

УДК: 669.715

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКИХ
БИНАРНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al – Er**© 2024 г. Е. С. Подкин^{1,*}, И. О. Гилёв¹, А. Б. Шубин¹¹Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия
*e-mail: cherdancev_egor@mail.ru

Поступила в редакцию 03.12.2023

После доработки 19.12.2023

Принята к публикации 12.01.2024

Исследованы термохимические свойства системы Al–Er. Проведена оценка термодинамических характеристик ($\Delta_f H_{298}^0$, S_{298}^0 , $(H_{298}^0 - H_0^0)$, $C_p(T)$ и $C_p(\text{liq})$) интерметаллических соединений Al_3Er , Al_2Er , AlEr , Al_2Er_3 , AlEr_2 . Для расчетов были приняты значения $\Delta_f H_{298}^0$, рассчитанные на основе полуэмпирической модели Миедемы, адаптированной для группы сплавов Al–PЗМ, и составили -47.7 , -58.4 , -63.0 , -55.2 , -46.8 кДж/моль·ат, соответственно. Для оценки характеристик смешения жидких сплавов данной системы был использован программный комплекс моделирования равновесных состояний гетерогенных неорганических систем Tetra сопряженный с обширной базой данных свойств индивидуальных веществ. В качестве расчетной применяли модель идеальных растворов продуктов взаимодействия. Моделирование равновесного состава и свойств расплавов проводилось в температурном интервале 1900–2100 К, в исходной среде аргона при общем давлении в системе 0.1 МПа. Сопоставление полученных результатов с результатами моделирования в приближении идеального раствора, позволило определить избыточные интегральные термодинамические свойства жидких сплавов (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия). Показано, что в изученном температурном интервале с ростом температуры происходит закономерное, хоть и не существенное, уменьшение значений данных параметров по абсолютному значению. Установлено, что образование жидких сплавов системы Al–Er сопровождается значительным выделением тепла: величина интегральной энтальпии смешения при температуре $T=2100$ К составляет -58.27 кДж/моль·ат. При сравнении термохимических свойств системы Al–Er с бинарными системами Al–Y и Al–Sc, изученными теми же методами, показано, что все энергетические кривые проходят через экстремум при $X_{\text{Sc,Y,Er}} \approx 0.5$. Наиболее сильное взаимодействие компонентов наблюдается в системе Al–Y, ($\Delta H_{\text{mix}} = -58.9$ кДж/моль·ат), что достаточно близко к максимальному по модулю значению энтальпии смешения в системе Al–Er. Наиболее слабое взаимодействие наблюдается в системе Al–Sc ($\Delta H_{\text{mix}} = -44.8$ кДж/моль·ат). Полученные в настоящей работе результаты обеспечивают теоретическую основу для дальнейшего экспериментального изучения эрбийсодержащих алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: алюминий, эрбий, расплав, интерметаллические соединения, модель Миедемы, модель ИРПВ, стандартная энтальпия образования, избыточные термодинамические функции.

DOI: 10.31857/S0235010624030054

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные ядерно-физические и физико-химические свойства редкоземельных металлов (РЗМ) и их сплавов привлекают внимание ученых по всему миру и играют важнейшую роль для атомной и других критически важных отраслей промышленности [1]. Получение надежных данных о термохимических характеристиках таких материалов является неотъемлемой частью решения проблем синтеза и применения сплавов на их основе [2]. Особый интерес представляют легирующие и модифицирующие способности добавок РЗМ в сплавах на основе алюминия. Введение в расплав добавок Sc приводит к дополнительному упрочнению синтезируемого материала за счет образования в матрице α -Al когерентных наноразмерных интерметаллических частиц Al_3Sc , которые активно блокируют движение дислокаций и закрепляют движущуюся границу зерна [3–6]. Как известно, чрезмерно высокая стоимость скандия ограничивает его широкое применение в производстве.

Альтернативой скандию (а также добавками, используемыми в сочетании с ним и другими переходными металлами) могут являться другие РЗМ – например, иттрий, эрбий и их комбинации. Наиболее перспективным из них является эрбий в связи с его более высокой, по сравнению со скандием, скоростью диффузии в α -Al [7]. Сведения о термодинамических свойствах системы Al–Er в литературе крайне ограничены как для твердого, так и для жидкого состояния. Имеются отдельные работы, описывающие состояние системы в достаточно широкой области составов [8, 9]. Экспериментальных исследований термодинамических свойств соединений системы Al–Er практически не проводилось – известны лишь отдельные значения стандартных энтальпий образования для интерметаллида Al_2Er [10, 11]. Опытные данные о теплотах смещения в расплавах алюминия с эрбием в литературе отсутствуют [12].

Применение полуэмпирических моделей (например, модели Миедемы [13–16]) в сочетании с моделью идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) [17, 18] по-прежнему может служить основой как для расчетов термохимических свойств сплавов с приемлемым доверительным интервалом, так и для экспертной оценки резко различающихся экспериментальных результатов различных групп исследователей. Ранее было показано, что комбинация двух указанных моделей позволяет адекватно описывать системы Al–РЗМ и может быть использована при недостатке экспериментальных данных [19–21].

В настоящей работе приведены результаты исследования термохимических свойств жидких бинарных сплавов алюминия с эрбием во всей области составов. Исследование проводилось методами термодинамического моделирования с использованием программного комплекса Tega.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В настоящей работе была использована фазовая диаграмма системы Al–Er, представленная в работе [22]. Согласно диаграмме состояния, в данной системе образуются пять интерметаллических соединений: Al_3Er , Al_2Er , $AlEr$, Al_2Er_3 , $AlEr_2$. ИМС (интерметаллидные соединения) Al_2Er и Al_2Er_3 плавятся конгруэнтно при температурах 1446 и 1084 К, соответственно. Алюминиды Al_3Er , $AlEr$, $AlEr_2$ образуются по перитектической реакции при 1068, 1092 и 1031 К.

Предварительно были изучены термодинамические характеристики реагирующих компонентов, а также продуктов их взаимодействия:

- $(\Delta_f H_{298}^0)$ – стандартная энтальпия образования при 298.15 К;
- (S_{298}^0) – стандартная энтропия при 298.15 К;
- $(H_{298}^0 - H_0^0)$ – приращение энтальпии от 0 до 298.15 К;
- $(T_{ф.п.})$ – температура фазового перехода;
- $(\Delta H_{ф.п.})$ – энтальпия фазового превращения (разложения соединений);
- $(C_p(T))$ – зависимость удельной теплоемкости от температуры при постоянном давлении 0.1 МПа;
- $C_p(\text{liq})$ – теплоемкость при температурах выше температуры фазового перехода.

Значения описанных характеристик для эрбия и металлического алюминия были заимствованы из базы данных программного комплекса Terra. Используемые величины хорошо согласуются с принятыми справочными значениями.

Принятые по результатам расчетов значения энтальпий образования интерметаллических соединений, а также литературные данные, приведены в табл. 1.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные в работах [10] и [11], хорошо согласуются между собой, однако данные ограничены значениями стандартных энтальпий образования соединения Al_2Er . Для остальных интерметаллидов опытные данные о значениях $\Delta_f H_{298}^0$ в литературе не приведены, а расчетные значения имеют существенный разброс. В связи с этим для последующих расчетов были приняты значения, полученные в настоящей работе на основе модели Миедымы, адаптированной для данной группы сплавов. На рис. 1 приведены экспериментальные и принятые в настоящей работе значения стандартных энтальпий образования интерметаллических соединений в системе Al–Er.

Из рис. 1 следует, что известные опытные величины попадают в доверительный интервал значений стандартной энтальпии образования, полученных при описании системы с использованием модели Миедымы (при равных концентрациях легирующего компонента). Тем не менее набор данных, полученных

Таблица 1. Стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$) интерметаллидов в системе Al–Er.

ИМС	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль·ат			
	[10]	[11]	Модель Миедымы [13]	Принятые значения (адаптированная модель Миедымы)
Al_3Er	–	–	50.7	47.7
Al_2Er	49.1 ± 6.0	50.8	63.0	58.4
AlEr	–	–	69.0	63.0
Al_2Er_3	–	–	60.8	55.2
AlEr_2	–	–	51.9	46.8

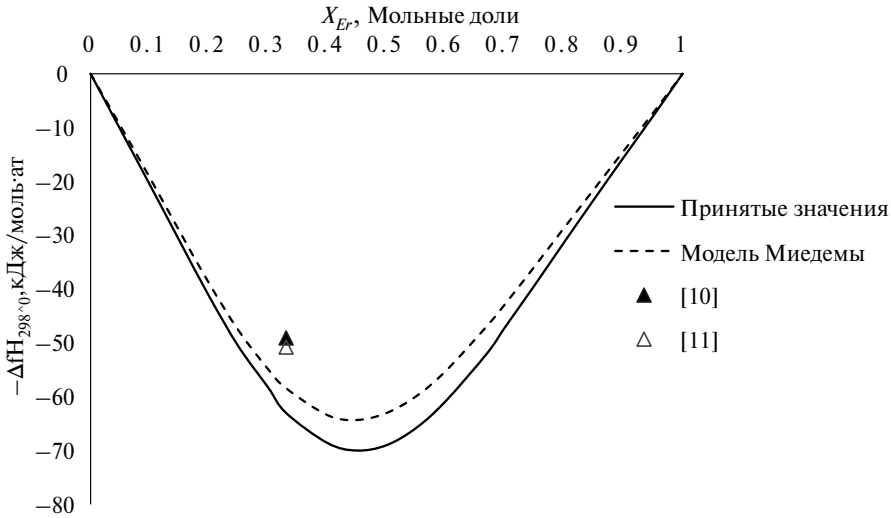


Рис. 1. Стандартные энтальпии образования интерметаллических соединений в системе Al–Eg: экспериментальные данные (точки), расчет на основе модели Миедемы (-----), принятые значения (—).

в результате расчетов на основе описанной в настоящей работе методики, оказывается несколько ближе к эксперименту, что подтверждает корректность принятых значений.

Оценка остальных исходных данных, необходимых для дальнейшего анализа системы, была выполнена на основе предложенных в работах [23, 24] методик:

- S_{298}^0 была найдена как аддитивная сумма энтропий исходных Al и Eg;
- $(H_{298}^0 - H_0^0)$ определялась из уравнения (1):

$$H_{298}^0 - H_0^0 = 0.5C_{p,298}^0 \cdot 298.15, \tag{1}$$

где $C_{p,298}^0$ – рассчитанная аддитивно удельная теплоемкость при $p = \text{const}$ и $T = 298.15$ К.

- $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ принималась равной произведению изменения энтропии $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ и температуры фазового перехода $T_{\text{ф.п.}}$:

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = T_{\text{ф.п.}} \cdot \Delta S_{\text{ф.п.}} \tag{2}$$

В случае совпадения составов твердой и жидкой фазы (конгруэнтное плавление) $T_{\text{ф.п.}}$ принималась равной температуре плавления $T_{\text{пл}}$, при этом $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ соответствует $\Delta S_{\text{пл}}$ – изменению энтропии в процессе плавления на один моль соединения и может быть найдена из уравнения (3):

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} \approx \sum_i N_i \cdot \Delta S_{\text{пл.}} (\text{Me}_i), \tag{3}$$

где $\Delta S_{\text{пл.}}(\text{Me}_i)$ — изменение энтропии при плавлении одного моля элемента, входящего в состав соединения; N_i — количество атомов этого элемента в формуле соединения.

Исходя из правила Нейманна – Коппа, температурная зависимость $C_p(T)$ может быть представлена в виде полинома (4):

$$C_p(T) = a + by + cy^2 + dy^3 + e \cdot 10^5 \cdot T^{-2}, y = T \cdot 10^{-3}. \quad (4)$$

Величину $C_p(\text{liq})$ определяли из формулы (5) в соответствии с изложенной в работе [25] методикой:

$$C_p(\text{liq}) \approx (C_p(\text{cr}) + (1/4) \cdot \Delta S_{\text{пл.}}), \quad (5)$$

где $C_p(\text{cr})$ — удельная теплоемкость твердого соединения при $T = T_{\text{пл.}}$.

Величины, найденные из соотношений (1)–(5) и описывающие термодинамические свойства соединений системы Al–Er, принятые для расчетов методом ИРПВ, представлены в табл. 2.

В соответствии с моделью ИРПВ состав входящих в расплав кластеров (ассоциатов) тождествен составу реально существующих ИМС, согласно фазовой диаграмме данной системы [18]. Избыточные термодинамические функции расплава могут быть найдены путем сравнения результатов моделирования с использованием данной модели с результатами расчетов в приближении идеального раствора (ИР) из уравнений (6)–(7) [18, 25]:

$$\Delta H^{\text{изб}} = H_{\text{ИРПВ}} - H_{\text{ИР}}, \quad (6)$$

$$\Delta S^{\text{изб}} = S_{\text{ИРПВ}} - S_{\text{ИР}}, \quad (7)$$

Таблица 2. Термохимические характеристики интерметаллических соединений в системе Al–Er

ИМС	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/ моль·К	$H_{298}^0 - H_0^0$, Дж/ моль	$T_{\text{ф.п.}}$, К	$\Delta H_{\text{ф.п.}}$, Дж/ моль	$C_p(T) = a + by + cy^2 + dy^3 + e \cdot 10^5 T^{-2}$, $y = T \cdot 10^{-3}$					$C_p(\text{liq})$ при $T > T_{\text{пл.}}$, Дж/ моль·К
						<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	
Al ₃ Er	190.8	159.45	14859	1341	60979	42.9	161.9	-89.3	12.1	14.5	140.8
Al ₂ Er	175.2	131.10	11228	1719	58467	22.9	157.6	-114.5	29.3	13.4	113.3
AlEr	126.0	102.75	7597	1365	30782	24.6	80.2	-54.9	14.2	6.3	73.9
Al ₂ Er ₃	277.5	279.90	19162	1357	76253	90.2	115.7	-52.6	8.1	7.5	185.0
AlEr ₂	140.4	177.15	11564	1304	43868	58.3	59.5	-24.8	4.0	3.3	111.2

$$\Delta G^{изб} = \Delta H^{изб} - T\Delta S^{изб} . \quad (8)$$

Моделирование было выполнено с использованием программного комплекса Тегга в исходной среде Ar при постоянном общем давлении в системе $p=10^5$ Па. Исследовалась область температур $T = 1900 - 2100$ К, согласно фазовой диаграмме соответствующая жидкому состоянию системы Al–Er. При моделировании учитывали термодинамические функции газообразных Al, Al₂, Er, Ar и конденсированных фаз Al, Er, Al₃Er, Al₂Er, AlEr, Al₂Er₃ и AlEr₂. В состав расплава в модели ИР были включены только чистые Al и Er. В модели ИРПВ наряду с Al и Er в состав расплава входили ассоциаты, соответствующие составу интерметаллических соединений Al₃Er, Al₂Er, AlEr, Al₂Er₃ и AlEr₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам моделирования были получены зависимости количества составляющих расплав Al–Er компонентов от мольной доли эрбия (X_{Er}). Состав расплавов (концентрации ассоциатов) показан на рис. 2. Можно видеть, что с увеличением температуры от 1900 до 2100 К количество «свободных» Al и Er несколько возрастает, в то время как доля ассоциатов в расплаве пропорционально уменьшается.

Интегральные избыточные функции смешения Al и Er (энтальпия ($\Delta H^{изб}$), энтропия ($\Delta S^{изб}$) и энергия Гиббса ($\Delta G^{изб}$) были найдены по результатам термодинамического моделирования из уравнений (6)–(8). Рассчитанные значения для температур 1900, 2000, 2100 К приведены в табл. 3.

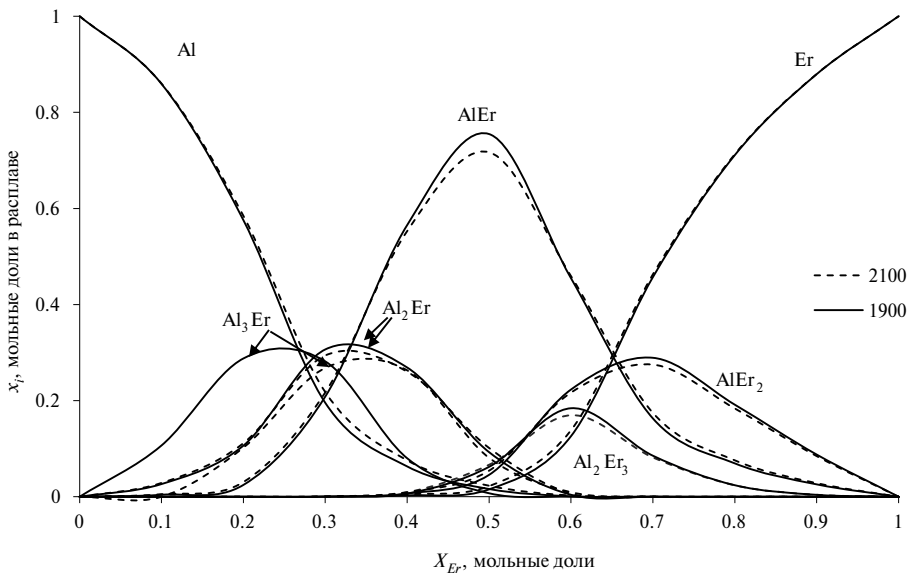


Рис. 2. Концентрационные зависимости составляющих расплавов системы Al–Er в модели ИРПВ: при $T = 2100$ (---) и 1900 К (—).

Таблица 3. Зависимость избыточных интегральных термодинамических функций системы Al–Er от температуры и концентрации Er

X_{Er}	1900 К		2000 К		2100 К	
	$dH_{изб},$ Дж/моль	$dG_{изб},$ Дж/моль	$dH_{изб},$ Дж/моль	$dG_{изб},$ Дж/моль	$dH_{изб},$ Дж/моль	$dG_{изб},$ Дж/моль
0.1	-17201.5	-18007.2	-17078.0	-18053.3	-16955.0	-18104.7
0.2	-33804.0	-34137.3	-33520.9	-34162.1	-33242.5	-34201.1
0.3	-46526.4	-45792.4	-46142.5	-45763.1	-45767.5	-45754.5
0.4	-54270.4	-52015.8	-53836.7	-51906.6	-53400.0	-51821.2
0.5	-58018.3	-54226.2	-57483.9	-54041.2	-56956.2	-53880.9
0.6	-53378.9	-51204.9	-53124.7	-51096.0	-52862.7	-51000.5
0.7	-41459.2	-41606.4	-41302.6	-41617.5	-41148.6	-41636.8
0.8	-27972.4	-28903.8	-27871.4	-28955.1	-27773.0	-29013.1
0.9	-14069.4	-14827.0	-14019.9	-14868.4	-13971.6	-14912.0

Из табл. 3 следует, что с увеличением температуры происходит закономерное уменьшение (по модулю) значений $\Delta H_{изб}$ и $\Delta G_{изб}$, при этом влияние температуры на данные характеристики незначительно. На рис. 3 приведены зависимости интегральной избыточной энергии Гиббса от концентрации Er при температурах 1900–2100 К.

На рис. 3 видно, что кривые проходят через минимум (–54.07, –54.31, –54.58 кДж/моль соответственно порядку указанных температур) при мольной доле эрбия, равной 0.499, что приблизительно соответствует составу эквиатомного соединения AlEr. Это хорошо согласуется с данными термодинамического

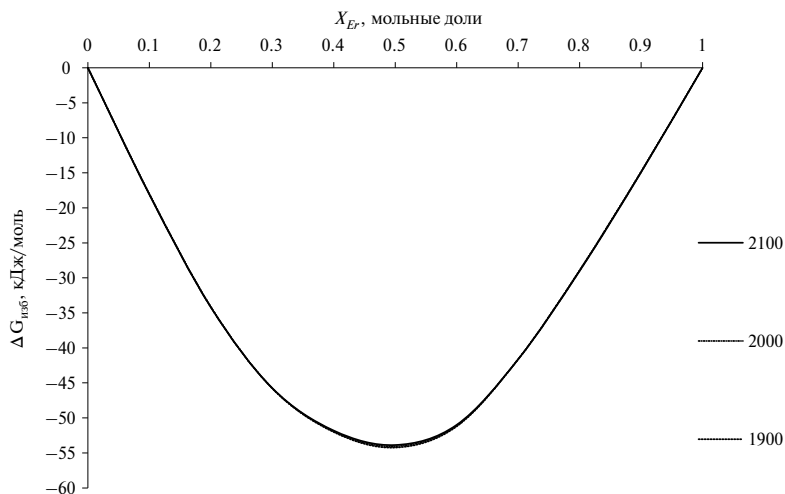


Рис. 3. Интегральная избыточная энергия Гиббса в системе алюминий – эрбий: T = 2100 (—), 2000 (— · — · —), 1900 К (····).

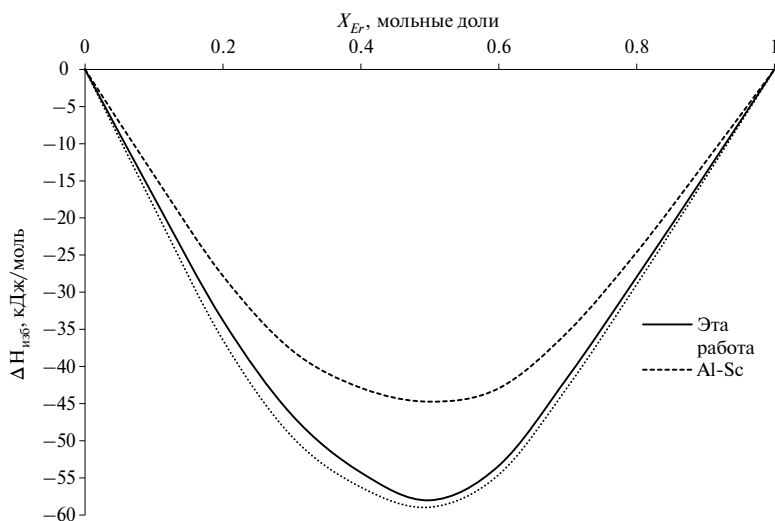


Рис. 4. Сравнение энтальпий смешения в системах Al–Er, Al–Y [19], Al–Sc [20] при $T = 2100$ К.

моделирования: согласно рис. 2, содержание Al–Er в расплаве максимально. Другие соединения (в виде ассоциатов) также вносят свой вклад в энергетику, поэтому точка экстремума несколько сдвинута относительно $X_{Er} = 0.5$ в область меньших концентраций Er.

Расчитанные зависимости интегральных энтальпий смешения (ΔH_{mix}) в системах Al–Er (в данной работе), Al–Y [19] и Al–Sc [20] от концентрации легирующих элементов (Er, Y и Sc соответственно) приведены на рис. 4.

Все кривые на рис. 4 получены для одной температуры (2100 К), с использованием одинаковых расчетных методик, для жидких бинарных систем Al–элемент 3 группы побочной подгруппы периодической системы (Sc, Y, Er). Результаты изучения термодинамики сплавообразования в системах Al–Y и Al–Sc, полученные в работах [19] и [20], имели хорошее согласование с экспериментальными данными. На основании этого был сделан вывод о применимости использованных моделей Миедемы и ИРПВ для описания термодинамических свойств систем Al–РЗМ.

Из рис. 4 следует, что образование жидких сплавов во всех трех системах сопровождается значительным выделением тепла. При этом точки экстремума для каждой функции проходят через значение концентраций РЗМ ≈ 0.5 . В ряду Sc–Y–Er склонность к наиболее сильному взаимодействию с алюминием во всей области концентраций демонстрирует Y. Энергетическая кривая, описывающая систему Al–Y, достигает своего максимального по модулю значения в точке $\Delta H_{mix} = -58.9$ кДж/моль·ат. Менее сильное взаимодействие с алюминием демонстрирует Er, при этом точка экстремума проходит через значение $\Delta H_{mix} = -58.27$ кДж/моль·ат. Наименьшее взаимодействие компонентов во всем диапазоне концентраций происходит в системе Al–Sc, энтальпия смешения достигает значения $\Delta H_{mix} = -44.8$ кДж/моль·ат, что на 24% ниже (по модулю) по сравнению с той же величиной для системы Al–Y.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полуэмпирической модели Миедымы, адаптированной для группы сплавов Al–PЗМ, и аддитивных расчетных методик была выполнена оценка термодимических свойств интерметаллических соединений Al_3Er , Al_2Er , $AlEr$, Al_2Er_3 и $AlEr_2$, образующихся в сплавах бинарной системы Al–Er. Рассчитанные значения были использованы при моделировании равновесных концентраций и интегральных характеристик смешения в жидких сплавах системы алюминий – эрбий при температурах 1900, 2000 и 2100 К. Моделирование проводилось в программе Terra с использованием модели ИРПВ. Показано, что образование жидкого сплава системы Al–Er сопровождается значительным выделением тепла: максимальная интегральная энтальпия смешения при температуре $T = 2100$ К составляет $\Delta H_{\text{mix}} = -58.27$ кДж/моль·ат. Таким образом, из рассмотренных модифицирующих компонентов (Sc, Y, Er) наиболее сильное взаимодействие компонентов наблюдается в системах с иттрием ($\Delta H_{\text{mix}} = -58.9$ кДж/моль·ат), что относительно близко к значению энтальпии смешения в системе Al–Er. Более слабое взаимодействие наблюдается в системе Al–Sc ($\Delta H_{\text{mix}} = -44.8$ кДж/моль·ат). Все «энергетические» кривые проходят через экстремум при $X_{\text{Sc, Y, Er}} \approx 0.5$ – данная точка соответствует эквиполному составу интерметаллических соединений в рассмотренных системах. Полученные в настоящей работе результаты обеспечивают теоретическую основу для дальнейшего экспериментального изучения эрбийсодержащих алюминиевых сплавов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo Y., Liao H., Chang C., Yan X., Deng Z., Dong D., Qingkun Ch., Ying D., Min L., Effects of solute atoms re-dissolution on precipitation behavior and mechanical properties of selective laser melted Al–Mg–Sc–Zr alloys // Materials Science and Engineering: A. 2022. **854**. 143870.
2. Saccone A., Cacciamani G., Maccio D., Borzone G., Ferro R. Contribution to the study of the alloys and intermetallic compounds of aluminium with the rare-earth metals // Intermetallics. 1998. **6**. P. 201–215.
3. Попова Э.А., Шубин А.Б., Котенков П.В., Бодрова Л.Е., Долматов А.В., Пастухов Э.А., Ватолин Н.А. Лигатура Al–Sc–Zr и оценка ее модифицирующей способности // Расплавы. 2011. № 1. С. 11–15.
4. Котенков П.В., Попова Э.А., Гилев И.О., Игнатьев И.Э. Влияние титана и иттрия на структуру и свойства алюминиево-кремниевых сплавов. Сборник тезисов, материалы Двадцать пятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25, Крым). 2019. С. 422–424.
5. Котенков П.В., Попова Э.А., Гилев И.О. Влияние малых добавок Ti и Zr на структуру и свойства сплава Al–4 % Cu // Химическая физика и мезоскопия. 2019. **21**. № 1. С. 23–28.
6. Watanabe Y. // Catalysis today. 2020. Pub Date: 2020-07-28. Withdrawn. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.011>
7. Luo F., Jiang A., Wang X. First-principles study on the effects of Er/Hf ratio on the properties of L_{12} – $Al_3(Er, Hf)$ // Materials today communications. 2023. **36**. 106632.

8. Yonggang L., Yinghui W., Lifeng H., Chunli G., Pengju H. Effect of erbium on microstructures and properties of Mg–Al intermetallic // *Journal of Rare Earths*. 2014. **32** №11. P. 1064–1072.
9. Xu L., Shi X., Xia D., Huang D., Tang H., Experimental investigation, and thermodynamic assessment of the Al–Er system // *Calphad*. 2022. **79**. 102482.
10. Colinet C., Pasturel A. Molar enthalpies of formation of LnAl_2 compounds // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1985. **17**. № 12. P. 1133–1139.
11. Sommer F., Keita M. Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of aluminium with cerium, erbium and gadolinium // *Journal of the Less Common Metals*. 1987. **136**. №1. P. 95–99.
12. Лебедев В. А., Ямщиков В. И., Ямщиков Л. Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Челябинск: Metallurgy. 1989.
13. Miedema A.R., Boom R., De Boer F.R. On the heat of formation of solid alloys // *Journal of the Less Common Metals*. 1975. **41**. № 2. P. 283–298.
14. Miedema R. On the heat of formation of solid alloys – II // *Journal of the Less Common Metals*. 1976. **46**. № 1. P. 67–83.
15. Miedema A.R., De Boer F.R., Boom R. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys // *Calphad*. 1977. **1**(4). P. 341–359.
16. Boom R., De Boer F.R., Miedema A.R. On the heat of mixing of liquid alloys – I // *Journal of the Less Common Metals*. 1976. **45**. № 2. P. 237–245.
17. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Metallurgy. 1994.
18. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: ЮрГУ. 1999.
19. Гилев И.О., Шубин А.Б., Котенков П.В. Термодинамические свойства расплавов бинарной системы Al–Y // *Расплавы*. 2021. № 5. С. 469–481.
20. Shubin A.B., Shunyaev K.Y., and Kulikova T.V. Problem of the thermodynamic properties of liquid aluminum alloys with scandium // *Russian Metallurgy*. 2008. P. 364–369.
21. Гилев И.О., Шубин А.Б., Котенков П.В. Термодинамические характеристики расплавов бинарной системы Al–Hf // *Расплавы*. 2021. № 1. С. 46–54.
22. Jin L., Kang Y-B, Chartrand P., Carlton D. Fuerst. Thermodynamic evaluation and optimization of Al–Gd, Al–Tb, Al–Dy, Al–Ho and Al–Er systems using a modified quasi-chemical model for the liquid // *Calphad*. 2010. **34**. P. 456–466.
23. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Альтернативный банк данных АСТРА.ОУН. Екатеринбург: УрО РАН. 1997.
24. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: УрО РАН. 2001.
25. Kulikova T., Mayorova A., Shubin A., Bykov V., Shunyaev K. Bismuth–indium system: thermodynamic properties of liquid alloys // *Kovové materiály (Metallic Materials)*. 2015. **53**. №3. P. 133–137.

THERMODYNAMIC MODELING OF LIQUID BINARY ALLOYS OF THE AL–ER SYSTEM

E. S. Podkin¹, I. O. Gilev¹, A. B. Shubin¹

¹*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The paper presents the results of a study of the thermochemical properties of the Al–Er system. The thermodynamic characteristics were evaluated ($\Delta_f H_{298}^0$, S_{298}^0 , $(H_{298}^0 - H_0^0)$, $C_p(T)$ and $C_p(\text{liq})$) for the intermetallic compounds Al_3Er , Al_2Er , AlEr , Al_2Er_3 , AlEr_2 . The values of $\Delta_f H_{298}^0$ calculated based on the semiempirical Miedema model adapted for the group of Al–REM alloys were taken for calculations and amounted to -47.7 , -58.4 , -63 , -55.2 , -46.8 kJ/mol·at, respectively. The mixing characteristics of liquid alloys of this system were evaluated by Terra software package for modeling the equilibrium states of heterogeneous inorganic systems with an extensive database of properties of individual substances. The model of ideal solutions of interaction products was used as a computational model. Modeling of equilibrium composition and properties of melts was carried out in the temperature range of 1900–2100 K, in an argon atmosphere at a total pressure of 0.1 MPa in the system. Comparison of the obtained results with the simulation results in the approximation of an ideal solution, allowed us to determine the excess integral thermodynamic properties of liquid alloys (Gibbs energy, enthalpy, and entropy). It is shown that in the studied temperature range, with an increase of temperature, there is a natural, though not significant, decrease in the values of these parameters by absolute value. It is established that the formation of liquid alloys of the Al–Er system is accompanied by significant heat release: the value of the integral enthalpy of mixing at a temperature $T = 2100$ K is -58.9 kJ/mol·at. When comparing the thermochemical properties of the Al–Er system with the binary systems Al–Y and Al–Sc studied by the same methods, it is shown that all energy curves pass through the extremum at $X_{\text{Sc,Y,Er}} \approx 0.5$. The strongest interaction of the components is observed in the Al–Y system, ($\Delta H_{\text{mix}} = -58.9$ kJ/mol·at), which is close enough to the maximum modulo value of the enthalpy of mixing in the Al–Er system. The weakest interaction is observed in the Al–Sc system ($\Delta H_{\text{mix}} = -44.8$ kJ/mol·at). The results obtained in this work provide a theoretical basis for further experimental study of erbium-containing aluminum alloys.

Keywords: aluminum, erbium, melt, intermetallic compounds, Miedema model, ISIP model, standard enthalpy of formation, excess thermodynamic functions.

REFERENCES

1. Guo Y., Liao H., Chang C., Yan X., Deng Z., Dong D., Qingkun Ch., Ying D., Min L., Effects of solute atoms re-dissolution on precipitation behavior and mechanical properties of selective laser melted Al–Mg–Sc–Zr alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2022. **854**. 143870.

2. Saccone A., Cacciamani G., Maccio D., Borzone G., Ferro R. Contribution to the study of the alloys and intermetallic compounds of aluminium with the rare-earth metals // *Intermetallics*. 1998. **6**. P. 201–215.
3. Popova E.A., Shubin A.B., Kotenkov P.V., Bodrova L.E., Dolmatov A.V., Pastuxov E.A., Vatolin N.A. Ligatura Al–Sc–Zr i ocenka ee modifiziruyushhej sposobnosti [Al–Sc–Zr ligature and assessment of its modifying ability] // *Raspavy*. 2011. № 1. P. 11–15. [In Russian]
4. Kotenkov P.V., Popova E.A., Gilev I.O., Ignatev I.E. Vliyaniye titana i itriya na strukturu i svoystva alyuminievo-kremniev'x splavov [The influence of titanium and yttrium on the structure and properties of aluminum-silicon alloys] // *Abstracts and materials of the Twenty-fifth All-Russian Scientific Conference of Physics Students and Young Scientists (VNKSF-25, Crimea)*. 2019. P. 422–424. [In Russian]
5. Kotenkov P.V., Popova E.A., Gilev I.O. Vliyaniye малы'x dobavok ti i zr na strukturu i svoystva splava Al–4%Cu [Influence of small additions of Ti and Zr on the structure and properties of the Al–4% Cu alloy] // *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2019. **21**. № 1. P. 23–28. [In Russian].
6. Watanabe Y. // *Catalysis today*. 2020. Pub Date: 2020-07-28. Withdrawn. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.011>.
7. Luo F., Jiang A., Wang X. First-principles study on the effects of Er/Hf ratio on the properties of L12–Al3(Er, Hf) // *Materials today communications*. 2023. **36**. 106632.
8. Yonggang L., Yinghui W., Lifeng H., Chunli G., Pengju H. Effect of erbium on microstructures and properties of Mg–Al intermetallic // *Journal of Rare Earths*. 2014. **32**. № 11. P. 1064–1072.
9. Xu L., Shi X., Xia D., Huang D., Tang H., Experimental investigation, and thermodynamic assessment of the Al–Er system // *Calphad*. 2022. **79**. 102482.
10. Colinet C., Pasturel A., Molar enthalpies of formation of LnAl₂ compounds // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1985. **17**. № 12. P. 1133–1139.
11. Sommer F., Keita M. Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of aluminium with cerium, erbium and gadolinium // *Journal of the Less Common Metals*. 1987. **136**. № 1. P. 95–99.
12. Lebedev V.A., Yamshchikov V.I., Yamshchikov L.F. Termohimiya splavov redkozemel'nyh i aktinoidnyh elementov (Thermochemistry of alloys of rare earth and actinide elements). Chelyabinsk: Metallurgiya. 1989. [In Russian]
13. Miedema A.R., Boom R., De Boer F.R. On the heat of formation of solid alloys // *Journal of the Less Common Metals*. 1975. **41**. № 2. P. 283–298.
14. Miedema R. On the heat of formation of solid alloys – II // *Journal of the Less Common Metals*. 1976. **46**. № 1. P. 67–83.
15. Miedema A.R., De Boer F.R., Boom R. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys. *Calphad*. 1977. **1**. № 4. P. 341–359.
16. Boom R., De Boer F.R., Miedema A.R. On the heat of mixing of liquid alloys – I // *Journal of the Less Common Metals*. 1976. **45**. № 2. P. 237–245.
17. Vatolin N.A., Moiseyev G.K., Trusov B.G. Termodinamicheskoye modelirovaniye v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh (Thermodynamic modeling in high temperature inorganic systems). M.: Metallurgiya. 1994. [In Russian]
18. Moiseev G.K., Vyatkin G.P. Termodinamicheskoye modelirovaniye v neorganicheskikh sistemakh (Thermodynamic modeling in inorganic systems). Chelyabinsk: YurGU (SSU). 1999. [In Russian].
19. Gilev I.O., Shubin A.B., Kotenkov P.V. Termodinamicheskie svoystva rasplavov binarnoj sistemy' Al–Y (Thermodynamic properties of melts of the Al–Y binary system) // *Raspavy (Melts)*. 2021. № 5. P. 469–481. [In Russian].
20. Shubin A.B., Shunyaev K.Y., and Kulikova T.V. Problem of the thermodynamic properties of liquid aluminum alloys with scandium // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2008. P. 364–369.

21. Gilev I.O., Shubin A.B., Kotenkov P.V. Termodinamicheskie karakteristiki rasplavov binarnoj sistemy' Al–Hf (Thermodynamic characteristics of melts of the Al–Hf binary system) // *Rasplavy*. 2021. № 1. P. 46–54. [In Russian]
22. Jin L., Kang Y.-B., Chartrand P., Carlton D. Fuerst. Thermodynamic evaluation and optimization of Al–Gd, Al–Tb, Al–Dy, Al–Ho and Al–Er systems using a Modified Quasichemical Model for the liquid // *Calphad*. 2010. **34**. P. 456–466.
23. Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A., Il'inyh N.I. Temperaturnye zavisimosti privedennoj energii Gibbsa nekotoryh neorganicheskikh veshchestv (Temperature dependences of the Gibbs energy of some inorganic substances). Al'ternativnyj bank dannyh ASTRA.OWN (Alternative data bank ASTRA.OWN). Ekaterinburg: UB RAS. 1997. 231 p. [In Russian]
24. Moiseev G.K., Vatolin N.A. Nekotorye zakonomernosti izmeneniya i metody rascheta termohimicheskikh svojstv neorganicheskikh soedinenij (Some patterns of change and methods for calculating the thermochemical properties of inorganic compounds). Ekaterinburg: UB RAS. 2001. [In Russian].
25. Kulikova T., Mayorova A., Shubin A., Bykov V., Shunyaev K. Bismuth–indium system: thermodynamic properties of liquid alloys // *Kovové materiály (Metallic Materials)*. 2015. **53**. №3. P. 133–137.