

Термодинамічні властивості розплавів системи Ce—Ti

В. Г. Кудін¹, М. С. Кобилінська¹, Л. О. Романова²,
М. О. Шевченко³, В. С. Судавацова^{2*}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3

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

³The University of Queensland, Brisbane, Australia

Методом ізопериметричної калориметрії вперше визначено парціальні ентальпії розчинення Ti, із яких розраховано аналогічні параметри для змішування. Ці дані проекstrapольовано на весь інтервал складів, із яких розраховано всі термохімічні властивості розплавів системи Ce—Ti при температурі 1800 ± 2 K в інтервалі складів $0 < x_{Ti} < 0,5$. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування цих

розплавів складає $9,2 \pm 1$ кДж/моль і припадає на розплав з $x_{Ti} = 0,5$, а $\Delta \bar{H}_{Ce}^{\infty} = 30 \pm \pm 2$ кДж/моль. Це узгоджується в межах експериментальної похибки із даними, розрахованими методом CALPHAD, і координатами лінії ліквідуса діаграми стану системи Ce—Ti, яка вказує на розширення в цій системі в середній області складів. Для підтвердження достовірності отриманих даних та пошуку загальних закономірностей термодинамічних характеристик сплавоутворення системи Ce—Ti її розглянуто як член ряду систем Ce—3d-метал. Для цього були побудовані залежності ΔH_{min} розплавів, а також різниць молярних об'ємів і електронегативностей компонентів систем Ce—3d-метал від порядкового номера 3d-металу. Показано, що залежність ΔH_{min} від порядкового номера 3d-металу є немонотонною з двома екстремумами. Так, розплави систем від Ce—Ti до Ce—Mn утворюються з поглинанням теплоти, а розплави систем з Ce—Fe до Ce—Cu — з виділенням. Це можна пояснити різницею електронегативностей компонентів розглянутих систем, яка найбільша для систем від Ce—Fe до Ce—Cu. Причому з найбільшим виділенням теплоти утворюються розплави системи Ce—Ni. Це може бути обумовлено електрохімічним фактором і заповненістю 3d-орбіталей Ni. Ці фактори найбільш сприятливі саме для розплавів системи Ce—Ni. Встановлено, що для компонентів цієї системи є характерною найбільша різниця електронегативностей і майже заповнені 3d-орбіталі Ni, на які переходять валентні електрони Ce, роблячи її стабільною. Для розплавів системи Ce—Sc прогнозовано невеликі екзотермічні ентальпії змішування, тому що її компоненти мають невелику різницю молярних об'ємів і електронегативностей. Це корелює з фазовою діаграмою стану системи Ce—Sc, компоненти якої утворюють неперервні ряди твердих розчинів і мають евтектоїд при 680°C і $x_{Ti} = 0,45$.

Ключові слова: метод калориметрії, розплави, термодинамічні властивості, Ce, Ti, 3d-метали.

Вступ

Сплави титану широко використовуються в авіації, космонавтиці, автомобільній, біомедичній та інших галузях народного господарства завдяки їх невеликій густині, високій корозійній стійкості, міцності та біосумісності [1]. Рідкісноземельні елементи (RE) є важливими модифіка-

торами багатокомпонентних комерційних сплавів Ti. Наприклад, додавання Ce і Y до сплавів титану можуть їх розкиснювати, тобто знижувати вміст розчиненого в них кисню, та підвищувати стійкість до окиснення [2, 3]. Крім того, RE перехідні метали використовуються як постійні магніти, які мають виняткові магнітні властивості від сприятливого поєднання рідкісноземельних металів з перехідними металами [4], такими як багатокомпонентні сплави на основі Ti, Zr. Дизайн нових матеріалів на основі композицій Ti—RE вимагає інформації про фазові рівноваги і термодинамічні властивості (ТДВ) фаз систем Ti—RE, зокрема Ce—Ti. Однак поки що немає термодинамічних параметрів цієї системи, визначених експериментально.

У роботі [5] виконано моделювання ТДВ розплавів систем Ti—RE з координатами лінії ліквідуса відповідних діаграм стану за методикою, розробленою авторами. Встановлено, що сплави всіх розглянутих систем утворюються з поглинанням теплоти, а активності компонентів при 1800 К демонструють великі позитивні відхилення від закону Рауля.

На основі наявних у літературі експериментальних фазових рівноваг бінарні системи Ti—RE (RE = Ce, Er, Tm, Y) у роботі [6] були критично проаналізовані та змодельовані ТДВ розплавів за допомогою методу CALPHAD. Виконаний опис системи Ce—Ti, яка є підсистемою багатьох багатокомпонентних сплавів Ti, забезпечив надійну основу для їх екстраполяцій і обчислень в потрібних і більш складних системах, а точна оцінка властивостей системи Ti—Ce є важливою, щоб встановити термодинамічну базу даних багатокомпонентних сплавів на основі Ti.

Діаграма стану (ДС) системи Ti—Ce експериментально досліджена і побудована [7]. Жодної бінарної фази не знайдено, а є область незмішуваності в рідкій фазі, яка існує при $0,23 < x_{Ti} < 0,77$ з $T_{кр} = 1589$ °С.

Тому мета роботи — вперше визначити ентальпії змішування розплавів системи Ce—Ti методом калориметрії в інтервалі складів $0 < x_{Ti} < 0,5$ при $T = 1800 \pm 2$ К; співставити мінімальні значення ентальпій утворення розплавів ΔH_{min} , різниць мольних об'ємів і електро-негативностей компонентів систем Ce—3d-метал, побудувавши їх залежності від порядкового номера 3d-металу та проаналізувати їх, щоб встановити, чим обумовлені термодинамічні характеристики змішування розплавів цих систем.

Методика експериментів та обробка результатів

Методику експериментів на ізопериметричному калориметрі та обробку одержаних результатів описано нами раніше [8]. Зміну температури калориметричної ванни, яка змінюється при скиданні зразків до неї, фіксували в цифровому вигляді в пам'яті комп'ютера, а площі фігур теплообміну, що записувались при цьому, обчислювали за програмою Origin. Для проведення дослідів вибрано матеріали такої чистоти: Ti йодидний (99,99%), Ce (99,9%), W (99,96%).

Для дослідів використовували тиглі з молібдену, в які розміщували церій. Завдяки тому, що досліди проводили за якомога низької температури, вдалося уникнути значної втрати маси сплавів, а також взаємодії сплавів з матеріалом тиглів.

На початку дослідів вихідна маса церію була 2—2,4 г. Маса зразків церію і титану, що скидаються в тигель, дорівнювали 0,015—0,07 г, а вольфраму — 0,08—0,09 г. Калориметр на початку дослідів калібрували зразками металу-розчинника (церієм), а всередині та наприкінці — вольфрамом. Багаточисельні калібрування дозволили простежити зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його ефективної теплоємності), який протягом дослідів плавно зростав приблизно вдвічі через збільшення маси сплаву в тиглі. Для розрахунку теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків Ті, а потім із них парціальних ентальпій змішування титану використовували рівняння теплового балансу

$$\Delta \bar{H}_i = \pm K/n_i \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt - \Delta H_{298}^T, \quad (1)$$

де K — коефіцієнт теплообміну калориметра, що визначається за калібрувальним елементом A як $K = \Delta H_{298}^{T_0}(A) n_A / \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt$; n_i — кількість металу в зразку, моль; τ_{∞} — час зміни температури розплаву за рахунок розчинення зразків в калориметричній ванні; $T - T_0 = \Delta T$ — різниця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра; t — час; ΔH_{298}^T — ентальпія нагрівання 1 молю зразка від 298 К до температури дослідів, розрахована за рівняннями з роботи [9].

За парціальними ентальпіями змішування титану обчислювали аналогічні параметри для церію шляхом інтегрування рівняння Гіббса—Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховували за рекурсивним рівнянням

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

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

Результати досліджень

Ентальпії змішування розплавів системи Се—Ті вперше досліджені в даній роботі методом високотемпературної ізоперіболічної калориметрії при 1800 ± 2 К. У дослідях виміряно парціальні ентальпії розчинення титану $\Delta_S \bar{H}_{Ti}$ до концентрації $x_{Ti} = 0,5$ шляхом введення зразків титану у розплавлений церій. Ці дані були перераховані на парціальні ентальпії змішування титану з врахуванням його теплоти плавлення. Тобто за стандартний стан для компонентів системи Се—Ті вибрано рідкий церій і рідкий переохолоджений Ті. Отримані в дослідях парціальні ентальпії змішування для титану в розплавах системи Се—Ті наведено в табл. 1 і на рис. 1. Із цих даних розраховано парціальні ентальпії змішування церію за рівнянням Гіббса—Дюгема, а з них оцінено інтегральні характеристики. Досліджені ентальпії утворення рідких сплавів системи Се—Ті наведені в табл. 1 і на рис. 1.

Т а б л и ц я 1. Парціальні ентальпії змішування (кДж/моль) титану в розплавах системи Се—Ті, розраховані із експериментально встановлених парціальних ентальпій розчинення Ті $\Delta_S \bar{H}_{Ti}$

x_{Ti}	$\Delta \bar{H}_{Ti}$	x_{Ti}	$\Delta \bar{H}_{Ti}$
0,013	32,2	0,219	19,0
0,090	26,8	0,313	15,9
0,186	21,3	0,419	14,3
0,271	15,0	0,057	30,3
0,380	15,6	0,149	22,9
0,476	14,1	0,237	19,6
0,028	26,9	0,340	15,4
0,111	30,1	0,440	15,1
0,202	21,8	0,074	25,8
0,290	16,1	0,170	25,0
0,392	16,7	0,250	17,3
0,040	28,0	0,362	14,8
0,130	23,9	0,457	17,0

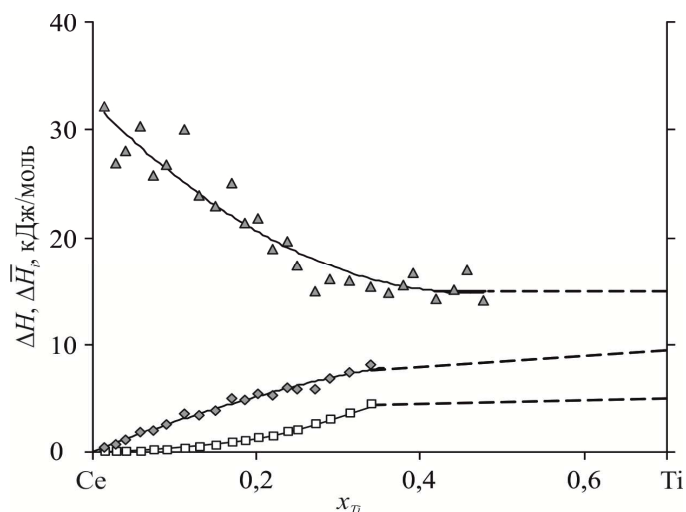


Рис. 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Се—Ті при 1800 ± 2 К: символи — первинні експериментальні дані; суцільні і штрихові лінії — апроксимовані дані.

Одержані експериментальні результати по інтегральних та парціальних ентальпіях змішування розплавів системи Се—Ті при 1800 ± 3 К апроксимували поліноміальними залежностями. За допомогою останніх розраховано значення аналогічних параметрів за округлених концентрацій, які наведено в табл. 2 з довірчими інтервалами, рівними двом середньоквадратичним похибкам апроксимації відповідних експериментальних даних, тобто за правилом 2σ .

Ентальпії змішування розплавів системи Се—Ті (табл. 2) додатні, що узгоджується з діаграмою стану системи Се—Ті [6, 7] (рис. 2), яка вказує

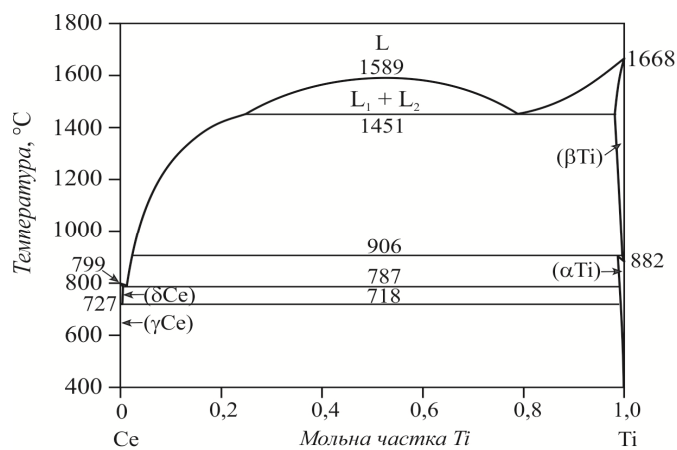


Рис. 2. Діаграма стану системи Се—Ті [6].

Т а б л и ц я 2. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування (кДж/моль) розплавів системи Се—Ті за округлених складів і при 1800 ± 3 К

x_{Ti}	ΔH	$\Delta \bar{H}_{\text{Ti}} \pm 2\sigma$	$\Delta \bar{H}_{\text{Ce}}$
0	0	31 ± 3	0
0,1	2,9	26 ± 2	0
0,2	5,2	22 ± 2	1
0,3	6,8	17 ± 2	2
0,4	8,0	13 ± 1	5
0,5	8,6	9 ± 1	8
0,6	8,4	6 ± 1	12
0,7	7,5	3	16
0,8	5,8	2	22
0,9	3,3	0	30
1	0	0	38

на розшарування в цій системі в середній області складів. Згідно з роботами [6, 7], $T_{\text{кр}}$ дорівнює 1589 і 1660 °С. Згідно з нашими даними, розплави цієї системи при 1800 К в інтервалі складів $0 \leq x_{\text{Ti}} \leq 0,3$ є гомогенними, а потім розшаровуються. Це відображається горизонтальною ділянкою на $\Delta \bar{H}_{\text{Ti}}$ (в експериментах в інтервалі $0,3 \leq x_{\text{Ti}} \leq 0,5$), а згідно з діаграмою стану системи Се—Ті — до $x_{\text{Ti}} = 0,7$. Експериментальні дослідження методом калориметрії з боку Ті не вдалось провести, тому що він тугоплавкий і в рідкому стані дуже агресивний — розчиняє швидко тиглі, виготовлені із оксидної кераміки. Зараз титан плавлять в магнітному полі (левітаційна плавка). Розраховані за рівнянням Гіббса—Дюгема парціальні мольні ентальпії Се у вивчених розплавах наведено на рис. 1 в області концентрацій $0 \leq x_{\text{Ti}} \leq 0,4$, їх значення дорівнюють 5 кДж/моль при $x_{\text{Ti}} = 0,35$, проекstrapольовано горизонталь до $x_{\text{Ti}} = 0,7$. Із парціальних мольних ентальпій компонентів розраховано інтегральну величину ΔH , яку наведено на рис. 1. Проекstrapольовавши інтегральні мольні ентальпії

та парціальні для Ce і Ti, одержимо максимум $\Delta H = 13,2$ кДж / моль при $x_{Ti} = 0,7$.

На рис. 3 співставлено встановлені нами термохімічні властивості і змодельовані аналогічно в роботі [6]. Зрозуміло, що встановлені нами термохімічні властивості цих розплавів узгоджуються із розрахованими методом CALPHAD, хоча в роботі [6] горизонтальної ділянки не встановлено, тому що розрахунки термохімічних властивостей цих розплавів виконано з врахуванням того, що $T_{кр}$ дорівнює 1862 К.

На рис. 3 видно, що змодельовані в роботі [6] і визначені нами термохімічні властивості розплавів системи Ce—Ti при 1800 ± 2 К відрізняються в області розшарування і корелюють між собою лише в гомогенних областях. Нами також розраховано термохімічні властивості вивчених розплавів системи Ce—Ti в метастабільному стані. Показано, що в максимумі ентальпії змішування метастабільних розплавів Ce_xTi_{1-x} дорівнює $9,0 \pm 0,5$ кДж/моль, що корелює із аналогічними даними роботи [6].

У роботі [5] виконано моделювання термодинамічних властивостей розплавів системи Ti—РЗМ із координат лінії ліквідуса відповідної діаграми стану за методикою, розробленою авторами. На рис. 4 наведено активності компонентів розплавів системи Ce—Ti при 1800 К, розраховані із діаграми стану цієї системи в роботі [5]. Як і слід було очікувати, вони проявляють дуже великі додатні відхилення від ідеального розчину. Оцінені з цих даних енергії Гіббса змішування розплавів системи Ce—Ti узгоджуються із змодельованими в роботі [6], за якими енергія Гіббса є теж від'ємною і невеликою за модулем (рис. 5).

Для підтвердження достовірності отриманих даних та пошуку загальних закономірностей термодинамічних характеристик сплавоутворення системи Ce—Ti її розглянуто як член ряду систем Ce—3d-метал.

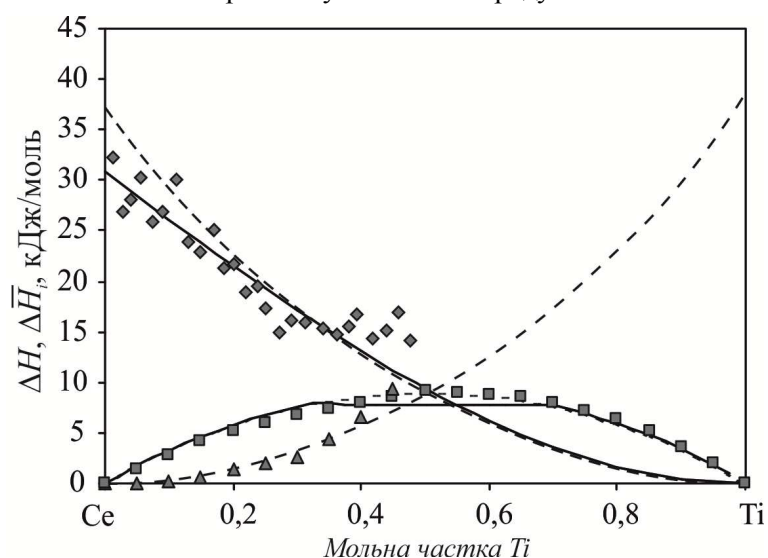


Рис. 3. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ce—Ti (символи — наші експериментальні дані при 1800 ± 2 К; лінії — змодельовані в роботі [6] при 1870 К і нами).

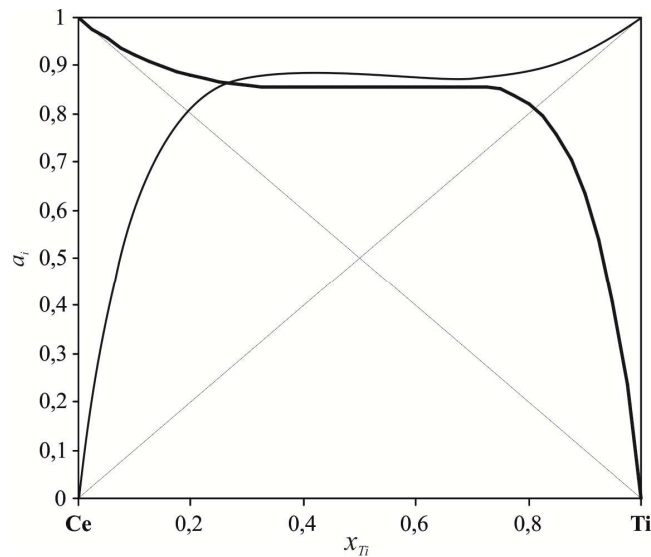


Рис. 4. Активності компонентів розплавів подвійних систем Ce—Ti при 1800 К, розраховані із ДСС в роботі [9].

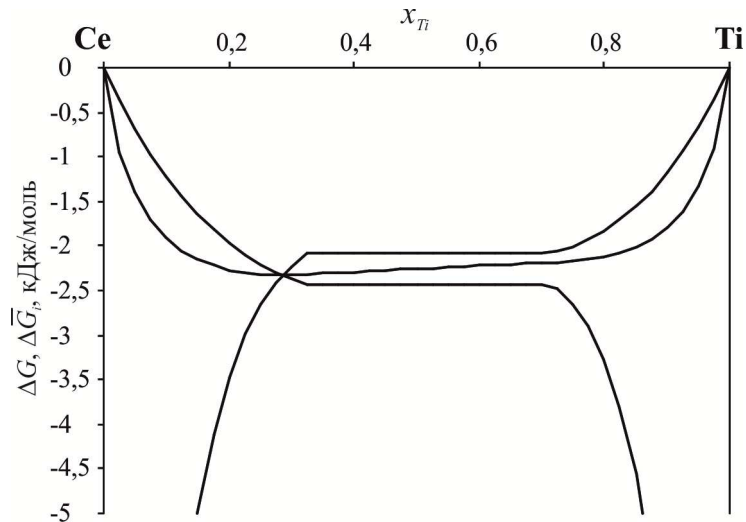


Рис. 5. Парціальні енергії Гіббса змішування розплавів системи Ce—Ti при 1870 К, розраховані в роботі [6].

Для цього проаналізовано екстремальні значення ентальпій змішування розплавів ($\Delta H_{\min}$ і $\Delta H_{\max}$), різниць мольних об'ємів і електронегативностей компонентів систем Ce—3d-метал і побудовано їх залежності від порядкового номера 3d-металу. Значення $\Delta H_{\min}$ розплавів взято із роботи [10].

Видно, що залежність $\Delta H_{\text{екстра}}$ від порядкового номера 3d-металу є немонотонною з двома екстремумами. Так, розплави систем від Ce—Ti до Ce—Mn утворюються з поглинанням теплоти, а розплави систем від Ce—Fe до Ce—Cu — з виділенням. Це можна пояснити різницею електронегативностей компонентів розглянутих систем, яка найбільша для систем від Ce—Fe до Ce—Cu. Причому з найбільшим виділенням теплоти

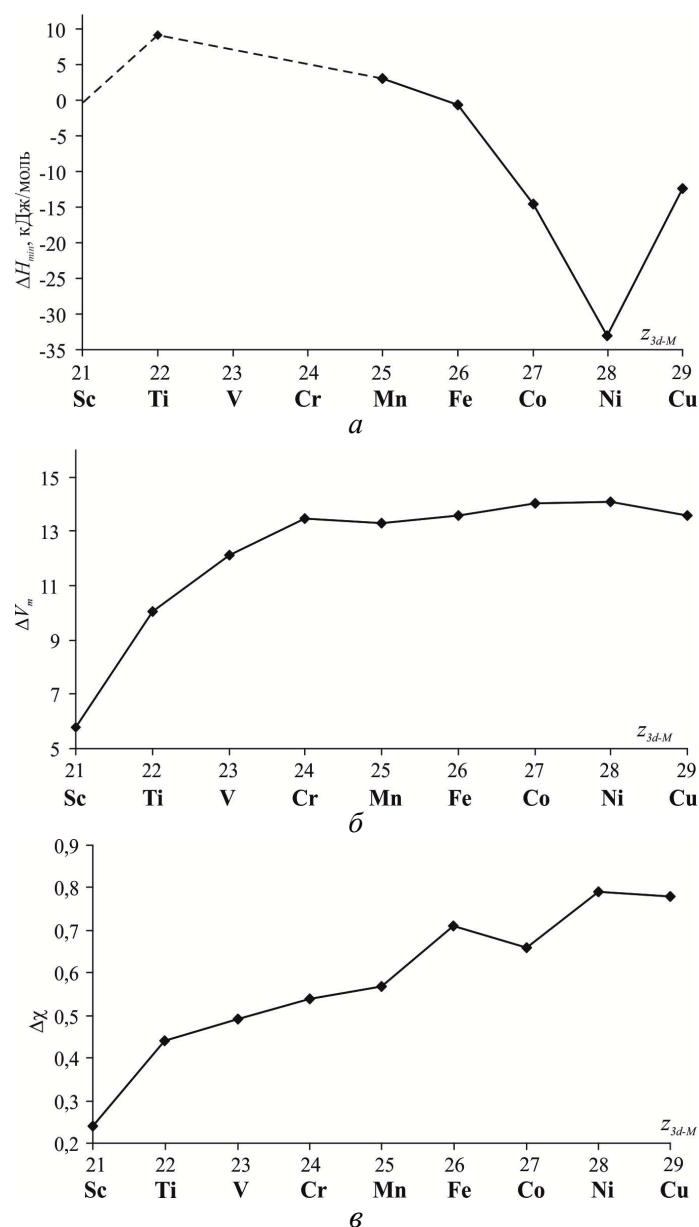


Рис. 6. Мінімальні значення ентальпій змішування розплавів (а), різниць мольних об'ємів (б) і електронегативностей (в) компонентів систем Ce—3d-метал залежно від порядкового номера 3d-металу.

утворюються розплави системи Ce—Ni. Це може бути обумовлено електрохімічним фактором і заповненістю 3d-орбіталей Ni. Ці фактори найбільш сприятливі саме для розплавів системи Ce—Ni. Видно, що для компонентів цієї системи характерна найбільша різниця електронегативностей і майже заповнені 3d-орбіталі Ni, на які валентні електрони Ce переходять, роблячи їх стабільними.

Для розплавів системи Ce—Sc прогнозуємо невеликі екзотермічні ентальпії змішування, тому що її компоненти мають невелику різницю мольних об'ємів і електронегативностей. Це корелює з діаграмою стану

системи Ce—Sc, компоненти якої утворюють неперервний ряд твердих розчинів і мають евтектоїд при 680 °C і $x_{\text{Ti}} = 0,45$. Сподіваємося, що прогнозовані нами невеликі екзотермічні ентальпії змішування будуть підтверджені експериментально.

Висновки

На підставі визначених вперше при 1800 ± 2 К термодинамічних властивостей розплавів системи Ce—Ti встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування складає $9,2 \pm 1$ кДж/моль і припадає на розплав з $x_{\text{Ti}} = 0,5$, а $\overline{\Delta H}_{\text{Ce}}^{\infty} = 30 \pm 2$ кДж/моль, що свідчить про сильну енергію взаємодії між однойменними атомами.

Із отриманих експериментально і змодельованих термодинамічних даних для розплавів системи Ce—Ti оцінено і уточнено їх ентропії змішування. Виявлено, що $\Delta S_{\text{min}} = 9,2$ Дж/(моль·К) при $x_{\text{Ti}} = 0,5$. Це значення трохи перевищує аналогічні літературні дані, але воно близьке до істинного, тому що одержано із даних, одержаних методом калориметрії, і змодельованого.

Для підтвердження достовірності отриманих даних та пошуку загальних закономірностей термодинамічних характеристик сплавоутворення системи Ce—Ti її розглянуто як член ряду систем Ce—3d-метал. Для цього були побудовані залежності ΔH_{min} розплавів, а також різниць молярних об'ємів і електронегативностей компонентів систем Ce—3d-метал від порядкового номера 3d-металу.

Показано, що залежність ΔH_{min} від порядкового номера 3d-металу є не-монотонною з двома екстремумами. Так, розплави систем від Ce—Ti до Ce—Mn утворюються з поглинанням теплоти, а розплави систем від з Ce—Fe до Ce—Cu — з виділенням. Це можна пояснити різницею електронегативностей компонентів розглянутих систем, яка найбільша для систем від Ce—Fe до Ce—Cu. Причому з найбільшим виділенням теплоти утворюються розплави системи Ce—Ni. Це може бути обумовлено електрохімічним фактором і заповненістю 3d-орбіталей Ni. Ці фактори найбільш сприятливі саме для розплавів системи Ce—Ni. Видно, що для компонентів цієї системи характерні найбільша різниця електронегативностей і майже заповнені 3d-орбіталі Ni, на які переходять валентні електрони Ce, роблячи їх стабільними.

Для розплавів системи Ce—Sc прогнозовано невеликі екзотермічні ентальпії змішування, тому що її компоненти мають невелику різницю мольних об'ємів і електронегативностей. Це корелює з ДСС Ce—Sc, компоненти якої утворюють НРТР і мають евтектоїд при 680 °C і $x_{\text{Ti}} = 0,45$.

Список літератури

1. Hu B., Wang J., Wang C., Du Y., Zhu J.B CALPHAD-type thermodynamic assessment of the Ti—Mo—Cr—V quaternary system. *CALPHAD*. 2016. Vol. 55. P. 103—112.
2. Xiong W., Du Y., Lu X.G., Schuster J.C. and Chen H.L. Reassessment of the Ce—Ni binary system supported by key experiments and ab initio calculations. *Intermetallics*. 2007. Vol. 15 (11). P. 1401—1408.
3. Yang Y.F., Luo S.D., Schaffer G.B. and Qian M. Impurity scavenging, microstructural refinement and mechanical properties of powder metallurgy tita-

- nium and titanium alloys by a small addition of cerium silicide. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 573 (20). P. 166—174.
4. Goll D. and Kronmüller H. High-performance permanent magnets. *Naturwiss.* 2000. Vol. 87 (10). P. 423—438.
 5. Судацова В.С., Шевченко М.О., Кудін В.Г. Термодинамічні властивості розплавів систем титан—лантанод. *Современные проблемы физического материаловедения*. 2016. Вып. 25. С. 144—156.
 6. Hu B., Wang J., Du Y., Zhu J.B. Thermodynamic assessment of the Ti—RE (RE = Ce, Er, Tm, Y) binary systems. *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2017. doi: 10.1007/s11669-017-0605-0
 7. Masalsky, T.B. (ed). Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd edn. 1990. Metals Park, OH: ASM International.
 8. Судацова В.С., Шевченко М.О., Иванов М.І., Кудін В.Г., Подопрігора Н.В. Термодинамічні властивості та фазові рівноваги в сплавах системи Nd—Ni. *Порошкова металургія*. 2019. № 9/10. С. 107—118.
 9. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *Calphad*. 1991. Vol. 15, No. 4. P. 319—427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
 10. Иванов М.І., Усенко Н.І., Березуцький В.В., Котова Н.В. Термодинаміка бінарних розплавів лантанодів із перехідними металами (монографія). ВПЦ КУ, 2012. 87 с.

References

1. Hu, B., Wang, J., Wang, C., Du, Y., Zhu, J. B. (2016). CALPHAD-Type thermodynamic assessment of the Ti—Mo—Cr—V quaternary system. *CALPHAD*, Vol. 55, pp. 103—112.
2. Xiong, W., Du, Y., Lu, X. G., Schuster, J. C. and Chen, H. L. (2007). Reassessment of the Ce—Ni binary system supported by key experiments and ab initio calculations. *Intermetallics*, Vol. 15 (11), pp. 1401—1408.
3. Yang, Y. F., Luo, S. D., Schaffer, G. B. and Qian, M. (2013). Impurity scavenging, microstructural refinement and mechanical properties of powder metallurgy titanium and titanium alloys by a small addition of cerium silicide. *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 573 (20), pp. 166—174.
4. Goll, D. and Kronmüller, H. (2000). High-performance permanent magnets. *Naturwiss*, Vol. 87 (10), pp. 423—438.
5. Sudavtsova, V. S., Shevchenko, M. O., Kudin, V. G. (2016). Thermodynamic properties of melts of titanium-lanthanide systems. *Sovremennye problemy fizicheskogo materialovedeniya*, Iss. 25, pp. 144—156 [in Ukrainian].
6. Hu, B., Wang, J., Du, Y., Zhu, J. B. (2017). Thermodynamic assessment of the Ti—RE (RE = Ce, Er, Tm, Y) binary systems. *J. of Phase Equilibria and Diffusion*. doi: 10.1007/s11669-017-0605-0
7. Masalsky, T. B. (ed). (1990). Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd edn. Metals Park, OH: ASM International.
8. Sudavtsova, V. S., Shevchenko, M. O., Ivanov, M. I., Kudin, V. G., Podoprygora, N. V. (2019). Thermodynamic properties and phase equilibria in alloys of the Nd—Ni system. *Poroshkovaya metallurgiya*, No. 9/10, pp. 107—118 [in Ukrainian].
9. Dinsdale, A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *CALPHAD*, Vol. 15, No. 4, pp. 319—427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
10. Ivanov, M. I., Usenko, N. I., Berezutsky, V. V., Kotova, N. V. (2012). Thermodynamics of binary melts of lanthanides with transition metals. (monograph), VPC KU, 87 p. [in Ukrainian].

Thermodynamic properties of melts of the Ce—Ti system

V. G. Kudin¹, M. S. Kobylinska¹, L. O. Romanova², M. O. Shevchenko³,
V. S. Sudavtsova^{2*}

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv

²I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS
of Ukraine, Kyiv

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

³The University of Queensland, Brisbane, Australia

The partial enthalpies of solution of Ti were determined for the first time by the isoperibolic calorimetry method, from which similar parameters for mixing were calculated. These data were extrapolated to the entire composition range, from which all thermochemical properties of melts of the Ce—Ti system were calculated at a temperature of 1800 ± 2 K in the composition range $0 < x_{Ti} < 0,5$. It was established that the minimum value of the enthalpy of mixing of these melts is $9,2 \pm 1$ kJ/mol and falls on the melt with $x_{Ti} = 0,5$ and 30 ± 2 kJ/mol. This agrees within the experimental error with the calculated CALPHAD method and the coordinates of the liquidus line of the phase diagram of the Ce—Ti system, which indicates stratification in this system in the middle composition range. To confirm the reliability of the obtained data and search for general patterns of thermodynamic characteristics of alloy formation of the Ce—Ti system, it was considered as a member of a series of Ce—3d-metal systems. For this purpose, the dependences of the melts, as well as the differences in molar volumes and electronegativities of the components of the Ce—3d-metal systems on the ordinal number of the 3d-metal, were constructed. It was shown that the dependence of ΔH_{min} on the ordinal number of the 3d-metal is non-monotonic with two extrema. Thus, melts of the systems from Ce—Ti to Ce—Mn are formed with heat absorption, and from Ce—Fe to Ce—Cu — with release. This can be explained by the difference in electronegativities of the components of the considered systems, which is the largest for the systems from Ce—Fe to Ce—Cu. Moreover, melts of the Ce—Ni system are formed with the largest release of heat. This may be due to the electrochemical factor and the occupancy of the 3d-orbitals of Ni. These factors are most favorable for melts of the Ce—Ni system. It has been established that the components of this system are characterized by the largest difference in electronegativities and almost filled 3d-orbitals of Ni, to which the valence electrons of Ce pass, making it stable. Small exothermic enthalpies of mixing are predicted for melts of the Ce—Sc system, because its components have a small difference in molar volumes and electronegativities. This correlates with the phase diagram of the Ce—Sc system, the components of which form continuous series of solid solutions (HPTR) and have a eutectoid at 680 °C and $x_{Ti} = 0,45$.

Keywords: calorimetry method, melts, thermodynamic properties, Ce, Ti, 3d-metals.