

---

## Р а з д е л ІІ

### КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ГРАНИЦЕ С ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

---

УДК 541.122

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

#### ВЗАЄМОДІЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМ $3d$ -Me—Sb

Методом калориметрії і за моделлю ідеальних асоційованих розчинів вивчено термодинамічні властивості розплавів подвійних систем Ti(Cr, Mn)—Sb. Згідно з отриманими нами та відомими з літератури даними зроблено прогноз ентальпій змішування розплавів ряду подвійних систем (Sc—Sb, V—Sb).

*Ключові слова:* калориметрія, Sb,  $3d$ -метали.

#### *Вступ*

Стибій має властивості як металів, так і неметалів, в результаті чого його взаємодія з іншими елементами, зокрема з перехідними металами, є досить цікавою для вивчення і складно передбачуваною. Сплави стибію з багатьма  $3d$ -металами перспективні для використання як сучасні термоелектричні матеріали. Наприклад, великий інтерес завдяки властивості пам'яті форми в результаті мартенситного перетворення має феромагнітний сплав Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sb}_{25-x}$  [1].

Застосування зазначених сплавів вимагає знання діаграм стану і термодинамічних властивостей сплавів. Однак ця інформація й досі в основному недоступна для більшості систем  $3d$ -Me—Sb. Очевидно, що

---

\* К. Ю. Пастушенко — аспірант, молодший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; М. І. Іванов — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи; В. С. Судавцова — доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник цієї ж установи; М. О. Шевченко — аспірант, the university of queensland, Australia.

фізико-хімічні властивості змінюються закономірно в ряду 3d-металів та дані щодо одних систем корисні для прогнозу аналогічних властивостей інших. Система Mn—Sb є однією з цього ряду, яку вдалося успішно вивчити методом ізопериметричної калориметрії. Для багатьох інших систем 3d-метал—Sb це виявилось складним завданням через сильну леткість стибію за температури плавлення 3d-металу, а для мангану ця проблема менш суттєва, тому що він менш тугоплавкий ( $T_{пл} = 1513$  К).

У даній роботі вперше досліджено нами термохімічні властивості розплавів подвійних систем Ti(Cr, Mn)—Sb методом ізопериметричної калориметрії за 1600 К та Cr—Sb — за 1723 К.

### **Експеримент та обговорення результатів**

Методику експериментів на ізопериметричному калориметрі описано в роботі [2]. Для дослідів використано стибій монокристалічний (99.99%), титан йодидний (99.99%), Mn електrolітичний (99.95%), Cr марки EPX (99.95%). Зразки титану, мангану, хрому масою 0,013—0,04 г у твердому стані за  $T = 298$  К вводили в досліджуваний розплав, який на початку експериментів мав масу 1,7—2,7 г 3d-металу та 2,2 г Sb. Сплави, що містили багато стибію, мангану і мало титану (хрому), досліджували у тиглях з оксиду алюмінію, який інертний до цих сплавів у рідкому стані.

Калориметр калібрували на початку досліду 6—7 зразками, виготовленими із металу-розчинника (металу, що містився у тиглі в чистому стані), а в кінці досліду — молібденом або  $Al_2O_3$ , відносно інертними до досліджуваних розплавів. Площі піків на термічній кривій, які записувалися на самописці, використовували для обробки експериментальних результатів.

Розрахунок теплових ефектів, якими супроводжувалося розчинення зразків, здійснювали за рівнянням теплового балансу

$$K \int_0^{t_{\infty}} (T - T_0) dt = \Delta H + n_i \Delta H_{298}^T,$$

де  $\Delta H_{298}^T$  — ентальпія нагріву 1 моля добавки від 298 К до температури досліду, взята з бази даних [3];  $K$  — коефіцієнт теплообміну калориметра, що визначали з калібрування компонентом А за рівнянням

$$K = \Delta H_{298}^{T_0}(A)n_A / \int_0^{t_{\infty}} (T - T_0) dt; n_i — кількість добавки (моль);  $t_{\infty}$  —$$

час релаксації температури у запису фігури теплообміну;  $T - T_0 = \Delta T$  — різниця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра;  $t$  — час.

З парціальних ентальпій змішування одного з компонентів обчислювали аналогічні параметри для іншого інтегруванням рівняння Гіббса—Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розраховували за рекурсивним рівнянням

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

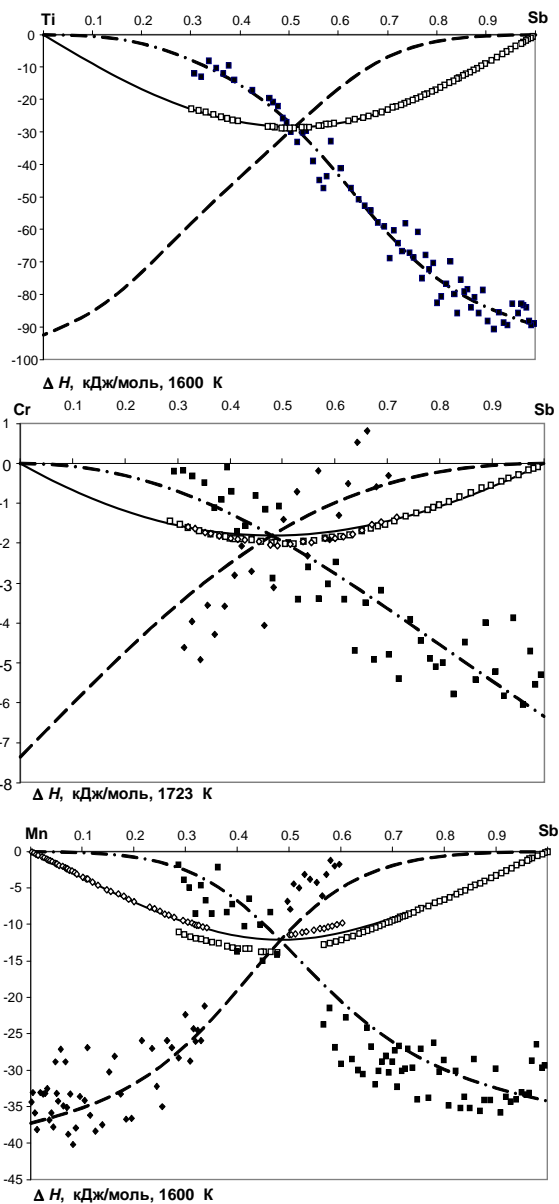


Рис. 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів подвійних систем Ti(Mn)—Sb за 1600 К і Cr—Sb за 1723 К; ■ —  $\Delta\bar{H}_{\text{Ti,Cr,Mn}}$ ; ◆ —  $\Delta\bar{H}_{\text{Sb}}$ ; □ —  $\Delta H_{\text{Sb}}$ ; ◇ —  $\Delta H_{\text{Ti(Cr, Mn)}}$ . Криві — модель IAP,  $\Delta H$  (—),  $\Delta\bar{H}_{\text{Sb}}$  (---),  $\Delta\bar{H}_{\text{Ti,Cr,Mn}}$  (-.-.-)

Fig. 1. Partial and integral enthalpies of mixing the melts of binary systems Ti (Mn)—Sb at 1600 K and Cr—Sb at 1723 K; ■ —  $\Delta\bar{H}_{\text{Ti,Cr,Mn}}$ ; ◆ —  $\Delta\bar{H}_{\text{Sb}}$ ; □ —  $\Delta H$  from Sb; ◇ —  $\Delta H$  from Ti(Cr, Mn). Curves — model IAP,  $\Delta H$  (—),  $\Delta\bar{H}_{\text{Sb}}$  (---),  $\Delta\bar{H}_{\text{Ti,Cr,Mn}}$  (-.-.-)

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

Об'єднання встановлених нами даних у кількох обмежених концентраційних інтервалах дозволило одержати парціальні та інтегральні ентальпії змішування подвійних розплавів Ti(Cr, Mn)—Sb в усьому концентраційному інтервалі. Ці дані введено в розроблений нами комплекс програм на основі моделі ідеальних асоційованих розчинів (IAP) [4, 5]. Для розрахунку обрано таку мінімальну кількість асоціатів, що є необхідною і достатньою для опису термодинамічних даних у межах похибки експерименту.

На рис. 1 наведено парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів вперше досліджених нами систем. Видно, що всі досліджені рідкі сплави утворюються з виділенням теплоти. Енергія взаємодії між різномісними атомами зростає в ряді: Cr—Sb  $\rightarrow$  Mn—Sb  $\rightarrow$  Ti—Sb. Це корелює з їх поведінкою в твердому стані — згідно з відповідними діаграмами стану, компоненти цих систем утворюють від одного до семи інтерметалідів [6]. Інформацію про температури плавлення і спосіб їх кристалізації наведено в табл. 1.

Значення парціальних та інтегральних ентальпій змішування розплавів подвійних систем Ti(Cr, Mn)—Sb при округлених концентраціях, а також оцінені надлишкові енергії Гіббса та ентропії змішування наведено у табл. 2.

**Т а б л и ц я 1. Температури плавлення і спосіб кристалізації сполук стибію з титаном, хромом і манганом**

**Table 1. Melting temperatures and a method of crystallization of joints of titanium, chromium and manganese compounds**

Сполука	$T_{пл}, ^\circ C$	Спосіб кристалізації
Ti <sub>4</sub> Sb	1330	Інконгруентний
Ti <sub>3</sub> Sb	1362	Конгруентний
Ti <sub>2.5</sub> Sb	1350	Інконгруентний
Ti <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>	1150	Інконгруентний
Ti <sub>6</sub> Sb <sub>5</sub>	1141	Інконгруентний
TiSb	1150	Конгруентний
TiSb <sub>2</sub>	1030	Інконгруентний
CrSb	1160	Конгруентний
CrSb <sub>2</sub>	718,2	Інконгруентний
Mn <sub>2</sub> Sb	948	Конгруентний
MnSb	840	Інконгруентний

Т а б л и ц я 2. Парціальні та інтегральні ентальпії, надлишкові енергії Гіббса (кДж/моль) та ентропії (Дж/(моль·К)) змішування розплавів систем Ti—Sb і Mn—Sb за 1600 К та Cr—Sb за 1723 К, отримані при оптимізації параметрів моделі IAP

T a b l e 2. Partial and integral enthalpies, Gibbs superfluous energies (kJ / mole) and entropy (J / (mole·K)) mixing of Ti—Sb and Mn—Sb melts at 1600 K and Cr—Sb at 1723 K, obtained at optimize the parameters of the IAR model

Ti—Sb, $x_{Sb}$	$-H$	$-\Delta\bar{H}_{Ti}$	$-\Delta\bar{H}_{Sb}$	$-\Delta G^{ex}$	$-\Delta S^{ex}$	$-\Delta\bar{H}_i^\infty$ , прогноз [17—19]
0	0	89,6 ± 6,1	0	0	0	208 (Sb)
0,1	8,7 ± 0,3	83,9 ± 5,7	0,3	2,4	3,9	
0,2	16,6 ± 0,5	75,1 ± 5,1	2,0	4,5	7,6	
0,3	23,1 ± 0,7	61,2 ± 4,2	6,8	6,1	10,6	
0,4	27,2 ± 0,8	43,3 ± 2,9	16,5	7,2	12,5	
0,5	28,4 ± 0,9	27,0 ± 1,8	29,8	7,6	13,0	
0,6	26,8 ± 0,8	15,5 ± 1,1	43,7	7,4	12,1	
0,7	22,8 ± 0,7	7,7 ± 0,5	58,1	6,6	10,1	
0,8	16,8 ± 0,5	2,7 ± 0,2	73,1	5,1	7,3	
0,9	8,9 ± 0,3	0,4 ± 0,0	85,2	2,9	3,8	
1	0	0	92,5	0	0	143 (Ti)
Cr—Sb, $x_{Sb}$	$-\Delta H$	$-\Delta\bar{H}_{Cr}$	$-\Delta\bar{H}_{Sb}$	$-\Delta G^{ex}$	$-\Delta S^{ex}$	
0	0	0	7,3 ± 4,2	0	0	-39 (Sb)
0,1	0,7 ± 0,1	0,07 ± 0,02	6,0 ± 3,4	0,3	0,2	
0,2	1,2 ± 0,1	0,30 ± 0,08	4,7 ± 2,7	0,6	0,4	
0,3	1,5 ± 0,2	0,7 ± 0,2	3,5 ± 2,0	0,7	0,5	
0,4	1,8 ± 0,2	1,3 ± 0,3	2,5 ± 1,4	0,8	0,5	
0,5	1,8 ± 0,2	2,0 ± 0,5	1,7 ± 0,9	0,9	0,5	
0,6	1,7 ± 0,2	2,8 ± 0,7	1,0 ± 0,6	0,8	0,5	
0,7	1,5 ± 0,2	3,6 ± 0,9	0,5 ± 0,3	0,7	0,4	
0,8	1,1 ± 0,1	4,5 ± 1,1	0,21 ± 0,12	0,5	0,3	
0,9	0,6 ± 0,1	5,4 ± 1,4	0,05 ± 0,03	0,3	0,2	
1	0	6,3 ± 1,6	0	0	0	-23 (Cr)
Mn— Sb, $x_{Sb}$	$-\Delta H$	$-\Delta\bar{H}_{Mn}$	$-\Delta\bar{H}_{Sb}$	$-\Delta G^{ex}$	$-\Delta S^{ex}$	
0	0	0	37,3 ± 5,0	0	0	61 (Sb)
0,1	3,6 ± 0,4	0,12 ± 0,02	35,2 ± 4,7	2,4	0,8	
0,2	7,0 ± 0,8	0,7 ± 0,1	31,9 ± 4,3	4,4	1,6	
0,3	9,8 ± 1,1	2,6 ± 0,4	26,6 ± 3,5	6,0	2,4	
0,4	11,6 ± 1,4	6,8 ± 1,1	19,0 ± 2,5	6,9	3,0	
0,5	12,1 ± 1,4	13,4 ± 2,2	10,8 ± 1,4	7,1	3,1	
0,6	11,2 ± 1,3	20,5 ± 3,4	5,0 ± 0,7	6,6	2,8	
0,7	9,1 ± 1,1	26,1 ± 4,3	1,9 ± 0,3	5,6	2,2	
0,8	6,4 ± 0,8	29,9 ± 4,9	0,57 ± 0,08	4,0	1,5	
0,9	3,3 ± 0,4	32,4 ± 5,3	0,10 ± 0,01	2,1	0,7	
1	0	34,2 ± 5,6	0	0	0	35 (Mn)

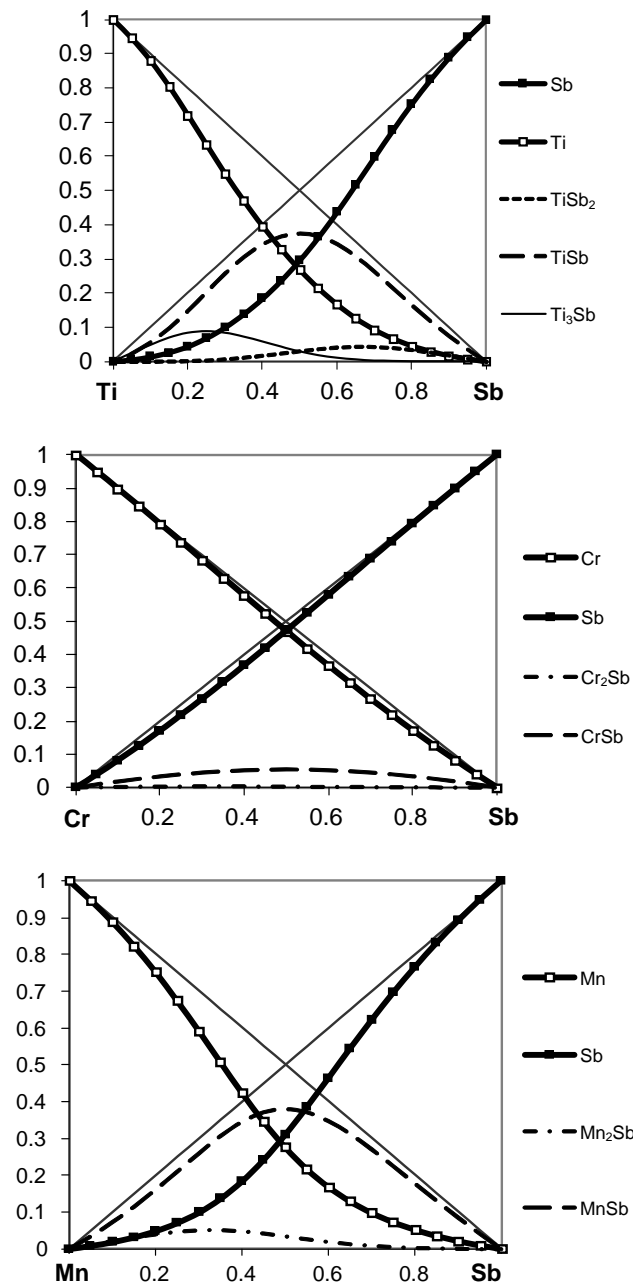


Рис. 2. Активності компонентів і мольні частки асоціатів у рідких сплавах подвійних систем Ti(Cr, Mn)—Sb

Fig. 2. Activity of components of liquid alloys of binary systems Ti(Cr, Mn)—Sb

Активності компонентів рідких сплавів цих систем не досліджені, тому для їх оцінки нами застосовано модель ідеальних асоційованих розчинів. Для цього використано наші і відомі з літератури термохімічні

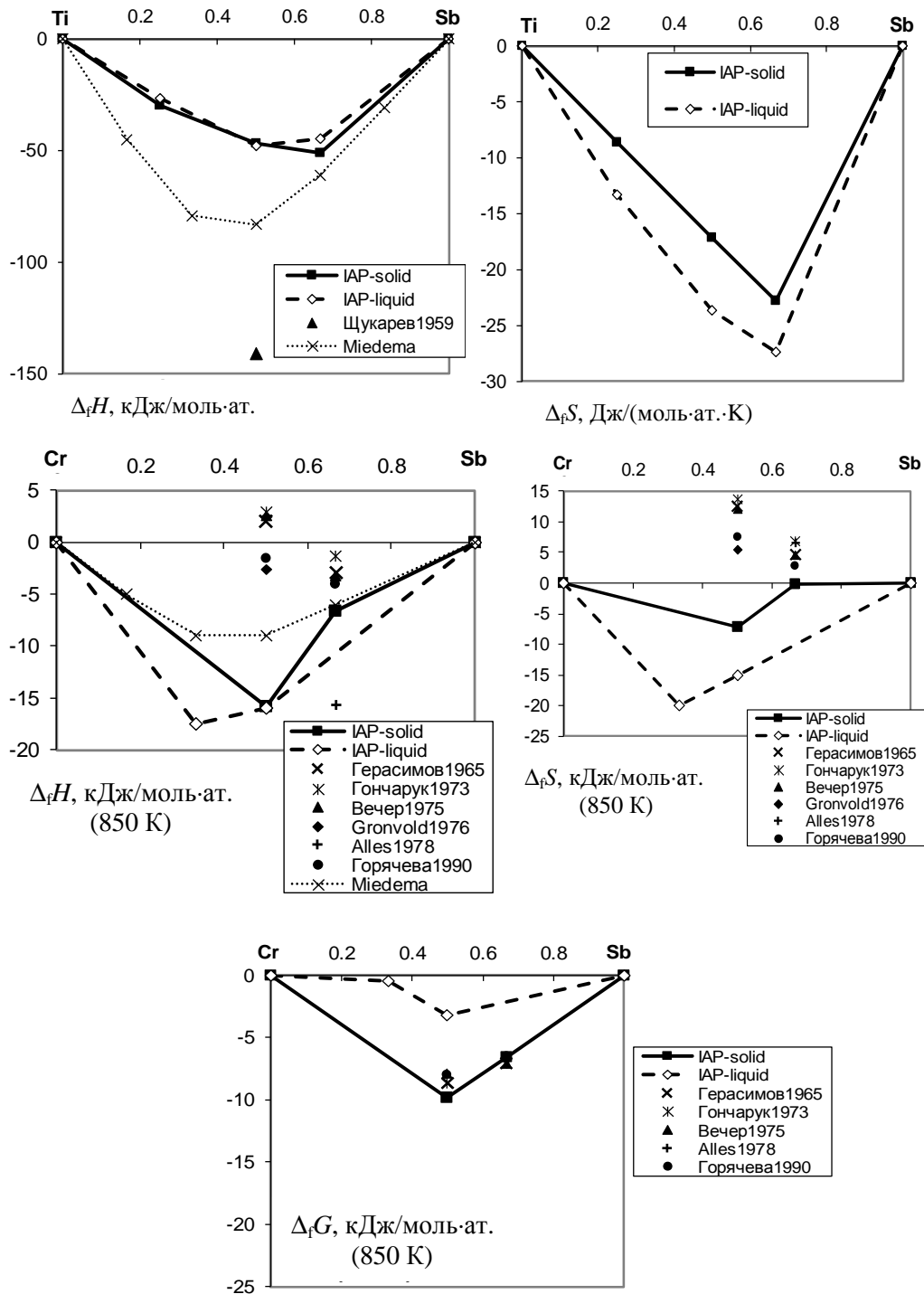


Рис. 3. Начало

Fig. 3. Begin

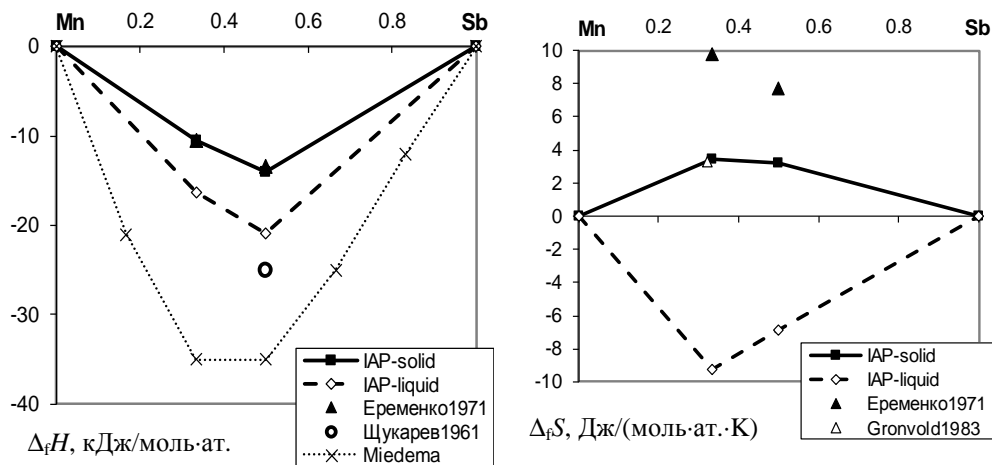


Рис. 3. Ентальпії, ентропії та енергії Гіббса утворення інтерметалідів (IAP-solid) і асоціатів (IAP-liquid) подвійних систем Ti(Cr, Mn)—Sb. Літературні дані: Щукарев [7, 8] — калориметрія згоряння; Герасимов [9], Гончарук [10], Вечер [11], Еременко [12], Горячева [13] — метод ЕРС; Gronvold [14], Alles [15], Gronvold [16] — адиабатична калориметрія від низьких температур; Miedema [17—19] — оцінка з атомних властивостей компонентів.

Fig. 3. Enthalpy, entropy, and Gibbs energy of the formation of intermetallics (IAP-solid) and associatives (IAP-liquid) of binary systems Ti(Cr, Mn)—Sb. Literary data: Shchukarev [7, 8] — calorimetry of combustion; Gerasimov [9], Goncharuk [10], Vecher [11], Eremenko [12], Goryacheva [13] — EPC method; Gronvold [14], Alles [15], Gronvold [16] — adiabatic calorimetry from low temperatures; Miedema [17—19] — an estimate of the atomic properties of the components.

властивості сплавів та інтерметалідів всіх вказаних систем. Одержані активності компонентів в розплавах подвійних систем Ti(Cr, Mn)—Sb наведено на рис. 2, а ентальпії і ентропії утворення асоціатів та інтерметалідів (тобто параметри моделі IAP) — на рис. 3 та в табл. 3.

Ентальпії утворення  $\Delta_f H$  стибідів Mn, розраховані нами за моделлю IAP і відомі з літератури [8, 12, 18], узгоджуються між собою. Це свідчить про правильність розробленого алгоритму і достовірність наших експериментальних даних. Проте отримані нами значення ентальпій утворення стибідів Ti значно менш екзотермічні, ніж відомі з літератури [7, 17]. Оскільки у нашій моделі вони корелюють з ентальпіями змішування розплавів, це в принципі може означати, що розчинення зразків Ti у розплаві на основі Sb було неповним і істинні значення ентальпій змішування розплавів є більш екзотермічними. Навпаки, наша модель прогнозує від'ємні ентальпії утворення сполук у системі Cr—Sb, що корелює з отриманими ентальпіями змішування розплавів. Однак у роботах [9—11] повідомляється про ендотермічні ефекти утворення сполуки CrSb. Щоправда, ці значення отримані непрямим методом (з температурної залежності ЕДС), тому вони характеризуються значною похибкою. У ході критичного аналізу цих даних Горячева [13] дійшла



висновку про те, що додатні значення ентальпій утворення CrSb спостерігалися внаслідок магнітних ефектів, тоді як при нижчих температурах ця сполука все ж повинна утворюватися з виділенням теплоти.

Для перевірки достовірності одержаних нами вперше термохімічних властивостей розплавів Ti(Cr,Mn)—Sb та прогнозування недосліджених подвійних систем Sc(V)—Sb нами порівняно достовірні  $\Delta_f H$  моностибідів 3d-металів (у разі їх відсутності — для інших сполук) та  $\Delta H$  рідких сплавів систем 3d-метал—Sb, які взято із робіт [6] (оглядова робота по стибідам), [20] ( $\Delta_f H$  (ScSb) = -65,7 кДж/моль), [21, 22] (Fe(Co, Ni)—Sb), [23, 24] (Fe—Sb), [25] (Co—Sb), [26, 27] (Ni—Sb), [28, 29] (Cu—Sb). Залежності  $\Delta_f H$  сполук і розплавів від порядкового номеру 3d-металу наведено на рис. 4, а. Видно, що  $\Delta_f H$  всіх стибідів 3d-металів демонструють досить складну залежність із декількома екстремумами. Для ентальпій змішування розплавів Sb з 3d-металами відсутні дані для подвійних

**Т а б л и ц я 3. Ентальпії ( $\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{ат.}}$ ) і ентропії ( $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{ат.} \cdot \text{К}}$ ) утворення інтерметалідів і асоціатів подвійних систем Ti(Cr, Mn)—Sb**

**Т а б л и ц я 3. Enthalpy ( $\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{at.}}$ ) and entropy ( $\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{at.} \cdot \text{K}}$ ) formation of intermetallic and associate double systems Ti(Cr, Mn)—Sb**

Сполука	Модель IAP				Літературні дані		
	$\Delta_f H^{\text{liq}}$	$\Delta_f S^{\text{liq}}$	$\Delta_f H^{\text{sol}}$	$\Delta_f S^{\text{sol}}$	$\Delta_f H^{\text{sol}}$	$\Delta_f S^{\text{sol}}$	$\Delta_f H^{\text{sol}}$ , прогноз [17—19]
TiSb <sub>2</sub>	-44,8	-27,3	-51,1	-22,8			-61
TiSb	-48,1	-23,6	-46,8	-17,1	-141,1 [7]		-83
Ti <sub>3</sub> Sb	-26,7	-13,3	-29,8	-8,6			
Cr <sub>2</sub> Sb	-17,5	-20,1					-9
CrSb	-15,9	-15,0	-15,9	-7,1	2,05 [9] 2,89 [10] 2,51 [11] -2,65 [14], 298 K -1,57 [13]	12,55 [9] 13,64 [10] 12,09 [11] 5,45 [14], 298 K 7,55 [13]	-9
CrSb <sub>2</sub>			-6,6	-0,1	-2,97 [9] -1,30 [10] -3,19 [11] -15,7 [15] -4,04 [13]	4,60 [9] 6,86 [10] 4,60 [11] 6,65 [15] 2,87 [13]	-6
Mn <sub>2</sub> Sb	-16,3	-9,2	-10,5	3,4	-10,5 [12]	9,8 [12] 3,29 [16]	-35
MnSb	-20,9	-6,9	-14,0	3,2	-13,4 [12] -25,1 [8]	7,7 [12]	-35

систем Sc(V)—Sb. Крім того, як і слід було очікувати,  $|\Delta H| < |\Delta_f H|$  для розплавів всіх систем; обидва значення ентальпій від'ємні, причому ці залежності є симбатними. Тому із них можна оцінити мінімуми ентальпій змішування розплавів  $\Delta H(V-Sb) = -35$  і  $\Delta H(Sc-Sb) = -42$  кДж/моль. Експериментально перевірити цю оцінку, на жаль, дуже складно, внаслідок тугоплавкості як Sc і V, так і їх моностибідів.

Щоб пояснити, чим обумовлено термохімічні властивості сполук і розплавів розглянутих систем, нами побудовано залежності різниць їх молярних об'ємів і електронегативностей компонентів систем 3d-метал—Sb від порядкового номера 3d-металу Z (рис. 4, б, в). Видно, що досить великі екзотермічні значення  $\Delta H$  розплавів Sb з Mn є наслідком досить великих  $\Delta\chi$  порівняно з  $\Delta\chi$  розплавів сусідніх подвійних систем Cr(Fe)—Sb. Глобальний мінімум  $\Delta H$  рідких сплавів Sc—Sb, ймовірно за все, зумовлений великими  $\Delta\chi$  і малим  $\Delta V$ , а також легким переходом одного електрона 3d-орбіталі Sc на зовнішні орбіталі Sb. Локальний мінімум, який припадає на сплави Ni—Sb, пояснюємо переходом зовнішніх електронів Sb на 3d-орбіталь Ni, в результаті чого остання заповнюється і стає стабільнішою.

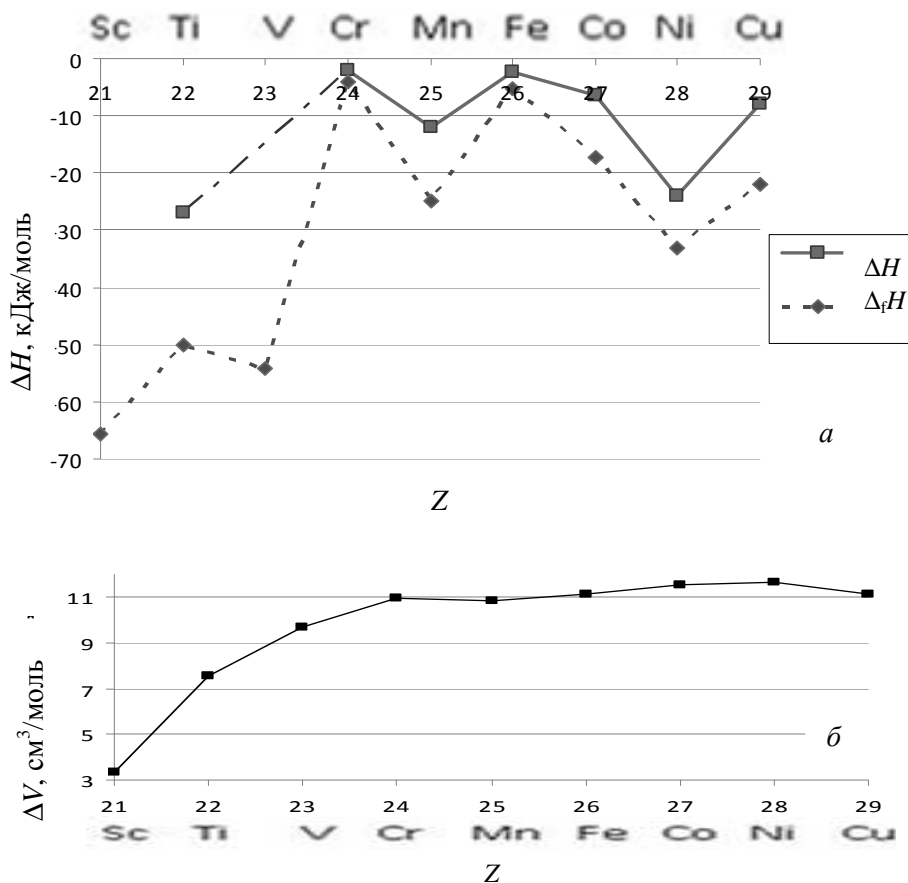


Рис. 4, а, б

Fig. 4, a, b

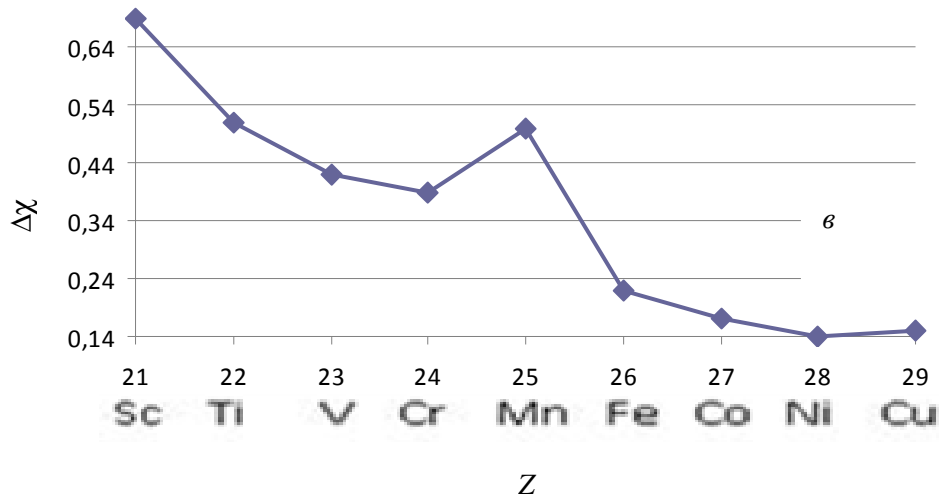


Рис. 4. Залежності  $\Delta_f H$  та  $\Delta H$  сплавів (а), різниць молярних об'ємів  $\Delta V$  (б) і електронегативностей  $\Delta\chi$  компонентів систем 3d-метал—Sb від порядкового номера Z (в)

Fig. 4. Dependences of  $\Delta_f H$  and  $\Delta H$  systems of alloys on the order number (a), the dependence of the differences in the molar volumes of components of Sb—3d-metal systems on Z (b), the dependence of the differences in the electronegativity of system components Sb—3d-metal from Z (c)

### Висновки

Таким чином, одержані нами методом калориметрії і розраховані за моделлю ІАР термодинамічні властивості є достовірними і важливими для прогнозування аналогічних даних недосліджених сплавів, складних в експериментальному відношенні. Прогнозовані  $\Delta H$  розплавів подвійних систем Sc(V)—Sb повинні бути близькими до істинних.

РЕЗЮМЕ. Методом калориметрии и по модели идеальных ассоциированных растворов изучены термодинамические свойства расплавов двойных систем Ti(Cr, Mn)—Sb. На основании полученных нами и известных из литературы данных прогнозированы энтальпии образования расплавов и интерметаллидов ряда двойных систем (Sc—Sb, V—Sb).

**Ключевые слова:** метод калориметрии, Sb, 3d-металлы.

1. Podgornykh S. M. Heat capacity of Heusler alloys: Ferromagnetic  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{NiMnSb}$  and antiferromagnetic  $\text{CuMnSb}$  / [S. M. Podgornykh, S. V. Streltsova, V. A. Kazantsev, E.I. Shreder] // J. Magnetism Magn. Mater. — 2007. — **311**, No. 2. — P. 530.
2. Ivanov M. Mixing enthalpies in liquid alloys of manganese with the lanthanides. / M. Ivanov, V. Berezutski, N. Usenko // J. Mat. Res. — 2011. — **102**, No. 3. — P. 277.

3. *Dinsdale A. T.* SGTE data for pure elements // CALPHAD. — 1991. — **15**, No. 4. — P. 319.
4. *Шевченко М. А.* Корректность термодинамических свойств двойных сплавов, рассчитанных по модели идеальных ассоциированных растворов / М. А. Шевченко, В. Г. Кудин, В. С. Судацова // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2012. — Вып. 45. — С. 67—74..
5. *Shevchenko M. O.* Thermodynamic properties of alloys in the binary Ca—Ge system / [М. О. Shevchenko, М. I. Ivanov, V. V. Berezutski, V. S. Sudavtsova] // J. Phase Equilib. Diff. — 2015. — **36**, No. 6. — P. 554.
6. *Schlesinger M. E.* Thermodynamic properties of solid binary antimonides // Chem. Rev. — 2013. — **113**, No. 10. — P. 8066.
7. *Щукарев С. А.* Энтальпия образования соединений Ti с элементами главной подгруппы V группы / С. А. Щукарев, М. П. Морозова, М.-Х. Ли // Журн. общ. хим. СССР. — 1959. — № 29. — С. 2427.
8. *Щукарев С. А.* Энтальпия образования марганца с элементами главной подгруппы V группы / С. А. Щукарев, М. П. Морозова, Т. А. Столярова // Там же. — 1961. — № 31. — С. 1657, 1773.
9. *Герасимов Я. И.* Изучение ТДС некоторых полупроводниковых сплавов методом ЭДС / [Я. И. Герасимов, А. В. Никольская, В. А. Гейдерих и др.] // Химическая связь в полупроводниках и твёрдых телах. — Минск, 1965. — С. 113.
10. *Гончарук Л. В.* Термодинамические свойства антимонидов хрома / Л. В. Гончарук, Г. М. Лукашенко // Порошковая металлургия. — 1973. — № 4. — С. 55.
11. *Вечер Р. А.* Исследования термодинамических свойств антимонида и диантимонида хрома / [Р. А. Вечер, Г. С. Петров, Т. Б. Зильберман и др.] // Журн. физ. химии. — 1974. — **48**, № 6. — С. 1573.
12. *Еременко В. Н.* Термодинамические свойства соединений марганца с сурьмой / В. Н. Еременко, Г. М. Лукашенко, Р. И. Полоцкая // Там же. — 1971. — **45**, № 8. — С. 1989.
13. *Горячева В. И.* Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе хром—сурьма / В. И. Горячева, И. А. Мержанов, В. А. Гейдерих // Там же. — 1990. — **64**, № 10. — С. 2631.
14. *Grønvold F.* Wärmerkapazität und thermodynamische eigenschaften des chrommonoantimonids zwischen 300 und 950 K / F. Grønvold, H. Haraldsen // Rev. Chim. Miner. — 1976. — **13**. — P. 516.
15. *Alles A.* Heat capacity and thermodynamic properties of CrSb<sub>2</sub> from 5 to 1050 K. Magnetic transition and enthalpy of decomposition / [A. Alles, B. Falk, E. F. Jr. Westrum, F. J. Grønvold] // J. Chem. Thermodyn. — 1978. — **10**. — P. 103.
16. *Grønvold F.* Heat capacity and thermodynamic properties of Mn<sub>2.10</sub>Sb from 5 to 350 K. Spin-reorientation effect / F. Grønvold, H. Haraldsen, E. F. Westrum // Rev. Chim. Miner. — 1983. — **20**. — P. 689.
17. *De Boer F. R.* Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d-metals. I. Alloys of scandium, titanium and vanadium /

- F. R. De Boer, R. Boom, A. R. Miedema // *Physica B*. — 1980. — **101**. — P. 294.
18. *De Boer F.R.* Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d-metals. II. Alloys of chromium and manganese / F. R. De Boer, R. Boom, A. R. Miedema // *Ibid.* — 1982. — **113**. — P. 18.
  19. *De Boer F. R.* Cohesion in metals. Transition metal alloys / [F. R. De Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens et al.] // *Cohesion and Structure Series*. North-Holland, Amsterdam etc., 1988. — P. 758.
  20. *Chua K. S.* A simple direct-reaction calorimeter and some observations on the heats of formation of IIIa—Vb sodium chloride structures / K. S. Chua, J. N. Pratt // *Thermochim. Acta.* — 1974. — **8**. — P. 409.
  21. *Körber F.* The formation energy of binary alloys of Fe—Sb, Co—Sb, Ni—Sb, Co—Sn, Ni—Sn, Cu—Sn and Cu—Zn / F. Körber, W. Oelsen // *Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf*. — 1937. — **19**. — P. 209.
  22. *Predel B.* Bildungsenthalpien fester legierungen der binaren systeme des eisens, kobalts und nickels mit germanium und zinn / B. Predel, W. Vogelbein // *Thermochim. Acta.* — 1978. — **24**. — P. 155.
  23. *Usenko N.* Enthalpies of mixing in binary Fe—Sb, Ce—Fe and ternary Ce—Fe—Sb liquid alloys / [N. Usenko, N. Kotova, M. Ivanov, V. Berezutski] // *Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.)*. — 2016. — **107**. — P. 13.
  24. *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.
  25. *Usenko N.* Mixing enthalpies in binary Ce—Sb and ternary Ce—Co—Sb liquid alloys / [N. Usenko, N. Kotova, M. Ivanov, V. Berezutski] // *Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.)*. — 2013. — **104**. — P. 46.
  26. *Zhang Y.* A thermodynamic assessment of Ni—Sb system / [Y. Zhang, Li, Z. Du, C. Guo] // *CALPHAD*. — 2008. — **32**. — P. 378.
  27. *Elmahfoudi A.* Enthalpy of mixing of liquid systems for lead free soldering: Ni—Sb—Sn system / [A. Elmahfoudi, S. Fürtauer, A. Sabbar, H. Flandorfer] // *Thermochimica Acta.* — 2012. — **534**. — P. 33.
  28. *Kleppa O. J.* Heat of formation of solid and liquid binary alloys of copper with cadmium, indium, tin and antimony at 450° // *J. Phys. Chem.* — 1956. — **60**. — P. 852.
  29. *Lee J. J.* Calorimetric investigations of liquid Cu—Sb, Cu—Sn and Cu—Sn—Sb alloys / J. J. Lee, B. J. Kim, W. S. Min // *J. Alloys Compd.* — 1993. — **202**. — P. 237.

Надійшла 12.10.17

**Pastushenko K. Y., Ivanov M. I., Sudavtsova V. S. , Shevchenko M. A.**

#### **Interaction of alloys of binary systems of 3d-Me—Sb**

Thermodynamic properties of the Ti(Cr, 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 (Sc—Sb, V—Sb).

**Keywords:** *calorimetry method, Sb, 3d-metals.*