

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:541.12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В СПЛАВАХ In–Sr

© 2021 г. В. С. Судавацова^{a,*}, М. А. Шевченко^b, В. Г. Кудин^c, А. С. Дудник^a, Л. А. Романова^a

^a Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, Украина

^b The University of Queensland, Brisbane, Australia

^c Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

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

Поступила в редакцию 03.11.2020 г.

После доработки 26.03.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Методом калориметрии изучены термохимические свойства расплавов системы In–Sr при 1070–1270 К в полном концентрационном интервале. Показано, что для данных расплавов характерны значительные отрицательные тепловые эффекты смешения. При помощи модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР) рассчитаны активности компонентов, энергии Гиббса и энтропии смешения расплавов этой системы, а также ее диаграмма состояния, которые согласуются с литературными данными.

Ключевые слова: термохимические свойства, метод калориметрии, диаграмма состояния, модель идеальных ассоциированных растворов, энергия Гиббса, энтропия смешения расплавов

DOI: 10.31857/S0044453721100265

Индий и щелочноземельные металлы могут служить полезными добавками к магниевым сплавам, известным своим применением в автомобильной и аэрокосмической промышленности благодаря легкости и прочности [1, 2]. Кроме того, они относятся к числу компонентов материалов для электродов жидкометаллических батарей [3], используемых как электрохимические накопители энергии с недавних пор. Решение подобных практических задач требует фундаментальной информации о взаимодействии компонентов систем, содержащих индий и щелочноземельные металлы – их термодинамических свойств и фазовых равновесий.

К сожалению, большая часть экспериментальных работ для сплавов данной группы относится к 60-м и 70-м годам [4, 5]. На протяжении нескольких десятилетий эти объекты не вызвали значительного интереса у исследователей, но в последние годы опубликовано несколько работ по оценке термодинамических свойств и фазовых равновесий систем Ca–In [6, 7] и In–Sr [8]. При этом ощущается нехватка экспериментальной информации, способствующая недостаточному согласованию полученных оценок.

Диаграмма состояния системы In–Sr исследована Bruzzone [4] методами дифференциального термического анализа, металлографии и рентгеновской дифракции. Обнаружено существование

восьми интерметаллидов: SrIn₅, SrIn₃, Sr₂In₅, SrIn₂, Sr₂In₃, SrIn, Sr₃In₂ и Sr₃In ($x_{Sr} = 0.167, 0.25, 0.286, 0.333, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75$ соответственно). При этом соединение Sr₂In₅ не удалось выделить в чистом виде и структурно идентифицировать, а для Sr₃In₂ ($x_{Sr} = 0.6$) впоследствии [5] была найдена уточненная формула – Sr₅In₃ ($x_{Sr} = 0.625$). Этот набор интерметаллидов приводится в справочнике [9], и был взят за основу моделирования термодинамических свойств и фазовых равновесий системы In–Sr [8]. Областей гомогенности для каких-либо твердых фаз обнаружено не было.

Кроме того, в литературе имеются работы по исследованию этой системы, в которых найдены новые составы интерметаллидов, с детальной расшифровкой кристаллических структур: Sr₂₈In₁₁ ($x_{Sr} = 0.718$) вместо Sr₃In ($x_{Sr} = 0.75$) [10], Sr₁₁In₇ ($x_{Sr} = 0.611$) [11], SrIn₄ ($x_{Sr} = 0.2$) [12], Sr₃In₁₁ ($x_{Sr} = 0.214$) [13]. Вдобавок, утверждение в работе [4] о том, что самое богатое стронцием соединение – Sr₃In ($x_{Sr} = 0.75$) – изоморфно Ca₃In, вызывает сомнение в корректности данного состава, поскольку для Ca₃In была установлена уточненная формула Ca₈In₃ [14] ($x_{Ca} = 0.727$). Все это в целом вызывает вопрос – существуют ли новооткрытые соединения системы In–Sr независимо, в дополнение к набору из восьми соединений, принятому в работе [8], или же некоторые соедине-

Таблица 1. Экспериментальные значения парциальных и интегральных энтальпий смешения расплавов системы In–Sr (кДж/моль)

x_{Sr}	$-\Delta\bar{H}_{Sr}$	$-\Delta H$	x_{Sr}	$-\Delta\bar{H}_{In}$	$-\Delta H$
Серия 1 1070 К			Серия 2 1090 К		
0.0146	86.7	1.26	0.9871	72.3	0.93
0.0288	93.7	2.60	0.9735	72.3	1.92
0.0387	88.0	3.46	0.9601	72.3	2.88
0.0499	91.2	4.49	0.9470	71.8	3.82
0.0669	89.2	6.00	0.9339	71.8	4.76
0.0781	90.3	7.02	0.9210	70.8	5.67
0.0887	85.8	7.92	0.9082	70.1	6.57
0.995	87.6	8.87	0.8956	69.6	7.45
0.1147	88.1	10.20	0.8828	67.9	8.31
0.1296	79.6	11.38	0.8702	70.0	9.19
0.1444	78.6	12.52	0.8578	67.3	10.02
0.1580	79.0	13.57	0.8457	69.6	10.86
0.1713	84.2	14.69	0.8328	69.4	11.75
0.1828	85.8	15.67	0.8212	68.2	12.54
0.1921	78.6	16.39	0.8096	70.8	13.37
0.2035	80.4	17.30	0.7982	70.6	14.17
0.2125	81.0	18.01	0.7871	68.4	14.92
0.2236	71.0	18.76	0.7762	65.7	15.63
0.2341	82.8	19.63	0.7654	65.4	16.32
0.2428	84.1	20.36	0.7547	62.4	16.96
0.2516	81.9	21.07	0.7442	66.3	17.65
0.2598	64.5	21.55	0.7338	63.9	18.30
0.2713	69.3	22.29	0.7235	63.4	18.93
	1250 К		0.7135	61.0	19.52
0.2596*	75.2	21.55	1140 К		
0.2654	77.8	21.99	0.7016	63.4	20.24
0.2725	78.7	22.53	0.6918	59.7	20.80
0.2793	76.3	23.03	0.6820	60.4	21.35
0.2855	76.8	23.50	0.6725	60.4	21.90
0.2939	76.0	24.12	0.6631	57.2	22.39
0.2998	69.9	24.50	0.6538	60.3	22.92
0.3077	70.6	25.02	0.6446	60.0	23.44
0.3134	66.9	25.36	0.6353	56.6	23.92
0.3210	64.9	25.80	0.6261	52.1	24.33
0.3286	65.9	26.25	0.6168	52.6	24.75
0.3366	64.3	26.71	0.6075	52.6	25.17
0.3430	62.6	27.05	0.5981	48.6	25.54
	1270 К		0.5870	51.3	26.01
0.3492	63.3	27.39	0.5776	48.4	26.37
0.3550	51.4	27.61	0.5684	51.2	26.77
0.3616	51.4	27.85	0.5594	47.0	27.09
0.3659	47.3	27.98	0.5505	47.7	27.41
0.3728	50.0	28.22	0.5418	46.5	27.72
0.3784	50.0	28.42	0.5333	43.8	27.97
0.3854	50.3	28.66	0.5248	45.8	28.26
0.3913	47.8	28.85	0.5164	43.1	28.49
0.3950	49.3	28.97	0.5080	40.8	28.69
0.4007	44.4	29.12	0.5000	37.6	28.83
0.4078	41.0	29.26			

* Перед экспериментальными точками в тигель сбрасывали несколько калибровочных образцов, что приводило к сдвигу в сторону уменьшения концентрации второго компонента.

ния из старого набора нужно заменить на новые? Поскольку введение новых соединений в основном сопровождается сложным согласованием с данными термического анализа [4], мы решили в основном сохранить набор интерметаллидов из [8]. Была сделана только одна замена – SrIn₅ на SrIn₄, что помогло в моделировании линии ликвидуса для богатых индием сплавов.

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам как жидких, так и твердых сплавов системы In–Sr, отсутствуют в литературе, и представляют значительный интерес. Энтальпии образования нескольких интерметаллидов рассчитаны в работе [8] из первых принципов, однако некоторые из этих результатов плохо вписываются в окончательную модель. В частности, рассчитанные из первых принципов энтальпии образования соединений SrIn₅ и Sr₃In значительно менее экзотермичны, чем конечная модель [8], согласованная с диаграммой состояния. Возможно, это указывает на недостоверность существования данных соединений или их структур, принятых за основу [8] при расчете из первых принципов.

Цель данной работы – исследование энтальпий смешения расплавов системы In–Sr методом изопериболической калориметрии, а также создание термодинамической модели, описывающей наши и литературные экспериментальные данные, в том числе диаграмму состояния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание методики эксперимента представлено нами в [15]. Чистота использованных металлов составляла 99.999% (In), 99.85% (Sr), 99.99% (Fe) и 99.96% (Mo). Было проведено по одной серии опытов со стороны In и Sr (табл. 1). В начале опытов масса чистого индия в тигле (серия 1) составляла 1.14 г, а стронция (серия 2) – 1.03 г. Массы образцов стронция, сбрасываемых в тигель в первой серии опытов, варьировались в пределах 0.01–0.021 г, а индия (во второй серии) – 0.017–0.035 г In (99.99%).

Калибровку калориметра производили в начале первой серии опытов индием – тем же металлом, что и находящийся в тигле. Разность энтальпий жидкого металла при температуре опыта и твердого при комнатной температуре (298 К) рассчитывалась согласно [16]. Затем калибровку периодически повторяли (чередуя 3–4 калибровочных образца с 15–30 основными), используя тот же металл, парциальные энтальпии которого невелики и могут быть рассчитаны по уравнению Гиббса–Дюгема, или молибден. Эти повторные калибровки позволили проследить изменение коэффициента теплообмена калориметра (т.е. его эффективной теплоемкости), который в течение

всей серии плавно возрастал в 1.2–1.5 раза благодаря увеличению массы сплава в тигле.

Если первую серию опытов проводили в молибденовом тигле, то вторую – в железном, а калибровку осуществляли образцами железа и молибдена. Образцы стронция по возможности не использовались для калибровки по причине сложности работы с ними из-за быстрого окисления на воздухе. Имелись сомнения в выборе инертного металла – материала для тиглей и калибровочных образцов (железо или молибден). Осмотр и взвешивание тиглей после опытов показал отсутствие следов взаимодействия в обоих случаях. Следовательно, и железо, и молибден были инертны к компонентам системы In–Sr в условиях опытов.

Благодаря поддержанию по возможности низких температур, достаточных для расплавления интерметаллидов системы In–Sr, удалось избежать значительной потери массы сплавов за счет испарения компонентов (в основном – стронция), а также взаимодействия сплавов с материалом тиглей. В первой серии опытов потеря массы сплава, богатого индием, практически отсутствовала. Во второй серии, однако, потери составили 0.15 г, т.е. 15% исходной массы стронция. Очевидно, это привело к необходимости учесть поправки к составу сплава в течение опытов. Скорость испарения стронция из расплава считали пропорциональной его текущей концентрации.

Парциальные энтальпии смешения компонентов ($\Delta\bar{H}_i$) рассчитаны по уравнению

$$\Delta\bar{H}_i = -\Delta H_{298}^{T_0}(i) + \frac{k}{n_i} \int_{\tau_0}^{\tau_\infty} (T - T_0) dt,$$

где k – коэффициент теплообмена калориметра, определяемый по калибровочному компоненту А как

$$k = \Delta H_{298}^{T_0}(A)n_A \left/ \int_{\tau_0}^{\tau_\infty} (T - T_0) dt \right.;$$

$\Delta H_{298}^{T_0}(i)$ – разность энтальпий жидкого металла i при температуре опыта и твердого при комнатной температуре [16]; n_i – количество молей металла в образце; $\int_{\tau_0}^{\tau_\infty} (T - T_0) dt$ – площадь под пиком на термической кривой (τ_0, τ_∞ – время начала и конца записи теплового эффекта, T – температура, T_0 – равновесная температура, t – время).

Интегральные энтальпии смешения расплава рассчитаны по уравнению

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

Таблица 2. Парциальные и интегральные энтальпии смешения компонентов расплавов системы In–Sr при 1100 К, кДж/моль

x_{Sr}	$-\Delta H^{1100}$	$-\Delta\bar{H}_{In}^{1100}$	$-\Delta\bar{H}_{Sr}^{1100}$
0	0	0	89.8 ± 6.9
0.1	8.9 ± 0.3	0.1 ± 0.0	88.3 ± 6.8
0.2	17.5 ± 0.5	1.5 ± 0.1	81.5 ± 6.3
0.3	24.5 ± 0.8	7.5 ± 0.5	64.2 ± 4.9
0.4	28.5 ± 0.9	20.0 ± 1.2	41.4 ± 3.2
0.5	28.8 ± 0.9	36.4 ± 2.3	21.2 ± 1.6
0.6	25.7 ± 0.8	51.7 ± 3.2	8.4 ± 0.6
0.7	20.4 ± 0.6	62.1 ± 3.9	2.6 ± 0.2
0.8	14.0 ± 0.4	67.6 ± 4.2	0.6 ± 0.0
0.9	7.1 ± 0.2	70.4 ± 4.4	0.1 ± 0.0
1	0	72.1 ± 4.5	0

которое выполняется в случае малости изменения концентрации компонента i от x_i^n до x_i^{n+1} при добавлении $(n + 1)$ -го образца.

Полученные экспериментальные точки описаны сглаженными концентрационными зависимостями согласно модели идеальных ассоциированных растворов, что подробно описано ниже. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы In–Sr при 1070–1270 К приведены на рис. 1, а их значения при округленных концентрациях с погрешностями (сглаженные по модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР), при 1100 К) – в табл. 2. Погрешности определялись из среднеквадратичных отклонений экспериментальных точек относительно сглаживающих кривых. Для каждой из функций ΔH , $\Delta\bar{H}_{Sr}$, $\Delta\bar{H}_{In}$ они считались пропорциональными абсолютной величине функции.

Поскольку расчет термодинамических свойств по модели ИАР требует специального программного обеспечения и не всегда доступен, желательно также дать более простое выражение концентрационных зависимостей термодинамических свойств. Оно менее точно описывает экспериментальные данные и выполняется только в ограниченном температурном интервале. Полученную совокупность парциальных и интегральных энтальпий смешения аппроксимировали полиномиальными зависимостями (кДж/моль):

$$\Delta\bar{H}_{Sr}^{1100} = (1 - x_{Sr})^2(-89.8 - 222.2x_{Sr} - 84.7x_{Sr}^2 + 1791.6x_{Sr}^3 - 1454.1x_{Sr}^4),$$

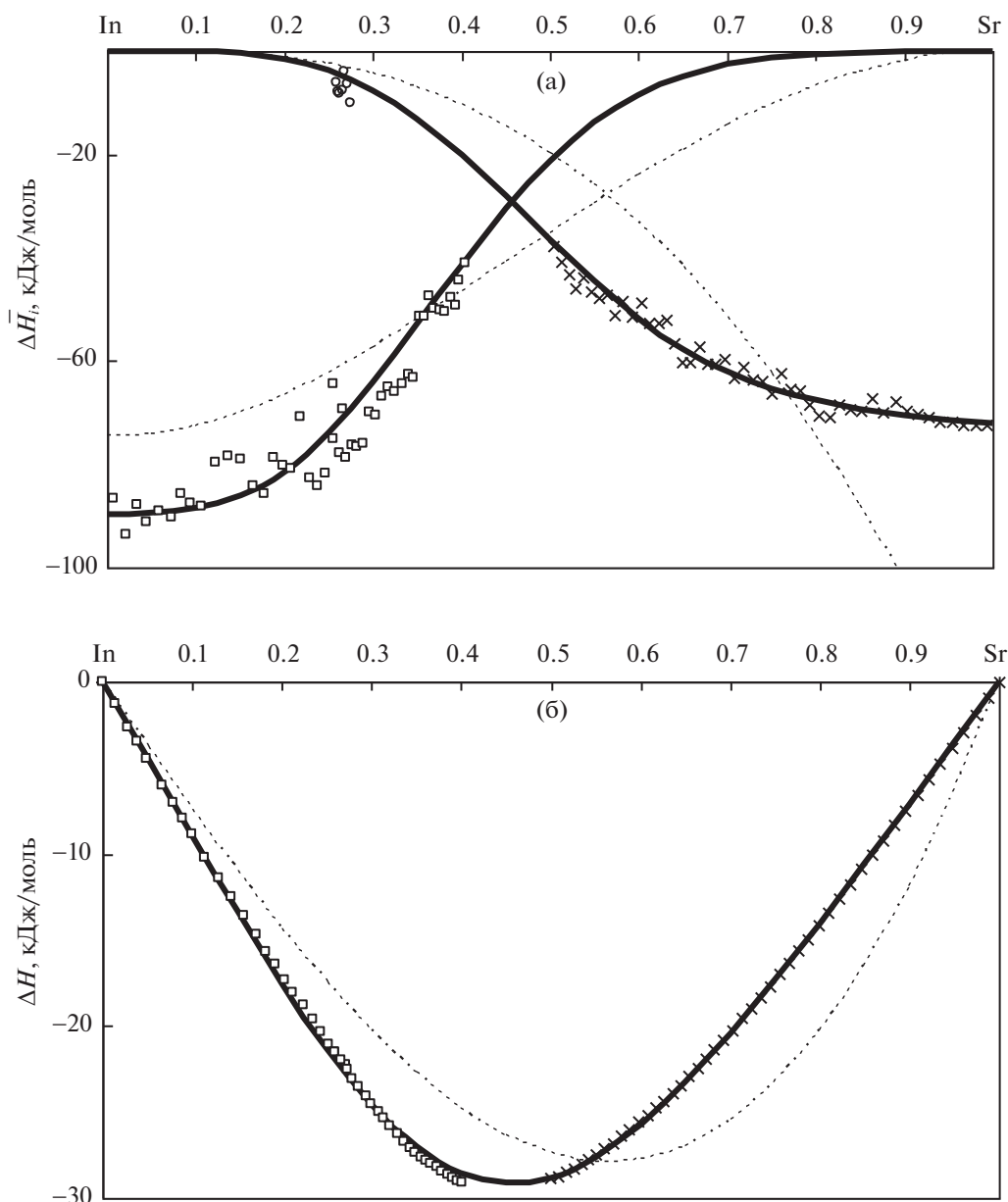


Рис. 1. Парциальные (а) и интегральные (б) энтальпии смешения расплавов системы In–Sr, исследованные нами экспериментально (серия 1: $\square \Delta \bar{H}_{Sr}$ и ΔH , 1070–1270 К; $\diamond \Delta \bar{H}_{In}$ (калибровка); серия 2: $\times \Delta \bar{H}_{In}$ и ΔH , 1090–1140 К) и аппроксимированные по модели ИАР (— 1100 К), а также литературные (----- оценка [8]).

$$\Delta \bar{H}_{In}^{1100} = x_{Sr}^2(21.3 - 165.7x_{Sr} - 1428.5x_{Sr}^2 + 2954.9x_{Sr}^3 - 1454.1x_{Sr}^4),$$

$$\Delta S^{ex,1100} = x_{Sr}(1 - x_{Sr})(-3.4 - 11.3x_{Sr} - 352.5x_{Sr}^2 + 707.3x_{Sr}^3 - 357.6x_{Sr}^4).$$

$$\Delta H^{1100} = x_{Sr}(1 - x_{Sr})(-89.8 - 111.1x_{Sr} - 28.2x_{Sr}^2 + 447.9x_{Sr}^3 - 290.8x_{Sr}^4).$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интегральные избыточные энтропии Дж/(моль К) аппроксимированы зависимостью:

Полученные данные вместе с литературными были обработаны с использованием разработанного нами комплекса программ на основе модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР).

Такая методика нами использовалась ранее для обработки результатов калориметрического исследования расплавов совместно с литературными данными о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах множества металлических систем с сильным взаимодействием между компонентами [17–19], и корректность ее применения для таких систем показана в работе [20]. По-видимому, данная модель не подходит только для описания термодинамических свойств расплавов металлических систем с положительными энтальпиями смешения.

В созданную нами программу вводились все имеющиеся экспериментальные данные, а также список соединений в твердых сплавах (согласно диаграмме состояния) и предполагаемых ассоциатов в расплавах. Для этих соединений в твердых сплавах и ассоциатов задавались произвольные начальные значения энтальпий ($\Delta_f H^{\text{sol}}$, $\Delta_f H^{\text{liq}}$) и энтропий ($\Delta_f S^{\text{sol}}$, $\Delta_f S^{\text{liq}}$) образования из чистых компонентов, которые в ходе их оптимизации при работе программы являлись изменяемыми параметрами. В случае корректного набора ассоциатов и непротиворечивых литературных данных при некотором значении этих параметров модели достигается удовлетворительное согласие со всеми этими экспериментальными данными.

Равновесные концентрации ассоциатов в расплаве при данном составе и температуре определяются минимизацией функции

$$\Delta G = RT \left(a_A \ln a_A + a_B \ln a_B + \sum_{n=1}^N x_n \left(\frac{\Delta G_n}{RT} + \ln x_n \right) \right) / \left(1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1) x_n \right),$$

где $\Delta G_n = \Delta_f H_n^{\text{liq}} - T \Delta_f S_n^{\text{liq}}$; $a_A = x_{A_1}$ и $a_B = x_{B_1}$ – мольные доли мономеров, которые согласно принципам модели ИАР равняются активностям компонентов; x_n – мольные доли ассоциатов. Условиями нормировки являются

$$a_A + a_B + \sum_{n=1}^N x_n = 1, \\ 1 - x_A = x_B = \left(a_B + \sum_{n=1}^N x_n j_n \right) / \left(a_A + a_B + \sum_{n=1}^N x_n (i_n + j_n) \right),$$

где x_A , x_B – общие мольные доли компонентов в расплаве.

Когда найден минимум ΔG и значения a_A , a_B и x_n ($n = 1 \dots N$), которые ему соответствуют, можно рассчитать другие термодинамические функции, например

Таблица 3. Энтальпии (кДж/моль ат.) и энтропии (Дж/(моль ат. К)) образования ассоциатов (liq) и интерметаллидов (sol) в системе In–Sr при 298 К

Состав	x_{Sr}	$-\Delta_f H^{\text{liq}}$	$-\Delta_f S^{\text{liq}}$	$-\Delta_f H^{\text{sol}}$	$-\Delta_f S^{\text{sol}}$
SrIn ₅	0.167				
SrIn ₄	0.2	18.5	2.4	22.8	1.9
SrIn ₃	0.25	22.2	3.1	28.5	3.2
Sr ₂ In ₅	0.286			32.6	4.5
SrIn ₂	0.333	28.8	4.9	38.0	6.5
Sr ₂ In ₃	0.4			42.1	10.8
SrIn	0.5	32.6	7.6	41.6	13.0
Sr ₃ In ₃	0.625			31.3	8.5
Sr ₂ In	0.667	27.9	12.1		
Sr ₃ In	0.75			20.9	4.4

$$\Delta H = \left(\sum_{n=1}^N \Delta_f H_n x_n \right) / \left(1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1) x_n \right).$$

Для расчета термодинамических свойств из значений параметров $\Delta_f H_n^{\text{liq}}$ и $\Delta_f S_n^{\text{liq}}$, а также для оптимизации этих параметров для максимального приближения термодинамических свойств к экспериментальным данным использовались собственные программы.

Для описания термодинамических свойств системы In–Sr была выбрана модель, учитывающая образование пяти ассоциатов: SrIn₄, SrIn₃, SrIn₂, SrIn, Sr₂In. Они имеют достаточно простой состав, и в основном соответствуют соединениям, существующим в твердых сплавах.

Полученные параметры модели ИАР для системы In–Sr приведены в табл. 3.

Все твердые фазы считались стехиометрическими, а энтальпии и энтропии их образования – независимыми от температуры.

Из рис. 1 видно, что модель ИАР хорошо описывает экспериментальные значения парциальных и интегральных энтальпий смешения компонентов, в том числе с учетом температурных зависимостей. Наши результаты качественно согласуются с оценкой [8], но в отличие от последних характеризуются смещением минимума энтальпий смешения в сторону In, а не Sr. Это представляется разумным, так как самым тугоплавким интерметаллидом является SrIn₂. Кроме того, минимум энтальпий смешения в подавляющем большинстве случаев смещен в сторону компонента с меньшим размером атомов. В данном случае таковым является индий, и даже сильный

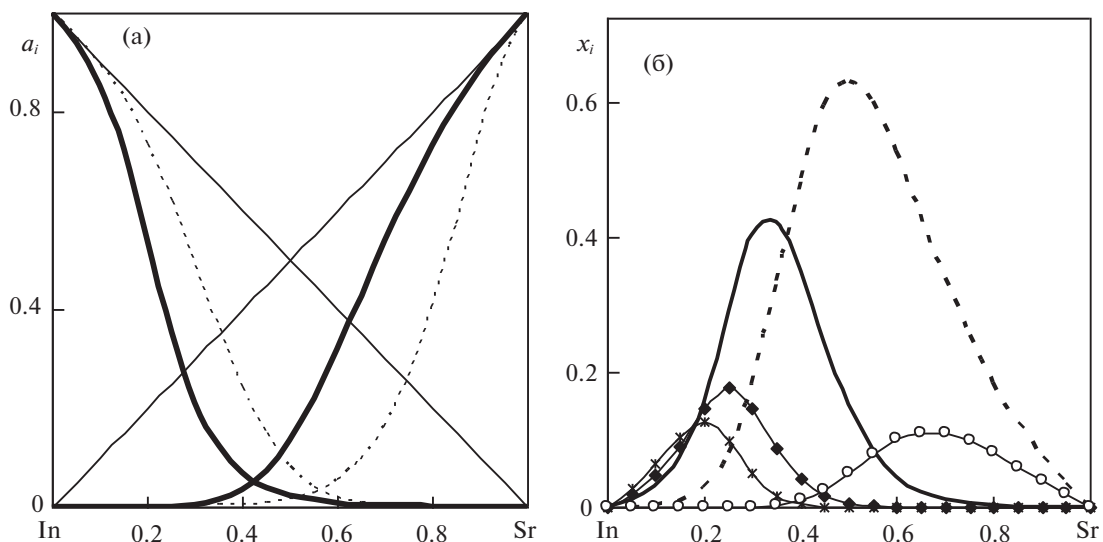


Рис. 2. Активности чистых компонентов (а, a_i : — In, Sr) и молярные доли ассоциатов (б, x_i : *— $SrIn_4$, —◆— $SrIn_3$, — $SrIn_2$, - - - $SrIn$, —○— Sr_2In) в расплавах системы In–Sr при 1100 К согласно полученной модели ИАР. Литературные a_i : - - - - -, оценка [8].

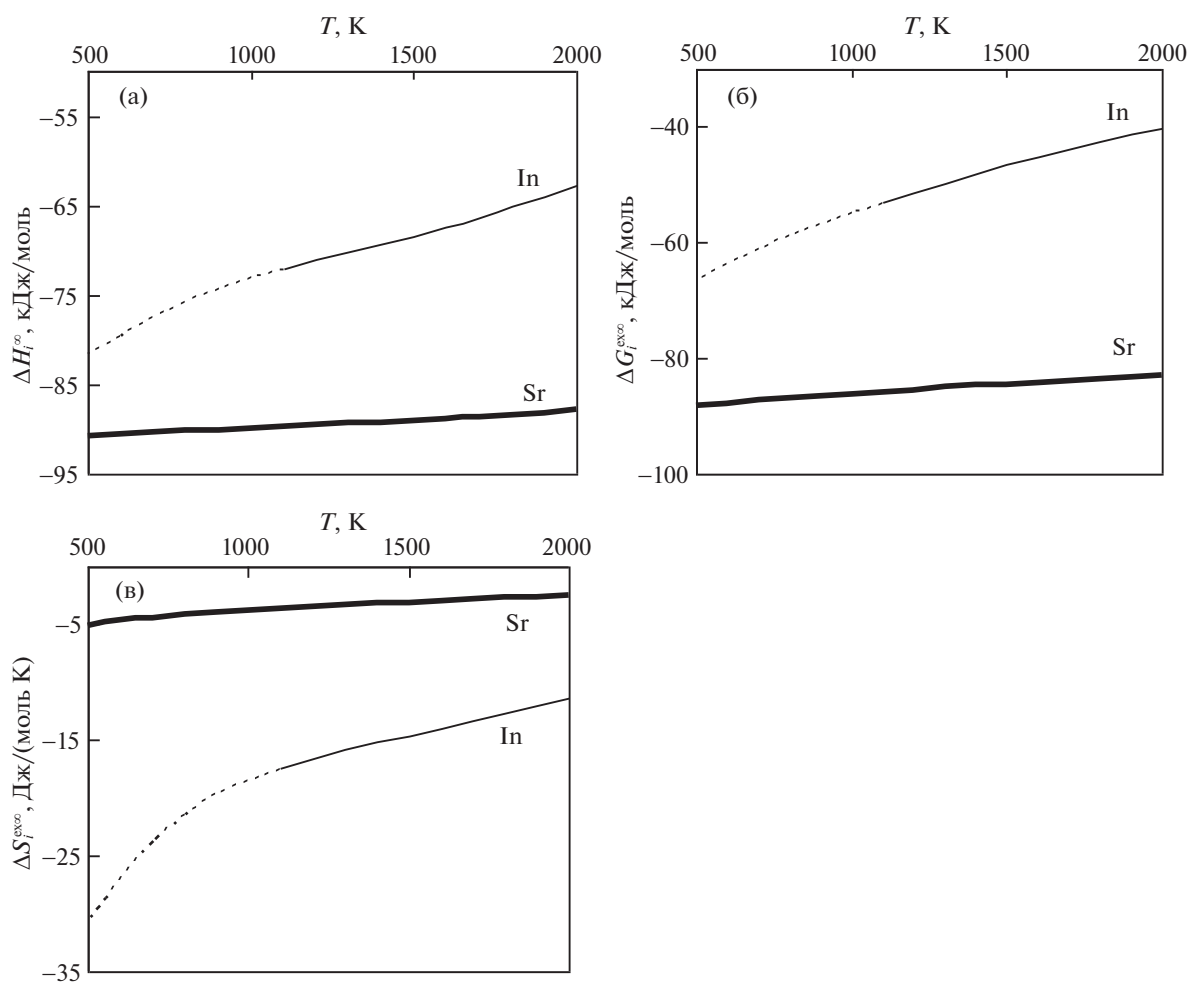


Рис. 3. Зависимость парциальных энтальпий (а), избыточных энергий Гиббса (б) и избыточных энтропий (в) компонентов расплавов системы In–Sr при граничном разведении (— Sr в In, — In в Sr, - - - - - In в переохлажденном Sr) от температуры, согласно модели ИАР.

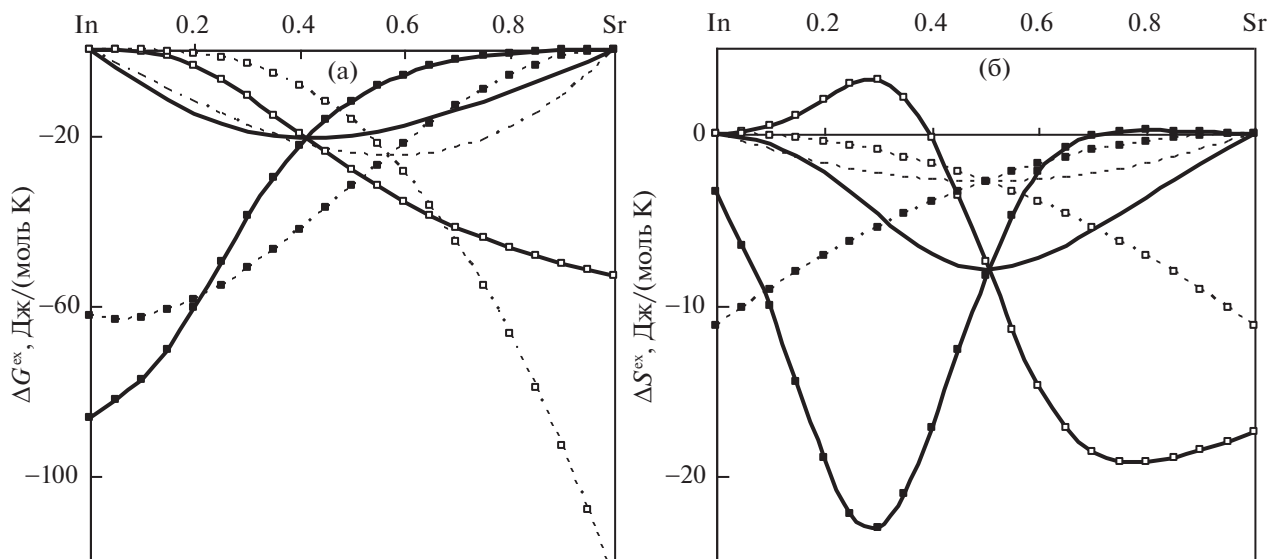


Рис. 4. Парциальные и интегральные избыточные энергии Гиббса (а) и энтропии (б) смешения расплавов системы In–Sr при 1100 К, рассчитанные по модели ИАР (— ΔG^{ex} , ΔS^{ex} , — $\Delta \bar{G}_{\text{In}}^{\text{ex}}$, $\Delta \bar{S}_{\text{In}}^{\text{ex}}$, — $\Delta \bar{G}_{\text{Yb}}^{\text{ex}}$, $\Delta \bar{S}_{\text{Yb}}^{\text{ex}}$); оценка [8] (----- ΔG^{ex} , ΔS^{ex} , --- $\Delta \bar{G}_{\text{In}}^{\text{ex}}$, $\Delta \bar{S}_{\text{In}}^{\text{ex}}$, --- $\Delta \bar{G}_{\text{Yb}}^{\text{ex}}$, $\Delta \bar{S}_{\text{Yb}}^{\text{ex}}$).

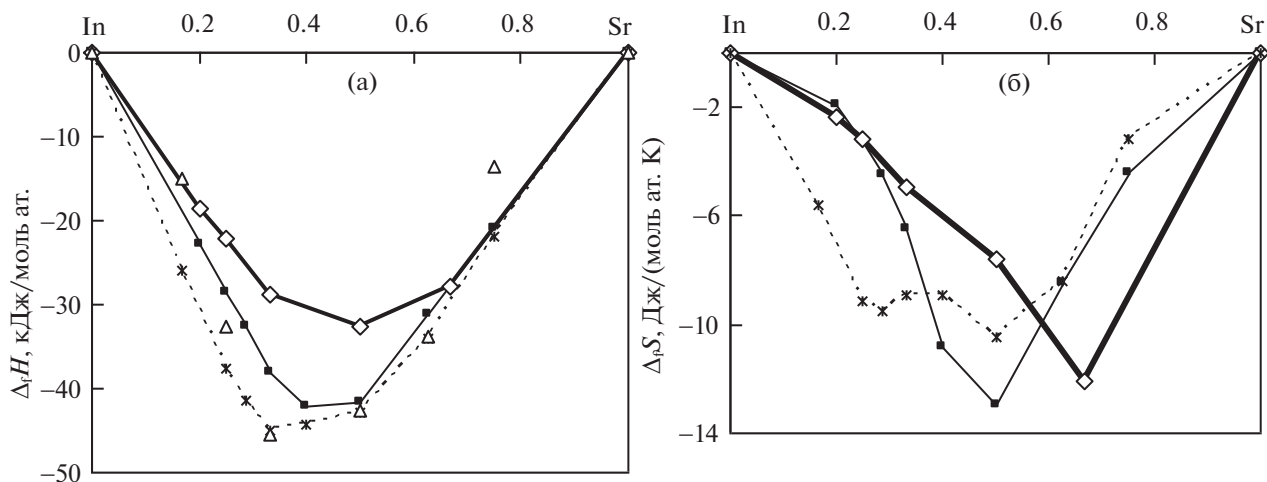


Рис. 5. Энтальпии (а) и энтропии (б) образования ассоциатов в расплаве (—◇—) и интерметаллидов (—■—) системы In–Sr, согласно нашей оптимизированной термодинамической модели, и литературные [8]: Δ — расчет из первых принципов; ---*--- оценка методом CALPHAD.

перенос заряда со Sr на In вряд ли может изменить соотношение атомных объемов на обратное. Аналогичный результат дает полуэмпирическая модель Миедымы [21, 22], согласно которой в расплавах In–Sr $\Delta \bar{H}_{\text{In}}^{\infty} = -130$, $\Delta \bar{H}_{\text{Sr}}^{\infty} = -166$ кДж/моль. В то же время, оценки по модели Миедымы оказались слишком экзотермичными (в 1.8 раза для обеих сторон), чем наши экспериментальные данные. Это не удивительно, поскольку данная модель хорошо зарекомендовала себя для переходных металлов, но дает гораздо менее точные оценки для непереходных.

Рассчитанные активности компонентов (рис. 2) проявляют значительные отрицательные отклонения от закона Рауля. Так же как и энтальпии смешения расплавов, они характеризуются слабо асимметричным видом, со смещением минимумов ΔH и ΔG в сторону индия. Согласно модели ИАР, в расплавах наибольшие концентрации достигаются для ассоциатов SrIn и SrIn₂.

Температурная зависимость парциальных энтальпий, энергий Гиббса и энтропий компонентов расплавов системы In–Sr при бесконечном разведении (рис. 3), согласно модели ИАР, характеризуется медленным стремлением к идеальным

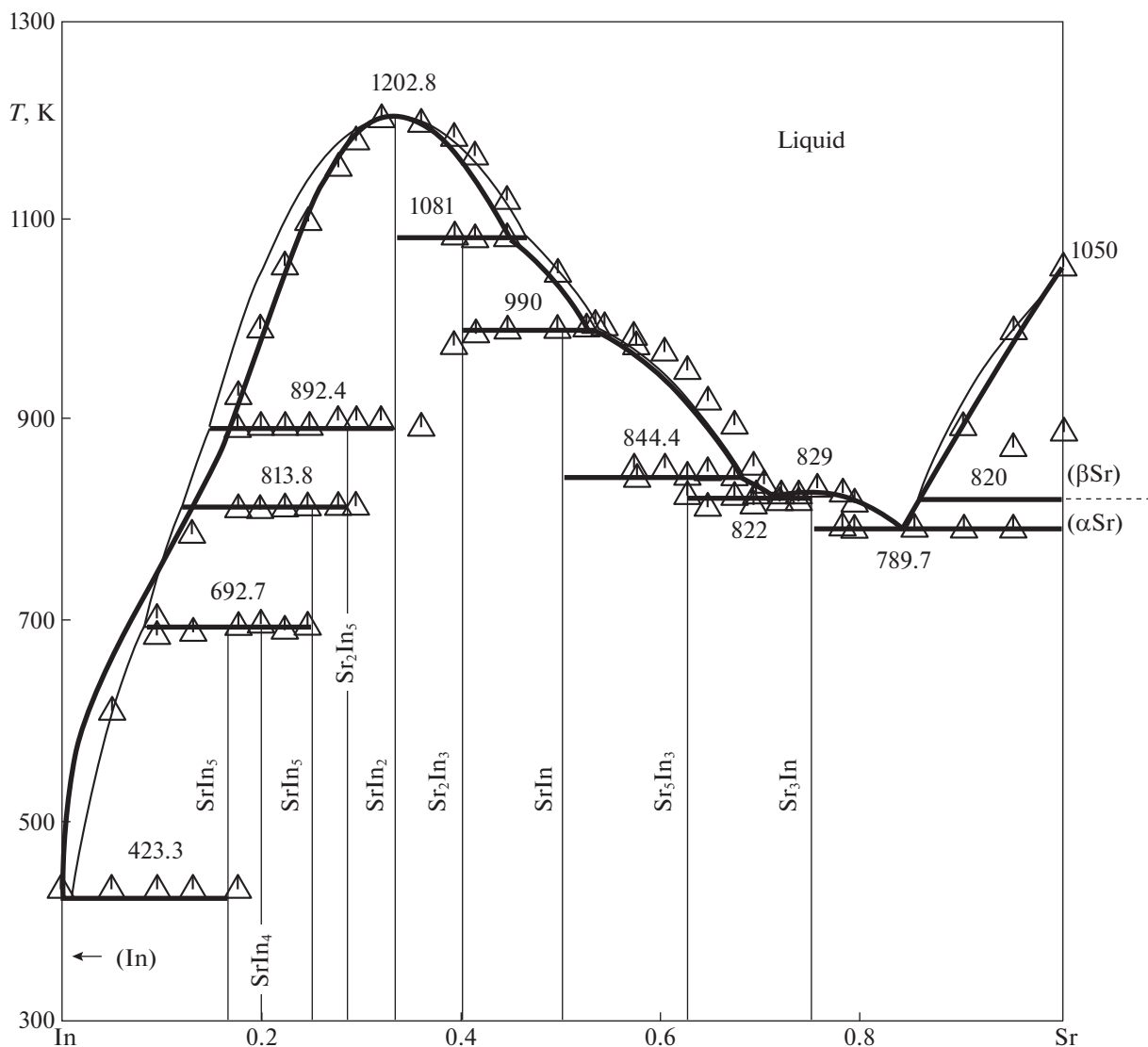


Рис. 6. Смоделированная диаграмма состояния системы In–Sr (ликвидус и солидус – жирные линии) в сравнении с литературными данными – экспериментальными ([4]) и оценкой методом CALPHAD [8].

растворам при повышении температуры, и соответствует общим закономерностям [23]. Небольшие изменения термодинамических функций с температурой говорят о незначительной погрешности при рассмотрении всех экспериментальных данных (при $1070 < T < 1270$ К) без учета температурных зависимостей.

Энергии Гиббса смешения расплавов системы In–Sr характеризуются менее отрицательными, а энтропии смешения – более отрицательными величинами, чем оцененные в работе [8] (рис. 4). Оптимизированные энтальпии образования интерметаллидов (рис. 5) несколько менее экзотермичны, чем рассчитанные из первых принципов и по методу CALPHAD в работе [8] для соединений в средней части концентрационного интервала. В то же время, наши результаты более близ-

ки к свойствам жидких сплавов, для которых $\Delta H_{\min} = -29.1$ кДж/моль. Кроме того, по нашей оценке, минимум энтальпий образования относится к соединению Sr_2In_3 , а не самому тугоплавкому $SrIn_2$ [8], что соответствует меньшей асимметрии концентрационной зависимости термодинамических свойств.

Рассчитанные линии ликвидус и солидус диаграммы состояния (рис. 6, табл. 4) хорошо согласуются с литературными [4, 8]) в большей части концентрационного интервала. Наибольшие проблемы вызвал участок ликвидуса $0.4 < x_{Sr} < 0.7$. Возможно, принятый нами набор соединений не совсем корректен. Но, до проведения повторного экспериментального исследования системы In–Sr методом термического анализа с точным установлением состава всех интерметаллидов, согла-

Таблица 4. Нонвариантные точки ликвидуса диаграммы состояния системы In–Sr

Реакция	$x_{\text{Sr}}^{\text{liq}}$, ат. %	$x_{\text{Sr}}^{\text{sol}_1}$, ат. %	$x_{\text{Sr}}^{\text{sol}_2}$, ат. %	T , К	Тип реакции	Ссылка, модель
Liq = In + SrIn ₅	~0	0	16.7	429	Эвтектика	[4]
»	0.9	»	»	423.3		[8]
Liq = In + SrIn ₄	0.08	»	20	429.5		ИАР
Liq + SrIn ₃ = SrIn ₅	8	16.7	25	693	Перитектика	[4]
»	8.1	»	»	692.7		[8]
Liq + SrIn ₃ = SrIn ₄	6.54	20	»	692		ИАР
Liq + Sr ₂ In ₅ = SrIn ₃	13.7	25	28.6	813	Перитектика	[4]
	12	»	»	813.7		[8]
	13.05	»	»	810		ИАР
Liq + SrIn ₂ = Sr ₂ In ₅	16.4	28.6	33.3	893	Перитектика	[4]
	14.7	»	»	892.4		[8]
	16.83	»	»	892		ИАР
Liq = SrIn ₂	33.3	33.3		1203	Конгруэнт.	[4]
»	»	»		1202.8		[8]
»	»	»		1203.3		ИАР
Liq + SrIn ₂ = Sr ₂ In ₃	46.8	33.3	40	1081	Перитектика	[4]
	46.6	»	»	1081		[8]
	44.8	»	»	1081		ИАР
Liq + Sr ₂ In ₃ = SrIn	53	40	50	990	Перитектика	[4]
	53.9	»	»	990		[8]
	52.64	»	»	990		ИАР
Liq + SrIn = Sr ₃ In ₂	69.4	50	60	845	Перитектика	[4]
Liq + SrIn = Sr ₅ In ₃	68.3	»	62.5	844.4		[8]
	67.6	»	62.5	845		ИАР
Liq = Sr ₃ In ₂ + Sr ₃ In	73	60	75	818	Эвтектика	[4]
Liq = Sr ₅ In ₃ + Sr ₃ In	71.6	62.5	»	822		[8]
	71.34	62.5	»	820.5		ИАР
Liq = Sr ₃ In	75	75		831	Конгруэнт.	[4]
»	»	»		829		[8]
»	»	»		827.3		ИАР
Liq = Sr ₃ In + α Sr	85	75	100	790	Эвтектика	[4]
	84	»	»	789.7		[8]
	83.9	»	»	792.5		ИАР
Liq + β Sr = α Sr	85.5	100	100	820	Аллотроп.	ИАР

сование для некоторых отрезков ликвидуса не может быть улучшено.

Таким образом, энтальпии смешения расплавов системы In–Sr являются значительными экзотермическими величинами во всем интервале концентраций. Рассчитанные по модели ИАР активности компонентов, энергии Гиббса и энтропии смешения расплавов этой системы, а также ее диаграмма состояния, согласуются с большинством литературных данных. Оптимизированная

термодинамическая модель сплавов системы In–Sr в широком концентрационно-температурном интервале в основном подтверждает результаты более раннего моделирования [8], однако ее надежность дополнительно удостоверена новыми экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luo A.A. // Int. Mater. Rev. 2004. V. 49 (1). P. 13. <https://doi.org/10.1179/095066004225010497>

2. *Becerra A., Pekguleryuz M.* // *J. Mater. Res.* 2009. V. 24 (5). P. 1722.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0205>
3. *Bradwell D., Ceder G., Ortiz L., Sadoway D.R.* Liquid Electrode Battery. Massachusetts Institute of Technology. USA. 2011. P. 33 (Cont.-in-part of U.S. Ser. No. 505, 937).
4. *Bruzzone G.* // *J. Less-Common Met.* 1966. V. 11. P. 249.
5. *Bruzzone G., Franceschi E., Merlo F.* // *J. Less-Common Met.* 1978. V. 60. P. 59.
6. *Wang L., Liu Y., Liu J.* // *J. Phase Equilib. Diff.* 2013. V. 34 (6). P. 447.
<https://doi.org/10.1007/s11669-013-0258-6>
7. *Qin S., Liu S., Zhang C. et al.* // *Calphad.* 2015. V. 48. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.10.008>
8. *Wang Y., Xin J., Chen C. et al.* // *Ibid.* 2014. V. 45. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.12.001>
9. *Masalsky T.B.* (ed.) / *Binary Alloy Phase Diagrams* 2nd edn. Metals Park, OH: ASM International, 1990.
10. *Wendorff M., Röhr C.* // *Z. Naturforsch. B.* 2004. V. 59. S. 619 (in German).
11. *Wendorff M., Röhr C.* // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 448. P. 128.
12. *Seo D.K., Corbett J.D.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 9621.
13. *Mao J.G., Guloy A.M.* // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 363. P. 143.
14. *Fornasini M.L.* // *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* 1987. V. 43. P. 613.
15. *Ivanov M., Berezutski V., Usenko N.* // *J. Materials Research.* 2011. V. 102. P. 277.
16. *Dinsdale A.T.* // *Calphad.* 1991. V. 15. № 4. P. 319.
17. *Кудин В.Г., Шевченко М.А., Матейко И.В., Судацова В.С.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 3. С. 364.
18. *Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В. и др.* // Там же. 2014. Т. 88. № 6. С. 909.
19. *Судацова В.С., Шевченко М.А., Березуцкий В.В. и др.* // Там же. 2014. Т. 88. № 2. С. 209.
20. *Шевченко М.А., Кудин В.Г., Судацова В.С.* // *Современные проблемы физического материаловедения. Вып. 21: Труды ИПМ им. Францевича НАНУ, Киев, 2012. 241 с.* С. 67.
21. *Niessen A.K., de Boer F.R., Boom R. et al.* // *Calphad.* 1983. V. 7 (1). P. 51.
22. *De Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M. et al.* / F.R. De Boer, D.G. Pettifor eds. *Cohesion and structure Series*, North-Holland. Amsterdam etc., 1988. 758 p.
23. *Kaptay G.* // *Metall. Mater. Trans. A.* 2012. V. 43. P. 531.