_____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА _ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:669.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Pr

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

^а Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина ^b Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, Украина ^c The University of Queensland, Brisbane, Australia *e-mail: sud.materials@ukr.net Поступила в редакцию 26.06.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г. Принята к публикации 13.11.2020 г.

Методом изопериболической калориметрии исследованы энтальпии смешения расплавов системы Ni–Pr ($0 < x_{Ni} < 0.6$) при 1600 ± 1 К. Энтальпии смешения расплавов системы Ni–Pr характеризуются значительными экзотермическими величинами. Минимум энтальпий смешения расплавов изученной системы составляет $-35.3 \pm 0.9 \text{ кДж}/моль$ при $x_{Ni} = 0.6$. Используя модель идеальных ассоциированных растворов (ИАР), оценены активности компонентов и мольные доли наиболее стабильных ассоциатов в расплавах системы Ni–Pr. При этом использованы как полученные нами термохимические данные, так и литературные (энтальпии образования соединений Pr_mNi_n , диаграмма состояния системы Ni–Pr). Для расчетов выбрано пять ассоциатов. Показано, что активности компонентов в расплавах этой системы проявляют большие отрицательные отклонения от закона Рауля и в них преобладает ассоциат $PrNi_2$.

Ключевые слова: никель, празеодим, калориметрия, термодинамика, диаграмма состояния, идеальные ассоциированные растворы

DOI: 10.31857/S0044453721070153

Сплавы никеля являются основой большинства жаропрочных и конструкционных материалов, применяемых в авиационной промышленности, турбиностроении и других важных отраслях народного хозяйства. Изделия из них нуждаются в высоком качестве сплавов, которые формируются преимущественно на стадии выплавки. При производстве и сварке никелевых сплавов важно использовать оптимальные, научно обоснованные технологии, основанные на их физико-химических свойствах. Сплавы двойных систем Ni–Ln (Ln–лантаноид) перспективны как материалы с широким комплексом уникальных механических и физико-химических свойств (особенно как накопители водорода), а также являются основой ряда аморфных материалов. Для разработки наиболее рациональных методов получения и применения этих сплавов и лигатур, в частности систем Ni-Ln, необходима точная информация об их диаграммах состояния и тесно связанных с ними термодинамических характеристиках. Это также важно для углубления представлений о фазах тройных систем [1].

В [2–19] описана диаграмма состояния системы Ni–Pr. В одной из последних работ по этой теме [2] методом дифференциального термического анализа (ДТА) были исследованы пять отожженных сплавов. Из данных [2–6], а также из энтальпий образования интерметаллидов системы Ni–Pr с помощью программного обеспечения WinPhad получен оптимальный набор термодинамических параметров. В работе [3] диаграмма состояния системы Ni–Pr со стороны Pr была пересмотрена с использованием результатов ДТА, дифференциальной сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии.

Также оценена диаграмма состояния системы Ni–Pr [19], основанная преимущественно на данных ДТА и РФА [4, 5]. Рассчитанная диаграмма представлена в [20]; она основана на экспериментальных данных [4–6]. В [21] сопоставлены диаграммы состояния системы Ni–Pr, полученные в [2, 20].

Установлено, что диаграммы состояния системы Ni–Pr, полученные в [2, 20], в основном, согласуются, кроме области ликвидуса вблизи интерметаллидов Pr_7Ni_3 и Pr_3Ni . На рис. 1а, б приведена оптимизированная диаграмма состояния системы Ni–Pr [22], в полном и ограниченном интервале составов. Значения температур и со-



Рис. 1. Обработанная нами диаграмма состояния системы Ni–Pr [22] (а, б).

ставы фаз в нонвариантных реакциях нами взяты из табл. 4 работы [22] и нанесены на рис. 1а, б. Оптимизированная [22] диаграмма состояния системы Ni–Pr корреллирует с известной из литературы.

Энтальпии образования интерметаллида Pr-Ni₂ определены методом ДТА при изучении кинетики реакции их образования [23] и PrNi, Pr-Ni₂, PrNi₅ разными вариантами калориметрических исследований [24—28]. Только в работе [29] методом калориметрии проведены исследования термохимических свойств расплавов никеля с некоторыми лантаноидами, в том числе и с празеодимом. Полученные первые парциальные и минимальные интегральные энтальпии смешения расплавов никеля с некоторыми лантаноидами приведены в [29]. Данные представлены также в виде коэффициентов ортогональных полиномов. Так, минимальное значение энтальпии образования расплавов системы Ni–Pr равно $-30.7 \pm 1.6 \text{ кДж/моль при } x_{\text{Pr}} = 0.42$, а первые парциальные энтальпии для Ni и Pr соответственно равны -83 ± 7 и $-161 \pm \pm 6 \text{ кДж/моль при 1750 K}$.

Новое термодинамическое моделирование лиаграммы состояния системы Ni-Pr с использованием метода CALPHAD выполнено в [22] на основе экспериментальных данных о фазовых равновесиях [3, 5, 6], энтальпиях образования интерметаллидов и расплавов [24-27, 29]. Рассчитанная в [22] диаграмма состояния системы Ni-Pr согласуется с данными [3, 5, 6] (рис. 1б), а энтальпии образования интерметаллидов с аналогичными данными [24-27]. Однако отсутствует корреляция с расположением минимума энтальпий смешения этих расплавов с данными [29]. В [22] минимум энтальпии смешения расплавов приходится на состав $x_{Pr} = 0.6$, а в [29] – на $x_{Pr} =$ = 0.42. Но из термохимических свойств расплавов многих систем Ni-Ln известно, что минимум энтальпий смешения сдвинут в сторону Ni, так как наиболее тугоплавким соединением в этих системах является фаза LnNi 5 и фазы близкие к ней по составу. Так как ассоциатов такого сложного состава в расплавах образуется мало, то минимум энтальпий смешения расплавов многих систем Ni–Ln находится при x_{Ln} от 0.38 до 0.42, а не при 0.6, как в [22]. Кроме того, в [22] не учтены значения энтальпий образования интерметаллида PrNi₂, определенные методом калориметрии в работе [28]. Поэтому на зависимости энтальпий образования никелидов Pr в интервале составов от $x_{\rm Pr} = 0.18$ до $x_{\rm Pr} = 0.6$ в [22] получился размытый минимум, который не совпадает с данными [28].

В ряде исследований были синтезированы соединения: Ln_5Co_{19} и Ln_5Ni_{19} , где Ln представляют собой: La, Ce, Pr, Nd, Sm, например [30–35], но только для некоторых они представлены на диаграммах состояния двойных систем Co(Ni)–Ln. Из этих работ ясно, что их $T_{oбp} \sim$ на 40–60 K выше, чем для соответствующих фаз со стехиометрией 2/7 – Ln_2Ni_7 . Принимая во внимание этот факт, мы представили на диаграмме состояния системы Ni–Pr фазу Pr₅ Ni₁₉, которая до этого отсутствовала на ней (рис. 1а). Надеемся, что вскоре температура ее образования будет определена более точно.

В [2] рассчитаны с помощью программного обеспечения WinPhad энтальпии и энтропии образования расплавов и интерметаллидов системы Ni–Pr. Методом CALPHAD были критически оценены свойства сплавов систем Co–Pr, Er–Ni и Ni–Pr [20]. Термодинамические свойства фаз этих систем (жидких, ОЦК, ГЦК, ГПУ и ДГПУ) аппроксимированы уравнением Редлиха–Кистера, а интерметаллические соединения рассматривались, как стехиометрические. В результате получены самосогласованные термодинамические



Рис. 2. Энтальпии образования интерметаллидов и расплавов системы Ni–Pr, согласно работ [2, 20, 23, 26, 27] и наш прогноз $\Delta_f H$.

параметры систем Co-Pr, Er-Ni и Ni-Pr. По вычисленным в [20] полиномам, мы рассчитали значения энтальпий образования интерметаллидов и расплавов системы Ni-Pr (рис. 2). Вычисленные в работах [2, 20] энтальпии и энтропии образования интерметаллидов системы Ni-Pr представлены в табл. 1. Все результаты работы [2] менее экзотермичны, чем [20]. Это характерно и для энтальпий смешения расплавов этой системы, рассчитанных в этих работах. Поэтому, безусловно, требуется их экспериментальная проверка.

Исследование кинетики реакции образования соединений редкоземельных металлов (Pr, Gd, Dy или Er) с переходными металлами (Fe, Co или Ni) выполнено методом ДТА в [22]. Все полученные соединения AB₂ имели структуру типа Mg-Cu₂, то есть являются фазами Лавеса. Из полученных кинетических характеристик реакций были рассчитаны энтальпии образования соединений AB₂. Так, энтальпия образования PrNi₂ равна –8.1 кДж/моль. Данные для PrNi₂ [23] намного менее экзотермичны, чем [28], Поэтому их не следует учитывать, так как они определены косвенным методом и имеют большую экспериментальную ошибку.

Сравнение энтальпий образования интерметаллидов $PrNi_5$, $PrNi_2$ и PrNi, рассчитанных в работах [2, 20], с определенными методом калориметрии [23–28] на рис. 2 показало, что более близкими к экспериментальным являются результаты, рассчитанные в [2].

В связи с этим, цель настоящей работы – определение энтальпий смешения расплавов системы Ni–Pr методом калориметрии, расчет активностей компонентов в расплавах по модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР), прогноз термодинамических свойств при 1600 и 1750 К расплавов двойных систем Mn(Fe, Co, Ni, Cu) – Pr, а также сопоставление энтальпий образования соединений LnNi₅ и минимальных значений расплавов систем Ni–Ln (лантаноид).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили в изопериболическом калориметре в атмосфере очищенного гелия под давлением выше атмосферного (1.5 атм) при температуре 1600 ± 1 К. Техника проведения эксперимента и обработки результатов были описаны ранее [36]. Чистота использованных металлов составляла 99.85% (Pr), 99.99% (Ni) и 99.96% (Мо и W). Вольфрам использовали как калибровочный материал в средине и конце опыта, а молибден для изготов-

Таблица 1. Энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) образования интерметаллидов системы Ni–Pr по данным [2, 20]

Соеди- нение	$-\Delta_{\mathrm{f}}H$		$-\Delta_{\mathrm{f}}S$		
	[2]	[20]	[2]	[20]	
Pr Ni ₅	27.3	29.9	3.6	15.4	
Pr ₂ Ni ₇	32.1	34.8	4.4	18.5	
Pr Ni ₃	33.4	37.1	4.4	20.0	
PrNi ₂	36.7	44.0	4.5	24.9	
PrNi	44.6	57.7	10.5	38.3	
Pr ₇ Ni ₃	29.9	35.4	6.6	21.5	
Pr ₃ Ni	26.6	29.9	6.9	18.0	



Рис. 3. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Ni–Pr, полученные нами точки — экспериментальные данные; линии — данные аппроксимированные полиномами при 1600 \pm \pm 1 K, а также ΔH , рассчитанные в [2] – (1) и [20] (2).

ления тиглей-контейнеров, которые не растворялись в расплавах с высоким содержанием празеодима. Также для проведения опытов использовали корундовые тигли, футерованные Y_2O_3 . Перед опытом образцы Pr механически очищались от оксидной пленки и содержались в петролейном эфире. В ходе опытов автоматически в цифровом виде регистрировалось изменение температуры (ΔT) жидкого металла-растворителя при введении в него навесок твердого компонента с начальной температурой 298 К. Масса металла-растворителя (Pr) в тигле составляла 1.2–1.4 г, а масса образцов Pr и Ni изменялась от 0.01 до 0.05 г, а W 0.06–0.07 г. Потери массы сплавов в опытах составляли менее 0.3 мас. %.

Таблица 2. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Ni–Pr при округленных концентрациях (1600 ± 1 K) в кДж/моль

x _{Ni}	$-\Delta H \pm 2\sigma$	$-\Delta \overline{H}_{\rm Pr} \pm 2\sigma$	$-\Delta \overline{H}_{Ni} \pm 2\sigma$
0	0		78 ± 4.6
0.1	8.1 ± 0.6	0.1 ± 0.1	82 ± 4.6
0.2	16.2 ± 0.9	0.4 ± 0.5	79 ± 3.8
0.3	23.7 ± 1.4	3.0 ± 1.2	72 ± 3.3
0.4	29.8 ± 2.1	9.0 ± 2.6	61 ± 3
0.5	33.9 ± 2.8	20 ± 2.8	48 ± 2.8
0.6	35.3 ± 2.8	36 ± 3.4	34 ± 1.1
0.7	33.3 ± 1.9	62 ± 3.6	21 ± 0.5
0.8	27.2 ± 1.2	94 ± 3.7	10.4 ± 0.2
0.9	16.3 ± 0.7	137 ± 5.6	2.8 ± 0.1
1.0	0	193 ± 6.7	0

Обозначения: **о** – средне квадратичная ошибка аппроксимации экспериментальных данных.

Регистрируемый в ходе опыта тепловой эффект возникает как сумма двух вкладов — эффекта нагрева образца от 298 К до температуры опыта $T (\Delta H_{298}^T)$ для 1 моль образца, [37]) и собственно эффекта смешения ($\Delta \overline{H}_i$):

$$\pm k \int_{0}^{t_{\infty}} \Delta T(t) dt = \Delta H_{298}^{T} + \Delta \overline{H}_{i}, \qquad (1)$$

где k — мольный коэффициент теплообмена установки, t_{∞} — время возвращения температуры расплава к равновесной температуре опыта (*T*). Коэффициент теплообмена определяли по стандартной методике, используя энтальпии нагревания празеодима, никеля либо вольфрама, а затем рассчитывали его в зависимости от массы расплава [36].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термохимические свойства расплавов системы Ni–Pr, установленные нами, приведены на рис. 3, а также в табл. 2 при округленных концентрациях, рассчитанных по полиномам, аппроксимирующих экспериментальные данные. Минимум энтальпии смешения расплавов изученной системы составляет -35.3 ± 0.9 кДж/моль при $x_{\rm Ni} = 0.6$.

В [2] получены следующие полиномы для энтальпий и энтропий смешения расплавов расплавов системы Ni–Pr:

$$\Delta_{\min} H^{\text{inq}} = x_{\text{Pr}}(1 - x_{\text{Pr}})(-160.016 - 45.013(1 - 2x_{\text{Pr}}) + 19.998(1 - 2x_{\text{Pr}})^2), \ \kappa \exists x \text{/моль};$$

$$\Delta_{\min} S^{\text{ex,liq}} = x_{\text{Pr}}(1 - x_{\text{Pr}})(-32.973 - 16.587(1 - 2x_{\text{Pr}})), \ \exists x \text{/(моль K)}.$$

Из этих полиномов мы рассчитали значения энтальпий смешения расплавов и представили их на рис. 3. На рис. 3 приведены также парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Ni–Pr, оцененные методом CALPHAD в [20].

Установленные энтальпии смешения расплавов системы Ni—Pr характеризуются значительными экзотермическими величинами и коррелируют с рассчитанными [2]. Аналогичные данные [20] являются наиболее экзотермичными и их нельзя считать достоверными.

Используя модель идеальных ассоциированных растворов (ИАР), мы также оценили активности компонентов и мольные доли наиболее стабильных ассоциатов в расплавах системы Ni–Pr (рис. 4). При этом были использованы как полученные нами термохимические данные, так и литературные (энтальпии образования соеди-



Рис. 4. Активности компонентов и мольные доли ассоциатов в жидких или переохлажденных жидких сплавах системы Ni–Pr при 1600 ± 1 K, рассчитанные по модели ИАР.

нений $Pr_m Ni_n$, диаграмма состояния системы Ni–Pr). Для расчетов выбрано пять ассоциатов.

Активности компонентов в расплавах этой системы проявляют большие отрицательные отклонения от закона Рауля (рис. 4). Как и следовало ожидать, в них преобладает ассоциат $PrNi_2$, а не $PrNi_5$, который высоко координированный и вероятность его образования невелика.

Для подтверждения достоверности установленных нами термохимических параметров жидких сплавов системы Ni—Pr и выявления влияния природы 3*d*-металла на энергию межкомпонентного взаимодействия в них, мы сопоставили их с аналогичными данными, имеющимися в литературе для двойных систем Mn(Fe, Co, Ni, Cu)—Pr [28, 38–40] (табл. 3).

Представив ΔH_{\min} в зависимости от порядкового номера 3*d*-металла, нам удалось аппроксимировать их различными линиями тренда для низких (1523, 1600 K) и более высоких температур (1750–1800 K), рис. 5а.

Как видно из рис. 5а, зависимости для расплавов двойных систем Mn(Fe, Co, Ni)–Pr при раз-



Рис.5. Зависимости ΔH_{\min} (а) и $-\Delta \overline{H}_{d-M}$ (б) в расплавах двойных систем Mn(Fe, Co, Ni) – Pr от порядкового номера 3*d*-металла (точки– наши экспериментальные данные и данные [29, 38–40]; сплошные и штриховые линии тренда построены нами).

личных температурах почти параллельны, что позволяет прогнозировать ΔH_{\min} рассмотренных систем для других температур, при которых не были проведены исследования. Причем с учетом T опытов, наши данные согласуются с [29]. Представив же первые парциальные энтальпии смешения для 3*d*-металлов в расплавах двойных систем Mn(Fe, Co, Ni)—Pr (кДж/моль) по нашим и данным [28, 38–40] в зависимости от порядкового номера 3*d*-металла, (рис. 5б) видно, что значение

для первой парциальной мольной $\Delta \bar{H}_{\rm Ni}$ [28] практически совпадает с полученным нами, хотя оно

Система	Ат. № (<i>Z</i>) 3 <i>d</i> -М	$ar{H}^{\infty}$	$ar{H}^{\infty}$	$-\Delta H_{\min}$	<i>Т</i> , К	Источник
Mn–Pr	25	-16.4	-9	-2.6	1600	[29]
Fe-Pr	26	3.6	5.4	-0.7	1829	[38]
Co–Pr	27	40.2	33.8	12.0	1800	[39]
Ni–Pr	28	160.7	84	30.7	1750	[29]
Ni–Pr	28	192.8	78.7	35.3	1600	Наши
Cu–Pr	29	80	36.5	13.4	1523	[40]

Таблица 3. Первые парциальные для компонентов и минимальные интегральные энтальпии смешения расплавов двойных систем Mn(Fe, Co, Ni, Cu)–Pr (кДж/моль) по данным [29, 38–40]



Рис. 6. Зависимости ΔH_{\min} расплавов и энтальпий образования соединений LnNi₅ систем Ni–Ln от порядкового номера Ln. Точки: ■, \triangle , \Box , \diamond – экспериментальные для ΔH_{\min} (наши, [29, 42–44]) и экспериментальные для $\Delta_{f}H:\bigcirc$ – [24], \blacklozenge – [27], \blacktriangle – [41]; сплошные и штриховые линии тренда – наш прогноз.

определено при более высокой температуре (1750 К). Это можно объяснить экспериментальными сложностями, связанными с работой с химически активными РЗМ при высоких температурах. Из полученной нами зависимости (рис. 5б) значение $\Delta \overline{H}_{\rm Ni}$ при 1750 К должно быть близким к -60 кДж/моль.

Из этих зависимостей также ясно, что энергия межкомпонентного взаимодействия в жидких сплавах рассмотренных систем возрастает в ряду; $Mn-Pr < Fe-Pr < Cu-Pr \sim Co-Pr < Ni-Pr$. Это можно объяснить электронным строением 3d-металлов. Известно, что Мп имеет стабильную, наполовину заполненную 3*d*-орбиталь, поэтому взаимодействовать с Pr он может с дополнительной затратой энергии, причем довольно большой. Наоборот, атом Ni имеет почти заполненную 3dорбиталь, поэтому он при образовании сплавов с Pr будет стремиться застроить ее и перейти в стабильное состояние за счет перетягивания внешних электронов последнего. Это согласуется с тем, что сильная энергия межкомпонентного взаимодействия чаще всего наблюдается в расплавах, содержащих Ni и большинство P3M (за исключением систем Ni-Eu, Ni-Yb, в которых она существенно меньше [36]). Так как для расплавов некоторых систем Ni-P3M определены энтальпии смешения нами и другими авторами [29, 42-44] мы построили зависимости ΔH_{\min} от порядкового номера РЗМ при 1750 К на рис. 6.

Наблюдаемая монотонная зависимость имеет отклонения для систем, содержащих Се, Еи, Yb. Это связано с тем, что Се может проявлять валентность четыре, а Еи и Yb – два.

Наиболее тугоплавкими интерметаллидами систем Ni–Ln являются LnNi₅, и для большин-

ства из них известна экспериментальная информация и теоретические оценки их энтальпий образования. В связи с этим было целесообразно сопоставить их в зависимости от порядкового номера Ln используя данные [23, 25, 41] (рис. 6). Ясно, что большинство точек укладываются на прямую линию, за исключением энтальпий образования соединений двойных систем Ni-Gd(Er) [41] и для двойных систем Се(Ец. Yb)-Ni. Последнее можно объяснить электронным строением Се, Еи, Yb и Ni, а заниженные по абсолютным значениям энтальпии образования соединений двойных систем Ni-Gd(Er) [41] - экспериментальными неточностями. Так как энтальпии образования Eu(Yb)Ni₅ были рассчитаны нами по модели ИАР [36], мы для их проверки сопоставили построенные последние две зависимости от порядкового номера Ln на одном рис. 6. Выявлено, что обе зависимости практически симбатны, без учета энтальпий образования соединений Eu(Yb)Ni₅. Чтобы сделать их симбатными, энтальпии образования соединений Eu(Yb)Ni₅ должны быть менее экзотермичными, чем рассчитанные нами по модели ИАР [36]. Это вполне возможно, так как информация о свойствах фаз и диаграммах состояния двойных систем Eu(Yb)-Ni практически отсутствует. Как видно из рис. 6, энтальпии образования соединений Eu(Yb)Ni5 должны быть близки к -2 и -12 кДж/моль соответственно.

Следует отметить, что энтальпии образования $LnNi_5$ немного менее экзотермичны, чем ΔH_{min} расплавов систем Ln-Ni. Это несколько не коррелирует с аналогичными данными для других систем, например, Al-Ln и требует объяснения на базе новых теоретических и экспериментальных данных.

Таким образом, установлено, что энтальпии смешения расплавов системы Ni—Pr являются значительными экзотермическими величинами во всем интервале концентраций и согласуются с литературными с учетом температур исследования (1600 и 1750 К). Рассчитанные по модели ИАР активности компонентов, в расплавах этой системы проявляют большие отрицательные отклонения от закона Рауля. Как и следовало ожидать, в них преобладает ассоциат PrNi₂.

Сопоставление зависимостей ΔH_{\min} расплавов и энтальпий образования соединений LnNi₅ систем Ni–Ln от порядкового номера Ln выявило, что обе зависимости практически симбатны. Причем большинство точек укладываются на прямые линии тренда, кроме данных для двойных систем Eu(Yb)–Ni.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Rogl P., in: Gschneidner K.A. Jr., Eyring L.R.* (Eds.) // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 7. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1987. P. 1.
- Huang M., Lograsso T.A. //J. of Alloys and Compounds. 2005. V. 395. P. 75.
- Huang M., Wu D., Dennis K.W., Anderegg J.W. et al. // Phase Equilib. 2005. V. 26. P. 209.
- 4. Vogel R., Fülling W. // Metallforschung. 1947. № 2. P. 97.
- 5. *Pan Y.Y., Cheng C.S.* // Chinese National Symposium on Phase Diagrams, Kunming, September, 1984 (in Chinese).
- Qi G., Li Z., Itagaki K., Yazawa A. // Mater. Trans. JIM. 1989. V. 30. P. 583.
- 7. *Gschneidner K.A.* // Rare Earth Alloys A Critical Review of the Alloy Systems of the Rare Earth, Scandium, and Yttrium Metals. Van Nostrand Princeton, N.J. 1961.
- Buschow K.H.J., Van der Goot A.S. // Less-Comm J. Met. 1970. V. 22. P. 419.
- 9. Wernick J.H., Geller S. // Acta Cryst. 1959. V. 12. P. 662.
- 10. Dwigh A.E. // Trans. Am. Soc. Metals. 1961. V. 53. P. 479.
- Paccard D., Pauthenet R. // C.R. Acad. Sci. Ser. A. B. 1967. V. 264B. P. 1056.
- 12. Wernick J.H., Geller S.// Trans. Metall. Soc. AIME. 1960. V. 218. P. 866.
- Dwight A.E., Conner R.A. Jr., Downey J.W. // United States Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information. AD Report. 1965. P. 35.
- Abrahams S.C., Bernstein J.L., Sherwood R.C. et al. // Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 1069.
- Walline R.E., Wallace W.E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 1587.
- Lemaire R., Paccard D. // Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie. 1967. V. 90. P. 311.

- 17. Kissell F., Tsuchida T., Wallace W.E. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 4651.
- 18. Olcese G.L. Less-Comm J. // Met. 1973. V. 33. P. 71.
- Pan Y.Y., Nash P. Bull. Alloy Phase Diag. // 1989. V. 10. P. 253.
- Du Z., Wang D., Zhang W. J. Alloys Compd. // 1999. V. 284. P. 206.
- 21. Okamoto H. // J. Phase Equilibri. 2005. V. 26. № 6. P. 650.
- 22. *Rahou Z., Mahdouk K., Moustain D. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 620. P. 204.
- 23. Deodhar S.S., Ficalora P.J. Metall. Trans. A: Phys. Metall. Mater. Sci. 1975. V. 6. P. 1909.
- 24. *Pasturel A., Colinet C., Allibert C. et al.* // Physica Status Solidi B: Basic Res. 1984. V.125. P. 101.
- 25. Colinet C., Pasturel A., Buschow K.H.I. // Met. Trans. 17A. 1986. P. 777.
- 26. Guo Qi, Kleppa O.L. //Met. Mater. Trans. 25B. 1994. P. 73.
- 27. *Guo Qi, Kleppa O.L.* // J. Alloys Compd. 1998. V. 270. P. 212.
- Delsante S., Stifanese R., Borzone G. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 65. P. 73.
- 29. Nikolaenko I.V. // J. Alloys Compd. 225. 1995. 474-479.
- Khan Y., Feldmann D. // J. Less-Com. Met. 1973. V. 33. P. 305.
- Yamamoto T., Inui H., Yamaguchi M. et al. // Acta Mater. 1997. V. 45. P. 5213.
- Lemort L. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. S823.
- Iwase K., Sakaki K., Matsuda J. et al. Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 4548. https://doi.org/10.1021/ic200253w
- 34. Mardani M., Fartushna I., Khvan A. et al. //J. Alloys Compd. V. 781. 2019. P. 524.
- Fartushna I., Mardani M., Bajenova I. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 845. P. 15635.
- Березуцкий В.В., Шевченко М.А., Иванов М.И., Судавцова В.С. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1297. https://doi.org/10.1134/S0036024414090064
- 37. Dinsdale A.T. // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 319.
- 38. Ivanov M., Berezutski V., Usenko N., Kotova N. // Intern. J. of Materials Research. 2013. V. 104 (9). P. 849.
- 39. Судавцова В.С., Шевченко М.А., Кудин В. Г. и др. Порошковая металлургия. 2017. № 1–2. С. 110.
- 40. *Николаенко И.В., Турчанин М.А.* О закономерностях энергетики смешения меди с РЗМ. Расплавы. 1988. Т. 2. № 6. С. 75.
- Schott J., Sommer F. // J. Less-Common Metals. 1986.
 V. 119. P. 307.
- 42. Судавцова В.С., Шевченко М.О., Іванов М.І. и др. // Порошкова металургія. 2019. № 9/10. С. 107.
- 43. Березуцкий В.В., Иванов М.И. // Там же. 2009. № 7/8. С. 111.
- 44. Ivanov M., Berezutski V., Usenko N., Kotova N. // Int. J. Mater. Res. 2017. V. 108. № 1. P. 29. https://doi.org/10.3139/146.111445