

**Термодинамічні властивості розплавів системи In—Tb**А. С. Дудник<sup>1</sup>, В. Г. Кудін<sup>2</sup>, Л. О. Романова<sup>1</sup>, В. С. Судацова<sup>1</sup><sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України  
вул. Кржижановського, 3, Київ, Україна, 03142

\*E-mail: sud.materials@ukr.net

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, Київ, Україна, 01033

*Методом ізопериметричної калориметрії досліджено термохімічні властивості розплавів системи In—Tb в інтервалі складів  $0 < x_{Tb} < 0,4$  при  $1625 \pm 1$  К. Одержані дані екстраполювали на недосліджений концентраційний інтервал, враховуючи те, що за умови  $x_{Tb} = 1$  інтегральна і парціальна ентальпії змішування для Tb дорівнюють нулю. Встановлено, що парціальна і мінімальна ентальпії змішування для тербію дорівнюють  $-145 \pm 7$  і  $-40,1 \pm 0,2$  кДж/моль відповідно.*

*Співставлення  $\Delta H_{\min}$ ,  $\Delta \overline{H}_{P3M}^{\infty}$  розплавів п'яти раніше досліджених систем In—Ln залежно від порядкового номера Ln ( $z_{Ln}$ ) разом із одержаними в цій роботі даними показало, що вони описуються однією лінією тренду. Для  $\Delta H_{\min}$  розплавів систем In—Eu(Yb) є дуже незначні відхилення від лінії тренду, але для розмірного фактора ці відхилення є більш значимими. Ентальпії утворення деяких інтерметалідів систем In—Ln відомі, причому більшість їх відноситься до сполуки LnIn<sub>3</sub>. Але між цими даними немає повного узгодження. Результати найбільш сучасної роботи проявляють меншу залежність від порядкового номера лантаноїду і є більш екзотермічними для важких лантаноїдів, порівняно з іншими даними. Порівняно термодинамічні властивості розплавів подвійних систем In (Sn, Sb) —P3M. Встановлено, що енергія взаємодії між даними р-елементами і P3M зростає в такій послідовності: In—P3M → Sn—P3M → Sb—P3M. Це зумовлено тим, що стибій є найкращим акцептором електронів.*

**Ключові слова:** термохімічні властивості, розплави, сполуки, In, Tb.

**Вступ**

Індій і сплави індію з різними металами використовують як легкоплавкі теплоносії, напівпровідникові матеріали, а також як безсвинцеві припої. Згідно з діаграмою стану системи In—Tb, її компоненти утворюють 5 сполук, із яких самою тугоплавкою є TbIn з  $T_{пл} = 1533$  К і вузькою областю гомогенності, яка плавиться конгруентно [1]. Далі наведено формули сполук, із яких температури плавлення і розкладу (підкреслено) сполук In з Tb: TbIn — 1260 °С, Tb<sub>2</sub>In — 1180 °С, Tb<sub>5</sub>In<sub>3</sub> — 1190 °С, Tb<sub>5</sub>In<sub>3</sub> — 1140 °С, TbIn<sub>3</sub> — 1140 °С. Ясно, що вони є не дуже тугоплавкими. В роботі [2] визначено термодинамічні властивості розплавів системи In—Tb методом ЕРС при 673—873 К.

Дані про термодинамічні властивості різних фаз і особливо рідкої необхідні для науково обґрунтованої розробки методів отримання вказаних матеріалів і сплавів. Тому мета роботи — дослідити ентальпії змішування розплавів системи In—Tb в інтервалі складів  $0 < x_{Tb} < 0,4$  за температури  $1625 \pm 1$  К.

Термодинамічні властивості розплавів In з Tb до цього часу не досліджено. В даній роботі вивчено термохімічні властивості розплавів системи In—Tb в інтервалі складів  $0 < x_{Tb} < 0,4$  за температури  $1625 \pm 1$  К методом ізопериметричної калориметрії.

### Експериментальна методика

Методика експериментів на ізопериметричному калориметрі описана в роботі [2]. Для дослідів використано наступні матеріали: In (99,99%), Tb (99,8%), Mo і W (99,96%). Досліди проводили в молібденових або корундових тиглях, футерованих оксидом ітрію.

Калориметр калібрували зразками металу-розчинника, тобто In (на початку), і вольфрамом (в середині і кінці досліду). Розрахунок теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків, виконували за рівнянням теплового балансу

$$K \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt = \Delta H_T + n_i \Delta H_{298}^T,$$

де  $K$  — коефіцієнт теплообміну калориметра, що визначається за калібрувальним елементом  $A$  як  $K = \Delta H_{298}^{T_0}(A) n_A / \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt$ ;  $\tau_{\infty}$  — час повернення температури до базової лінії під час запису фігури теплообміну;  $T - T_0 = \Delta T$  — різниця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра;  $t$  — час;  $n_i$  — кількість молів металу в зразку;  $\Delta H_{298}^T$  — ентальпія нагріву 1 молю зразка від 298 К до температури досліду, розрахована за рівняннями з роботи [3].

З парціальних ентальпій змішування одного компонента обчислювали аналогічні параметри для другого інтегруванням рівняння Гіббса—Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховані за рекурсивним рівнянням

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

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

Встановлені нами дані екстраполювали на недосліджений концентраційний інтервал, враховуючи те, що за умови  $x_{Tb} = 1$  інтегральна і парціальна ентальпії змішування для Tb дорівнюють нулю. Згладжування та узгодження експериментальних даних між собою проведено за допомогою програми, що використовує модель ідеального асоційованого розчину (IAP).

### Результати та їх обговорення

Встановлені в досліді парціальні ентальпії змішування розплавів системи In—Tb за температури  $1625 \pm 1$  К наведено у табл. 1.

Результати вимірювання парціальних і інтегральних ентальпій змішування розплавів системи In—Tb за  $T = 1625 \pm 1$  К наведено на рис. 1.

**Т а б л и ц я 1. Встановлені в дослідях парціальні ентальпії змішування Tb в розплавах системи In—Tb за температури 1625 ± 1 К**

$x_{Tb}$	$\Delta\bar{H}_{Tb}$	$x_{Tb}$	$\Delta\bar{H}_{Tb}$
0,010	-127,0	0,216	-108,1
0,028	-122,1	0,226	-99,9
0,045	-119,0	0,239	-101,7
0,060	-124,3	0,247	-93,2
0,075	-115,1	0,257	-106,6
0,087	-120,0	0,266	-101,9
0,107	-112,0	0,283	-95,6
0,134	-110,2	0,292	-91,7
0,150	-110,3	0,307	-91,4
0,159	-109,4	0,319	-94,5
0,173	-105,7	0,327	-103,4
0,186	-104,2	0,337	-88,5
0,203	-105,8	0,345	-91,8

Одержану нами сукупність даних апроксимували поліноміальними залежностями, з допомогою яких розрахували їх значення за умови округлених складів (табл. 1).

Перша парціальна і мінімальна ентальпія змішування для тербію дорівнюють  $-145 \pm 7$  і  $-40,1 \pm 0,2$  кДж/моль відповідно. Ці параметри близькі до встановлених нами раніше для рідких сплавів подвійних систем In—La (Ce) [4—6] і незначно відрізняються від параметрів для In—Eu (Yb) [7, 8]. На основі цього можна прогнозувати термохімічні властивості розплавів систем In—РЗМ, які до цього часу недостатньо або зовсім не досліджені.

На теперішній час є багато даних про ентальпії утворення інтерметалідів у системах In—Ln, причому більшість з них відноситься до сполук складу  $In_3Ln$  (рис. 2). Але слід відмітити, що між цими даними [2, 9—10] немає повного узгодження. За результатами найбільш сучасної роботи (Meschel, 2002 [9]), ентальпії утворення інтерметалідів проявляють меншу залежність від порядкового номера лантаніду і є більш

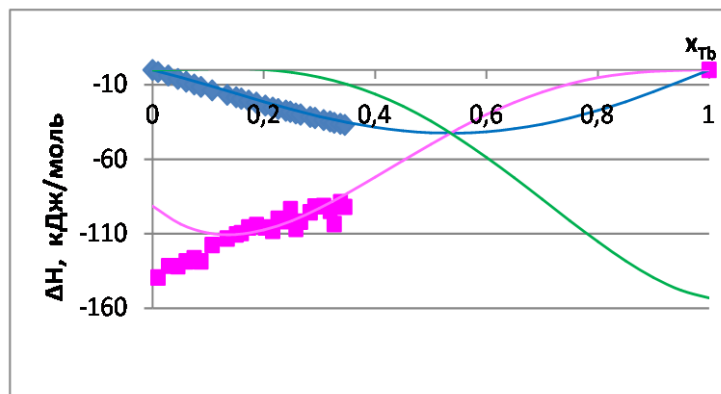


Рис. 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи In—Tb за температури 1625 ± 1 К.

**Т а б л и ц я 2.** Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи In—Tb за температури  $1625 \pm 1$  К

$x_{Tb}$	$-\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta \bar{H}_{In}$ , кДж/моль	$-\Delta \bar{H}_{Tb}$ , кДж/моль
0	0,0	0,0	125,4
0,1	11,9	0,60	113,4
0,2	22,6	2,2	104,2
0,3	32,2	5,3	95,1
0,4	40,4	11,3	84,0
0,5	46,5	22,7	70,3
0,6	49,5	42,9	53,9
0,7	48,2	76,4	36,1
0,8	40,9	128,6	19,0
0,9	25,6	205,9	5,5
1	0	315,7	0

екзотермічними для важких лантаноїдів. Для системи Eu—In відсутня сполука такого складу, а експериментальних даних для інших сполук немає. Тому порівняти систему In—Ln з іншими можна тільки одним методом — розрахувати ентальпію утворення твердого сплаву складу  $\text{EuIn}_3$ , який являє собою суміш сполук  $\text{EuIn}_2$  та  $\text{EuIn}_4$ , за формулою  $(3\Delta_f H(\text{EuIn}_2) + 5\Delta_f H(\text{EuIn}_4))/8 = (-3 \cdot 39,7 - 5 \cdot 29,5)/8 = -36,1$  кДж/моль), де дані для сполук  $\text{EuIn}_2$  та  $\text{EuIn}_4$  є результатом моделювання за IAP (табл. 2). Видно, що отримане число є помітно менш екзотермічним, ніж експериментальні літературні дані для аналогічних систем. Це можна пояснити різницею в розмірах атомів компонентів, яка перешкоджає ефективній взаємодії між останніми (рис. 3). Звідси випливає, що для ітербію теж можна очікувати таку аномалію в ентальпії утворення сполуки  $\text{In}_3\text{Yb}$ . Вона не спостерігалася експериментально (Palenzona, 1974 [7]), тому ці дані потребують перевірки.

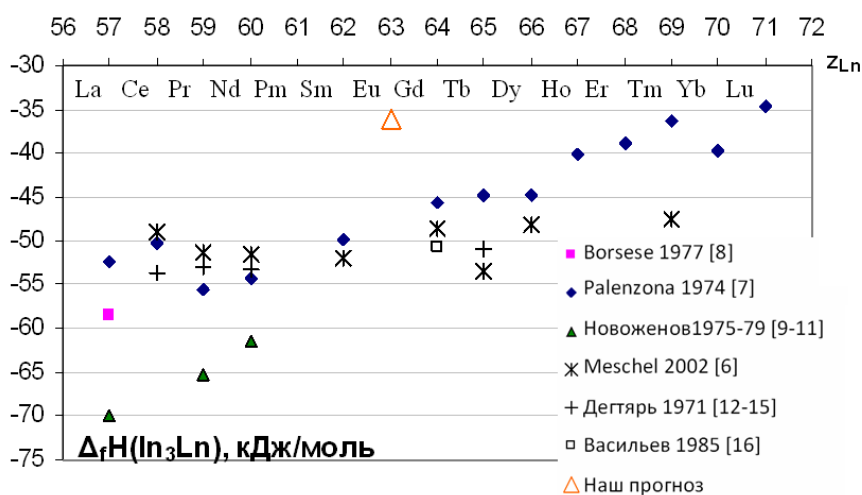


Рис. 2. Залежності ентальпії утворення сполук  $\text{In}_3\text{Ln}$  (або твердого сплаву такого складу) від порядкового номера Ln ( $Z_{Ln}$ ) за літературними даними та нашою оцінкою.

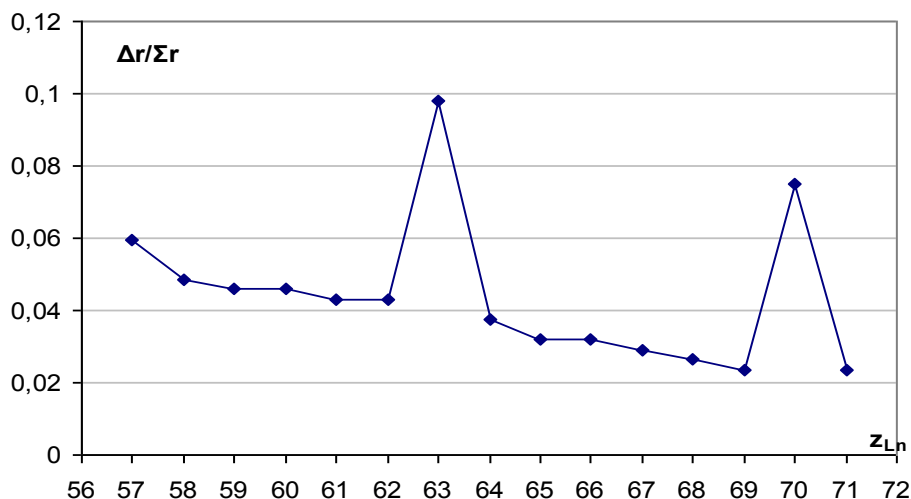


Рис. 3. Залежність розмірного фактора  $\Delta r / \Sigma r = |r_{Ln} - r_{In}| / (r_{Ln} + r_{In})$  для систем In—Ln від порядкового номера Ln ( $z_{Ln}$ ) [17].

**Т а б л и ц я 3.** Мінімальні значення ентальпій змішування, перші парціальні мольні ентальпії других компонентів (РЗМ) і різниці мольних об'ємів і електронегативностей компонентів розплавів In—РЗМ залежно від порядкового номера для розплавів системи In—Ln

In—E	Z	$\Delta H_{\min}$	$\overline{\Delta H}_{PЗМ}^{\infty}$	T, K	$\Delta V$	$\Delta \chi$
La	57	-43,4	-153,6		6,843	0,68
Ce	58	-43,5	-153		4,99	0,66
Pr	59				5,107	0,65
Nd	60				4,869	0,64
Pm	61				15,707	1,78
Sm	62				4,24	0,61
Eu	63	-35,1	-122		13,293	0,58
Gd	64	-39,4	-126,5		4,274	0,58
Tb	65				3,557	0,58
Dy	66				3,277	0,56
Ho	67				3,035	0,55
Er	68				2,754	0,54
Tm	69				2,419	0,55
Yb	70	-36,5	-113		9,191	0,68
Lu	71				2,056	0,51

Лантаноїди мають специфічну тенденцію до монотонної зміни різних фізико-хімічних властивостей із підвищенням їх атомного номера, що має стандартні винятки (Ce, Eu, Yb). Таку поведінку часто можна пояснити розмірним фактором:  $\Delta r / \Sigma r = |r_1 - r_2| / (r_1 + r_2)$ .

Термодинамічні властивості п'яти із цих систем досліджено методом калориметрії в широкому інтервалі концентрацій [8—22]. Значення  $\Delta H_{\min}$ ,

$\overline{\Delta H}_{\text{PЗМ}}^{\infty}$  цих розплавів наведено в табл. 3, а їх функція залежності від порядкового номера РЗМ — на рис. 3. Нами співставлено  $\Delta H_{\text{min}}$ ,  $\overline{\Delta H}_{\text{PЗМ}}^{\infty}$  розплавів п'яти раніше досліджених систем In—Ln залежно від порядкового номера Ln ( $z_{\text{Ln}}$ ) на рис. 4 із одержаними в цій роботі даними. Видно, що вони описуються однією лінією тренду. Для  $\Delta H_{\text{min}}$  розплавів систем In—Eu(Yb) є незначні відхилення від лінії тренду. Але для розмірного фактора ці відхилення від лінії тренду є більш значними, що вимагає додаткового пояснення і накопичення даних про термохімічні властивості розплавів систем In—Ln.

З урахуванням одержаної аналогічної залежності нами зроблено прогноз термохімічних властивостей розплавів ряду недосліджених систем. Якщо в подальшому визначити термохімічні властивості розплавів цих систем, є сподівання, що експериментальні дослідження підтвердять отримані дані.

Цікаво було порівняти термохімічні властивості розплавів системи In—Eu з даними для споріднених систем Eu—метал, серед яких на даний час нами добре досліджені лише одна — Eu—Al [8, 23, 24]. Виявилось, що взаємодія Eu з In є значно сильнішою ( $\Delta H_{\text{min}} = -36,5$  кДж/моль), ніж з Al ( $\Delta H_{\text{min}} = -23,0$  кДж/моль). Імовірно, це обумовлено меншим впливом розмірного фактора для системи In—Eu, який перешкоджає ефективній взаємодії компонентів системи Eu—Al, а також більшою різницею електронегативностей у системі In—Eu у порівнянні з Eu—Al (табл. 3). Видно, що ці залежності є практично монотонні це зумовлено близькими значеннями різниць мольних об'ємів і електронегативностей (рис. 4, б).

Далі нами розроблено за моделлю активності компонентів вивчених розплавів з використанням двох асоціатів (рис. 5), які слід було очікувати, вони виявилися великими від'ємними відхиленнями від ідеальних розчинів. подібними до тих, які характерні для розплавів систем In—La(Ce). Це суттєво розширює інформацію про природу міжатомної взаємодії в розглянутих розплавах.

Нами також порівняно термодинамічні властивості розплавів подвійних систем Sn (Sb)—РЗМ. Встановлено, що енергія взаємодії між даними *p*-елементами і РЗМ зростає в такій послідовності: In—РЗМ → Sn—РЗМ → Sb—РЗМ. Це зумовлено тим, що стибій є найкращим акцептором електронів.

Зараз відомою є ентальпія утворення сполуки TbIn<sub>3</sub>, яка дорівнює  $-48,5$  кДж/моль [2]. Порівняння цього значення з ентальпією змішування

**Т а б л и ц я 3.** Атомний радіус, електронегативність компонентів, розмірний та електрохімічний фактор подвійних систем, що містять компоненти Al, In, Eu

Елемент	Атомний радіус $r$ , нм [12]	Розмірний фактор у системі з Eu $\Delta r / \Sigma r$	Електронегативність (за Полінгом) $\chi$ [13]	$\chi_{\text{Me}} - \chi_{\text{Eu}}$
Al	0,143	0,171	1,61	0,41
In	0,166	0,098	1,78	0,58
Eu	0,202		1,20	

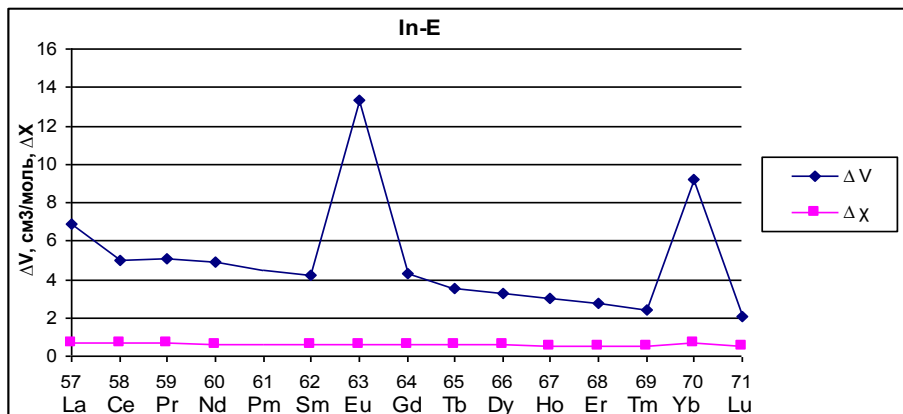
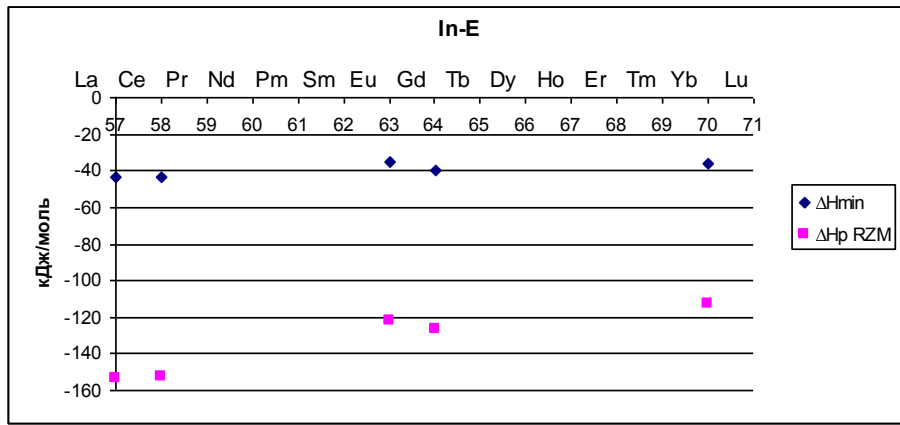


Рис. 4. Залежності  $\Delta H_{\min}$ ,  $\Delta H_{\text{PЗМ}}$  (а) і різниць мольних об'ємів компонентів (б) від порядкового номера лантаноїду.

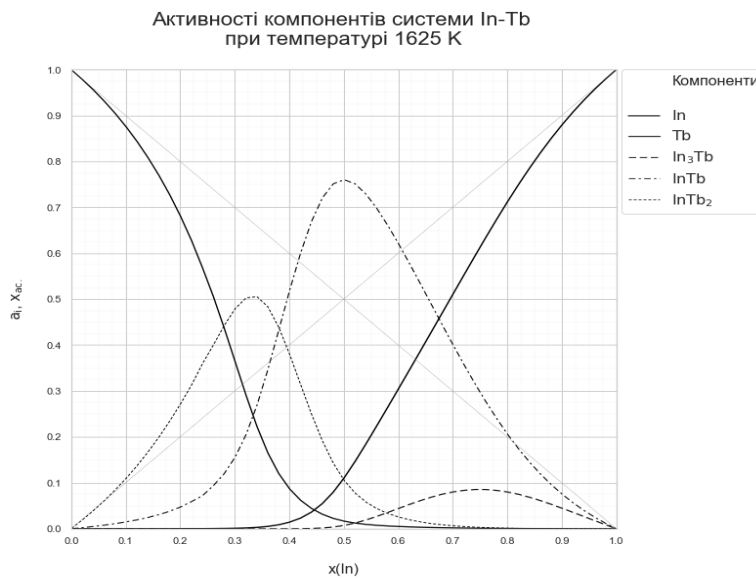


Рис. 5. Активності компонентів розплавів системи In—Tb при  $1625 \pm 1$  К.

розплаву відповідного складу показало, що перше значення є лише трохи більш екзотермічним, як і слід було очікувати.

### Висновки

Методом калориметрії вперше визначено ентальпії змішування розплавів системи In—Tb за умови  $0 < x_{Tb} < 0,4$  і 1625 К. Одержані дані екстраполювали на недосліджений концентраційний інтервал, враховуючи те, що за умови  $x_{Tb} = 1$  інтегральна і парціальна ентальпії змішування для Tb дорівнюють нулю. Встановлено, що перша парціальна для тербію і мінімальна ентальпія змішування дорівнюють  $-145 \pm 7$  і  $-40,1 \pm 0,2$  кДж/моль відповідно.

Співставлення  $\Delta H_{\min}$ ,  $\overline{\Delta H}_{\text{рзм}}^{\infty}$  розплавів п'яти раніше досліджених систем In—Ln від порядкового номера Ln ( $z_{Ln}$ ) разом із одержаними в цій роботі даними показало, що вони описуються однією лінією тренду з невеликим відхиленням для розплавів подвійних систем In—Eu(Tb).

### Цитована література

1. Masalsky T.B. (1990). Binary Alloy Phase Diagrams 2nd edn (Metals Park, OH: ASM International).
2. Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. (1989). *Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов.* (Справ.). Челябинск: Металлургия, Челяб. отд. 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. De Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K. Cohesion in Metals. Transition metal alloys. // in F.R. De Boer, D.G. Pettifor eds., Cohesion and structure Series, North-Holland, Amsterdam etc., 1988. 758 p.
6. Meschel S.V., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of some lanthanide indium compounds by high temperature direct synthesis calorimetry. *J. Alloys and Compounds.* 2002. 337. P. 115—119.
7. Palenzona A., Cirafici S. Dynamic differential calorimetry of intermetallic compounds: III. Heats of formation, heats and entropies of fusion of REIn<sub>3</sub> and RETl<sub>3</sub> compounds. *Thermochim. Acta.* 1974. 9. P. 419.
8. Borsese A., Calabreta A., Delfino S., Ferro R. Measurements of heats of formation in the lanthanum-indium system. *J. Less-Common Met.* 1977. 51. 45 p.
9. Серебренников В.В., Новоженев В.А., Школьникова Т.М. Теплоты образования сплавов лантана с индием. *Журнал физической химии.* 1975. Том 49. Вып. 11. С. 3012.
10. Серебренников В.В., Новоженев В.А., Школьникова Т.М. Теплоты образования сплавов празеодима с индием. *Журнал физической химии.* Том 50. (1976) 2401—2402.
11. Серебренников В.В., Новоженев В.А., Школьникова Т.М. Теплоты образования сплавов неодима с индием. *Журнал физической химии.* 1979. Вып. 8. Деп-в ВИНТИ 16.01.1979. № 89.
12. Дегтярь В.А., Внучкова Л.А., Баянов А.П., Серебренников В.В. Термодинамическое исследование жидких церий-индиевых сплавов. *Журнал физической химии.* 1971. Том 45. № 6. С. 1594.



13. Дегтярь В.А., Баянов А.П., Внучкова Л.А., Серебренников В.В. Термодинамика жидких празеодим-индиевых сплавов. *Журнал физической химии*. 1971. Том 45. № 7. С. 1816—1818.
14. Дегтярь В.А., Баянов А.П., Серебренников В.В. Термодинамика взаимодействия неодима с индием. Тр. Томского ун-та, 1971. Том 204. С. 401—402.
15. Баянов А.П., Ганченко Е.Н., Афанасьев Ю.А. Исследование термодинамических свойств сплавов тербия с индием и свинцом методом ЭДС. *Журнал физической химии*. 1977. Том 51. С. 2381—2382.
16. Vasiliev V.P., Khue V.D. Thermodynamic Properties of Phases in the Gadolinium-Indium System for Gadolinium Concentrations up to 50% (at.) // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 21 (1985) 1144—1148.
17. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.
18. Березуцкий В.В., Иванов М.И., Шевченко М.О., Судавцова В.С. Термодинамічні властивості сплавів подвійної системи Eu—In // Порошковая металлургия. 2014. Т. 53, № 11—12. С. 93—103. (Berezutski V.V., Ivanov M.I., Shevchenko M.O., Sudavtsova V.S. Thermodynamic properties of Eu—In alloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, March 2015. Vol. 53, No. 11—12. P. 693—700. DOI: 10.1007/s11106-015-9665-z)
19. Иванов М.И., Березуцкий В.В., Шевченко М.О., Судавцова В.С. Термодинамічні властивості сплавів подвійної системи Ce—In. Порошковая металлургия. 2015. Том 54, № 3—4. С. 84—92 (Ivanov M.I., Berezutski V.V., Shevchenko M.O., Sudavtsova V.S. Thermodynamic properties of binary Ce—In alloys // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, July 2015, Vol. 54, No. 3—4. P. 194-200. DOI: 10.1007/s11106-015-9698-3).
20. Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В., Судавцова В.С. Термодинамические свойства сплавов двойной системы Gd—In. *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90, № 1. С. 3—12 (Thermodynamic properties of alloys of the binary Gd—In system // *Russian J. Phys. Chem. A*. 2016. Vol. 90, No. 1. P. 3—12, DOI: 10.1134/S0036024415120274)
21. Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В., Судавцова В.С. Термодинамические свойства сплавов двойной системы In—Yb. *Журн. физ. химии*. 2016. Том 90, № 6. С..
22. Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В., Судавцова В.С. Термодинамические свойства сплавов двойной системы In—La. *Журн. физ. химии*. 2016. Том 90, № 6. С. 823—826.
23. Дубинин В.А., Кобер В.И., Кочкин В.И., Ничков И.Ф. Термодинамические свойства жидкометаллических растворов европий-индий. *Журнал физической химии*. 1985. Том 59, №5. С. 1258—1260.
24. Иванов М.И., Березуцкий В.В., Шевченко М.О., Кудин В.Г., Судавцова В.С. Термодинамічні властивості рідких сплавів системи Al—Eu. Порошковая металлургия. 2011. № 7/8. С. 189—196.

### References

1. Masalsky, T. B. (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams* 2nd edn (Metals Park, OH: ASM International).
2. Lebedev, V. A., Kober, V. I., Yamshchikov, L. F. (1989). *Thermochemistry of alloys of rare-earth and actinoid elements*. Really. ed. Chelyabinsk: Metallurgy, Chelyabinsk. Dep. P. 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.* V. 36 (1). P. 39—52.
4. Dinsdale, A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *Calphad*. Vol. 15, No 4. P. 319—427.

5. De Boer, F. R., Boom, R., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R., Niessen, A. K. (1988). Cohesion in Metals. Transition metal alloys. // in F.R. De Boer, D.G. Pettifor eds., Cohesion and structure Series, North-Holland, Amsterdam etc. P. 758.
6. Colinet, C. (1995). The thermodynamic properties of rare earth metallic systems. *J. Alloys Compd.* Vol. 225. P. 409—422.
7. Meschel, S. V., Kleppa, O. J. (2002). Standard enthalpies of formation of some lanthanide indium compounds by high temperature direct synthesis calorimetry. *J. Alloys and Compounds.* 337. P. 115—119.
8. Palenzona, A., Cirafici, S. (1974). Dynamic differential calorimetry of intermetallic compounds: III. Heats of formation, heats and entropies of fusion of REIn<sub>3</sub> and RETl<sub>3</sub> compounds. *Thermochim. Acta*, 9. S. 419.
9. Borseese, A., Calabreta, A., Delfino, S., Ferro, R. (1977). Measurements of heats of formation in the lanthanum-indium system. *J. Less-Common Met.* 51. S. 45.
10. Serebrennikov, V. V., Novozhenov, V. A., Shkolnikova, T. M. (1975). Heats of formation of alloys of lanthanum with indium. *J. Physical Chemistry.* Vol. 49. Issue 11. P. 3012.
11. Serebrennikov, V. V., Novozhenov, V. A., Shkolnikova, T. M. (1976). Heats of formation of alloys of praseodymium with indium. *J. Physical Chemistry.* Vol. 50. Issue 11. S. 2401—2402.
12. Serebrennikov, V. V., Novozhenov, V. A., Shkolnikova, T. M. (1979). Heats of formation of alloys of neodymium with indium. *J. Physical Chemistry.* Vol. 50. Issue 8. Deposited in VINITI 01/16/1979. No. 89.
13. Degtyar, V. A., Vnuchkova, L. A., Bayanov, A. P., Serebrennikov, V. V. (1971). Thermodynamic study of liquid cerium-indium alloys. *J. Physical Chemistry*, Vol. 45. No. 6. S. 1594.
14. Degtyar, V. A., Bayanov, A. P., Vnuchkova, L. A., Serebrennikov, V. V. (1971). Thermodynamics of liquid praseodymium-indium alloys. *J. Physical Chemistry*, Vol. 45. No. 7. S. 1816—1818.
15. Degtyar, V. A., Bayanov, A. P., Serebrennikov, V. V. (1971). Thermodynamics of interaction of neodymium with indium. *Proceedings of the Tomsk University*, T. 204. S. 401—402.
16. Bayanov, A. P., Ganchenko, E. N., Afanasyev, Yu. A. (1977). Investigation of the thermodynamic properties of terbium alloys with indium and lead by the EMF method. *J. Physical Chemistry.* T. 51. S. 2381—2382.
17. Vasiliev, V. P., Khue, V. D. (1985). Thermodynamic Properties of Phases in the Gadolinium-Indium System for Gadolinium Concentrations up to 50% (at.). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 21. S. 1144—1148.
18. Rabinovich, V. A., Khavin, Z. Ya. (1977). A short chemical reference book. L.: Chemistry. 376 p.
19. Berezutski, V. V., Ivanov, M. I., Shevchenko, M. O., Sudavtsova, V. S. (2015). Thermodynamic properties of Eu–In alloys // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, March, Vol. 53, No. 11—12. P. 693—700. DOI: 10.1007/s11106-015-9665-z.
20. Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Shevchenko, M. O., Sudavtsova, V. S. (2015). Thermodynamic properties of binary Ce–In alloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* Vol. 54, No. 3—4. P. 194—200. DOI: 10.1007/s11106-015-9698-3.
21. Thermodynamic properties of alloys of the binary Gd–In system. *Russian J. Phys. Chem. A*, 2016, Vol. 90, No. 1, P. 3—12. DOI: 10.1134/S0036024415120274.
22. Shevchenko, M. A., Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Sudavtsova, V. S. (2016). Thermodynamic properties of alloys of the binary In–Yb system. *Russian J. Phys. Chem. A.* Vol. 90, No. 5. P. 893—902. DOI: 10.1134/S0036024416050289).
23. Shevchenko, M. A., Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Sudavtsova, V. S. (2016). Thermodynamic properties of alloys of the binary In–La system. *Russian J. Phys. Chem. A.* Vol. 90, No. 6, P. 1101—1114. DOI: 10.1134.

24. Dubinin, V. A., Kober, V. I., Kochkin, V. I., Nichkov, I. F. (1985). Thermodynamic properties of liquid metal solutions of europium-indium. J. Physical chemistry. Vol. 59, No. 5. P. 1258—1260.
25. Ivanov, M. I., Shevchenko, M. O., Berezutski, V. V., Kudin, V. G., Sudavtsova, V. S. (2011). Thermodynamic properties of Al—Eu liquid alloys. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Vol. 50, No. 7—8, P. 538—543—196.

### Thermodynamic properties of alloys In—Tb system

A. S. Dudnik<sup>1</sup>, V.G Kudin<sup>2</sup>, L. O. Romanova<sup>1</sup>, V. S. Sudavtsova<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>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)

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv

*The method of isoportic calorimetry investigated the thermochemical properties of the melt In—Tb system in the range of compositions  $0 < x_{In} < 0,4$  at  $1625 \pm 1$  K. The obtained data were extrapolated on a non-investigated concentration interval, given that when  $x_{Tb} = 1$  integral and partial to Tb enthalpia mixing is zero. It was established that the first partial for Terbium and the minimum enthalpy of mixing is  $-145 \pm 7$  and  $-40,1 \pm 0,2$  kJ/mol respectively. Comparison of  $\Delta H_{min}$ ,  $\overline{\Delta H}_{P3M}^{\infty}$  the melt of five previously investigated In—Ln systems from the serial number Ln ( $z_{Ln}$ ), together with the data obtained in this papper, showed that they are described by one trend line. For  $\Delta H_{min}$  In—Eu (Yb) melts (Yb) are very slight deviations from the trend line. But for dimensional factor, these deviations from the trend line are more significant. Enthalpia of the formation of some In—Ln intermetallides are known, with most of them relate to the  $LnIn_3$  compound. But there is no full reconciliation between these data. The results of the most modern work exhibit less dependence on the serial number of lanthanides and are more exothermic for heavy lanthanides, compared with other data. Comparing thermochemical properties of double Sn (Sb)—REM melt systems. It has been established that the energy of the interaction between the data p-elements and REM increases in such a sequence: In-REM  $\rightarrow$  Sn—REM  $\rightarrow$  Sb—REM. This is due to the fact that the stibium is the best acceptor of electrons.*

**Keywords:** thermochemical properties, melts, compounds, In, Tb.