

Фазові рівноваги та фазові перетворення

УДК 541.122

<https://doi.org/10.15407/materials2023.06.099>

Дослідження і моделювання термодинамічних властивостей розплавів систем Ві—Сu—Eu і Сu—Eu

В. А. Шевчук¹, Л. О. Романова¹, В. Г. Кудін², М. І. Іванов¹,
В. С. Судавацова^{1*}

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН
України

Україна, 03142, Київ, вул. Кржижановського, 3

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

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Україна, 01033, Київ, вул. Володимирська, 64

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ві—Сu—Eu вперше визначено методом калориметрії по трьох променевих перерізах з постійним співвідношенням двох компонентів: $x_{Cu}/x_{Eu} = 0,3/0,7$, $x_{Eu}/x_{Bi} = 0,23/0,77$, $x_{Eu}/x_{Bi} = 0,8/0,2$ при $T = 1400 \pm 1$ К. Показано, що парціальні та інтегральні ентальпії змішування вивчених розплавів в основному екзотермічні, хоча парціальні ентальпії міді є додатними. Це зумовлено тим, що мідь має малу спорідненість до Ві та Eu. Але після додавання у розплав Cu_xEu_{1-x} вісмуту тепловий ефект розчинення останнього зростає. Це викликано утворенням сильних зв'язків між Ві та Eu. У двох інших перерізах все відбувається навпаки. З використанням літературних ентальпій змішування розплавів системи Сu—Eu, досліджених методом калориметрії при 1313—1480 К в усьому інтервалі складів, обчислено енергії Гіббса, ентальпії і ентропії утворення розплавів і інтерметалідів, їх температурно-концентраційні залежності, а із них — криву ліквідуса діаграми стану вивченої системи за моделлю ідеального асоційованого розчину. З критично проаналізованих термодинамічних властивостей розплавів систем Сu—Eu, Ві—Сu і Ві—Eu виведено їх достовірні дані, з яких розраховано аналогічні параметри для рідких сплавів потрійної системи Ві—Сu—Eu за різними відомими моделями.

Ключові слова: калориметрія, розплави, інтерметаліди, термодинамічні властивості, системи Ві—Сu—Eu, Сu—Eu, модель ідеального асоційованого розчину, діаграма стану.

Вступ

Вісмут має цікаві магніто-резистивні характеристики та малорозмірні ефекти, його електронні властивості принципово відрізняються від подібних в звичайних металах через його складну та надто анізотропну поверхню Фермі [1, 2]. Подвійні та потрійні сплави і сполуки багатьох систем Ві з *d*- і *f*-елементами проявляють термоелектричні, магнітні властивості, серед них також є як легко-, так і тугоплавкі матеріали. Для отримання таких матеріалів необхідно знати їх діаграми стану та термодинамічні властивості різних фаз і особливо рідкої, тому що більшість з них отримується плавленням.

Тому мета даної роботи — провести дослідження парціальних ентальпій змішування компонентів розплавів системи Ві—Cu—Eu методом ізопериметричної калориметрії, розрахунок термодинамічних властивостей розплавів і сполук Cu з Eu за моделлю ідеального асоційованого розчину (IAR), а також за різними “геометричними” та “аналітичною” моделями для розплавів системи Ві—Cu—Eu, використовуючи аналогічні дані для подвійних обмежуючих підсистем.

Методика проведення експериментів та обробки результатів

Методику експериментів на даному ізопериметричному калориметрі описано в роботі [3]. Для проведення дослідів використано такі метали: європій (99,9%), вісмут (99,9999%), мідь (99,9999%) та молібден (99,6%). Зразки масою 0,013—0,047 г у твердому стані з $T = 298$ К вводили в досліджуваний розплав, який на початку експериментів мав масу 1,3—1,7 г. Дослідження проводили у молібденових тиглях.

Калібрування калориметра здійснювали на початку, в середині та в кінці всіх дослідів молібденом, який не взаємодіє з розплавами впродовж 2—3 год. Такі калібрування дозволили простежити зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його ефективної теплоємності), який протягом всієї серії дослідів плавно зростає в 1,2—1,4 рази завдяки збільшенню маси сплаву в тиглі.

Для розрахунку теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків, використовували рівняння теплового балансу, з якого легко отримати парціальні ентальпії змішування *i*-го компонента:

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

де K — коефіцієнт теплообміну калориметра, що визначається за

калібрувальним компонентом A (Mo) як $k = \Delta H_{298}^{T_0}(A) n_A / \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt$;

τ_{∞} — час повернення температури до базової лінії при запису фігури теплообміну; $T - T_0 = \Delta T$ — різниця температур тигля з розплавом

та ізотермічної оболонки калориметра; t — час; ΔH_T — ентальпія розчинення зразка; n_i — кількість молів металу в зразку; ΔH_{298}^T — ентальпія нагрівання 1 моля зразка від 298 К до температури досліджу, розрахована за рівняннями з роботи [4].

Інтегральні ентальпії змішування розраховували 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} при додаванні $(n+1)$ -го зразка.

Результати експериментів

Для досліджень вибрано сплави трьох променевих перерізів з постійним співвідношенням двох компонентів: $x_{Cu}/x_{Eu} = 0,3/0,7$, $x_{Eu}/x_{Bi} = 0,23/0,77$, $x_{Eu}/x_{Bi} = 0,8/0,2$ і $T = 1400 \pm 1$ К. На першому етапі були визначені парціальні ентальпії змішування компонентів в розплавах цих перерізів, а із них розраховано інтегральні величини.

Т а б л и ц я 1. Парціальні і інтегральні ентальпії змішування (кДж/моль) розплавів вивчених трьох перерізів, одержаних безпосередньо в дослідженнях

Cu ₃₀ Eu ₇₀			Eu ₂₃ Bi ₇₇			Eu ₈₀ Bi ₂₀		
x _{Bi}	$\overline{\Delta H}_{Bi}$	ΔH	x _{Cu}	$\overline{\Delta H}_{Cu}$	ΔH	x _{Cu}	$\overline{\Delta H}_{Cu}$	ΔH
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,0241	-173,1	-6,74	0,016	34,1	-33,5	0,0261	24,3	-37
0,0302	-170,1	-7,76	0,028	36,2	-32,6	0,0362	20,2	-36,4
0,0352	-157,6	-8,53	0,037	31,6	-32	0,0453	25,2	-35,8
0,0412	-168,5	-9,53	0,047	33,2	-31,4	0,0534	19,4	-35,3
0,0456	-152,8	-10,2	0,058	27,6	-30,7	0,0629	22,8	-34,7
0,0522	-150,1	-11,2	0,07	34	-29,9	0,0703	21,6	-34,3
0,0561	-160,4	-11,8	0,077	27,7	-29,4	0,0806	20,1	-33,7
0,0641	-164,1	-13,1	0,088	31,2	-28,7	0,0884	12,6	-33,3
0,0721	-164,4	-14,4	0,097	27,9	-28,1	0,0962	18,4	-32,9
0,0801	-152,8	-15,5	0,106	25,7	-27,6	0,1045	16,1	-32,4
0,0862	-149,1	-16,4	0,114	26,8	-27,1	0,1122	17,3	-32
0,0961	-150,5	-17,9	0,12	30	-26,7	0,1191	18,1	-31,6
0,1032	-154,3	-19	0,13	29,1	-26,1	0,1262	23,3	-31,2
0,1112	-143,7	-20,1	0,142	23,3	-25,4	0,1312	13,5	-30,9
0,181	-140,1	-29,5	0,151	26,8	-24,9	0,1381	19,8	-30,5
0,1261	-147,8	-21,6	0,162	27,4	-24,2	0,1461	12,9	-30,1
0,1332	-151,6	-22,6	0,17	23,2	-23,7	0,1542	10,3	-29,7
0,1422	-137,6	-23,8	0,181	25,1	-23,1	0,1642	17,7	-29,2
0,1501	-146,5	-24,9	0,192	28,3	-22,4	0,1662	4,9	-29,1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,1581	-150,3	-26,1	0,199	27,2	-22	0,1712	18,2	-28,8
0,1632	-144,1	-26,8	0,208	22,4	-21,5	0,1786	14,6	-28,4
0,1711	-139,6	-27,9	0,217	26,6	-20,9	0,1842	15,6	-28,1
0,1782	-130,8	-28,8	0,224	22,1	-20,5	0,1912	16,8	-27,7
0,1832	-146,4	-29,5	0,23	23,5	-20,2	0,1961	13,3	-27,5
0,1891	-133,8	-30,3	0,236	20,8	-19,9	0,2022	8,1	-27,2
0,1972	-131,9	-31,3	0,24	19,9	-19,7	0,2082	14,1	-26,9
0,2059	-138,3	-32,4						
0,2101	-128,6	-32,9						
0,2162	-131,1	-33,7						
0,2211	-126,2	-34,3						

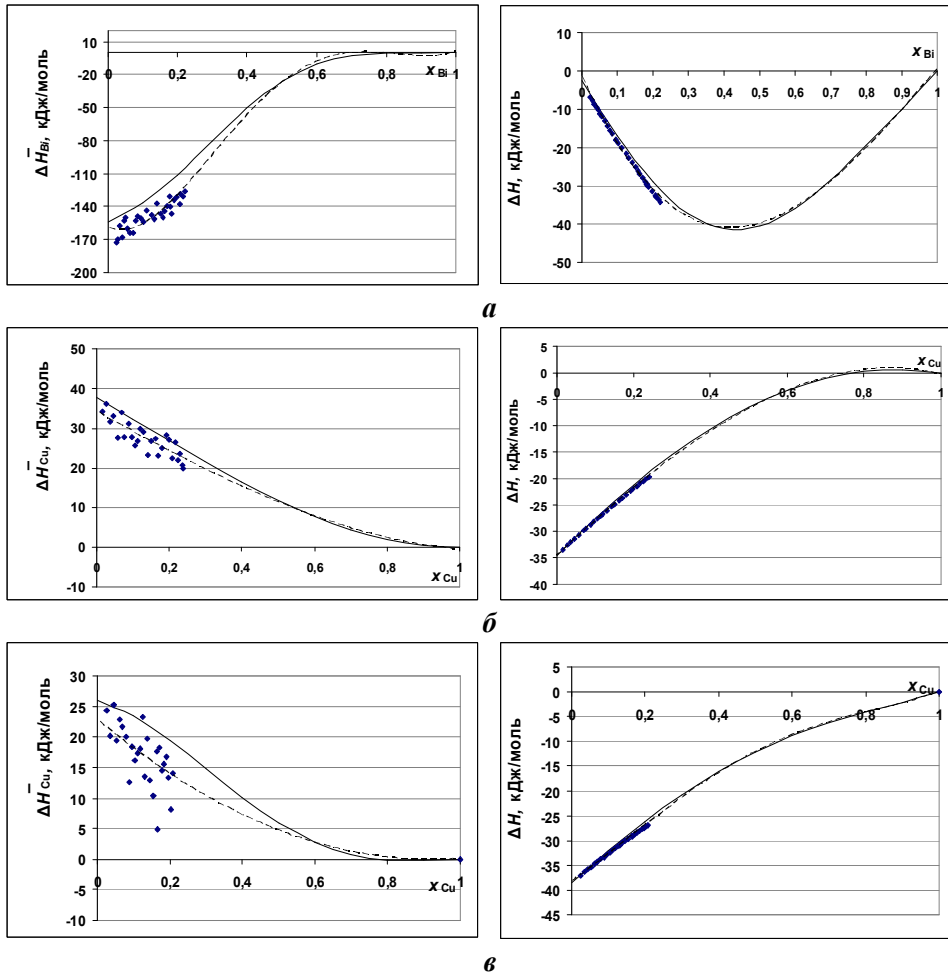


Рис. 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ві—Сі—Еу для перерізів із $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Eu}} = 0,3/0,7$ (а), $x_{\text{Eu}}/x_{\text{Bi}} = 0,23/0,77$ (б), $x_{\text{Eu}}/x_{\text{Bi}} = 0,8/0,2$ (в) при 1400 ± 1 К: експериментально визначені (\blacklozenge), апроксимовані (— —), розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану (— —).

Т а б л и ц я 2. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів вивчених перерізів системи Ві—Сu—Еu за округлених складів і $T = 1400 \pm 1$ К (кДж/моль)

$x_{Cu}/x_{Eu} = 0,3/0,7$			$x_{Eu}/x_{Bi} = 0,23/0,77$			$x_{Eu}/x_{Bi} = 0,8/0,2$		
x_{Bi}	$\overline{\Delta H}_{Bi}$	ΔH	x_{Cu}	$\overline{\Delta H}_{Cu}$	ΔH	x_{Cu}	$\overline{\Delta H}_{Cu}$	ΔH
0	-158,7	-1,3	0	34,22	-34,6	0	22,92	-38,2
0,1	-155,9	-19,0	0,1	29,2	-28	0,1	18,19	-32,8
0,2	-129,8	-31,1	0,2	24,34	-21,8	0,2	14,01	-27
0,3	-93,42	-38,1	0,3	19,71	-16,2	0,3	10,37	-21,4
0,4	-56,99	-40,9	0,4	15,38	-11,1	0,4	7,277	-16,3
0,5	-27,34	-39,8	0,5	11,42	-6,82	0,5	4,725	-12,1
0,6	-8,2	-35,6	0,6	7,902	-3,37	0,6	2,717	-8,71
0,7	-0,0	-28,8	0,7	4,885	-0,88	0,7	1,252	-6,13
0,8	-0,2	-20,1	0,8	2,44	0,5	0,8	0,331	-4,1
0,9	-0,9	-10,1	0,9	0,634	0,8	0,9	-0,05	-2,24
1,0	0	0	1,0	0	0	1,0	0	0

Значення парціальних ентальпій змішування компонентів вивчених розплавів, одержаних безпосередньо в дослідженнях, наведено в табл. 1 і на рис. 1. На рис. 1 видно, що парціальні та інтегральні ентальпії змішування вивчених розплавів в основному екзотермічні. Причому після додавання у розплав Cu_xEu_{1-x} вісмуту тепловий ефект розчинення останнього зростає. Це зумовлено утворенням сильних зв'язків між Ві та Еu. У двох інших перерізах, навпаки, відбувається розрив сильних зв'язків між Ві та Еu з додаванням Сu у розплави Bi_xEu_{1-x} . Це викликає зменшення теплових ефектів розчинення Сu у розплавах системи Ві—Еu.

У табл. 2 наведено парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів вивчених перерізів системи Ві—Сu—Еu за округлених складів і $T = 1400 \pm 1$ К, визначені із експериментальних даних з врахуванням того, що $\Delta H = 0$ при $x_3 = 0$.

Обговорення результатів

Сплави потрійних і більш складних систем широко використовують на практиці, але термодинамічні властивості більшості з них не вивчені. Це зумовлено тим, що такі дослідження вимагають проведення великої кількості трудомістких робіт. Тому в даний час наряду з експериментальними дослідженнями розроблено ряд “геометричних” та “аналітичну” моделей [5—9], за допомогою яких частіше за все розраховують термодинамічні властивості сплавів багатокомпонентних систем з аналогічних даних для подвійних граничних підсистем. Це дозволяє суттєво зменшити кількість експериментів та вибрати оптимальні співвідношення

концентрацій компонентів подвійних сплавів, з яких слід починати проводити досліди для вивчення потрійних розплавів.

Термодинамічні властивості розплавів подвійних обмежуючих підсистем Cu—Eu, Bi—Cu і Bi—Eu раніше були досліджені, тому деякі з них можуть бути використані для моделювання. Так, термохімічні властивості розплавів системи Bi—Eu вивчено нами та представлено в роботі [10]. Встановлено, що $\Delta H_{\min} = -61,5$ кДж/моль при $x_{\text{Bi}} = 0,5$.

Термохімічні властивості розплавів системи Cu—Eu досліджено методом калориметрії при 1313—1480 К та $0 < x_{\text{Eu}} < 0,3$ в усьому інтервалі складів [11, 12]. Ентальпії утворення сполук системи Cu—Eu дотепер не визначено експериментально, а оцінено методом CALPHAD і Мієдеми в роботах [13, 14] з використанням даних [11, 12]. Автори роботи [13] виконали термодинамічний опис систем Cu—Eu і Cu—Yb методом CALPHAD, застовуючи дані [11]. Порівняння ентальпій утворення сполук системи Cu—Eu [13, 14] показало, що дані роботи [14] є великими екзотермічними величинами. Це ще раз підтвердило невелику ефективність напівемпіричної моделі Мієдеми. Тому нами також з ентальпій змішування розплавів системи Cu—Eu, визначених у роботі [12], розраховано термодинамічні властивості всіх фаз за моделлю IAP, яка нами вже неодноразово застосовувалась для цього. Основні формули і особливості моделі описано як в літературі [15], так і в наших роботах [16—20]. Для розрахунків за моделлю IAP нами спеціально створено програму, в яку вводили усі наявні експериментальні термохімічні дані всіх фаз, а також перелік сполук у твердих сплавах (згідно з діаграмою стану) та певної кількості вибраних асоціатів у розплавах. Для цих сполук у твердих і асоціатів у рідких сплавах задавали початкові значення ентальпій та ентропій утворення з чистих компонентів, які в ході оптимізації при роботі програми були змінними параметрами. Якщо набір асоціатів задано правильно, а власні і всі літературні дані несуперечливі, то за певних значень цих параметрів досягається задовільне узгодження з усіма експериментальними даними.

Згідно з діаграмою стану системи Cu—Eu [21], її компоненти утворюють одну конгруентно плавлячу сполуку Eu_5Cu ($T_{\text{пл}} = 847$ °C = 1120 K) і три інконгруентно плавлячі сполуки, а саме EuCu_2 , EuCu , Eu_2Cu . Як асоціати у рідких сплавах вибрано чотири. Обчислені термодинамічні властивості розплавів і сполук системи Cu—Eu наведено на рис. 2—5. Встановлено, що $\Delta_f H$ та $\Delta_f S$ проміжних фаз узгоджуються із розрахованими методом CALPHAD [13] і протирічять даним [14]. Визначені термохімічні властивості цих розплавів [11, 12] та оптимізовані нами (рис. 2, *a*) вказують на їх невеликі за абсолютною величиною значення ($\Delta H_{\min} = -5$ кДж/моль). Ентальпії

та енергії Гіббса змішування цих розплавів, розраховані та оптимізовані нами за моделлю ІАР, співставлено на рис. 2, б.

Експериментальні результати [11, 12] і наші по інтегральних та парціальних ентальпіях змішування (кДж/моль) розплавів системи Cu—Eu при 1400 К апроксимували поліноміальними залежностями виду:

$$\Delta \bar{H}_{Eu} = (1 - x_{Eu})^2 (-36,4 + 140,8x_{Eu} - 174,7x_{Eu}^2 + 37,0x_{Eu}^3);$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu} = x_{Eu}^2 (-106,8 + 257,3x_{Eu} - 202,4x_{Eu}^2 + 37,0x_{Eu}^3);$$

$$\Delta H = x_{Eu} (1 - x_{Eu}) (-36,4 + 70,4x_{Eu} - 58,2x_{Eu}^2 + 9,2x_{Eu}^3),$$

за якими можна розрахувати їх значення за округлених складів.

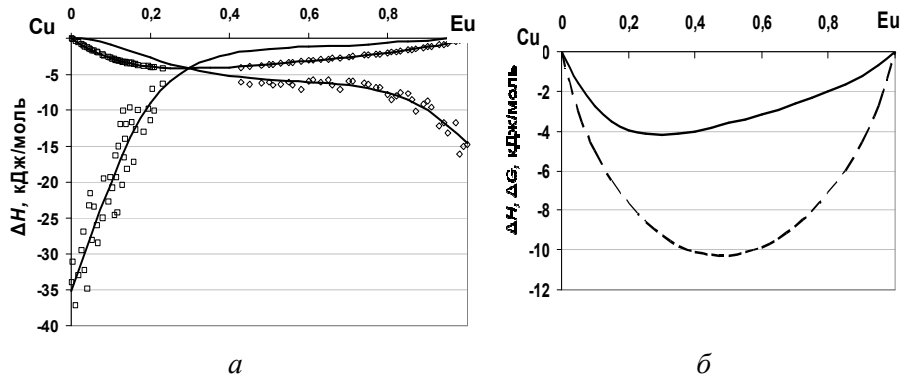


Рис. 2. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Cu—Eu, отримані експериментально [12] при 1313—1400 К (▲, ■) та розраховані нами за моделлю ІАР(—) (а); ентальпії (—) та енергії Гіббса (---) змішування цих розплавів, оптимізовані нами за моделлю ІАР (б).

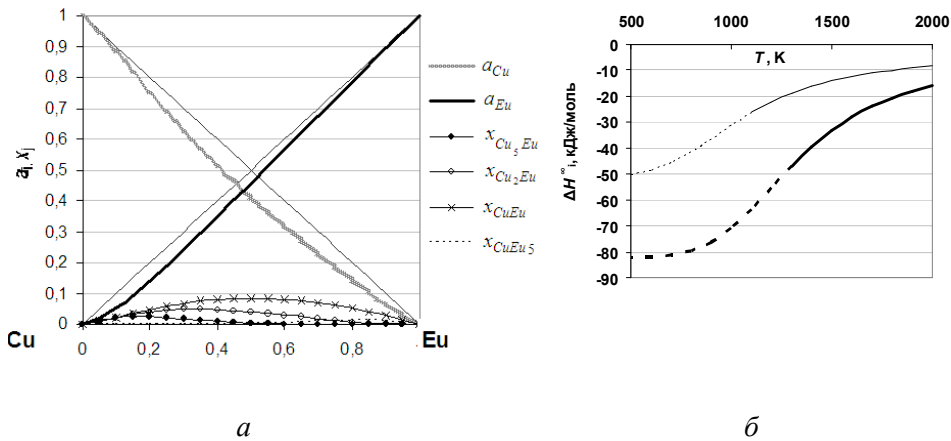


Рис. 3. Активності компонентів і мольні частки асоціатів у розплавах системи Cu—Eu при 1480 К (а) та температурні залежності перших парціальних мольних ентальпій Eu (—) і Cu (---) системи Cu—Eu (б).

Розраховані нами за моделлю IAP активності компонентів і мольні частки асоціатів в розплавах системи Cu—Eu наведено на рис. 3, а. Активності компонентів у цих розплавах, згідно з нашим моделюванням, проявляють невеликі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів (рис. 3, а), що корелює із визначеними [12] і змодельованими нами термохімічними властивостями. Як і слід було очікувати, у вивчених розплавах утворюється невелика кількість асоціатів, зокрема Eu_5Cu . Максимальна мольна частка асоціату EuCu досягає значення 0,09, а двох інших (Eu_2Cu , EuCu_5) — 0,05 і 0,02 відповідно. Це означає, що в досліджених розплавах переважають самоасоціати Cu і Eu. Все це свідчить про слабку енергію взаємодії між різнойменними компонентами в розплавах системи Cu—Eu, тому що $3d$ -орбіталь міді повністю, а $4f$ -орбіталь європію наполовину заповнені електронами. Це вказує на те, що дуже великої енергії взаємодії між Cu та Eu не повинно бути.

Температурні залежності перших парціальних мольних ентальпій Eu і Cu, розраховані нами за моделлю IAP, наведено на рис. 3, б. Видно, що значення перших парціальних мольних ентальпій Eu і Cu в розплавах системи Cu—Eu суттєво зростають із збільшенням температури. Це викликано значним зменшенням енергії взаємодії між Cu і Eu із підвищенням температури за рахунок коливального внеску.

Параметри розробленої нами моделі IAP є ентальпії та ентропії утворення ($\Delta_f H$, $\Delta_f S$) асоціатів у розплавах (liq) та сполук (sol) системи Cu—Eu. Вони разом з оптимізованими методом CALPHAD даними [13] наведені на рис. 4 і в табл. 3. Видно, що $\Delta_f H$ сполук узгоджуються між собою, а їх $\Delta_f S$ відрізняються для EuCu_5 і особливо для Eu_5Cu . У табл. 3 наведено параметри моделі IAP, за якими

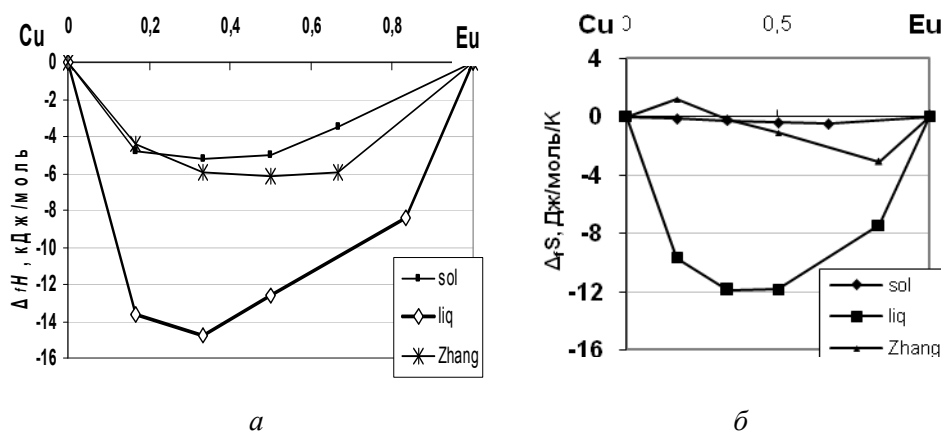


Рис. 4. Ентальпії (а) та ентропії (б) утворення асоціатів у розплавах (liq) та сполук (sol) системи Cu—Eu, оптимізовані нами за моделлю IAP і методом CALPHAD [13].

можна розрахувати значення стандартних енергій утворення Гіббса асоціатів у розплавах (liq) та сполук (sol) системи Cu—Eu, а також констант рівноваг. Видно, що $\Delta_f H$ сполук, розраховані нами за моделлю IAP і методом CALPHAD [13], корелюють між собою.

Нами за моделлю IAP також обчислено температурно-концентраційні залежності енергій Гіббса змішування розплавів, ентальпій і ентропій утворення інтерметалідів, а із них — положення кривої ліквідуса на діаграмі стану вивченої системи. Крива ліквідуса системи Cu—Eu, розрахована нами в результаті оптимізації з використанням описаної термодинамічної моделі, разом з даними [13] представлена на рис. 5. Видно, що розраховані нами і в роботі [13] криві ліквідуса добре узгоджуються між собою. Це підтверджує достовірність розрахованих нами термодинамічних властивостей розплавів системи Cu—Eu.

Таким чином, вдалось одержати повну інформацію про термодинамічні властивості розплавів і проміжних фаз, а також положення кривої ліквідуса на діаграмі стану системи Cu—Eu.

Що стосується термодинамічних властивостей системи Ві—Cu, то вони оптимізовані методом CALPHAD в роботі [21]. Вісмут та мідь не утворюють інтерметалідів, а діаграма стану системи Ві—Cu є простого евтектичного типу [22]. Так, ентальпії змішування розплавів цієї системи є невеликими додатніми величинами, а $\Delta H_{\min} = 6$ кДж/моль.

Далі, з використанням описаних даних нами розраховано ентальпії змішування і інші термодинамічні властивості розплавів системи Ві—Cu—Eu із аналогічних даних для подвійних обмежуючих підсистем за різними відомими моделями [5—9]. Виявилось, що найкраще з експериментальними даними узгоджуються ті, що розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану без потрійного внеску (табл. 4).

Т а б л и ц я 3. Стандартні ентальпії $\Delta_f H$ (кДж/моль) та ентропії $\Delta_f S$ (Дж/моль·К) утворення асоціатів у розплавах (liq) та сполук (sol) системи Cu—Yb, оптимізовані нами за моделлю IAP і методом CALPHAD [13]

Сполука	$\Delta_f H^{\text{liq}}$	$\Delta_f S^{\text{liq}}$	$\Delta_f H^{\text{sol}}$	$\Delta_f S^{\text{sol}}$	$\Delta_f H^{\text{sol}}$ [13]	$\Delta_f S^{\text{sol}}$ [13]
Eu Cu ₅	-13,7	-9,7	-4,8	-0,1	-4,3	1,2
EuCu ₂	-14,8	-11,9	-5,2	-0,26	-6,0	-0,2
Eu Cu	-12,6	-11,8	-5,0	-0,4	-6,1	-1,1
Eu ₂ Cu	-8,4	-7,4	-3,5	-0,48	-5,9	-3,1

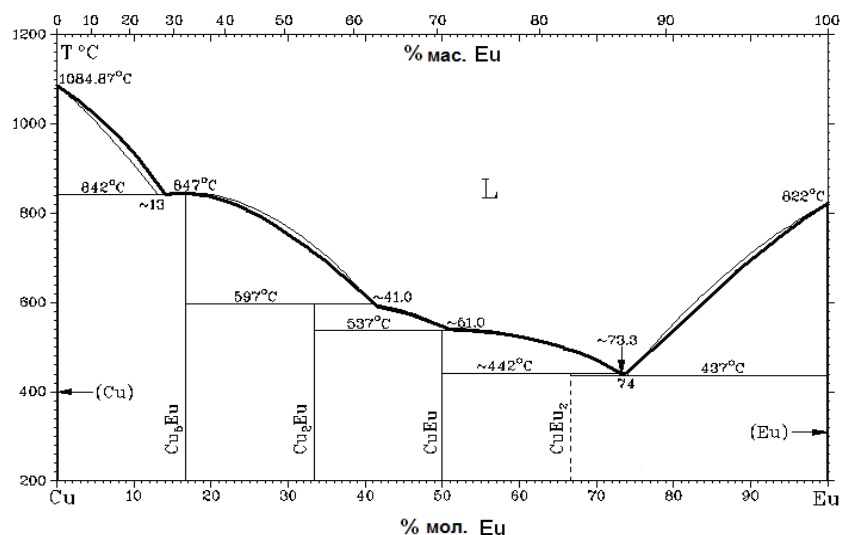


Рис. 5. Діаграма стану системи Cu—Eu: жирні і тонкі лінії — дані, розраховані нами і в роботі [13] відповідно.

Т а б л и ц я 4. Параметри взаємодії для інтегральної ентальпії змішування ΔH (кДж/моль·К⁻¹) в розплавах обмежуючих підсистем системи Ві—Cu—Eu

Система	Параметри взаємодії
Ві—Cu	$L_0 = 23,845$
	$L_1 = 1,2603$
$\Delta H = x_{\text{Bi}}x_{\text{Cu}}(23,845 + 1,2603(x_{\text{Bi}} - x_{\text{Cu}}))$ $\Delta H = x_{\text{Bi}}(1 - x_{\text{Bi}})(22,58443 + 2,52064x_{\text{Bi}})$ [із бази Редліха—Кістера]	
Ві—Eu	$L_0 = -246,98$
	$L_1 = -48,856$
	$L_2 = 88,999$
	$L_3 = 37,908$
	$L_4 = -37,642$
$\Delta H = x_{\text{Eu}}(1 - x_{\text{Eu}})(-184,67 + 74,872x_{\text{Eu}} - 1002,3x_{\text{Eu}}^2 + 1507,8x_{\text{Eu}}^3 - 602,27x_{\text{Eu}}^4)$ [наш експеримент] $\Delta H = x_{\text{Bi}}x_{\text{Eu}}(-246,98 - 48,856(x_{\text{Bi}} - x_{\text{Eu}}) + 88,999(x_{\text{Bi}} - x_{\text{Eu}})^2 + 37,908(x_{\text{Bi}} - x_{\text{Eu}})^3 - 37,642(x_{\text{Bi}} - x_{\text{Eu}})^4)$	
Cu—Eu	$L_0 = -14,553$
	$L_1 = -9,55$
	$L_2 = -11,093$
	$L_3 = -1,155$
[із бази Редліха—Кістера] $\Delta H = x_{\text{Cu}}x_{\text{Eu}}(-14,553 - 9,55(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Eu}}) + 11,093(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Eu}})^2 - 1,155(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Eu}})^3)$	

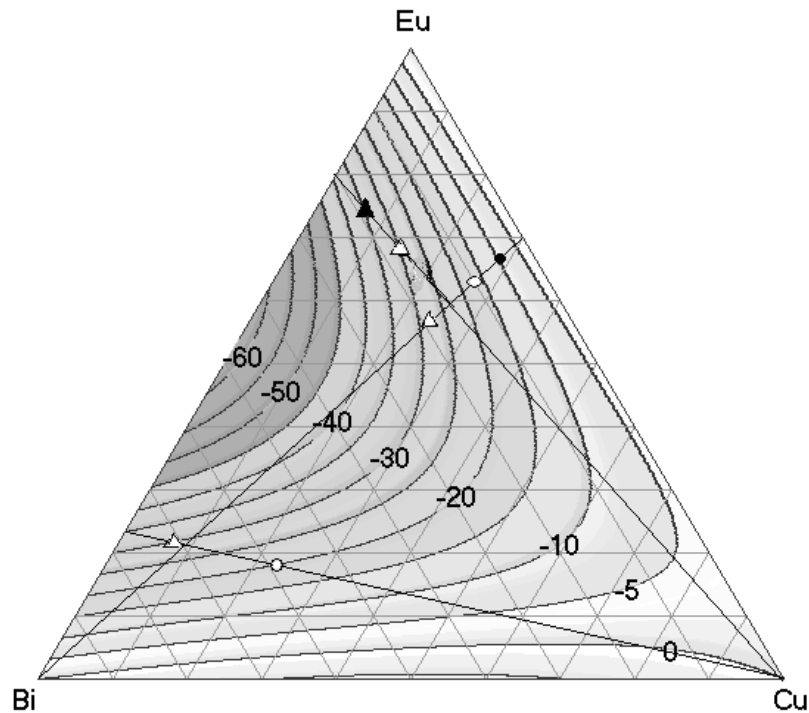


Рис. 6. Розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану (без потрійного внеску) ізотальпії змішування вивчених розплавів системи Ві—Cu—Eu при 1400 К: ● — -10; ○ — -20; Δ — -30; ▲ — -35.

Таким чином, вдалося отримати термохімічні властивості розплавів системи Ві—Cu—Eu в усьому інтервалі концентрацій (рис. 6). На рис. 6 видно, що ентальпії змішування розплавів системи Ві—Cu—Eu вказують на значні екзотермічні ефекти сплавоутворення в області еквіатомного сплаву підсистеми Ві—Eu, а ΔH_{\min} припадає на сполуку EuVi, як і слід було очікувати. По аналогії з діаграмою стану системи Sb—Eu [23], у вивченій системі Ві—Cu—Eu в області мінімальних ентальпій змішування ймовірніше за все утворюється тугоплавка сполука EuVi, яка теж плавиться конгруентно при температурі близькій до 1873 К. Одержані термохімічні властивості розплавів Ві—Cu—Eu свідчать про те, що найбільш сильні зв'язки між різнойменними атомами утворюються в сплавах, близьких за складом до фази EuVi, і тому остання має характеризуватися високими температурами плавлення.

Нами також оцінено активності компонентів у розплавах даної потрійної системи аналогічних параметрів у подвійних граничних підсистемах за цією ж моделлю. З цих даних розраховано ΔG , а далі ΔS . Показано, що $\Delta G_{\min} = -40$ кДж/моль, $\Delta S_{\min} = -15,5$ Дж/моль·К. Обидва мінімуми припадають на подвійну граничну підсистему Ві—Eu. Все це свідчить про те, що основний внесок в енергію

взаємодії між різнойменними атомами вивчених розплавів вносить підсистема Ві—Еу, як і слід було очікувати, маючи термодинамічну інформацію про граничні бінарні сплави.

Висновки

Із вперше визначених парціальних ентальпій змішування компонентів розплавів системи Ві—Cu—Еу розраховано інтегральні величини в трьох вивчених перерізах із $x_{Cu}/x_{Eu} = 0,3/0,7$, $x_{Eu}/x_{Bi} = 0,23/0,77$, $x_{Eu}/x_{Bi} = 0,8/0,2$ і $T = 1400 \pm 1$ К. Одержані дані свідчать, що розплави утворюються з виділенням теплоти, а $\Delta H_{min} = -61,5$ кДж/моль при $x_{Bi} = 0,5$ підсистеми Ві—Еу.

Мінімум ентальпії змішування розплавів системи Ві—Cu—Еу припадає на еквіатомний сплав підсистеми Ві—Еу ($-61,5 \pm 1,0$ кДж/моль) при $T = 1400 \pm 1$ К, тобто найбільший внесок в енергію міжатомної взаємодії вивчених потрійних розплавів вносить гранична підсистема Ві—Еу, як і слід було очікувати, маючи інформацію про граничні бінарні сплави.

З використанням відомих ентальпій змішування розплавів Cu_xEu_{1-x} розраховано термодинамічні властивості всіх фаз та крива ліквідуса діаграми стану системи Cu—Еу за моделлю ІАР, яка добре узгоджується з відомими з літератури.

На основі критичного аналізу наявних на даний час ентальпій змішування подвійних розплавів систем Cu—Еу, Ві—Cu і Ві—Еу отримано достовірні дані, з яких розраховано аналогічні параметри для рідких сплавів потрійної системи Ві—Cu—Еу за різними відомими моделями. Встановлено, що найкраще узгоджуються з експериментальними ентальпіями змішування розплавів системи Ві—Cu—Еу ті, що розраховані за моделлю Редліха—Кістера—Муджіану.

З оцінених активностей компонентів у розплавах даної потрійної системи розраховано ΔG , а далі ΔS . Показано, що $\Delta G_{min} = -40$ кДж/моль, $\Delta S_{min} = -15,5$ Дж/моль·К. Обидва мінімуми припадають на подвійну граничну підсистему Ві—Еу. Все це свідчать про те, що основний внесок у значення цих функцій вносить підсистема Ві—Еу.

Список літератури

1. Liu K., Chien C.L., Searson P.C. Finite-size effects in bismuth nanowires. *Phys. Rev.* 1998. Vol. 58. P. 14 681—14 700.
2. Lu M., Zieve R.J., Van Huslt A., Jaeger H.M., Resenbaum T.F., Radelaar S. Low-temperature electrical-transport properties of single-crystal bismuth films under pressure. *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53. P. 1609—1623.
3. Shevchenko M.O., Ivanov M.I., Berezutski V.V., Sudavtsova V.S. Thermodynamic properties of alloys in the binary Ca—Ge system. *J. Phase Equilib. Diff.* 2015. Vol. 36, No. 6. P. 554—572. doi: 10.1007/s11669-015-0408-0

4. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *CALPHAD*. 1991. Vol. 15, No. 4. P. 319—427.
5. Bonnier E., Caboz R. Sur l'estimation de l'enthalpie libre de mélange de certains alliages métalliques liquides ternaires. *Comp. Rendus Académie Sci.* Paris. 1960. Vol. 250, No. 3. P. 527—529.
6. Toop G.W. Predicting ternary activities using binary data. *Transactions Metallurgical Soc. AIME*. 1965. Vol. 233. P. 850.
7. Kohler F., Findenegg G.H. Zur berechnung der thermodynamischen daten eines ternären systems aus den zugehörigen binären systemen. *Monatshefte für Chemie*. 1965. Vol. 96, is. 4. P. 1228—125. doi: 10.1007/BF00904272.
8. Muggianu Y.M., Gambino M., Bros J.P. Enthalpies of formation of liquid bismuth–gallium–tin alloys at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing. *J. de Chimie Phys. et de Physico-Chimie Biologique*. 1975. Vol. 72. P. 83—88.
9. Redlich O., Kister A. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Int. Eng. Chem.* 1948. Vol. 40, No. 2. P. 345—348.
10. Судавацова В.С., Шевченко М.О., Іванов М.І., Кудін В.Г. Термодинамічні властивості сплавів подвійних і потрійних систем, утворених алюмінієм, перехідними та рідкісноземельними металами. Київ: Наук. думка, 2021. 200 с.
11. Судавацова В.С., Шевчук В.А., Кудін В.Г., Подопригора Н.В., Іванов М.І. Термодинамічні властивості розплавів системи Ві—Еу. *Успіхи матеріалознавства*. 2021. Вип. 3. С. 90—99.
12. Usenko N.I., Ivanov M.I., Petiuh V.M., Witusiewicz V.T. Thermochemistry of binary liquid alloys of copper with barium and lanthanide metals (europium, dysprosium and ytterbium). *J. Alloys Comp.* 1993. Vol. 190, No. 1. P. 149—155.
13. Ivanov M., Usenko N., Kotova N. Enthalpies of mixing in binary Cu—Eu and ternary Al—Cu—Eu liquid alloys. *Int. J. Mat. Res.* 2020. Vol. 111(4). P. 273—282.
14. Zhang L.G., Liu L.B., Liu H.S., Jin Z.P. Thermodynamic assessment of Cu—Eu and Cu—Yb system. *Comp. Coupling Phase Diagrams and Thermochem.* 2007. Vol. 3. P. 264—268.
15. Golovata N., Kotova N., Usenko N. Modelling thermodynamic properties of binary Cu—Eu and ternary Al—Cu—Eu melts. *French-ukrainian J. Chem.* 2020. Vol. 08, is. 02. P. 73—82.
16. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. 510 с.
17. Шевченко М.А., Кудин В.Г., Судавацова В.С. Корректність термодинамічних властивостей подвійних сплавів, розрахованих за моделлю ідеальних асоційованих розчинів. *Современные проблемы физического материаловедения*. Київ: ИПМ НАН України. 2012. Вип. 21. С. 67—77.
18. 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 Equil. Diff.* 2015. Vol. 36, No. 1. P. 39—52. doi: 10.1007/s11669-014-0353-3

19. Судавцова В.С., Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В., Кудин В.Г. Термодинамические свойства жидких сплавов меди с лантаном. *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91, № 6. С. 937—944. doi: 10.7868/S0044453717060279
20. Shevchenko M.O., Ivanov M.I., Berezutski V.V., Sudavtsova V.S. Thermodynamic properties of alloys in the binary Ca–Ge system. *J. Phase Equilib. Diff.* 2015. Vol. 36, No. 6. P. 554—572. doi: 10.1007/s11669-015-0408-0
21. Teppo O., Niemelä J., Taskin P. An assessment of the thermodynamic properties and phase diagram of the system Bi—Cu. *Thermochimicu Acta*. 1990. Vol. 173. P. 137—150.
22. Masalsky T.B. (ed). Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd edn. Metals Park, OH: ASM International, 1990
23. Абдусяямова М.Н., Васильева И.Г. Фазовое равновесие и промежуточные фазы в системе Eu—Sb. *Журн. химии твердого тела*. 2011. Т. 184. С. 2751—2755.

References

1. Liu, K., Chien, C. L., Searson, P. C. (1998). Finite-size effects in bismuth nanowires. *Phys. Rev.*, Vol. 58, pp. 14 681—14 700.
2. Lu, M., Zieve, R. J., Van, Huslt A., Jaeger, H. M., Resenbaum, T. F., Radelaar, S. (1996). Low-temperature electrical-transport properties of single-crystal bismuth films under pressure. *Phys. Rev. B*, Vol. 53, pp. 1609—1623.
3. Shevchenko, M. O., Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Sudavtsova, V. S. (2015). Thermodynamic properties of alloys in the binary Ca—Ge system. *J. Phase Equilib. Diff.*, Vol. 36, No. 6, pp. 554—572. doi: 10.1007/s11669-015-0408-0
4. Dinsdale, A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *CALPHAD*, Vol. 15, No. 4, pp. 319—427.
5. Bonnier, E., Caboz, R. (1960). Sur l'estimation de l'enthalpie libre de mélange de certains alliages métalliques liquides ternaires. *Comp. Rendus Académie Sci., Paris*, Vol. 250, No. 3, pp. 527—529.
6. Toop, G. W. (1965). Predicting ternary activities using binary data. *Transactions Metallurgical Soc. AIME*, Vol. 233, p. 850.
7. Kohler, F., Findenegg, G. H. (1965). Zur Berechnung der thermodynamischen daten eines ternären systems aus den zugehörigen binären systemen. *Monatshefte für Chemie*, Vol. 96, is. 4, pp. 1228—1251. doi: 10.1007/BF00904272.
8. Muggianu, Y. M., Gambino, M., Bros, J. P. (1975). Enthalpies of formation of liquid bismuth–gallium–tin alloys at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing. *J. de Chimie Phys. et de Phys.-Chim. Biologique*, Vol. 72, pp. 83—88.
9. Redlich, O., Kister, A. (1948). Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Int. Eng. Chem.*, Vol. 40, No. 2, pp. 345—348.
10. Sudavtsova, V. S., Shevchenko, M. O., Ivanov, M. I., Kudin, V. G. (2021). Thermodynamic properties of alloys of double and ternary systems formed

- by aluminum, transition and rare earth metals. Kyiv: Nauk. dumka, 200 p. [in Ukrainian]. ISBN 978-966-00-1772-6
11. Sudavtsova, V. S., Shevchuk, V. A., Kudin, V. G., Podoprygora, H. V., Ivanov, M. I. (2021). Thermodynamic properties of melts of the Bi—Eu system. *Uspihy materialoznavstva*, No. 3, pp. 90—99 [in Ukrainian].
 12. Usenko, N. I., Ivanov, M. I., Petiuh, V. M., Witusiewicz, V. T. (1993). Thermochemistry of binary liquid alloys of copper with barium and lanthanide metals (europium, dysprosium and ytterbium). *J. Alloys Comp.*, Vol. 190, No. 1, pp. 149—155.
 13. Ivanov, M., Usenko, N., Kotova, N. (2020). Enthalpies of mixing in binary Cu—Eu and ternary Al—Cu—Eu liquid alloys. *Int. J. Mat. Res.*, Vol. 111 (4), pp. 273—282.
 14. Zhang, L. G., Liu, L. B., Liu, H. S., Jin, Z. P. (2007). Thermodynamic assessment of Cu—Eu and Cu—Yb system. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochem.*, Vol. 3, pp. 264—268.
 15. Golovata, N., Kotova, N., Usenko, N. I. (2020). Modelling thermodynamic properties of binary Cu—Eu and ternary Al—Cu—Eu melts. *French-Ukrainian J. Chem.*, Vol. 08, is. 02, pp. 73—82.
 16. Prigozhin I., Defey R. (1966). *Chemical thermodynamics*. Novosibirsk: Science, Siberian Department, 1966. 510 p. [in Russian].
 17. Shevchenko, M. A., Kudin, V. G., Sudavtsova, V. S. (2012). Correctness of thermodynamic properties of binary alloys calculated according to the model of ideal associated solutions. *Modern problems of physical material science*, is. 21, pp. 67—77. Kyiv: IPM NAN Ukrainy [in Russian].
 18. 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 Equil. Diff.*, 2015, Vol. 36, No. 1, pp. 39—52. doi: 10.1007/s11669-014-0353-3
 19. Sudavtsova, V. S., Shevchenko, M. A., Ivanov, M. I., Berezutsky, V. V., Kudin, V. G. (2017). Thermodynamic properties of liquid alloys of copper with lanthanum. *J. Phys. Chem.*, Vol. 91, No. 6, pp. 937—944 [in Russian]. doi: 10.7868/S0044453717060279
 20. Shevchenko, M. O., Ivanov, M. I., Berezutski, V. V., Sudavtsova, V. S. (2015). Thermodynamic properties of alloys in the binary Ca—Ge system. *J. Phase Equilib. Diff.*, Vol. 36, No. 6, pp. 554—572. doi: 10.1007/s11669-015-0408-0
 21. Teppo, O., Niemelä, J., Taskin, P. (1990). An assessment of the thermodynamic properties and phase diagram of the system Bi—Cu. *Thermochimicu Acta*, Vol. 173, pp. 137—150.
 22. Masalsky, T. B. (ed). (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd edn. Metals Park, OH: ASM International.
 23. Abdusalyamova, M. N., Vasilyeva, I. G. (2011). Phase equilibrium and intermediates phases in the Eu—Sb system. *J. Solid State Chem.*, Vol. 184, pp. 2751—2755 [in Russian].

Thermodynamic properties of melts of the Bi—Cu—Eu and Cu—Eu systems

V. A. Shevchuk¹, V. G. Kudin², L. O. Romanova¹, M. I. Ivanov¹,
V. S. Sudavtsova^{1*}

¹I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS
of Ukraine, Kyiv

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

²Taras Shevchenko National University of Kyiv

The partial and integral enthalpies of mixing of the melts of the Bi—Cu—Eu system were determined for the first time by the method of calorimetry on three radial sections with a constant ratio of two components: $x_{Cu}/x_{Eu} = 0,3/0,7$, $x_{Eu}/x_{Bi} = 0,23/0,77$, $x_{Eu}/x_{Bi} = 0,8/0,2$ at $T = 1400 \pm 1$ K. It is shown that the partial and integral enthalpies of mixing of the studied melts are mainly exothermic. Moreover, when adding bismuth to Cu_xEu_{1-x} melt, the thermal effect of dissolution of the latter increases. This is due to the formation of strong bonds between Bi and Eu. In the other two sections, the opposite happens. Using the literature enthalpies of mixing of melts of the Cu—Eu system, investigated by the method of calorimetry at 1313—1480 K in the entire range of compositions, Gibbs energies, enthalpies and entropies of the formation of melts and intermetallics, their temperature-concentration dependences, and from them — the liquidus curve of the state diagram were calculated of the studied system according to the model of the ideal associated solution. It is shown that the activities of the components in these melts exhibit small negative deviations from ideal solutions and a small amount of associates, especially Eu_5Cu , is formed in them. The maximum mole fraction of the $EuCu$ associate reaches a value of 0,09, and the other two (Eu_2Cu , $EuCu_5$) — 0,05 and 0,02. From the critically analyzed thermodynamic properties of melts of the Cu—Eu, Bi—Cu and Bi—Eu systems, their reliable data were derived, from which similar parameters for liquid alloys of the ternary system Bi—Cu—Eu were calculated according to various known models. It is shown that the experimental mixing enthalpies of melts of the Bi—Cu—Eu system best agree with those calculated according to the Redlich—Kister—Mujianu model. It was established that $\Delta H_{min} = -61,5$ kJ/mol at $x_{Bi} = 0,5$. According to the same model, ΔG , ΔS of these melts were calculated. It was established that $\Delta G_{min} = -40$ kJ/mol, and $\Delta S_{min} = -18$ J/mol·K, the minima of which also fall on the boundary subsystem Bi—Eu, i. e., the main contribution to the interaction energy between different-named atoms of melts of the Bi—Cu—Eu system contribute to the components of this subsystem.

Keywords: calorimetry, melts, intermetallics, thermodynamic properties, systems, Bi—Cu—Eu, Cu—Eu, ideal associated solution model, phase equilibria.