

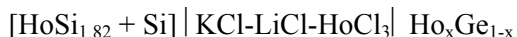
ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГЕРМАНИДОВ ГОЛЬМИЯ С СОДЕРЖАНИЕМ ГЕРМАНИЯ $x_{Ge} \geq 0.50$

Сидорко В.Р., Гончарук Л.В., Обушенко И.М.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03680, Украина, e-mail: dep6@ipms.kiev.ua

В системе Ho-Ge образуется девять соединений, из которых только Ho_5Ge_3 плавится конгруэнтно при 1950 °С; Ho_5Ge_4 , $Ho_{11}Ge_{10}$, HoGe, $HoGe_{1.5}$, $HoGe_{1.7}$, $HoGe_{1.8}$ и $HoGe_{2.7}$ плавятся инконгруэнтно при 1860, 1700, 1475, 1400, 1210, 1000 и 905 °С соответственно. Фаза Ho_3Ge_4 разлагается при нагревании перитектоидно при 1360 °С. Растворимость гольмия в твердом германии менее 1 % (ат.) [1].

Термодинамические свойства соединений $HoGe_{2.7}$, $HoGe_{1.8}$, $HoGe_{1.7}$, $HoGe_{1.5}$, Ho_3Ge_4 и HoGe изучены нами методом измерения электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных гальванических элементов



в интервале температур 770-970 К.

Электродом

сравнения служил сплав гольмия с кремнием, термодинамические свойства которого изучены нами ранее [2].

Сплавы для исследования выплавляли в дуговой печи в среде чистого аргона из гольмия (99.71 % (мас.)) и германия (99.99 % (мас.)).

Гомогенизирующий отжиг сплавов с содержанием $x_{Ge} > 0.60$ проводили при 1023 К 200 час., с меньшим содержанием германия – ступенчато: сначала при 1573 К 50 час., затем при 1273 К 100 час., и, наконец, при 1023 К 200 час. в контейнерах из танталовой жести в среде гелия высокой чистоты (99.985 % (об.) He). Электролитом служила переплавленная в вакууме смесь хлоридов калия и лития. Ионы гольмия вводили в электролит, выдерживая чистый Ho в расплаве KCl-LiCl при 873 К в течение 5 час. в атмосфере гелия. Заряд ионов Ho принимаем равным +3 [3].

Экспериментальные значения ЭДС для сплавов, содержащих более 60 % (ат.) Ge оказались неразделимы в пределах погрешностей измерений в изученном температурном интервале (рис.). Поэтому значения ЭДС для областей $[HoGe_{2.7} + Ge]$, $[HoGe_{1.8} + HoGe_{2.7}]$, $[HoGe_{1.7} + HoGe_{1.8}]$ и $[HoGe_{1.5} + HoGe_{1.7}]$ обрабатывали совместно. В результате такой обработки зависимостей $E = f(T)$ были пересчитаны термодинамические характеристики германидов $HoGe_{2.7}$ и $HoGe_{1.8}$, исследованных

нами ранее [4]. В таблице приведены термодинамические свойства изученных германидов гольмия при средней температуре интервала исследования 900 К.

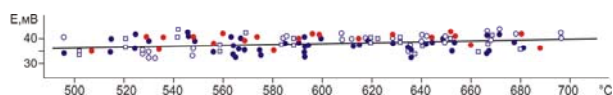


Рис. Зависимость $E=f(T)$ для сплавов Ho-Ge при $x_{Ge} \geq 0.60$

Таблица. Термодинамические свойства германидов гольмия при 900 К

Германид	$-\Delta_f G^\circ$ (900 К)	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f S^\circ$
	кДж / моль ат		Дж/К × моль ат
$HoGe_{2.7}$	57.29±0.54	53.8±1.3	3.8±1.5
$HoGe_{1.8}$	75.70±0.71	71.1±1.7	5.1±2.0
$HoGe_{1.7}$	78.51±0.74	73.8±1.8	5.2±2.1
$HoGe_{1.5}$	84.78±0.80	79.7±2.0	5.7±2.3
Ho_3Ge_4	90.49±0.84	85.2±2.4	5.9±2.8
HoGe	104.26±0.84	98.8±2.5	6.0±2.9

1. Єременко В.Н., Обушенко И.М., Буянов Ю.И. – Диаграмма стану системи гольмій-германій. // Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1980. – № 7. – С. 87-91.

2. Гончарук Л.В., Сидорко В.Р., Буянов Ю.И. – Термодинамические свойства богатых кремнием силицидов гольмия. // Порошк. металлургия – 2009. – № 5/6. – С. 100-104.

3. Горячева В.И., Герасимов Я.И., Васильев В.П. – Термодинамическое исследование моноанти-монидов гольмия и эрбия методом электродвижущих сил. // Журн. физ. химии. – 1981. – 55, № 4 – С. 1080-1082.

4. Сидорко В.Р., Гончарук Л.В., Обушенко И.М. – Термодинамические свойства германидов гольмия $HoGe_{3-x}(HoGe_{2.7})$ и $HoGe_{2-y}(HoGe_{1.8})$. // Тез. док. 3^{ей} меж. конф. HighMatTech – 3-7 окт. 2011, Киев. – С. 121.