

---

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

---

УДК. 541.11

### РАСЧЕТ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗ В СИСТЕМЕ Al—Ce

Т.В. Куликова (1), Н.И. Ильиных (1), О.А. Горнов (2), В.А. Быков (2),  
Г.К. Моисеев (1), К.Ю. Шуняев (1), В.Е. Сидоров (2)  
e-mail: therm@bk.ru

(1) Уральское отделение Российской академии наук, Институт металлургии,  
г. Екатеринбург, Россия

(2) Уральский государственный педагогический университет, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила 19 февраля 2005 г.

В последние годы в нашей стране и за рубежом ведется интенсивное исследование бинарных систем типа Al—PЗМ в твердом и жидком состояниях. Повышенное внимание к этим объектам обусловлено как чисто научным интересом, так и возможным практическим использованием получаемых в этих системах аморфных и нанокристаллических материалов. На сегодняшний день установлено, что в сплавах Al—PЗМ в весьма ограниченных концентрационных интервалах PЗМ вблизи 10 ат.% методом быстрой закалки из расплава удается получить аморфную фазу, которая обладает повышенными механическими свойствами. В последние годы в этих сплавах стали получать объемно-аморфное состояние с уникальными свойствами. Кроме того, многие из этих сплавов, даже в областях богатых алюминием, при комнатных температурах являются ферромагнетиками, не уступающими по своим свойствам сплавам на основе железа.

Следует отметить, что физико-химические свойства этих объектов достаточно хорошо изучены в твердом состоянии, а в жидком состоянии практически не исследованы или имеются немногочисленные данные по сплавам отдельных составов.

Для исследования свойств расплавов Al—PЗМ, выявления критериев перехода металлических расплавов в аморфное состояние и путей последующих превращений необходимы точные данные о термохимических свойствах фаз, входящих в состав этих расплавов.

Настоящая работа посвящена исследованию системы Al—Ce. Согласно диаграмме состояния [1—2], в этой системе существуют фазы AlCe, Al<sub>2</sub>Ce, Al<sub>3</sub>Ce, AlCe<sub>3</sub> и Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub> (Al<sub>4</sub>Ce). Анализ литературных данных показал, что термохимические свойства указанных фаз изучены недостаточно полно. Наиболее изученной является стандартная энтальпия образования  $\Delta H_{298}$  [1, 3—7], однако литературные данные существенно различаются между собой (см. табл.1). Что же касается остальных свойств (энтропии образования  $S_{298}$ , температурной зависимости теплоемкости  $C_p(T)$ , приращения энтальпии  $H_{298} - H_0$ , энтальпий и энтропий фазовых переходов), то в доступной литературе сведений о них обнаружить не удалось.

Поэтому целью настоящей работы являлся анализ известных и расчет неизвестных термохимических свойств соединений AlCe, Al<sub>2</sub>Ce, Al<sub>3</sub>Ce, AlCe<sub>3</sub> и Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>.

Оценка неизвестных термодинамических характеристик ( $\Delta H_{298}$ ,  $S_{298}$ , температуры и энтальпии фазового перехода ( $T_{ф.п.}$  и  $\Delta H_{ф.п.}$ )  $C_p(T)$  и  $C_p$  при  $T > T_{ф.п.}$ ) проводилась с помощью расчетных методик, представленных в [8, 9] и описанных ниже.

Стандартная энтальпия образования ( $\Delta H_{298}$ ) — одна из важнейших термодимических характеристик вещества — определялась с помощью универсальных правил линейной аппроксимации (УПЛА) и процедуры согласования (ПС), сущность которых представлена ниже.

УПЛА. Стандартную энтальпию образования для металлидов в расчете на один атом ( $H_{at}(j)$ ) представляли в виде

$$H_{at}(j) = \Delta H_{298}(j) / n_j, \text{ кДж/(г-атом)}, \quad (1)$$

где  $n_j$  — число атомов в молекуле  $j$ -го металлида. Далее исследовались зависимости:

$$T_{пл}(j) = f(x_i), \quad (2)$$

$$H_{at}(j) = f(x_i), \quad (3)$$

$$T_{пл}(j) = f(H_{at}(j)), \quad (4)$$

для родственных соединений в бинарных системах, где  $H_{at}(j)$  для простых веществ рассчитывали по (1);  $x_i$  — атомная доля  $i$ -го элемента в  $j$ -м простом веществе;  $T_{пл}(j)$  — температура конгруэнтного плавления  $j$ -го соединения. Для изучения зависимостей (2)—(4) были выполнены графические построения. При анализе (2) и (3) по оси абсцисс откладывали  $x_i$ , по оси ординат —  $H_{at}(j)$ , кДж/(г-атом) и  $T_{пл}(j)$  К, соответственно. Затем для соответствующей системы определяли характер зависимостей в линейном приближении, рассчитывали численные коэффициенты уравнений линейной регрессии, отклонения рассчитанных данных от литературных,  $\delta(H_{at})$  и  $\delta(T_{пл})$ . При анализе (4) по оси абсцисс откладывали значения  $H_{at}(j)$ , кДж/г-атом, по оси ординат —  $T_{пл}(j)$ , К. Последующие процедуры аналогичны описанным для (2) и (3).

ПС. Процедура согласования основана на использовании нелинейных уравнений регрессии. Для каждого  $j$ -го родственного соединения  $A_xB_y$  в какой либо системе вводится характеристика:

$$\varphi_j = (x/y)_j, \quad (5)$$

где  $x$  и  $y$  являются числами атомов (простых веществ) сорта  $A$  и сорта  $B$ . Используем ее для энергетического описания этого соединения в виде:

$$\psi(j) = \frac{[H_{at}]_j}{\varphi_j} \text{ или } [H_{at}]_j = \psi(j)\varphi_j, \text{ кДж} \cdot (\text{г-атом})^{-1}, \quad (6)$$

где  $\psi(j)$  является стандартной энтальпией образования в расчете на один условный атом  $j$ -того соединения.

Зависимость

$$\psi(j) = f(\varphi_j), \quad (7)$$

в координатах « $\psi_j$  —  $\varphi_j$ » описывается монотонной кривой. Учитывая (6), можно полагать, что значение  $H_{at}(j)$  всех соединений в системе в координатах « $H_{at}(j)$  —  $X(i)_j$ » можно также описать единственной монотонной кривой.

В качестве общей для различных систем нелинейной математической зависимости, описывающей (7), предлагается использовать зависимость типа

$$\lg \psi(j) = f(\varphi_j), \quad (8)$$

т. к. при этом для точных и согласованных значений  $\lg \psi(j)$  наблюдается линейная зависимость:

$$\lg \psi(j) = P + Q\varphi_j, \text{ кДж} \cdot (\text{г-атом})^{-1}, \quad (9)$$

где  $P$  и  $Q$  численные коэффициенты, характерные для каждой системы. Основной проблемой является выбор из известных  $\lg \psi(j)$  достоверных величин. Очевидно, что, если большинство значений  $\lg \psi(j)$  в координатах « $\lg \psi(j)$  —  $\varphi_j$ » близки к линейной зависимости, то они принимаются за достоверные и с их участием строится численная зависимость (9), коэффициенты которой определяются методом наименьших квадратов. Затем по зависимости (9) и известным значениям  $\varphi_j$  каждого соединения находят согласованные значения  $\psi(j)$  и величины  $H_{at}(j)$ .

В координатах « $H_{at}(j)$  —  $x(j)$ » строятся зависимости (3) для исходных и согласованных величин  $H_{at}(j)$ , определяется их расхождение. За достоверные  $H_{at}(j)$  (следовательно, и  $\psi(j)$ ) принимаются согласованные величины. В табл.1 представлены литературные данные и рассчитанные значения  $\psi$ ,  $\varphi$ ,  $\lg \psi$ ,  $H_{at}$ ,  $\Delta H_{298}$ , а также погрешности расчета  $\delta$ .

Таблица 1

Результаты применения УПЛА и ПС для расчета ( $\Delta H_{298}$ ) соединений в системе Al—Ce

| Фаза                             | $-H_{at}$ ,<br>кДж/(г-атом)<br>(литературные данные) | $\varphi$ | $\psi$ | $\lg \psi$ | $-H_{at}$ ,<br>кДж/(г-атом)<br>(рассчитано нами) | $-\Delta H_{298}$ , кДж/моль<br>(рассчитано нами) |
|----------------------------------|--|-----------|--------|------------|--|---|
| AlCe                             | $46,9 \pm 1,8$ [4, 7]                                | 1         | 46,9   | 1,67       | 45,71  | 91,42   |
| Al <sub>2</sub> Ce               | $50,2 \pm 2,3$ [3 — 7]                               | 2         | 25,1   | 1,4        | 52,60  | 157,8   |
| Al <sub>3</sub> Ce               | $47,1 \pm 0,8$ [7]                                   | 3         | 15,7   | 1,2        | 45,4   | 181,63  |
| Al <sub>11</sub> Ce <sub>3</sub> | $38 \pm 2,5$ [3, 4, 7]                               | 3,7       | 10,3   | 1,01       | 38,30  | 536,2   |

Для оценки стандартной энтропии ( $S_{298}$ ) металлидов были использованы УПЛА, ПС и аддитивный метод, т. е., энтропия соединения была представлена в виде аддитивной суммы его составляющих.

Температурную зависимость теплоемкости кристаллических веществ обычно представляют как

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T - c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}, \quad (10)$$

Существуют различные методы для определения зависимости (10), которые подробно описаны в [8] и использованы нами.

Расчетные методы оценки энтальпии фазового перехода ( $\Delta H_{ф.п.}$ ) обычно основаны на использовании известного соотношения [8]:

$$\Delta H_{ф.п.}(j) = \Delta T_{ф.п.} \Delta S_{ф.п.}(j). \quad (11)$$

Значения энтропии фазового перехода ( $\Delta S_{ф.п.}$ ) определяют с использованием приближенной зависимости:

$$\Delta S_{ф.п.}(j) \approx \sum n_i \Delta S_{ф.п.}(i), \quad (12)$$

где  $n_i$  — число молей  $i$ -го элемента в соединении,  $\Delta S_{ф.п.}(i)$  — изменение энтропии соединения при его плавлении (разложении).

Простейшим способом оценки величины  $\Delta H_{298} - H_0$  является использование уравнения [8]:

$$\Delta H_{298} - H_0 \approx 0,5 C_p 298,15. \quad (14)$$

Теплоемкость при  $T > T_{ф.п}$  считали постоянной и определяли по уравнению:

$$C_p(T > T_{ф.п}) = C_p(j)_{T_{ф.п}} + 0,25 \Delta S_{ф.п}, \text{ Дж/(К·моль)}, \quad (15)$$

Результаты расчетов представлены в табл.2. Полученные данные были использованы при термодинамическом моделировании (ТМ) расплавов системы Al—Ce.

Таблица 2

Термохимические свойства соединений системы Al—Ce

| Фаза                             | $-\Delta H_{298}$ ,<br>кДж/моль | $S_{298}$ ,<br>Дж/моль·К | $H_{298} - H_0$ ,<br>кДж/моль | $T_{ф.п}$ , К | $\Delta H_{ф.п.}$ ,<br>кДж/моль | $C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T - c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ ,<br>Дж/(К·моль) |         |     | $C_p$ при $T \geq T_{пл}$ ,<br>Дж/(К·моль) |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------|---------------------------------|--|---------|-----|--|
|                                  |                                 |                          |                               |               |                                 | $a$  | $b$     | $c$ |  |
| AlCe                             | 91,42                           | 97,95                    | 7,64                          | 1118          | 18,50                           | 67,29  | -47,37  | -2  | 4.81                                       |
| Al <sub>2</sub> Ce               | 157,8                           | 126,28                   | 11,27                         | 1753          | 49,08                           | 90,65  | -33,47  | -3  | 8.17                                       |
| Al <sub>3</sub> Ce               | 181,63                          | 154,61                   | 14,89                         | 1408          | 55,55                           | 122,97   | -67,76  | -4  | 11.53                                      |
| Al <sub>11</sub> Ce <sub>3</sub> | 536,2                           | 520,49                   | 51,94                         | 1508          | 213,00                          | 428,68   | -216,55 | -14 | 41.32                                      |
| AlCe <sub>3</sub>                | 87,40                           | 273,19                   | 15,67                         | 853           | 22,85                           | 152,72   | -144,22 | -4  | 7.7  |

## Заключение

С использованием различных расчетных методик (как известных, так и разработанных авторами статьи) проведен расчет термохимических свойств соединений AlCe, Al<sub>2</sub>Ce, Al<sub>3</sub>Ce, AlCe<sub>3</sub> и Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 04-03-96110-урал.

## Список литературы

1. Cacciamani G., Ferro R. Thermodynamic modeling of some aluminium–rare earth binary systems: Al–La, Al–Ce and Al–Nd // Calphad, 2001. Vol. 25, № 4. P. 583–597.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997—1999.
3. Sommer F., Keita M. Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of aluminium with cerium, erbium and gadolinium // J. of Less-Common Metals, 1987. Vol. 136. P. 95–99.
4. Borzone G., Cacciamani G., Ferro R. Heats of Formation of Aluminium–Cerium Intermetallic Compounds // Metallurgical Transactions A, 1991. Vol. 22A. P. 2119–2123.
5. Colinet C., Pasturel A., Buschow K.H.J. Molar enthalpies of formation of LnAl<sub>2</sub> compounds // J. Chem. Thermodynamics, 1985. Vol. 17, № 12. P. 1133–1139.
6. Cacciamani G., Borzone G., Ferro R. On a simple high temperature direct reaction calorimeter // J. of Alloys and Compounds, 1995. Vol. 220. P. 106–110.
7. Н.Е. Стручева, В.А. Новоженев. Термохимия сплавов редкоземельных сплавов с алюминием.
8. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). — Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
9. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термохимических свойств неорганических соединений. — Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 135 с.