих розчинів (МІАР) оптимізовано і розраховано всі термодинамічні властивості розплавів, асоціатів в розплавах і інтерметалідів системи Cu—Yb. Крива ліквідуса системи Cu—Yb, розрахована з використанням розробленої термодинамічної моделі, узгоджується з експериментальними даними. Мінімум ентальпії змішування розплавів системи Cu—In—Yb припадає на еквіатомний сплав підсистеми In—Yb ($-36,5 \pm 1,0$ кДж/моль) за температури 1453 К. З використанням ентальпії змішування подвійних розплавів систем Cu—In(Yb) і In—Yb розраховано аналогічні параметри для рідких сплавів потрійної системи Cu—In—Yb за “геометричними” та “аналітичною” моделлю Редліха—Кістера—Муджіану. Встановлено, що найкраще узгоджуються з експериментальними ентальпіями змішування розплавів системи Cu—In—Yb розраховані за вказаною моделлю без потрійного внеску.

Ключові слова: калориметрія, розплави, інтерметаліди, термодинамічні властивості, Cu, Yb, In, модель ідеальних асоційованих розчинів, модель Редліха—Кістера—Муджіану, фазові рівноваги.

Вступ

Додавання невеликих кількостей рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у вигляді лігатур до міді та сплавів на її основі обумовлює високий рівень міцності зі збереженням їх високої провідності, тому що РЗЕ мають дуже високу спорідненість до кисню і знижують вміст розчиненого кисню в міді та її сплавах майже до нуля. Утворені тугоплавкі оксиди виводяться із розплаву, за рахунок цього сплав має дуже низький вміст розчиненого кисню. В результаті одержують безкисневі мідь та сплави на її основі, які мають значно кращі властивості, ніж звичайні.

Сплави потрійної системи Cu—In—Yb становлять інтерес з точки зору технологічного застосування, головним чином як нові магнітні матеріали.

Особливі властивості цих сплавів значною мірою визначаються ефектом змінної валентності ітербію, яка може змінюватися залежно від температури та компонентів сплаву, демонструючи значення менше аніж 3. Протягом останніх двох десятиріч сплави ітербію з міддю та *p*-елементами були об'єктом систематичних теоретичних та експериментальних досліджень [1, 2]. Було виявлено, що після заміщення одного атому Cu на In в сполуці YbCu₅ в потрійному інтерметаліді YbCu₄In утворюються тверді розчини, для яких характерно флуктуації валентності Yb в межах від 2,8 до 3 [2]. В цьому напрямку дослідження термодинамічних властивостей рідких розчинів даних компонентів є актуальним і важливим. Термодинамічні властивості цих сплавів, зокрема ентальпії утворення в розплавленому стані, є важливою характеристикою для аналізу структури розплаву та енергії міжчастинкової взаємодії його компонентів.

Термодинамічні властивості розплавів потрійної системи Cu—In—Yb до цього часу не були досліджені. Що стосується трьох обмежуючих подвійних систем Cu—Yb, Cu—In та In—Yb, то вони досліджені в даній роботі і раніше в повних інтервалах концентрацій. Результати експериментальних досліджень ентальпій змішування у згаданих подвійних розплавах можуть розглядатись як надійні і тому будуть основою для визначення і розрахунків ентальпій змішування розплавів потрійної системи Cu—In—Yb із аналогічних параметрів для рідких сплавів подвійних обмежуючих підсистем Cu—In(Yb) і In—Yb.

Експериментальна частина

Термохімічні властивості розплавів системи Cu—Yb натепер досліджено методом калориметрії за температури 1453 K в інтервалі складів $0 < x_{Yb} < 0,3$ лише в роботі [3]. Ентальпії утворення сполук системи Cu—Yb дотепер не визначено експериментально, а оцінено [4] із діаграми стану і методом CALPHAD в [5]. У роботі [4] оцінені ентальпії утворення зменшуються від -23,6 до -31,3 кДж/моль. Ці дані суттєво відрізняються від розрахованих [5], тому їх можна вважати як наближені. Автори роботи [5] виконали термодинамічний опис системи Cu—Yb методом CALPHAD, використовуючи дані роботи [3]. Ясно, що результати [5] базуються на дуже обмеженій експериментальній інформації. Термохімічні властивості розплавів системи Cu—In—Yb не вивчено. Це робить актуальним подальше визначення ентальпій утворення розплавів системи Cu—Yb в недослідженій, а системи Cu—In—Yb — в усій області складів, а також обчислення інших термодинамічних властивостей різних фаз з їх використанням за відомими моделями.

Ентальпії змішування розплавів систем Cu—Yb і Cu—In—Yb визначено методом калориметрії в широких межах концентрації в інтервалі температур 1453—1473 K. Методику проведення дослідів та обробки результатів описано нами раніше [6]. Дослідження розплавів потрійної системи Cu—In—Yb починали із п'яти подвійних сплавів. Досліди в усьому концентраційному інтервалі здійснювали в молібденових тиглях. Було проведено дві серії дослідів для ітербію (система Cu—Yb) і п'ять серій дослідів для системи Cu—In—Yb.

На початку дослідів маса сплавів в тиглі становила 1,5—1,8 г, а зразків, що скидаються в тигель, — 0,012—0,046 г. Калориметр калібрували на початку ітербієм для системи Cu—Yb і молібденом для системи Cu—In—Yb, а в середині і кінці всіх дослідів — молібденом, який не взаємодіяв з розплавами впродовж 2—3 год. Такі калібрування дозволили простежити зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його ефективну теплоємність), який протягом всієї серії дослідів плавно зростав в 1,2—1,4 рази завдяки збільшенню маси сплаву в тиглі. Різницю ентальпій металів у рідкому стані за температури дослідів і твердих — за кімнатної температури (298 К) розраховували згідно з роботою [7].

Результати досліджень

На рис. 1 наведено парціальні і інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Cu—Yb, отримані нами і в роботі [3] за температури 1453 К та апроксимовані за моделлю ідеальних асоційованих розчинів (IAP). Видно, що ці дані добре узгоджуються між собою, а концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування є асиметричними.

Експериментальні результати [3] і наші по інтегральних та парціальних ентальпій змішування розплавів системи Cu—Yb за температури 1453 К (кДж/моль) апроксимували поліноміальними залежностями виду:

$$\Delta H = x_{Yb}(1 - x_{Yb})(-70,19 + 96,04x_{Yb} - 51,93x_{Yb}^2 + 6,26x_{Yb}^3),$$

$$\overline{\Delta H}_{Cu} = x_{Yb}^2(-166,23 + 295,94x_{Yb} - 174,57x_{Yb}^2 + 25,04x_{Yb}^3),$$

$$\overline{\Delta H}_{Yb} = (1 - x_{Yb})^2(-70,19 + 192,08x_{Yb} - 155,79x_{Yb}^2 + 25,04x_{Yb}^3)$$

і із них розраховували значення аналогічних параметрів для даних розплавів за округлених концентрацій з довірчими інтервалами, рівними двом

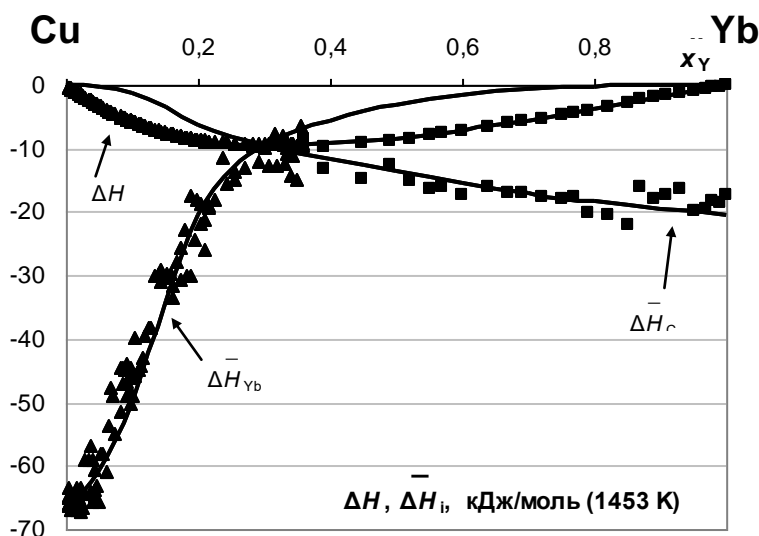


Рис. 1. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Cu—Yb, отримані у роботі [3] і нами за температури 1453 К експериментально та розраховані за моделлю IAP: \blacktriangle — дані Усенко [3] (1453 К); — — розраховані методом CALPHAD [5]; \blacksquare — наші експериментальні дані (1453 К); \square — апроксимовані за моделлю IAP.

Т а б л и ц я 1. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Cu—Yb за температури 1453 К, розраховані нами за округлених концентрацій

x_{Cu}	$\Delta H \pm 2\sigma^*$, кДж/моль	$\overline{\Delta H}_{Cu} \pm 2\sigma$, кДж/моль	$\overline{\Delta H}_{Yb} \pm 2\sigma$, кДж/моль
0	0	0	$-20,1 \pm 3,1$
0,1	$-1,8 \pm 0,3$	$0,11 \pm 0,04$	$-18,8 \pm 2,9$
0,2	$-3,7 \pm 0,5$	$0,14 \pm 0,09$	$-19,3 \pm 2,2$
0,3	$-5,5 \pm 0,7$	$-0,55 \pm 0,74$	$-17,2 \pm 2,0$
0,4	$-7,1 \pm 0,8$	$-1,1 \pm 0,4$	$-16,3 \pm 1,3$
0,5	$-8,6 \pm 0,8$	$-2,2 \pm 0,5$	$-14,9 \pm 1,1$
0,6	$-9,5 \pm 0,9$	$-5,9 \pm 0,7$	$-12,0 \pm 0,9$
0,7	$-9,7 \pm 0,8$	$-12,5 \pm 1,4$	$-3,5 \pm 0,6$
0,8	$-8,6 \pm 0,7$	$-23,2 \pm 2,5$	$-5,0 \pm 0,3$
0,9	$-5,7 \pm 0,4$	$-44,2 \pm 2,9$	$-1,4 \pm 0,1$
1,0	0	$-65,6 \pm 4,6$	0

* σ — середня квадратична похибка апроксимації експериментальних даних.

середньоквадратичним похибкам апроксимації відповідних експериментальних даних, тобто за правилом 2σ (табл. 1).

Видно, що мінімальне значення ентальпії змішування вивчених розплавів ΔH_{\min} дорівнює $-9,7 \pm 0,8$ кДж/моль (за умови $x_{Cu} = 0,7$), а $\overline{\Delta H}_{Yb} = -65,6 \pm 4,6$ кДж/моль, $\overline{\Delta H}_{Cu} = -20,1 \pm 3$ кДж/моль. Зсув мінімуму ΔH на розчин, збагачений міддю, корелює з поведінкою сплавів цієї і подібних систем в твердому стані. Так, згідно з діаграмою стану системи Cu—Yb [8], Cu і Yb утворюють декілька інтерметалідів, серед яких Yb_2Cu_9 є найбільш тугоплавким ($937^\circ C$) і таким, що плавиться конгруентно.

Щоб мати повну інформацію про термодинамічні властивості розплавів даної системи нами виконано розрахунки і оптимізацію їх за моделлю IAP [6]. Для цього використано дані діаграми стану [8], отримані нами і літературні термохімічні властивості розплавів [3] і проміжних фаз [9—11] системи Cu—Yb. Як асоціати вибрано чотири: $YbCu_5$, Yb_2Cu , $YbCu$ і $YbCu_2$.

Оптимізовані за моделлю IAP інтегральні та парціальні ентропії змішування (Дж/моль·К) розплавів системи Cu—Yb за температури 1453 К апроксимували такими поліноміальними залежностями:

$$\Delta S^{ex} = x_{Yb}(1 - x_{Yb})(-35,27 + 50,46x_{Yb} - 27,07x_{Yb}^2 + 2,38x_{Yb}^3),$$

$$\Delta \overline{S}_{Cu}^{ex} = x_{Yb}^2(-85,73 + 155,06x_{Yb} - 88,35x_{Yb}^2 + 9,52x_{Yb}^3),$$

$$\Delta \overline{S}_{Yb}^{ex} = (1 - x_{Yb})^2(-35,27 + 100,92x_{Yb} - 81,21x_{Yb}^2 + 9,52x_{Yb}^3).$$

На рис. 2 наведено розраховані нами за МІАР активності компонентів і мольні частки асоціатів у розплавах системи Cu—Yb за температури 1453 К. Як і слід було очікувати, у вивчених розплавах утворюється невелика кількість асоціатів, особливо Yb_2Cu . Максимальна мольна частка асоціату

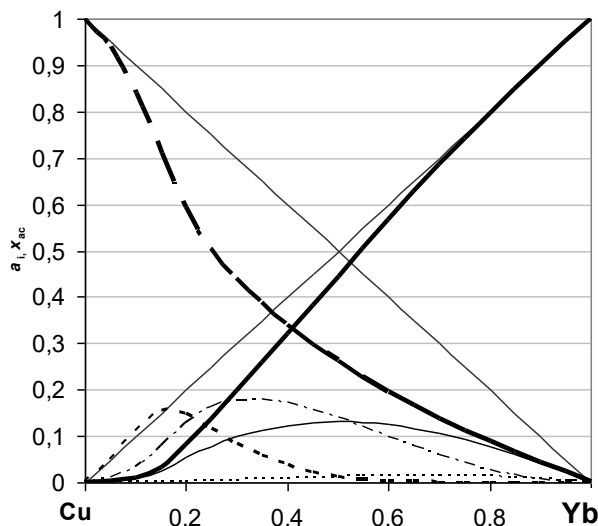


Рис. 2. Активності компонентів і мольні частки асоціатів в розплавах системи Cu—Yb за температури 1453 К: — — — a_{Cu} ; — — — a_{Yb} ; □ □ — $x_{\text{ac}}(\text{Cu}_5\text{Yb})$; - · - · - $x_{\text{ac}}(\text{Cu}_2\text{Yb})$; — — — $x_{\text{ac}}(\text{CuYb})$; ···· — $x_{\text{ac}}(\text{CuYb}_2)$.

Т а б л и ц я 2. Ентальпії $\Delta_f H$ та ентропії $\Delta_f S$ утворення асоціатів у розплавах (liq) та сполук (sol) системи Cu—Yb, оптимізовані нами за моделлю IAP і методом CALPHAD [3]

Сполука	$\Delta_f H^{\text{liq}}$, кДж/моль	$\Delta_f S^{\text{liq}}$, Дж/моль·К	$\Delta_f H^{\text{sol}}$, кДж/моль	$\Delta_f S^{\text{sol}}$, Дж/моль·К	$\Delta_f H^{\text{sol}}$ [5], кДж/моль	$\Delta_f S^{\text{sol}}$ [5], Дж/моль·К
Cu ₅ Yb	-19,0	-12,4	-9,9	-2,6	-15,3	-2,2
Cu ₉ Yb ₂			-10,7	-2,8	-16,2	-2,0
Cu ₇ Yb ₂			-12,0	-3,5	-16,8	-1,5
Cu ₂ Yb	-22,9	-14,7	-14,7	-5,5	-17,8	-5,8
CuYb	-23,0	-18,3	-16,8	-8,8	-14,8	1,4
CuYb ₂	-23,4	-22,8				

YbCu₂ досягає значення 0,18, а асоціатів YbCu₅ та YbCu — 0,152 і 0,13 відповідно. Це означає, що в досліджених розплавах переважають самоасоціати Cu і Yb. Активності компонентів в розплавах системи Cu—Yb проявляють помірні від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, що корелює із визначеними нами і у роботі [3] термохімічними властивостями. Все це свідчить про слабку міжкомпонентну енергію взаємодії в розплавах системи Cu—Yb, тому що 3d-орбіталь міді і 4f-орбіталь ітербію повністю заповнені електронами.

У табл. 2 наведено ентальпії і ентропії утворення інтерметалідів і асоціатів, розраховані нами за моделлю IAP і методом CALPHAD [3]. З табл. 2 слідує, що ентальпії утворення всіх сполук, крім YbCu, розраховані методом CALPHAD [3], є більш екзотермічними порівняно з нашими і близькими до $\Delta_f H^{\text{liq}}$ асоціатів у розплавах (останні обчислені нами за моделлю IAP).

За моделлю ІАР також обчислено температурно-концентраційні залежності енергій Гіббса змішування розплавів, ентальпій і ентропій утворення інтерметалідів, а із них — положення кривої ліквідуса на діаграмі стану вивченої системи. Крива ліквідуса системи Cu—Yb, розрахована нами в результаті оптимізації з використанням описаної термодинамічної моделі, добре узгоджується з експериментальними даними, одержаними для діаграми стану у роботі [12].

Таким чином, вдалось одержати повну інформацію про термодинамічні властивості розплавів і проміжних фаз системи Cu—Yb, а також координати кривої ліквідуса її діаграми стану.

Нами також визначено дані по парціальних ентальпіях змішування компонентів в розплавах системи Cu—In—Yb, а із них розраховано інтегральні величини в п'ятьох вивчених перерізах із $x_{Cu}/x_{In} = 0,36/0,64$; $x_{Cu}/x_{In} = 0,62/0,38$; $x_{Cu}/x_{Yb} = 0,64/0,36$; $x_{Cu}/x_{Yb} = 0,21/0,79$; $x_{In}/x_{Yb} = 0,62/0,38$ до $x_3 = 0,3$ за температур 1453—1473 К.

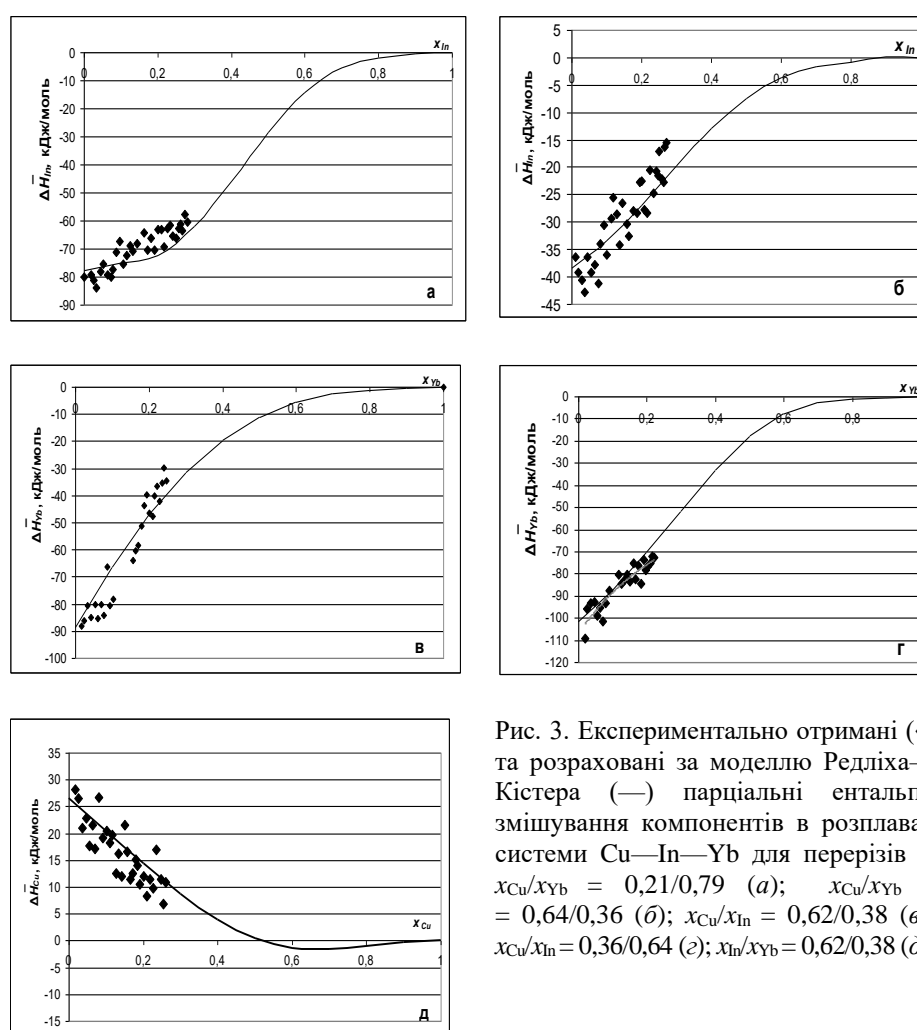


Рис. 3. Експериментально отримані (◆) та розраховані за моделлю Редліха—Кістера (—) парціальні ентальпії змішування компонентів в розплавах системи Cu—In—Yb для перерізів із $x_{Cu}/x_{Yb} = 0,21/0,79$ (а); $x_{Cu}/x_{Yb} = 0,64/0,36$ (б); $x_{Cu}/x_{In} = 0,62/0,38$ (в); $x_{Cu}/x_{In} = 0,36/0,64$ (г); $x_{In}/x_{Yb} = 0,62/0,38$ (д).

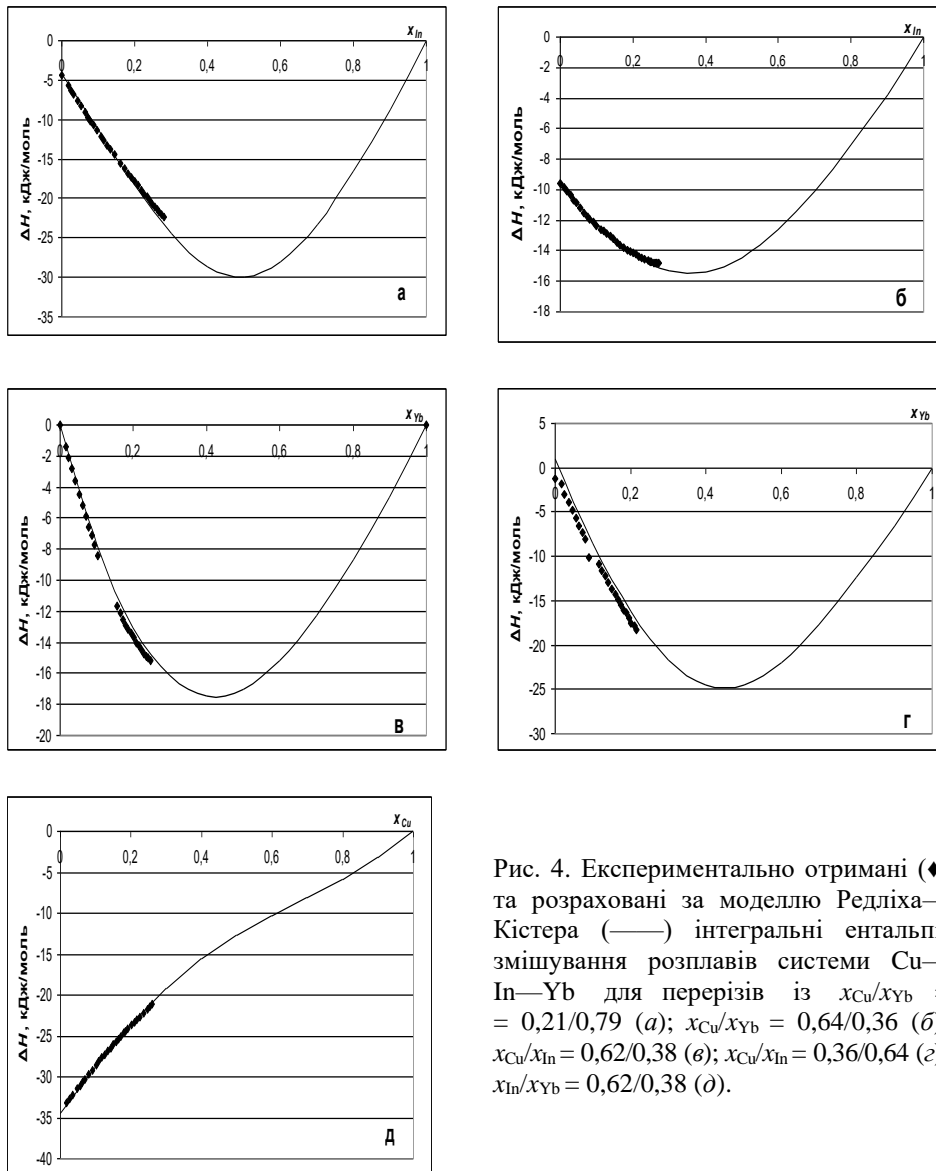


Рис. 4. Експериментально отримані (♦) та розраховані за моделлю Редліха—Кістера (—) інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Cu—In—Yb для перерізів із $x_{Cu}/x_{Yb} = 0,21/0,79$ (а); $x_{Cu}/x_{Yb} = 0,64/0,36$ (б); $x_{Cu}/x_{In} = 0,62/0,38$ (в); $x_{Cu}/x_{In} = 0,36/0,64$ (г); $x_{In}/x_{Yb} = 0,62/0,38$ (д).

Парціальні ентальпії змішування компонентів в потрійних розплавах системи Cu—In—Yb вимірювали для кожного з трьох компонентів по п'ятьох перерізах зі сталим співвідношенням інших двох компонентів. Визначені методом калориметрії до $x_3 = 0,3$ в інтервалі температур 1453—1473 К ці характеристики наведено на рис. 3.

Видно, що для розплавів чотирьох перерізів із $x_{Cu}/x_{In} = 0,36/0,64$; $x_{Cu}/x_{In} = 0,62/0,38$; $x_{Cu}/x_{Yb} = 0,64/0,36$; $x_{Cu}/x_{Yb} = 0,21/0,79$ парціальні ентальпії змішування компонентів збільшуються. Це обумовлено розривом слабких зв'язків між різнойменними атомами у вихідних подвійних сплавах. Навпаки, для розплавів з $x_{In}/x_{Yb} = 0,62/0,38$ $\Delta\bar{H}_{Cu}$ зменшуються з 30 до 10 кДж/моль. Це вказує на те, що відбувається розрив сильних зв'язків між різнойменними атомами вихідного подвійного сплаву $Yb_{0,38}In_{0,62}$. У цьому

разі утворюються слабкі зв'язки, тому що спорідненість міді до індію та ітербію є невеликою.

Із цих даних по парціальних ентальпіях змішування компонентів в розплавах системи Cu—In—Yb розраховано інтегральні величини для п'ятох вивчених перерізів. На рис. 4 видно, що вони утворюються з екзотермічними ефектами, які помітно зростають із введенням In або Yb у відповідні розплави. Як і слід було очікувати, тільки для розплавів перерізу із $x_{In}/x_{Yb} = 0,62/0,38$ після введення в них міді ентальпії змішування зменшуються. Більшість ізоентальпій змішування розплавів зорієнтовані в напрямку подвійної системи In—Yb. Екстремальне значення інтегральної ентальпії змішування становить $-36,5$ кДж/моль за температури 1453 К і припадає на еквіатомний сплав підсистеми In—Yb.

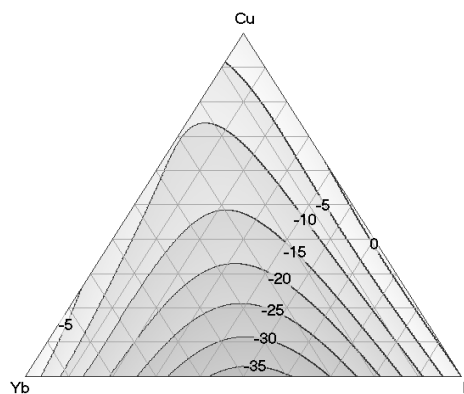
З використанням експериментальних даних по парціальних і інтегральних ентальпіях змішування розплавів системи Cu—In—Yb розраховано і апроксимовано аналогічні параметри для п'яти вивчених перерізів потрійної системи Cu—In—Yb за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану в широких межах концентрацій (рис. 3, 4). Встановлено, що експериментальні та розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану дані без потрійного внеску узгоджуються між собою.

Обговорення результатів досліджень

Оскільки термодинамічні властивості розплавів потрійної системи Cu—In—Yb до цього часу не були вивчені, нами оцінено їх ще за “геометричними” і “аналітичною” моделлю Редліха—Кістера із аналогічних даних для трьох обмежуючих подвійних систем Cu—Yb, Cu—In та In—Yb. Для розплавів системи Cu—Yb вони були визначені в даній роботі. Термодинамічні властивості розплавів системи In—Yb досліджено і розраховано за моделлю ІАР нами в роботі [13]. Ці дані до цього часу залишаються єдиними, які експериментально отримані для цих сплавів в рідкому стані в широкому інтервалі складів за температур 1160—1350 К. Нами використано новий термодинамічний опис системи Cu—In [14] з запозиченням з нього даних по ентальпіях змішування розплавів цієї системи і активностях компонентів в них. В сплавах системи In—Yb, так само, як і в системі Cu—Yb, існує по декілька інтерметалічних сполук, в тому числі з конгруентним типом плавлення, що підтверджує екзотермічні значення їх ентальпій змішування.

Результати експериментальних досліджень ентальпії змішування у згаданих подвійних розплавах можуть розглядатись як надійні, тому вони можуть бути основою для розрахунків аналогічних характеристик для розплавів потрійної системи Cu—In—Yb. Розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану термохімічні властивості розплавів системи Cu—Yb—In наведено на рис. 5. Видно, що наші експериментальні та розраховані ентальпії змішування вивчених розплавів узгоджуються між собою. Ентальпії змішування розплавів системи Cu—In—Yb вказують на значні екзотермічні ефекти сплавоутворення в області поблизу підсистеми In—Yb, що корелює з відповідними величинами для ентальпій змішування розплавів подвійних граничних підсистем системи Cu—In—Yb.

Рис. 5. Розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану ізоентальпії змішування вивчених розплавів системи Cu—In—Yb за температури 1453 К.



Нами також оцінено активності компонентів у розплавах даної потрібної системи на підставі аналогічних параметрів в подвійних граничних підсистемах за цією ж моделлю. Показано, що активності компонентів у розплавах даної системи мають невеликі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. З цих даних розраховано ΔG , ΔS . Встановлено, що $\Delta G_{\min} = -19$ кДж/моль, $\Delta S_{\min} = -15$ Дж/моль·К. Обидва мінімуми припадають на подвійну граничну підсистему In—Yb. Активності всіх компонентів розплавів системи Cu—In—Yb свідчать про превалюючу взаємодію між різноіменними атомами та корелюють з їх термохімічними властивостями.

Проведено порівняння отриманих термодинамічних властивостей розплавів системи Cu—In—Yb з фазовими рівновагами в сплавах цієї системи, встановленими у роботі [15] за температури 400 К в повній області складів. Згідно з даними [15], компоненти системи Cu—In—Yb утворюють 5 сполук. Це корелює з встановленими нами термодинамічними властивостями розплавів системи Cu—In—Yb і свідчить, ймовірно за все, про невисокі температури плавлення цих сполук.

Висновки

Із вперше визначених в інтервалі складів $0 < x_{Cu} < 0,7$ і відомих з літератури в інтервалі $0 < x_{Yb} < 0,3$ за температури 1453 К термохімічних властивостей розплавів системи Cu—Yb встановлено, що вони утворюються з виділенням невеликої кількості теплоти ($\Delta H_{\min} = -9,7 \pm \pm 0,8$ кДж/моль за умови $x_{Cu} = 0,67$ і $T = 1453$ К). Це корелює з даними для розплавів інших систем Cu—РЗМ.

На основі власних і літературних термохімічних властивостей розплавів і сполук системи Cu—Yb розраховано всі їх термодинамічні характеристики за МІАР. Показано, що у вивчених розплавах утворюється невелика кількість асоціатів, а активності компонентів проявляють помірні від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, це корелює із визначеними термохімічними властивостями. Все це свідчить про слабку міжкомпонентну енергію взаємодії в розплавах системи Cu—Yb. Розраховані дані коректно описують природу і енергію взаємодії між компонентами вказаних розплавів.

Крива ліквідуса системи Cu—Yb, розрахована нами в результаті оптимізації з використанням розробленої термодинамічної моделі, узгоджується з експериментально встановленими даними по фазових рівновагах.

Із визначених нами парціальних ентальпій змішування компонентів в розплавах системи Cu—In—Yb розраховано інтегральні величини в п'ятьох вивчених перерізах із $x_{\text{Cu}}/x_{\text{In}} = 0,36/0,64$; $x_{\text{Cu}}/x_{\text{In}} = 0,62/0,38$; $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Yb}} = 0,64/0,36$; $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Yb}} = 0,21/0,79$; $x_{\text{In}}/x_{\text{Yb}} = 0,62/0,38$ до $x_3 \sim 0,3$. Одержані дані свідчать, що розплави утворюються з виділенням теплоти.

Найбільший внесок в ентальпії змішування розплавів системи Cu—In—Yb вносить гранична підсистема In—Yb. Мінімум ентальпії змішування розплавів системи Cu—In—Yb припадає на еквіатомний сплав підсистеми In—Yb ($-36,5 \pm 1,0$ кДж/моль) за $T = 1453$ К.

З використанням даних по ентальпіях змішування подвійних розплавів систем Cu—In(Yb) і In—Yb розраховано аналогічні параметри для рідких сплавів потрійної системи Cu—In—Yb за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану. Встановлено, що найкраще узгоджуються з експериментальними ентальпіями змішування розплавів системи Cu—In—Yb розраховані за вказаною моделлю без потрійного внеску.

Показано, що активності компонентів у розплавах даної системи, розраховані за моделлю Редліха—Кістера, проявляють невеликі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів за $T = 1350$ К. З цих даних розраховано ΔH , ΔS . Встановлено, що $\Delta H_{\text{min}} = -19$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{min}} = -15$ Дж/моль·К. Обидва мінімуми припадають на подвійну граничну підсистему In—Yb, як і слід було очікувати. Це корелює з термохімічними властивостями розплавів системи Cu—In—Yb.

Список літератури

1. Loeffert A., Aigner M.L., Ritter F., Assmus W. Elements of the phase diagram of YbInCu₄. *Cryst. Res. Technol.* 1999. Vol. 34, No. 2. P. 267—271.
2. Loeffert A., Hautsch S., Ritter F., Assmus W. The phase diagram of YbInCu₄. *Phys. B (Amsterdam)*. 1999. Vol. 259—261. P. 134—135.
3. Usenko N.I., Ivanov M.I., Petiuh V.M., Witusiewicz V.T. Thermochemistry of binary liquid alloys of copper with barium and lanthanide metals (europium, dysprosium and ytterbium). *J. Alloys Comp.* 1993. Vol. 190, No. 1. P. 149—155.
4. Subramanian P.R., Laughtin D.E. The Cu—Yb (Copper—Ytterbium) system. *J. Phase Equil. Diff.* 1988. Vol. 9, No. 3a. P. 398—403.
5. Zhang L.G., Liu L.B., Liu H.S., Jin Z.P. Thermodynamic assessment of Cu—Eu and Cu—Yb system. *Computer Coupling Phase Diagrams Thermochemistry*. 2007. Vol. 3. P. 264—268.
6. 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
7. 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
8. Massalski T.B. (ed). Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. Metals Park, OH: ASM International, 1990.
9. Fitzner K., Kleppa O.J. Thermochemistry of binary alloys of transition metals: The systems Cu—Ce, Me—Pr, and Me—Nd (Me—Cu, Ag, Au). *Metall. Mater. Trans. A*. 1994. Vol. 25A. P. 1495—1500.
10. Fitzner K., Kleppa O.J. Thermochemistry of binary alloys of transition metals: The systems Me—Gd, Me—Ho, and Me—Lu (Me—5Cu, Ag, and Au). *Metall. Mater. Trans. A*. 1997. Vol. 28A. No. 1. P. 187—190.

11. Meschel S.V., Kleppa O.J. Thermochemistry of some of binary alloys of copper with lanthanide metals by high temperature direct synthesis calorimetry. *J. All. Comp.* 2005. Vol. 388, No. 1. P. 91—107.
12. Iandelli A., Palenzona A. The ytterbium-copper system. *J. Less-Common Metals.* 1971. Vol. 25. P. 333—335.
13. Shevchenko M.A., Ivanov M.I., Berezutsky V.V., Sudavtsova V.S. Thermodynamic properties of alloys of the In—Yb binary system. *J. Phys. Chem.* 2016. Vol. 90, No. 6. P. 1287—1299.
14. Liu H.S., Liu X.J., Cui Y., Wang C.P., Ohnuma I., Kainuma R., Jin Z.P., Ishida K. Thermodynamic assessment of the Cu—In binary system. *J. Phase Equilib. Diff.* 2002. Vol. 23, No. 5. P. 409—415.
15. Калычак Я.М. Изотермические сечения фазовых диаграмм и кристаллическая структура соединений для систем РЗМ—Cu—In. *Металлы.* 1998. № 4, С. 138—148.

References

1. Loeffert, A., Aigner, M. L., Ritter, F., Assmus, W. (1999). Elements of the phase diagram of YbInCu₄. *Cryst. Res. Technol.*, Vol. 34, No. 2, pp. 267—271.
2. Loeffert, A., Hautsch, S., Ritter, F., Assmus, W. (1999). The phase diagram of YbInCu₄. *Phys. B (Amsterdam)*, Vol. 259—261, pp. 134—135.
3. Usenko, N. I., Ivanov, M. I., Petiuh, V. M., Witusiewicz, V. T. (1993). Thermochemistry of binary liquid alloys of copper with barium and lanthanide metals (europium, dysprosium and ytterbium). *J. Alloys Comp.*, Vol. 190, No. 1, pp. 149—155.
4. Subramanian, P. R., Laughtin, D. E. (1988). The Cu—Yb (copper-ytterbium) system. *J. Phase Equil. Diff.*, Vol. 9, No. 3a, pp. 398—403.
5. Zhang, L. G., Liu, L. B., Liu, H. S., Jin, Z. P. (2007). Thermodynamic assessment of Cu—Eu and Cu—Yb system. *Computer. Coupling of Phase Diagrams Thermochemistry*, Vol. 31, pp. 264—268.
6. 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 Equilib. Diff.*, Vol. 36, No. 6, pp. 554—572. doi: 10.1007/s11669-015-0408-0
7. 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
8. Massalski, T. B. (ed). (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd ed. Metals Park, OH: ASM International.
9. Fitzner, K., Kleppa, O. J. (1994). Thermochemistry of binary alloys of transition metals: The systems Cu—Ce, Me—Pr, and Me—Nd (Me — Cu, Ag, Au). *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 25A, pp. 1495—1500.
10. Fitzner, K., Kleppa, O. J. (1997). Thermochemistry of binary alloys of transition metals: The systems Me—Gd, Me—Ho, and Me—Lu (Me — 5Cu, Ag, and Au). *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 28A. No. 1, pp. 187—190.
11. Meschel, S. V., Kleppa, O. J. (2005). Thermochemistry of some of binary alloys of copper with lanthanide metals by high temperature direct synthesis calorimetry. *J. All. Comp.*, Vol. 388, No. 1, pp. 91—107.
12. Iandelli, A., Palenzona, A. (1971). The ytterbium-copper system. *J. Less-Common Metals*, Vol. 25, pp. 333—335.
13. Shevchenko, M. A., Ivanov, M. I., Berezutsky, V. V., Sudavtsova, V. S. (2016). Thermodynamic properties of alloys of the In—Yb binary system. *J. Phys. Chem.*, Vol. 90, No. 6, pp. 1287—1299.
14. Liu, H. S., Liu, X. J., Cui, Y., Wang, C. P., Ohnuma, I., Kainuma, R., Jin, Z. P., Ishida, K. (2002). Thermodynamic assessment of the Cu—In binary system. *J. Phase Equilib. Diff.*, Vol. 23, No. 5, pp. 409—415.

15. Kalychak, Ya. M. (1998). Isothermal cross sections of phase diagrams and crystal structure of the compounds for REM—Cu—In systems. *Metally*, No. 4, pp. 138—148 [in Russian].

Thermodynamic properties of melts of Cu—Yb and Cu—In—Yb systems

L. O. Romanova¹, V. G. Kudin², A. S. Dudnik¹, M. I. Ivanov¹,
V. S. Sudavtsova^{1*}

¹I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, Kyiv

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

²Taras Shevchenko National University of Kyiv

The partial and integral enthalpies of mixing of the melts the Cu—Yb system were determined at 1453 K in the composition range $0 < x_{Cu} < 0,8$ (at $x_{Cu} = 0,67$) by method isoperibolical calorimetry. They correlates with the data for these melts, known from the literature in the range compositions $0 < x_{Cu} < 0,7$. It was established that they are formed with the release of a small amount of heat: the minimum $\Delta H = -9,7 \pm \pm 0,8$ kJ/mol (at $x_{Cu} = 0,7$), which correlates with the data for these melts, known from the literature in the interval composition $0 < x_{Yb} < 0,3$ at 1453 K, as well as other Cu—REM systems. Using the model of ideal associated solutions, all the thermodynamic properties (Gibbs energies of mixing melts, enthalpy and entropy of formation of intermetallic compounds and associates) of the Cu—Yb 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. The partial enthalpies of mixing of components for melts of four cross sections with $x_{Cu}/x_{In} = 0,36/0,64$; $x_{Cu}/x_{In} = 0,62/0,38$; $x_{In}/x_{Yb} = 0,62/0,38$; $x_{Cu}/x_{Yb} = 0,64/0,36$; $x_{Cu}/x_{Yb} = 0,21/0,79$ partial enthalpies of mixing of components increase due to the rupture of bonds between different atoms of the original double alloys. On the contrary, formelts with $x_{In}/x_{Yb} = 0,62/0,38$ partial enthalpies of mixing of components Cu are reduced from 30 to 10 kJ/mol. This indicates that the rupture of bonds between different atoms of the original double alloys, because the affinity of copper for indium and ytterbium is small. Using the experimental partial enthalpies of mixing of components and integral melts of the 5 studied cross-sections of the Cu—In—Yb ternary system, they were approximated according to the Redlich—Kister—Mujian model in a wide range of concentrations. It is established that the experimental ΔH , $\overline{\Delta H}_i$ and calculated according to the Redlich—Kister—Mujianu model agree with each other. It is shown that the activities of the components in the melts of this system, calculated according to the Redlich—Kister model, show small negative deviations from ideal solutions at 1450 K. From these data, was calculated ΔH , ΔS . It was found that $\Delta H_{min} = -19$ kJ/mol, $\Delta S_{min} = -15$ J/mol·K accounts for the alloy $In_{0,5}Yb_{0,5}$. This correlates with the thermochemical properties of Cu—In—Yb melts.

Keywords: calorimetry, the melts, intermetallics, thermodynamic properties, Cu, Yb, In, the model of ideal associated solutions, the Redlich—Kister—Mujianu model, phase equilibria.