

**Термодинамічні властивості розплавів системи Ві—Еу**

В. С. Судавацова\*, В. А. Шевчук, Л. О. Романова, М. І. Іванов

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України  
вул. Кржижанівського, 3, Київ 03680, Україна\*E-mail: [sud.materials@ukr.net](mailto:sud.materials@ukr.net)

Методом калориметрії вперше визначено термодинамічні властивості сплавів системи Ві—Еу за температури 1200 К в інтервалах складів  $0 \leq x_{\text{Ві}} \leq 0,2$  і  $0,77 \leq x_{\text{Ві}} \leq 1,0$ . Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування дорівнює  $-61,7 \pm 0,5$  кДж/моль за умови  $x_{\text{Ві}} = 0,5$ ;  $\overline{\Delta H_{\text{Еу}}}^{\infty} = -184,7 \pm 167$  кДж/моль,  $\overline{\Delta H_{\text{Ві}}}^{\infty} = -206,9 \pm 21,8$  кДж/моль. Розраховано активності компонентів за моделлю ідеального асоційованого розчину (IAP) з використанням даних про термодинамічні властивості розплавів системи Ві—Еу. Виявлено, що активності компонентів мають великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів з високим вмістом асоціатів ЕуВі та ЕуВі<sub>2</sub>. Для прогнозування ентальпій утворення сполук L<sub>n</sub>Ві проаналізовано наявні літературні дані по цих параметрах і найбільш достовірні представлені у вигляді залежності  $\Delta_f H = f(Z_{L_n})$ . Встановлено, що ентальпії утворення L<sub>n</sub>—Ві змінюються плавно і монотонно, за виключенням систем Ві—Еу та Ві—Ув. Це пояснено великими розмірними факторами для двох наведених систем. Для об'єднання всіх даних по ентальпіях утворення інтерметалідів L<sub>n</sub>Ві систем L<sub>n</sub>—Ві залежно від порядкового номера L<sub>n</sub> потрібні аналогічні значення для сполуки ЕуВі. Але на даний час вони невідомі, тому на основі викладеного було прийнято, що значення мінімальної ентальпії змішування близьке до значення ентальпії утворення цієї сполуки. Свідченням цієї гіпотези є дані по ентальпіях утворення фаз УвВі і еквіатомних розплавів подвійної системи Ув—Ві. Для підтвердження термодинамічних даних співставлено температури плавлення (утворення) проміжних фаз, L<sub>n</sub>Ві або L<sub>n</sub>Ві<sub>3</sub>, відомі з діаграм стану систем Ві—L<sub>n</sub>. Одержані залежності корелюють з аналогічними для функції  $\Delta_f H = f(Z_{L_n})$  і  $\Delta V = f(Z_{L_n})$ . Це означає, що зроблені прогнози термодинамічних властивостей вірно відображають природу розглянутих розплавів системи В—Еу.

**Ключові слова:** метод калориметрії, термодинамічні властивості, розплави, сполуки, Ві, Еу, L<sub>n</sub>. Модель ідеального асоційованого розчину.

**Вступ**

Сплави і сполуки бісмуту з (РЗМ) та перехідними металами проявляють термоелектричні, магнітні та інші властивості. Для науково обґрунтованого їх отримання необхідно знати як їх діаграми стану, так і термодинамічні властивості різних фаз, в тому числі і рідкої, тому що однією із важливих стадій технологічних процесів є плавлення вихідних сумішей. Знання термодинамічних властивостей сплавів Еу<sub>x</sub>—Ві<sub>1-x</sub> важливе для розуміння природи нової потрібної клатратної фази складу Еу<sub>7</sub>Сu<sub>44</sub>Ві<sub>23-δ</sub> [1]. Сплави системи Ві—Еу практично не досліджені — не побудовано діаграму стану і не визначено термодинамічні властивості жодної з фаз. Натепер визначено лише першу парціальну ентальпію змішування Європію в двофазних системах [2]. Тому мета даної роботи — дослідити методом калориметрії парціальні ентальпії змішування компонентів розплавів системи Ві—Еу зі сторони бісмуту і Європію за температури 1200 К, а потім із цих даних розрахувати

аналогічні параметри для усього концентраційного інтервалу, а з отриманих — інтегральні величини. На основі власних і літературних даних спрогнозувати термодімічні властивості розплавів не досліджених систем Ві—Ln.

### Експериментальна методика

Методику проведення дослідів і обробки результатів наведено в роботі [3]. Але, на відміну від [3], у даному дослідженні калориметричну комірку нагрівали (охолоджували) із заданою швидкістю (60 К/хв), а її температуру підтримували постійною під час дослідів з точністю  $\pm 1$  К в інтервалі 1100—1300 К за допомогою прецизійно-програмованого терморегулятора. Зміну температури калориметричної ванни, яка відбувається при скиданні зразків до неї, фіксували в цифровому вигляді в пам'яті комп'ютера, а площі фігур теплообміну, які записувались при цьому, обчислювали за програмою Origin. Парціальні мольні ентальпії компонентів розраховували за рівнянням теплового балансу

$$\kappa \int \Delta T(t) dt = \Delta H_{298}^T + \Delta \bar{H}_{Me},$$

де  $\kappa$  — мольний коефіцієнт теплообміну калориметра;  $\Delta H_{298}^T$  — ентальпії нагріву 1 моля бісмуту (європію) від 298 К до температури дослідів, взято з бази даних Dinsdale A.T. [4];  $n_i$  — маса добавки (моль);  $t_\infty$  — час зміни температури у ході розчинення зразка, що записується на фігурі теплообміну;  $\Delta T = T - T_0$  — різниця температур тигля з розплавом та еталону (ізотермічної оболонки калориметра);  $t$  — час.

З парціальних ентальпій змішування одного з компонентів обчислювали аналогічні параметри для іншого, інтегруючи рівняння Гіббса—Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розраховували за рекурсивним рівнянням

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

яке виконується у випадку малої зміни концентрації компонента  $i$  від  $x_i^n$  до  $x_i^{n+1}$  з додаванням  $(n+1)$ -го зразка.

Вихідними матеріалами слугували: європій (99,8%) та бісмут монокристалічний (99,99%). Калібрування калориметра на початку дослідів проводили металом-розчинником (Eu, Bi), а в середині і кінці дослідів — вольфрамом (99,8%). Встановлені в досліді парціальні ентальпії змішування бісмуту та європію наведено в табл. 1.

На рис. 1 наведено експериментальні та апроксимовані значення парціальних мольних ентальпій компонентів. На основі цих даних розраховано  $\Delta \bar{H}_i$  і  $\Delta H$  для всього інтервалу концентрацій (рис. 1). Похибки визначали з середньоквадратичних відхилень експериментальних точок відносно згладжуючих кривих. Значення  $\Delta H$ ,  $\Delta \bar{H}_i$  вивчених розплавів системи Ві—Eu за округлених концентрацій компонентів і 1200 К наведено в табл. 2.

Методом електрорушійних сил (ЕРС) в інтервалі температур 760—960 К в роботі [2] встановлено, що  $\Delta \bar{H}_{Eu}^\infty = -224,0 \pm 1,1$  кДж/моль-ат.,

**Т а б л и ц я 1.** Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ві—Еу за умови округлення концентрацій за температури 1200 К

$x_{\text{Ві}}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Ві}}^{\circ}$ , кДж/моль	$x_{\text{Ві}}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Еу}}^{\circ}$ , кДж/моль
0,014	-208,1	0,98	-178,2
0,02	-214,3	0,974	-180
0,025	-199,1	0,968	-168,3
0,031	-205,8	0,962	-161,5
0,035	-208,3	0,952	-175,2
0,04	-186,8	0,943	-167,6
0,046	-208,5	0,932	-168,1
0,052	-204,1	0,923	-155
0,059	-191,6	0,914	-152,3
0,064	-180,9	0,905	-166,2
0,069	-188,4	0,895	-164,8
0,074	-210,3	0,886	-160,6
0,083	-203,8	0,877	-152,5
0,089	-207,6	0,869	-162,7
0,095	-202,9	0,86	-155,2
0,102	-200,1	0,852	-162,9
0,109	-190,3	0,843	-149,1
0,116	-186,5	0,835	-138,3
0,123	-212,2	0,825	-143,2
0,13	-203,6		
0,136	-188,4		
0,142	-180,2		
0,148	-178,3		
0,157	-202,6		
0,16	-193		
0,169	-181,5		
0,176	-184,9		
0,184	-176,8		
0,19	-180,2		
0,195	-171,8		
0,201	-179,3		

$\Delta \bar{S}_{\text{Ce}}^{\infty} = -80,9 \pm 1,2$  Дж/моль-ат·К і  $\Delta \bar{G}_{\text{Eu}}^{\infty} = -159,2 \pm 03$  в двофазній області (розплав +  $\text{EuVi}_2$ ) системи  $\text{Eu—Ві}$ . Порівняння цих даних із нашими показало, що вони узгоджуються між собою лише якісно. Це пояснюємо тим, що похибки парціальних ентропій і ентальпій змішування компонентів розплавів, визначених із температурної залежності ЕРС гальванічного елемента, складають  $\pm 25—30\%$ . Крім того, температури досліджень в [2] нижчі, ніж у даній роботі.

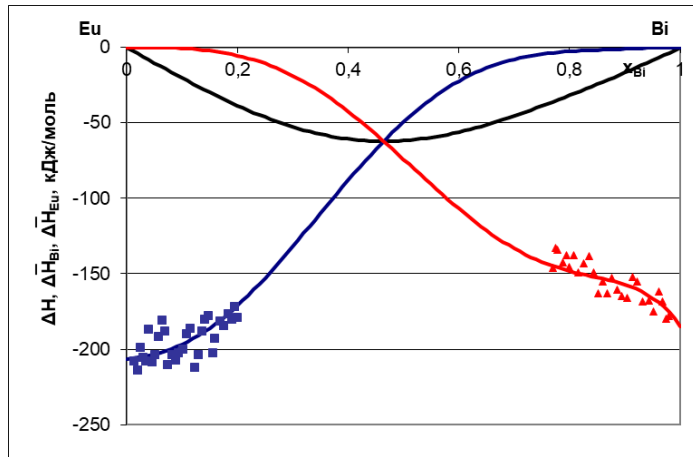


Рис. 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ві—Еу при 1200 К: точки — експериментальні, лінії — апроксимовані дані.

**Т а б л и ц я 2.** Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ві—Еу при 1200 К

$x_{\text{Ві}}$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Eu}} \pm 2\sigma^*$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Ві}} \pm 2\sigma$
0	0	0	$184,7 \pm 16,7$
0,1	16,701	$1,1 \pm 0,1$	$157,3 \pm 14,2$
0,2	$31,8 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,3$	$148,2 \pm 13,3$
0,3	$45,5 \pm 0,2$	$7,8 \pm 1,7$	$133,3 \pm 12,0$
0,4	$56,2 \pm 0,3$	$22,3 \pm 2,2$	$106,9 \pm 9,6$
0,5	$61,7 \pm 0,34$	$49,5 \pm 4,9$	$73,9 \pm 6,6$
0,6	$60,7 \pm 0,33$	$88,2 \pm 8,8$	$42,4 \pm 3,8$
0,7	$52,7 \pm 0,29$	$131,9 \pm 13,1$	$18,7 \pm 1,7$
0,8	$38,5 \pm 0,21$	$171,9 \pm 17,1$	$5,4 \pm 0,4$
0,9	$20,3 \pm 0,11$	$196,8 \pm 19,6$	$0,6 \pm 0,04$
1	0	$206,6 \pm 21$	0

\* середня квадратична похибка апроксимації експериментальних даних.

### Результати та їх обговорення

На даний час встановлено ентальпії утворення сполук LnBi методом калориметрії [5—14] і ЕРС [2], а також розраховано за моделлю Мієдеми [15] і прогнозовані [16] (табл. 3). Але складнішою виявилася ситуація із термодинамічними властивостями рідких сплавів системи Ві—Ln. Досліджено термохімічні властивості лише розплавів системи Ві—Yb в інтервалах  $0 < x_{\text{Yb}} < 0,15$  за температури 960—1030 К та  $0,89 < x_{\text{Yb}} < 1$  за температури 1140 К [17]. Встановлено, що розплави цієї системи утворюються із значними екзотермічними ефектами. Для опису температурно-концентраційних залежностей термодинамічних властивостей розплавів у роботі [17] вибрано модель ідеального асоційованого розчину (IAP), параметри якої отримані на основі взаємоузгодженого аналізу із залученням даних про діаграму стану [18]. З використанням отриманого модельного опису передбачено енергії Гіббса, ентропії

**Т а б л и ц я 3.** Ентальпії утворення (кДж/моль) і температури плавлення еквіатомних сполук LnBi (Ln — лантанойд); різниці мольних об'ємів і електронегативностей компонентів розплавів систем Ln—Bi

Сполука	Експериментальні дані для $-\Delta_f H$	Модель Міедеми [15]	Прогноз, Colinet [16]	$T_{\text{пл.}}$ (К) LnBi [18]	$\Delta V$ см <sup>3</sup> /моль	$\Delta \chi$
LaBi	110,9 [5]	-104	-107	1898*	1,22	0,92
CeBi	114,6 [6]	-102	-102	~2003	0,63	0,9
PrBi	100 [7]	-100	-97	2079	0,51	0,89
NdBi	111,3 [8]	-100	-94	2048	0,75	0,8
SmBi	108,0 [9]	-98	-88	2090	1,38	0,64
EuBi					7,68	0,82
GdBi	96,6[10]	-98	-83	2288	1,34	0,82
TbBi				2193	2,06	0,82
DyBi	96.2[11]	-96	-79	2173	2,34	0,8
HoBi	99[12]			2183	2,58	0,79
ErBi	90[13]	-98,4	-75	2074	2,86	0,78
TmBi	100[14]			20433	3,2	0,79
YbBi	91 [15]	-95		1753	3,57	0,95
LuBi	—			2103	0,45	0,78

\*сполуки плавляться інконгруентно, інші — конгруентно.

змішування розплавів, активності компонентів і мольні частки асоціатів, а також ентальпії та ентропії утворення проміжних фаз. Розраховані з використанням отриманих параметрів моделі ІАР мінімуми інтегральних ентальпій змішування рідких і переохолоджених розплавів системи Bi—Yb дорівнюють  $-72,6$  кДж/моль (1100 К) і  $-63,5$  кДж/моль за умови  $x_{Yb} = 0,6$  (1600 К).

Тому для інших розплавів системи Bi—Ln слід очікувати тих самих великих екзотермічних значень ентальпій змішування, як і для системи Bi—Yb.

Підставою для цього передбачення є ентальпії утворення ряду монобісмутидів Ln, які наведено в роботах [5—14] і табл. 3. На даний час також наявні дані для перших парціальних ентальпій змішування компонентів ( $\Delta \bar{H}_{PЗМ}^{\infty}$ ) розплавів системи Bi—Ln, встановлені методом ЕРС в інтервалі температур 800—1100 К [2]. Але вони визначені за нижчих температур і в області лише розведених розчинів, тому їх важко порівнювати з нашими і літературними даними. Хоча якісне узгодження з ними є.

Для мінімальної ентальпії утворення розплавів системи Bi—Yb ( $-72,6$  кДж/моль за температури 1100 К) спостерігається відмінне від визначеного методом калориметрії і розрахованого аналогічного значення для сполуки YbBi ( $-91$ кДж/моль) [14]. Тому і для інших розплавів і проміжних фаз систем Bi—PЗМ можна очікувати таку ж властивість.

Для розплавів системи Bi—Yb в [18]  $\Delta H_{\text{мін}} = -63,5$  кДж/моль (1600 К), що є менш екзотермічним, ніж аналогічне значення для інтерметаліду

YbVi ( $-91$  кДж/моль) [14]. Останнє добре узгоджується з розрахованим в роботі [16] значенням ентальпії утворення сполуки YbVi ( $-91$  кДж/моль). Це зумовлено тим, що для розплавів системи Vi—Yb розмірний фактор (різниця мольних об'ємів або радіусів компонентів) є близьким до аналогічного для систем, які розміщені в періодичній таблиці поряд (табл. 3, рис. 2, б).

Для розплавів Vi—Eu маємо трохи менш екзотермічне значення мінімальної ентальпії змішування порівняно з розплавами системи Vi—Yb ( $\sim -61,8$  кДж/моль) через більші значення  $\Delta V$  і менші  $\Delta \chi$ . Слід відмітити, що є узгодження між експериментальними [5—15] і розрахованими [16] даними.

З врахуванням складнощів досліджень термохімічних властивостей розплавів систем, що містять Ln, нами зроблено спробу прогнозувати аналогічні параметри для недосліджених подвійних систем Vi—Ln. Для цього були використані наявні літературні і власні дані для мінімумів інтегральних ентальпій змішування розплавів, ентальпій утворення, а також температур плавлення сполук Ln—Vi, тому що діаграми стану більшості подвійних систем Vi—Ln побудовані або змодельовано приблизно [18]. Для цього ентальпії утворення (кДж/моль) і температури плавлення еквіатомних сполук LnVi, різниці мольних об'ємів ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) компонентів розплавів систем Ln—Vi представлені у вигляді їх залежностей від порядкового номеру Ln (рис. 2). Прогнозовані значення мінімальних ентальпій змішування недосліджених розплавів систем Vi—Ln видно на рис. 2, а.

Що стосується ентальпій утворення моностибісмутидів лантаноїдів, розрахованих за моделлю Мієдеми [15], то більшість з них корелюють із визначеними експериментально в роботах [5—14].

Для об'єднання всіх даних по ентальпіям утворення інтерметалідів LnVi систем Ln—Vi залежно від порядкового номеру Ln потрібне аналогічне значення для сполуки EuVi. Але на даний час воно невідомо, тому на основі викладеного було прийнято, що значення мінімальної ентальпії змішування буде близьким до ентальпії утворення цієї сполуки. Підтвердженням цієї гіпотези є дані по ентальпіях утворення фази YbVi і еквіатомних розплавів системи Vi—Yb [14, 17]. Видно, що залежності, представлені на рис. 2, а—в, є симбатними для систем Vi—Yb. Тому вважаємо, що термохімічні властивості розплавів і фаз систем Vi—Ln обумовлені в основному розмірним фактором.

Активності компонентів та молярні частки асоціатів у розплавах системи Vi—Eu за температури 1200 К, розраховані за моделлю ідеального асоційованого розчину, наведено на рис. 3. Максимальні значення молярних часток асоціатів складають приблизно 0,4 ( $\text{EuVi}_2$ ) і 0,8 ( $\text{EuVi}$ ), а активності компонентів демонструють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Із активностей компонентів розплавів даної системи розрахували  $\Delta G$ , а із  $\Delta G$  і  $\Delta H - \Delta S$  при 1200 К. Встановлено мінімальні значення  $\Delta G$  та  $\Delta S$ , які складають  $-31$  кДж/моль та  $-18,831$  кДж/моль·К відповідно. Все це корелює як із встановленими нами термохімічними властивостями з розплавів даної системи і свідчить про сильну енергію взаємодії між різнойменними атомами.

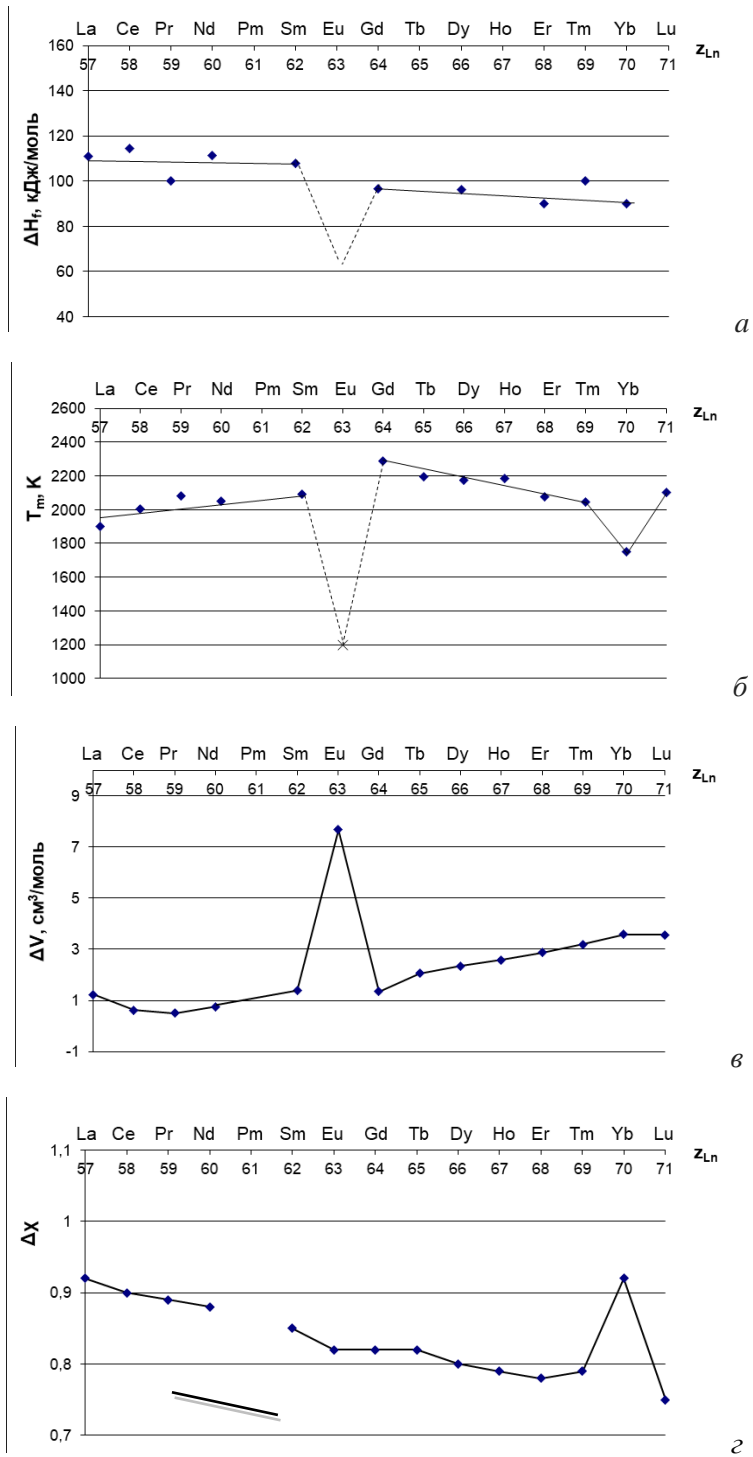


Рис. 2. Залежності ентальпій утворення монобісмутидів Ln і еквіатомних розплавів (а), температур плавлення проміжних фаз LnBi (б), різниць мольних об'ємів компонентів (в) та електронегативностей (г) систем Bi—Ln від порядкового номеру лантаноїду.

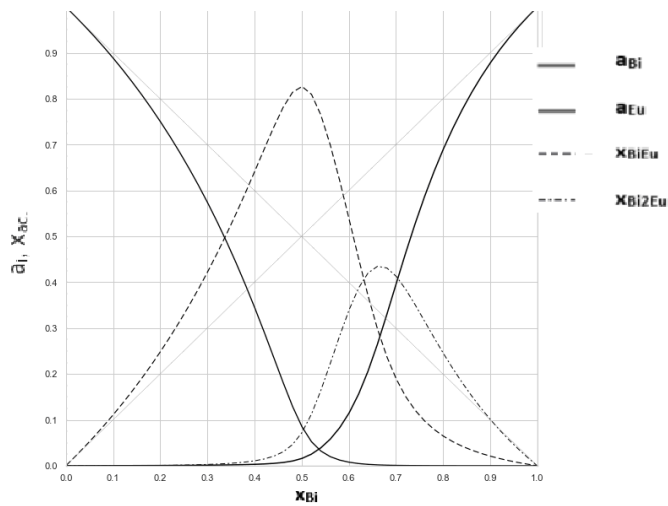


Рис. 3. Активності компонентів та молярні частки асоціатів у розплавах системи Ві—Еу при 1873 К.

### Висновки

Методом калориметрії вперше визначені ентальпії змішування розплавів системи Ві—Еу за температури 1200 К, які є екзотермічними в усьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування розплавів дорівнює  $-61,7 \pm 0,5$  за умови  $x_{\text{Bi}} = 0,5$ ;  $\overline{\Delta H}_{\text{Eu}}^{\infty} = -184,7 \pm 16,7$ ;  $\overline{\Delta H}_{\text{Bi}}^{\infty} = -206,9 \pm 21,8$  кДж / моль].

Із залежності  $\Delta_f H = f(Z_{\text{Ln}})$  встановлено, що ентальпії утворення LnBi змінюються плавно і монотонно, за виключенням системи Ві—Еу. Це пояснено великим розмірним фактором для неї.

Активності компонентів та молярні частки асоціатів у розплавах системи Ві—Еу за температури 1200 К розраховано за моделлю ідеального асоційованого розчину. Активності компонентів у вивчених розплавах демонструють великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів. Максимальні значення молярних часток асоціатів складають приблизно 0,4 (EuBi<sub>2</sub>) і 0,8 (EuBi).

### Цитована література

1. Plokhikh I.V., Charkin D.O., Kuznetsov A.N., Verchenko V.Yu., Ignatiev I.A., Kazakov S.M., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V. New clathrate-like compound Eu<sub>7</sub>BiCu<sub>44</sub> 23-δ: synthesis, crystal and electronic structure, and the effect of As—for—Bi substitution on the magnetic properties. *Intermetallics*. 2018. Vol. 98. P. 1—10.
2. Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. *Справ. изд. Челябинск: Металлургия, Челяб. отд.* 1989. С. 336.
3. Shevchenko M.O., Berezutski V.V., Ivanov M.I., Kudin V.G., Sudavtsova V.S. Thermodynamic properties of alloys of the binary Al—Sm, Sm—Sn and ternary Al—Sm—Sn systems // *J. Phase Equilib. Diff.* 2015. Vol. 36 (1). P. 39—52.
4. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *Calphad*. 1991. Vol. 15, No. 4. P. 319—427.
5. Borzone G., Borsese V., Capelli A., Delfino A.. Ferro R \_ Heat of Formation of La<sub>4</sub>Bi and LaBi compounds. *Thermochimica Acta*. 1974. Vol. 9. P. 313—317.
6. Borsese A., Calabretta A., Ferro R. Heat of Formation of cerium-bismuth alloys. *J. Less-Common Metals*, 1978. Vol. 58. P. 31—36.



7. Borsese A., Ferro R., Capelli R., Delfino S. Heat of Formation of praseodymium-bismuth alloys *Thermochim. Acta*. 1974. Vol. 11. P. 205—210.
8. Capelli R., Delfino S., Ferro R. Heat of Formation of Neodymium-Bismuth alloys. *Thermochimica Acta*. 1974. Vol. 8. P. 393—397.
9. Borzone G., Parodi N., Ferro R. Contribution to the Thermochemistry of rare earth phosphides the Sm—Bi system. *J. Phase equilibria*. 1993. Vol. 14 no 4. P. 485—493.
10. Borzone G., Borsese A., Ferro R. Heat of Formation of gallodium-Bismuth alloys. *Thermochimica Acta*. 1980. Vol. 41. P. 175—180.
11. Borsese A., Borzone G., Ferro R. Heat of Formation of Dysprosium-Bismuth alloys // *Journal of the Less-Common Metals*. 1977. Vol. 55. P. 115—120.
12. Parodia N., Borzone G., Balducci G., Bruttib S., Cicciolib A., Giglib G. Thermochemistry of holmium bismuthides. *Intermetallics*. 2003. Vol. 11. P. 1175—1181.
13. Parodi R. G., Ferro R., Cacciamani G. On the Thermochemistry of the rare earth compounds with the p-Block elements. *J. of Phase equilibria* 1994. Vol 15, No. 3.
14. Borzone G., Ferro R., Parodi N., Saccone A. Ytterbium bismuthides: ytterbium valency and thermodynamics // *Gazz. Chim. Ital.* 1995. Vol. 125. P. 263—270.
15. De Boer F.R. Cohesion in Metals. Transition metal alloys / F.R. De Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen // in F.R. De Boer, D.G. Pettifor eds., Cohesion and structure Series, North-Holland, Amsterdam etc. 1988. P. 758.
16. Colinet C., Pasturel A. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys of lead, antimony and bismuth with rare earth elements. *J. Less-Common Metals*. 1984. Vol. 102. P. 239—249.
17. Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В., Судавцова В.С. Термодинамические свойства сплавов двойной системы Bi—Yb. *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90, № 4. С. 500—512.
18. Masalsky T.B. (ed) / 1990 Binary Alloy Phase Diagrams 2nd edn (*Metals Park, OH: ASM International*).
19. Wang J., Li Ch., Guo C., Du Zh., Wu B. Thermodynamic assessment of the Bi—Er and the Bi—Dy systems. *Thermochimica Acta* 2013. Vol. 566. P. 44—49.
20. Djaballah Y., SaidAmer A., Uğur Ş., Uğur G., Hidoussi A., Belgacem-Bouzida A. Thermodynamic description of the Bi—Cs and Bi—Tm systems supported by first-principles calculations. *CALPHAD*. 2015. Vol. 48. P. 72—78.
21. Wang C.P., Zhang H.L., Tang A.T., Panb F.S., Liu X.J. Thermodynamic assessments of the Bi—Nd and Bi—Tm systems. *J. Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 502. P. 43—48.
22. Wang. S.L., Gao F., Ganc S.X., Wang C.P., Liu X.J. Thermodynamic assessments of the Bi—Lu and Lu—Sb systems. *CALPHAD* 2011. Vol. 35. P. 421—426.

### References

1. Plokhikh, I. V., Charkin, D. O., Kuznetsov, A. N., Verchenko, V. Yu., Ignatiev, I. A., Kazakov, S. M., Tsirlin, A. A., Shevelkov, A. V. (2018). New clathrate-like compound  $\text{Eu}_7\text{BiCu}_{44-23-6}$ : synthesis, crystal and electronic structure, and the effect of As—for—Bi substitution on the magnetic properties *Intermetallics*. V. 98. P. 1—10.
2. Lebedev, V. A., Kober, V. I., Yamshchikov, L. F. (1989). Thermochemistry of alloys of rare earth and actinoid elements. *reference. ed. Chelyabinsk: Metallurgy, Chelyabinsk. dept.* C. 336.
3. Shevchenko, M. O., Berezutski, V. V., Ivanov, M. I., Kudin, V. G., Sudavtsova, V. S. (2015). Thermodynamic properties of alloys of the binary Al—Sm, Sm—Sn and ternary Al—Sm—Sn systems. *J. Phase Equilib. Diff.* Vol. 36 (1). P. 39—52.
4. Dinsdale, A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *Calphad*. Vol. 15, No 4. P. 319—427.
5. Borzone, G., Borsese, V., Capelli, A., Delfino, A., Ferro, R. (1974). Heat of Formation of  $\text{La}_4\text{Bi}$  and  $\text{LaBi}$  compounds. *Thermochimica Acta*. Vol. 9. P. 313—317.
6. Borsese, A., Calabretta, A., and Ferro, R. (1978). Heat of Formation of cerium-bismuth alloys. *J. Less-Common Metals*. Vol. 58. P. 31—36.

7. Borsese, A., Ferro, R., Capelli, R. and Delfino, S. (1975). Heat of Formation of praseodymium-bismuth alloys. *Thermochim. Acta*, Vol. 11. P. 205—210.
8. Capelli, R., Delfino, S., Ferro, R. (1974). Heat of Formation of Neodymium-Bismuth alloys. *Thermochimica Acta*. Vol. 8. P. 393—397.
9. Parodi, N., Ferro, R. (1993). Contribution to the Thermochemistry of rare earth bismuthides the Sm—Bi system. *J. Phase Equilibria*. Vol. 14 no 4.
10. Borzone, G., Borsese, A., Ferro, R. (1980). Heat of Formation of gallium-Bismuth alloys. *Thermochimica Acta*. Vol. 41. P. 175—180.
11. Borsese, A., Borzone, G., Ferro, R. (1977). Heat of Formation of Dysprosium—Bismuth alloys. *J. Less-Common Metals*. Vol. 55. P. 115—120.
12. Parodia, N., Borzone, G., Balducci, G., Bruttib, S., Ciccilib, A.,\* Giglib, G. (2003). Thermochemistry of holmium bismuthides. *Intermetallics*. Vol. 11. P. 1175—1181.
13. Parodi, R. G., Ferro, R., Cacciamani, G. (1994). “On the Thermochemistry of the rare earth compounds with the p-Block elements”. *J. Phase Equilibria*. Vol 15, No. 3.
14. Borzone, G., Ferro, R., Parodi, N., Saccone, A. (1995). Ytterbium bismuthides: ytterbium valency and thermodynamics. *Gazz. Chim. Ital.* Vol. 125. P. 263—270.
15. De Boer, F.R. Cohesion in Metals. Transition metal alloys. F.R. De Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen. in F.R. De Boer, D.G. Pettifor eds., Cohesion and structure Series, North-Holland, Amsterdam etc., 1988. P. 758.
16. Colinet, C., Pasturel, A. (1984). Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys of lead, antimony and bismuth with rare earth elements. *J. Less-Common Metals*. Vol. 102. P. 239—249.
17. Colinet, C. (1995). The thermodynamic properties of rare earth metallic systems // *J. Alloys Compd.* Vol. 225, P. 409—422.
18. Wang, Jinsan, Li, Changrong,\* , Guo Cuiping, Du Zhenmin, Wu Bo. (2013). Thermodynamic assessment of the Bi—Er and the Bi—Dy systems. *Thermochimica Acta*. Vol. 566. P. 44—49.
19. Wang, S. L., Hu, Z. B., Gao, F., Wang, C. P., Liu, X. J. (2011). Thermodynamic assessments of the Bi—Tb and Bi—Y systems. *J. Phase Equilib. Diff.* Vol. 32 (5). P. 441—446. DOI: 10.1007/s11669-011-9939-1.
20. Djaballah, Y., Said Amer, A., Ugur, S., Ugur, G., Hidoussi, A., Belgacem—Bouzida, A. (2015). Thermodynamic description of the Bi—Cs and Bi—Tm system supported by first-principles calculations. *CALPHAD*. Vol. 48. P. 72—78. DOI: 10.1016/j.calphad.2014.11.002
21. Wang, C. P., Zhang, H. L., Tang, A. T., Pan, F. S., Liu, X. J. (2010). Thermodynamic assessments of the Bi—Nd and Bi—Tm systems. *J. Alloys and Compounds*. Vol. 502. P. 43—48
22. Wang, S. L., Gao, F., Gao, S. X., Wang, C. P., Liu, X. J. (2011). Thermodynamic assessments of the Bi—Lu and Lu—Sb systems. *CALPHAD*. Vol. 35. P. 421—426.
23. Shevchenko, M. A., Ivanov, M. I., Berezutsky, V. V., Sudavtsova, V. S. (2016). Thermodynamic properties of alloys of the Bi—Yb dual system. *Zhurn. phys. chemistry*. Vol. 90, No. 4. P. 500—512.
24. Masalsky, T. B. (ed). (1990). Binary Alloy Phase Diagrams 2nd edn (*Metals Park, OH: ASM International*).

## Thermodynamic properties of melts of Bi—Eu system

V. S. Sudavtsova\*, V. A. Shevchuk, L. O. Romanova, M. I. Ivanov

I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of  
Ukraine, Kyiv

E-mail: [and.materials@ukr.net](mailto:and.materials@ukr.net)

*The thermochemical properties of alloys were determined for the first time by calorimetry Bi—Eu system at a temperature of 1200 K in the range of  $0 \leq x_{\text{Bi}} \leq 0,2$  and  $0,77 \leq x_{\text{Bi}} \leq 1,0$ . It is established that the minimum value of the enthalpy of mixing is equal to  $-61,7 \pm 0,5$  kJ/mol at  $x_{\text{Bi}} = 0,5$ .  $\overline{\Delta H_{\text{Eu}}}^{\infty} = -184,7 \pm 16,7$  kJ/mol,  $\overline{\Delta H_{\text{Bi}}}^{\infty} = -206,9 \pm 21,8$  kJ/mol. The activities of the components were calculated according to the model of an of the ideal associated solution (IAR), using the thermochemical properties of the melts of the Bi—Eu. system. It has been established that the activities of the components show large negative deviations from ideal solutions. To predict the enthalpies of formation of LnBi compounds, the available literature data on these parameters are analyzed and the most reliable ones are presented as a dependence on  $\Delta_f H = f(Z_{\text{Ln}})$ . It is established that the enthalpies of formation LnBi change smoothly and monotonically with the exception of Bi—Eu and Bi—Yb systems. This is due to the large size factors for the last two systems. To combine all the enthalpy data of Ln—Bi intermetallic formation of Ln—Bi systems depending on the sequence number Ln, we need similar values for the Eu—Bi compound. But at present they are not known, so based on the above, it was assumed that the value of the minimum enthalpy of mixing will be close to the enthalpy of formation of this compound. This hypothesis is confirmed by data on the enthalpies formation of phase YbBi and equiatomic melts of binary of Yb—Bi system. To confirm the thermodynamic data, we compare the known melting temperatures of the formed intermediate phases, known from the diagrams state Bi—Ln system. The obtained dependences correlate with  $\Delta_f H = f(Z_{\text{Ln}})$  i  $\Delta V = f(Z_{\text{Ln}})$ . This means that the predictions of thermochemical properties accurately reflect the nature of the considered melts of the Bi—Eu system.*

**Keywords:** thermochemical properties, melts, compounds, Bi, Eu.