

Исследование энтальпий смешения расплавов системы Mn—Sb и оценка зависимостей термодинамических свойств в системах Sb—элемент IV периода и Ni—элемент V периода

В. С. Судацова, В. В. Березуцкий, М. И. Иванов,
М. А. Шевченко, К. Ю. Пастушенко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: sud@materials.kiev.ua

Методом калориметрии и по модели идеальных ассоциированных растворов изучены термодинамические свойства системы Mn—Sb. Согласно этим и известным из литературы данным сделан прогноз энтальпии образования расплавов и интерметаллидов ряда двойных систем.

Ключевые слова: метод калориметрии, Mn, Sb, 3d-металлы, элементы IV периода.

Сурьма имеет свойства как металлов, так и неметаллов, в результате чего её взаимодействие с другими элементами, в частности с переходными металлами, является довольно интересным для изучения и сложнопредсказуемо. Сплавы сурьмы со многими 3d-металлами перспективны для использования в качестве современных термоэлектрических материалов. Их применение требует знания диаграмм состояния (ДС) и термодинамических свойств сплавов. Однако эта информация до сих пор в основном недоступна для большинства систем 3d-Me—Sb. Очевидно, что физико-химические свойства изменяются закономерно в ряду 3d-металлов и информация об одних системах полезна для прогноза аналогичных свойств других. Система Mn—Sb является одной из этого ряда, которую удалось успешно изучить методом изопериболической калориметрии. Для многих других систем 3d-металл—Sb это оказалось сложной задачей из-за сильной летучести сурьмы при температуре плавления 3d-металла, а для марганца эта проблема менее существенна, потому что он менее тугоплавкий ($T_{пл} = 1513$ К).

Большой интерес в связи со свойством памяти формы в результате мартенситного превращения имеет ферромагнитный сплав Гейслера $Ni_{50}Mn_{25+x}Sb_{25-x}$.

Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Mn—Sb впервые изучены нами методом калориметрии при 1600 К в широком концентрационном интервале. Они приведены на рис. 1. Видно, что межкомпонентное взаимодействие является не очень сильным, при этом $\Delta \bar{H}_{Sb}^{\infty} = -37,4$; $\Delta \bar{H}_{Mn}^{\infty} = -34,3$; $\Delta H_{min} = -12,1$ кДж/моль при $x_{Sb} = 0,48$.

В литературе имеется также информация об энтальпиях и энтропиях образования соединений MnSb и Mn₂Sb, а также построены их диаграммы состояния [1] (рис. 2). Эти данные позволили нам определить термодинамические свойства сплавов системы Mn—Sb, используя разработанный

© В. С. Судацова, В. В. Березуцкий, М. И. Иванов, М. А. Шевченко,
К. Ю. Пастушенко, 2015

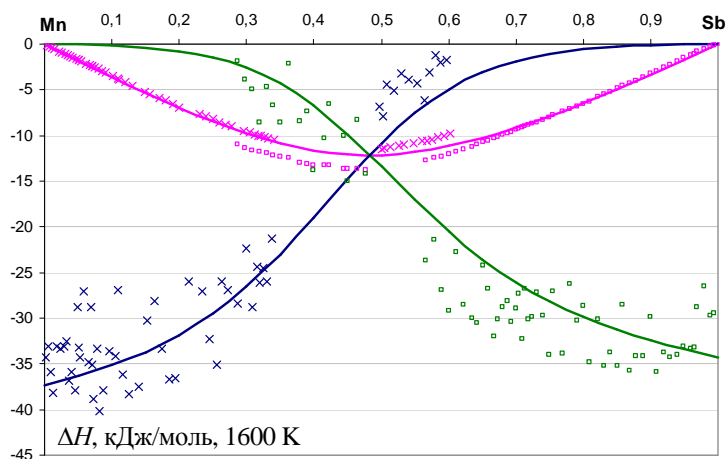


Рис. 1. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов Mn—Sb при 1600 К (экспериментальные точки и аппроксимирующие кривые по модели идеальных ассоциированных растворов).

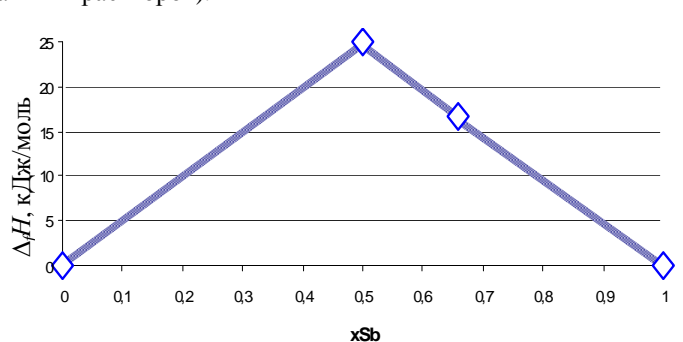


Рис. 2. Энтальпии образования соединений системы Mn—Sb из [1].

нами пакет программ, основанных на модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР). Нами рассмотрена возможность существования в расплавах двух ассоциатов, аналогичных по составу соединениям в твёрдом состоянии.

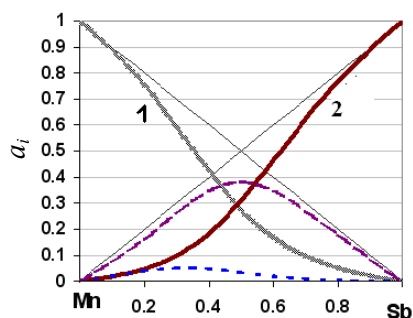
Значения энтальпий и избыточных энтропий смешения расплавов Mn—Sb при 1600 К, оптимизированные по модели ИАР, могут быть выражены полиномами:

$$\Delta H = x_{\text{Mn}} x_{\text{Sb}} (-35,81 - 59,41x_{\text{Sb}} + 82,17x_{\text{Sb}}^2 - 20,09x_{\text{Sb}}^3), \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^{\text{ex}} = x_{\text{Mn}} x_{\text{Sb}} (-6,59 - 24,85x_{\text{Sb}} + 31,41x_{\text{Sb}}^2 - 6,74x_{\text{Sb}}^3), \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Рассчитанные активности компонентов системы Mn—Sb (рис. 3) проявляют значительные отрицательные отклонения от закона Рауля. Как и энтальпии смешения расплавов, они характеризуются почти симметричным видом, с очень малым смещением минимумов ΔH и ΔG в сторону марганца. Согласно модели ИАР, в расплавах наибольшие концентрации достигаются для простейшего ассоциата MnSb. Концентрации другого ассоциата (Mn_2Sb) невелики в интервале составов $0 < x_{\text{Sb}} < 0,7$, а в расплаве с $x_{\text{Sb}} > 0,7$ они близки к нулю.

Рис. 3. Активности a_i чистых компонентов Mn (1) и Sb (2) и мольные доли ассоциатов Mn_2Sb (- - -), $MnSb$ (- - -) в расплавах Mn—Sb при 1600 К согласно полученной модели ИАР.



Чтобы определить ΔH расплавов системы Ni—Sb, нами проанализированы минимальные энтальпии образования интерметаллидов $\Delta_f H_{\min}^{\text{sol}}$ и расплавов ΔH_{\min} двойных систем Ag (Cd, In, Sn, Sb)—Ni, а также разности молярных объемов ΔV и электроотрицательностей ΔX компонентов (табл. 1). Нами построены зависимости ΔH_{\min} , $\Delta_f H_{\min}^{\text{sol}}$, ΔV , ΔX сплавов систем \mathcal{E}_V —Ni (\mathcal{E}_V — элемент V периода) от порядкового номера \mathcal{E}_V (рис. 4). Видно, что в жидких сплавах и интерметаллидах двойных систем энергия взаимодействия между разноименными атомами должна возрастать в ряду In—Ni \rightarrow Sn—Ni \rightarrow Sb—Ni. Разность молярных объемов увеличивается в такой же последовательности. Что касается разности электроотрицательностей, то она приблизительно одинакова в сплавах систем In—Ni и Sb—Ni и приблизительно в 2 раза меньше в Sn—Ni. По-видимому, внешние электроны Sn легче достраивают $3d$ -орбитали Ni, чем In, у которого на $4p$ -уровне всего один электрон (в отличие от Sn, у которого внешняя орбиталь имеет конфигурацию $4s^2 4p^2$).

Очевидно, что минимальные интегральные энтальпии смешения расплавов систем Ag—Ni, Cd—Ni, Sb—Ni должны составлять $\approx 9, -4, -28$ кДж/моль соответственно. Это коррелирует с их поведением в твердом состоянии.

Нами также проанализировано влияние элементов IV периода (\mathcal{E}_{IV}) на энергию взаимодействия в расплавах и интерметаллидах систем \mathcal{E}_{IV} —Sb (рис. 5, табл. 2). Для этого использованы $\Delta_f H$ соединений $\mathcal{E}_x Sb_{1-x}$ из обзора [1] и энтальпии смешения расплавов систем Fe (Co)—Sb [2—4] и Mn—Sb (настоящая работа). Сравнив данные для этих расплавов, получили ΔH (Ni—Sb) ≈ -14 кДж/моль (рис. 5), тогда отношение $\Delta_f H_{\text{инт.}}/\Delta H = 33/14 = 2,4$. А согласно предыдущему прогнозу, это отношение $33/27 = 1,2$. Вероят-

Т а б л и ц а 1. Минимальные энтальпии (кДж/моль) образования расплавов и интерметаллидов двойных систем \mathcal{E}_V —Ni, а также разности молярных объемов и электроотрицательностей компонентов

Система	$-\Delta H_{\min}$	$-\Delta_f H_{\min}^{\text{sol}}$	$\Delta V, \text{см}^3$	ΔX	Тип диаграммы состояния
Ag—Ni			3,7	0,07	Расслоение
Cd—Ni			6,4		Интерметаллиды
In—Ni	11		9,11	0,13	Пром. фазы с обл. тв. раст.
Sn—Ni	20	25	9,7	0,5	Интерметаллиды
Sb—Ni		33	11,6	0,14	Интерметаллиды

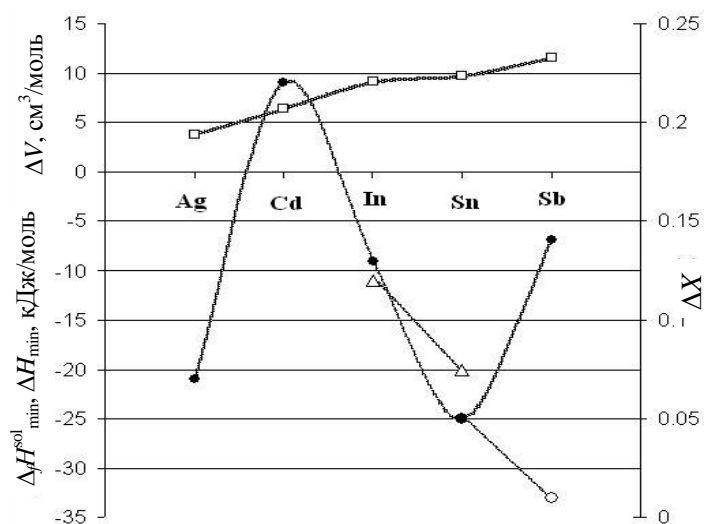


Рис. 4. Зависимости минимальных энтальпий образования расплавов (Δ) и интерметаллидов (\circ) двойных систем Э_V —Ni, а также разности молярных объемов (\square) и электроотрицательностей (\bullet) компонентов.

нее всего, среднее значение будет между 2,4 и 1,2 ($\approx 1,8$ —2). Но все это требует проведения экспериментальных исследований, которые являются сложными из-за высокой температуры плавления Ni, большой летучести и низкой температуры плавления Sb. Температуры плавления двух дальтонидных фаз (на основе Ni_5Sb_3 и NiSb) близки между собой (1101 и 1147 °C соответственно).

Можно предположить, что ΔH_{\min} будет у сплава с $x_{\text{Sb}} = 0,4$ —0,5 (в двух других Co—Sb (Fe) он близок к $x_{\text{Sb}} = 0,5$). Поэтому можно начать опыты с расплава $\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$, а калибровку калориметра сделать образцами Ni, Sb и W. В точке минимума $\Delta H = \Delta \bar{H}_{\text{Ni(Sb)}}$. Тогда из площадей пиков для образцов Mo определим K , а из него — $\Delta \bar{H}_{\text{Ni(Sb)}}$:

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ni(Sb)}} = \frac{kS}{n_i} - \Delta H_{298}^T \text{ (Ni/Sb)}.$$

Дальше в расплав Sb при $T = 1200$ —1300 °C можно вводить Ni до $x_{\text{Ni}} \approx 0,7$ —0,8. Определив таким способом концентрационную зависимость

Т а б л и ц а 2. Минимальные энтальпии образования расплавов и интерметаллидов двойных систем Э_{IV} —Sb, а также разности молярных объемов и электроотрицательностей компонентов

Свой-ство	K—Sb	Ca—Sb	Sc—Sb	Ti—Sb	V—Sb	Cr—Sb	Mn—Sb	Fe—Sb	Co—Sb	Ni—Sb	Cu—Sb	Zn—Sb	Ga—Sb
$-\Delta H$				-27		-3,5	-12	-2,3	-6,3		-5,5		
$-\Delta H$	-50	-114		-50		-4	-25	-5,2	-17,3	-33			
ΔV , см ³	17,2	7,8	5,3	4,03	11,65	11	10,84	11,1	11,5	11,6	11,1	9	9,4
ΔX	1,23	1,05	0,69	0,51	0,42	0,39	0,5	0,22	0,17	0,14		0,4	0,24
Z	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31

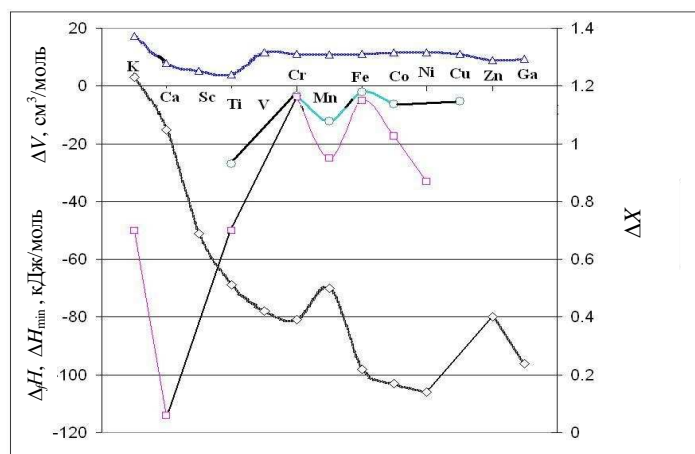


Рис. 5. Зависимости ΔH_{\min} (\circ), ΔH (\square), ΔV (Δ), ΔX (\diamond) сплавов систем $\text{Э}_{IV}\text{—Sb}$ от порядкового номера Э_{IV} .

$\overline{\Delta H}_{\text{Sb}} = f$, интегрированием уравнения Гиббса—Дюгема рассчитаем $\overline{\Delta H}_{\text{Ni}}$, а затем ΔH . Энтальпии смешения расплавов системы Cr—Sb можно изучить при 1200 °С до $X_{\text{Cr}} \approx 0,6\text{—}0,7$, начиная опыты с чистого Sb. Для сплавов системы Sc—Sb можно прогнозировать термохимические свойства и диаграммы состояния из соответствующих данных для расплавов двойных систем 3d-металлы—Sb.

Поскольку ДС двойных систем 3d-металлы—Sb практически известны, можно оценить активности их компонентов по методике [5], используя координаты ликвидуса. В табл. 3 приведены рассчитанные активности 3d-металлов и исходные данные, использованные для расчета. Видно, что активности всех компонентов проявляют в основном отрицательные отклонения от идеальных растворов. Это коррелирует с поведением сплавов этих систем в твердом состоянии. Согласно диаграммам состояния, их компоненты образуют по несколько соединений.

По аналогии с 3d-металлами можно проанализировать термодинамические свойства расплавов двойных систем 4d-металл—Sb. Как диаграммы

Т а б л и ц а 3. Рассчитанные активности 3d-металлов и исходные данные, использованные для расчета

3d-металл	$\Delta S_{\text{пл}}^{3d}$	ΔT , К	$T_{\text{эвт}}$, К	a_{3d}	$X_{3d}^{\text{эвт}}$	$\Delta S_{\text{пл}}$
Ti	2,1 + 0,88	380	1563	0,7	0,8	12,6
V	2,3					9,62
Cr	1,9	729	1407	0,61	0,42	7,94
Mn	1,9	323	1205	0,64	0,27	13,46
Fe	1,82	543	1278	0,67	0,65	7,56
Co	2,19	379	1389	0,74	0,72	9,06
Ni	2,42	458	1370	0,66	0,78	10,16
Cu	2,30	439	918	0,57	0,81	9,62
Zn		125	778	0,95	0,32	10,75
Ga		40	863	0,99	0,88	16,41
Cd	10,16	765	963	0,38	0,35	

состояния, так и термодинамические свойства сплавов этих систем изучены в меньшей степени, поэтому целесообразно прогнозировать их термодинамические свойства, опираясь на данные для расплавов систем 3d-металл—Sb, полученные ранее нами и другими авторами.

1. *Schlesinger M. E.* Thermodynamic properties of solid binary antimonides // Chem. Rev. — 2013. — **113** (10). — P. 8066—8092. DOI: 10.1021/cr400050e.
2. *Usenko N.* Mixing enthalpies in binary Ce—Sb and ternary Ce—Co—Sb liquid alloys / [N. Usenko, N. Kotova, M. Ivanov, V. Berezutski] // Inter. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.). — 2013. — **1**, No. 104. — P. 46—50.
3. *Su X.* Thermodynamic modeling of the ternary Ce—Fe—Sb system: Assessment of the Ce—Sb and Ce—Fe systems / X. Su, J.-C. Tedenac // CALPHAD. — 2006. — **30**. — P. 455—460.
4. *Usenko Natalia.* Enthalpies of mixing in binary Fe—Sb, Ce—Fe and ternary Ce—Fe—Sb liquid alloys / [Natalia Usenko, Natalia Kotova, Michael Ivanov, Vadim Berezutski] // Inter. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.). — 2016. — **1**, No. 107. — P. 13—20.
5. *Судавцова В. С.* Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 3. Сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей : (Монографія) / В. С. Судавцова, В. А. Макара, В. Г. Кудін. — К. : Логос, 2005. — 216 с.

Дослідження ентальпій змішування розплавів системи Mn—Sb і оцінка залежностей термодинамічних властивостей у системах Sb—елемент IV періоду і Ni—елемент V періоду

В. С. Судавцова, В. В. Березуцький, М. І. Іванов, М. О. Шевченко,
К. Ю. Пастушенко

За методом калориметрії та моделлю ідеальних асоційованих розчинів вивчено термодинамічні властивості системи Mn—Sb. Згідно з цими та відомими з літератури даними зроблено прогноз ентальпій утворення розплавів та інтерметалідів ряду подвійних систем.

Ключові слова: метод калориметрії, Mn, Sb, 3d-метали, елементи IV періоду.

Study enthalpy of mixing of melts Mn—Sb system and evaluation dependence of the thermodynamic properties of systems Sb—elements IV period and Ni—elements V period

V. S. Sudavtsova, V. V. Berezutski, M. I. Ivanov, M. A. Shevchenko,
K. Yu. Pastushenko

Thermodynamic properties of the Mn—Sb system were obtained using calorimetry method and the model of ideal solutions (IAS). Enthalpies of formation of intermetallics and melts of a series of binary systems were estimated from the results of the present work and from the literature data.

Keywords: calorimetry method, Mn, Sb, 3d-metals, elements of the IV period.