

УДК 541.11

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ Ln–Ba (Ln – Gd, Pr, Nd, Sm)

А.Л. Восков, И.А. Успенская

(кафедра физической химии; e-mail: ira@td.chem.msu.ru)

На основе обобщения имеющихся в литературе данных о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системах редкоземельный металл–барий предложена термодинамическая модель жидкости и рассчитаны фазовые диаграммы систем Ln–Ba (Ln – Gd, Pr, Nd, Sm). Параметр взаимодействия «регулярного» расплава $Gd_{1-x}Ba_x$ оценен в предположении наличия пропорциональности между энергиями межчастичных взаимодействий жидких Ln и Ba и радиусом редкоземельного металла.

Настоящая работа является продолжением исследований [1–4] по оптимизации фазовых диаграмм систем, составляющих основу ряда функциональных керамик (кислородных датчиков, высокотемпературных сверхпроводников, магнетиков и т.п.). Экспериментальные данные по фазовым равновесиям для большинства двухкомпонентных систем Ln–Ba (Ln – редкоземельный металл, РЗМ) ограничены, а для системы Gd–Ba отсутствуют вообще, поэтому актуальной является задача расчета диаграмм фазовых состояний этих систем.

Фазовые диаграммы двойных систем Ln–Ba

Для двойных систем Ln–Ba экспериментально изучены фрагменты диаграмм La–Ba, Pr–Ba, Nd–Ba, Sm–Ba, Eu–Ba и Yb–Ba. Трехвалентные редкоземельные металлы (La, Pr, Nd, Sm) и барий образуют две несмешивающиеся жидкости, на фазовых диаграммах имеется купол расслаивания, эвтектика и монотектика [5–8]. Двухвалентные лантаноиды (Eu, Yb) образуют с барием непрерывный ряд твердых и

жидких растворов; поведение церия неизвестно, но предполагается, что он ближе по свойствам к трехвалентным РЗМ [9].

Литературные данные по фазовым равновесиям в двойных системах Ln–Ba весьма немногочисленны, в некоторых случаях экспериментально определены температуры эвтектик и монотектик, а также взаимная растворимость твердых компонентов. Общая сводка имеющейся информации представлена в табл. 1, 2.

Температуры плавления РЗМ и бария по данным различных работ отличаются на несколько градусов, причем в отдельных случаях (Pr–Ba, Nd–Ba) эта разница сопоставима с различием между температурой плавления РЗМ и монотектики. Поэтому для уменьшения влияния систематической погрешности были использованы не температуры эвтектик и монотектик, а их разности с температурами плавления РЗМ и бария соответственно, т.е. проводилось «выравнивание по реперным точкам» аналогично тому, как это выполнялось в [9]. Исправленные температуры монотектик представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 1

Координаты особых точек фазовых диаграмм систем Ln–Ba (экспериментальные данные)

Элемент	Плавление	Монотектика		Эвтектика		Ссылка
	$T_m(\text{Ln}), \text{K}$	T, K	$x_{\text{Ba}}, \text{ат.}\%$	T, K	$x_{\text{Ba}}, \text{ат.}\%$	
Pr	1207	1203	–	–	–	[6]
Nd	1297	1283	4	963	90,0	[7]
Sm	1346	1293	1	963	99,7	[8]

Т а б л и ц а 2

Взаимная растворимость бария и редкоземельных металлов

Элемент	Ba в Ln		Ln в Ba		Ссылка
	T, К	x _{Ba} , ат.%,	T, К	x _{Ba} , ат.%,	
Pr	–	–	–	–	[6]
Nd	1283	1,5	963	~3	[7]
	873	1,0	873	~2	
Sm	1293	0,7	~983	~0,1	[8]

Т а б л и ц а 3

Параметры взаимодействия и координаты «особых» точек в системах Ln–Ba

Элемент	g ₀₀ , Дж/моль	r _{ат} , пм [10]	T _{фп} , К	T _м , К	Монотектика		Эвтектика	
					T, К	x _{Ba} , ат.%,	T, К	x _{Ba} , ат.%,
Pr	60000	182,8	1068	1204	1200	0,3	–	–
Nd	52500	182,1	1128	1289	1275	0,8	998	99,9
Sm	38250	180,2	1190	1345	1292	3,5	992	99,3

Взаимная растворимость бария и трехвалентных лантаноидов в твердом состоянии мала, поэтому в рамках настоящей работы при построении термодинамических моделей фаз систем Ln–Ba она не учитывалась ввиду ее незначительности и ограниченности имеющихся экспериментальных данных.

Термодинамическая модель жидкости

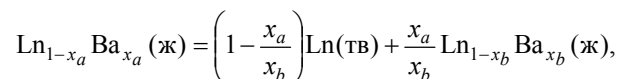
Для описания термодинамических свойств расплава Gd–Ba во всем интервале составов была использована модель регулярного раствора. Температурно-концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения в этом случае имеет вид

$$\Delta_{\text{mix}} G(T, x) = RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] + g_{00}x(1-x).$$

При нахождении параметра g₀₀ расплавов Ln_{1-x}Ba_x использовали температуры монотектик систем Ln–Ba (Ln–Pr, Nd и Sm). В изученных системах они изменяются с наибольшей точностью, в то время как составы эвтектик экспериментально не определены, а их температуры очень близки к температуре плавления бария. Учитывая высокую химическую активность бария, разумно предположить, что все измерения вблизи чистого бария отличаются существенно

большей погрешностью, чем в области, богатой РЗМ.

Численные значения параметров взаимодействия расплавов оценивались из условий равновесия конденсированных фаз. Так, в монотектической точке систем Ln–Ba устанавливается равновесие:



где x_a и x_b – мольные доли второго компонента (в данном случае бария) в равновесных жидких фазах, богатых первым и вторым компонентом (РЗМ и барием) соответственно. Учитывая, что в невариантной точке равновесно сосуществуют три фазы, одновременно должны выполняться три следующих равенства:

$$\begin{cases} \frac{x_a}{x_b} \Delta_{\text{mix}} G(x_b) - \Delta_{\text{mix}} G(x_a) - \left(1 - \frac{x_a}{x_b}\right) \Delta_m G_{\text{Ln}}^0(T) = 0 \\ -\Delta_m G_{\text{Ln}}^0(T) = RT \ln(1-x_a) + \mu_{\text{Ln}}^{\text{ex}}(x_a) \\ -\Delta_m G_{\text{Ln}}^0(T) = RT \ln(1-x_b) + \mu_{\text{Ln}}^{\text{ex}}(x_b), \end{cases}$$

где $\Delta_m G_{Ln}^0(T)$ – энергия Гиббса плавления редкоземельного металла, $\Delta_{mix} G(x)$ – энергия Гиббса смешения расплава, $\mu_{Ln}^{ex} = g_{00} x^2$ – избыточный химический потенциал РЗМ в расплаве.

Результаты расчетов и их обсуждение

Для нахождения параметра g_{00} в модели жидкости и построения фазовых диаграмм систем Ln–Ba

была использована программа PhDi, разработанная в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ (с демоверсией программы можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://td.chem.msu.su/>). Результаты расчетов представлены в табл. 3 и на рис. 1–3. Использовали параметры стабильности и температуры фазовых переходов компонентов, приведенные в работе [11]. Во всех

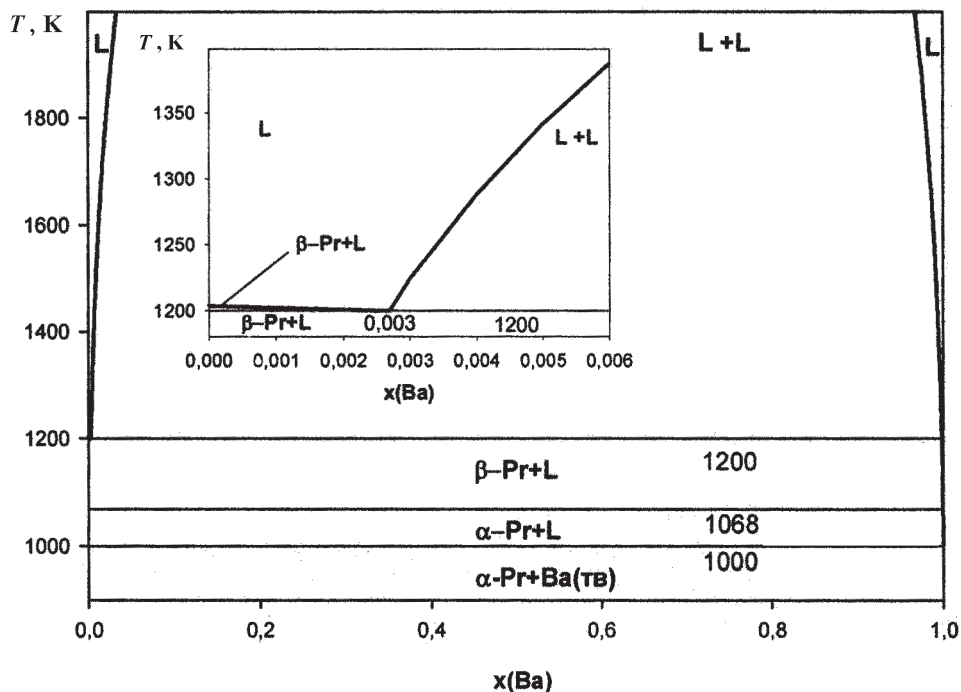


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Pr–Ba

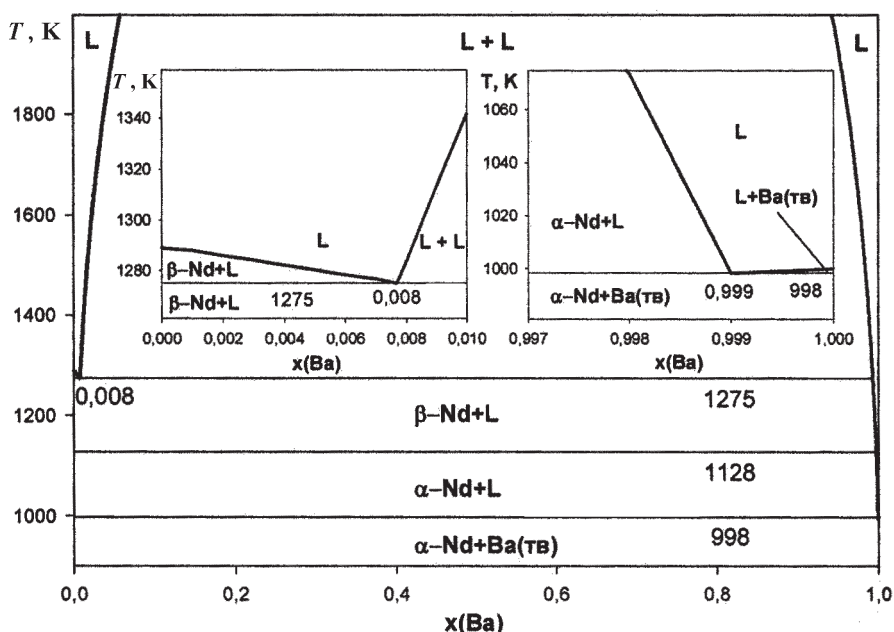


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Nd–Ba

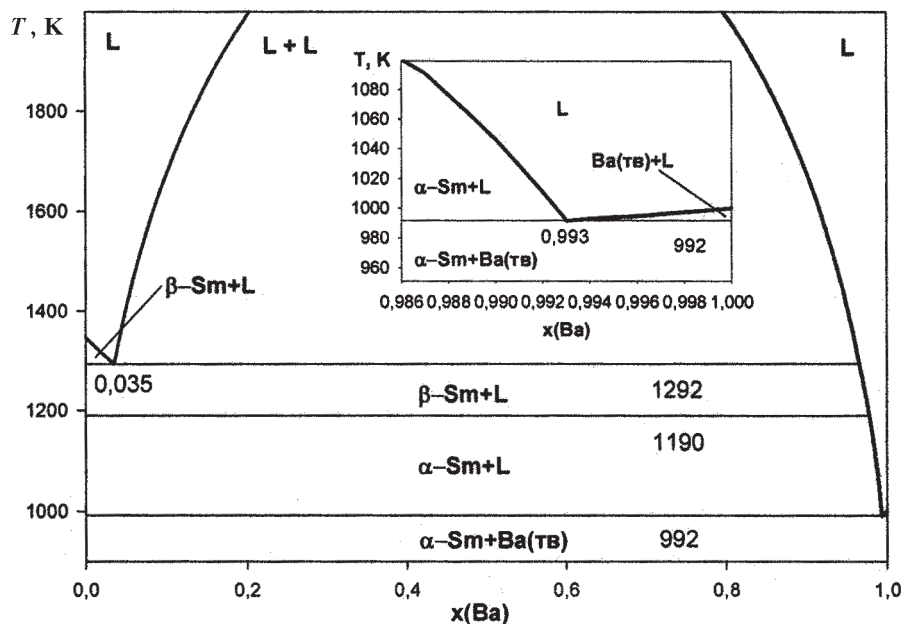
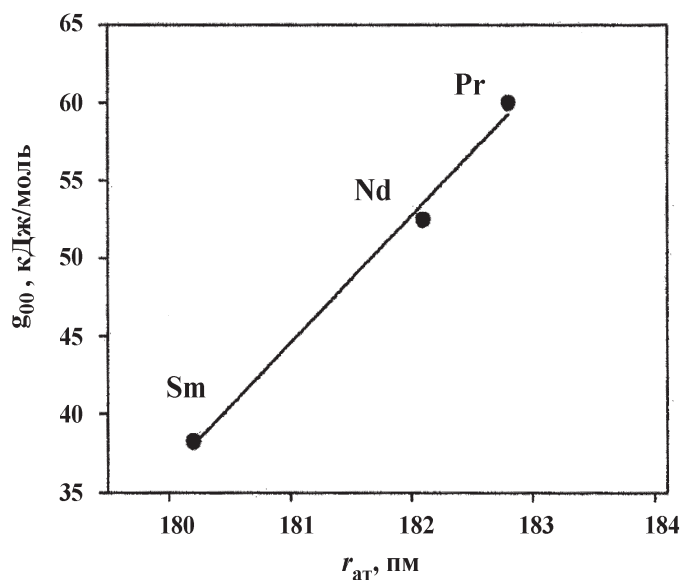


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Sm–Ba

Рис. 4. Зависимость g_{00} от атомного радиуса РЗМ

расчетах температура плавления бария принималась равной 1000 К.

Чтобы оценить параметр g_{00} для системы Gd–Ba, была построена линейная зависимость g_{00} от атомного радиуса лантаноидов – аналогов гадолия (Ln – Sm, Nd, Pr) (рис. 4):

$$g_{00}(\pm 1300) \text{ Дж/моль} = \\ = -(1,437 \pm 0,124) \cdot 10^6 + (8184 \pm 680) r_{\text{ат}}(\text{пм}).$$

С учетом того, что значение атомного радиуса гадолия составляет 180,2 пм, было найдено значение параметра взаимодействия в расплаве Gd–Ba:

$$g_{00} = (37760 \pm 1300) \text{ Дж/моль}.$$

На основании полученной термодинамической модели была рассчитана фазовая диаграмма двойной системы Gd–Ba, изображенная на рис. 5. На диаграмме представлен купол расслаивания, монотектика

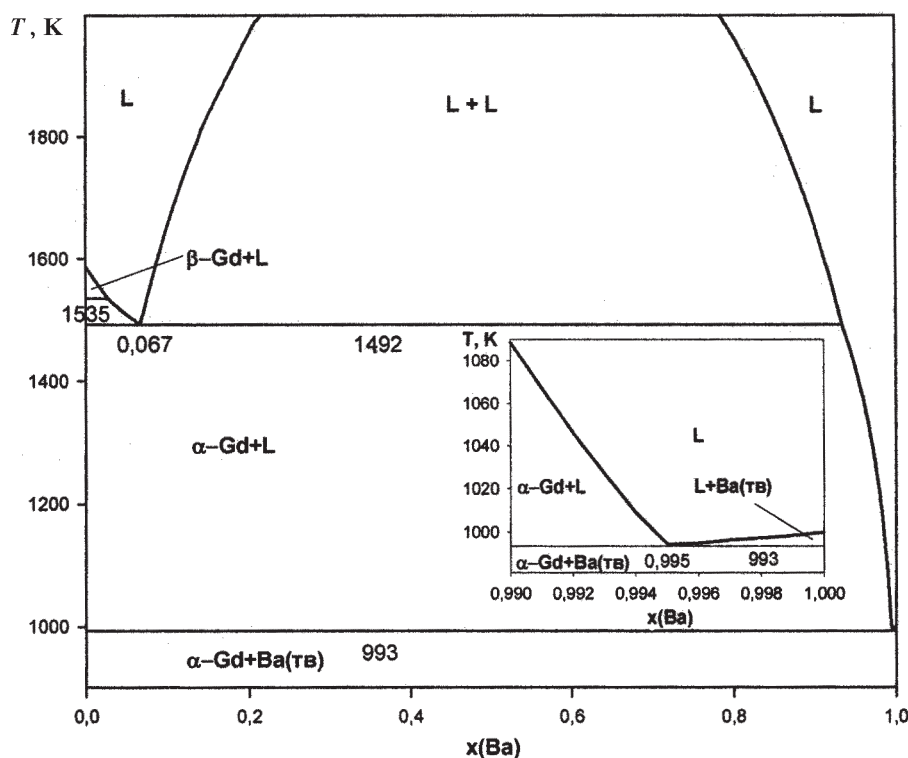


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы Gd–Ba

при 1492 К и 6,7 ат.% Ва, эвтектика при 993 К и фазового перехода $\beta\text{-Gd} \rightarrow \alpha\text{-Gd}$ принимались равными 99,5 ат.% Ва. Температуры плавления гадолиния и ми 1587 и 1535 К соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №05-03-32960 и №05-03-32963) и гранта НШ-7022.2006.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rudnyi E.B., Voronin G.F. // *Calphad*. 1996. **20**. P. 297.
2. Лысенко В.А., Кузьменко В.В., Успенская И.А., Рудный Е.Б., Воронин Г.Ф. // *Ж. Росс. химич. общ-ва им. Д.И. Менделеева*. 2001. **45**. № 3. С. 86.
3. Лысенко В.А. // *ЖФХ*. 2003. **77**. С. 1556.
4. Лысенко В.А. // *ЖФХ*. 2004. **78**. С. 223.
5. Пягай И.Н., Хайридинов С.Х., Вахобов А.В. // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1986. № 3. С. 216.
6. Griffin R.B., Gschneidner K.A. (Jr.). // *Metall. Trans.* 1971. **2**. P. 2517.
7. Эшонев К.К., Зухуритдинов М.А., Вахобов А.В., Джураев Т.Д. // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1978. № 1. С. 191.
8. Менцикова О.А., Вахобов А.В., Джураев Т.Д. // *Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук*. 1977. № 3 (65). С. 102.
9. Gshneidner K.A. (Jr.), Calderwood F.W. // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1988. **9**. N 3. P. 218.
10. Эмсли Дж. *Элементы*. М., 1993.
11. Dinsdale A.T. // *Calphad*. 1991. **15**. P. 317.

Поступила в редакцию 12.11.07

CALCULATION OF PHASE DIAGRAMS OF THE Ln – Ba (Ln – Gd, Pr, Nd, Sm) SYSTEMS

A.L. Voskov, I.A. Uspenskaya

(Division of Physical Chemistry)

On the base of published data of thermodynamic properties and phase equilibria in rare earth metal – barium systems a thermodynamic model of liquid was suggested. Phase diagrams of the Ln–Ba (Ln=Gd, Pr, Nd, Sm) systems were calculated. The interaction parameter of $\text{Gd}_{1-x}\text{Ba}_x$ “regular” melt was estimated in assumption of proportionality between energies of liquid Ln and Ba interparticle interactions and rare earth element radii.