

## 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 термохімічні 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 з використанням даних про термохімічні властивості розплавів системи Ві—Еу. Виявлено, що активності компонентів мають великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів з високим вмістом асоціатів EuBi та EuBi<sub>2</sub>. Для прогнозування ентальпій утворення сполук LnBi проаналізовано наявні літературні дані по цих параметрах і найбільш достовірні представлено у вигляді залежності  $\Delta_f H = f(Z_{\text{Ln}})$ . Встановлено, що ентальпії утворення Ln—Ві змінюються плавно і монотонно, за виключенням систем Ві—Еу та Ві—Yb.*

**Ключові слова:** метод калориметрії, термодинамічні властивості, розплави, сполуки, Ві, Еу, Ln, 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 Eu<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub> важливе для розуміння природи нової потрібної клатратної фази складу EuCu<sub>44</sub>Bi<sub>23-δ</sub> [1]. Сплави системи Ві—Еу практично не досліджені — не побудовано діаграму стану і не визначено термодинамічні властивості жодної з фаз. На даний час 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 та з отриманих даних розрахувати аналогічні параметри для усього концентраційного інтервалу, а також інтегральні величини; на основі власних і літературних даних спрогнозувати термохімічні властивості розплавів недосліджених 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 темпе-

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

$x_{\text{Ві}}$	$\Delta\bar{H}_{\text{Ві}},$ кДж/моль	$x_{\text{Ві}}$	$\Delta\bar{H}_{\text{Еу}},$ кДж/моль
0,0141	–208,1	0,9804	–178,2
0,0232	–214,3	0,9743	–180
0,0254	–199,1	0,9681	–168,3
0,0318	–205,8	0,9624	–161,5
0,0356	–208,3	0,9525	–175,2
0,0421	–186,8	0,9437	–167,6
0,0463	–208,5	0,9324	–168,1
0,0520	–204,1	0,9231	–155
0,0594	–191,6	0,9140	–152,3
0,0641	–180,9	0,9053	–166,2
0,0690	–188,4	0,8952	–164,8
0,0743	–210,3	0,8862	–160,6
0,0830	–203,8	0,8774	–152,5
0,0892	–207,6	0,8695	–162,7
0,0954	–202,9	0,8607	–155,2
0,1028	–200,1	0,8528	–162,9
0,1091	–190,3	0,8431	–149,1
0,1167	–186,5	0,8352	–138,3
0,1234	–212,2	0,8251	–143,2
0,1305	–203,6		
0,1361	–188,4		
0,1420	–180,2		
0,1483	–178,3		
0,1572	–202,6		
0,1600	–193		
0,1693	–181,5		
0,1764	–184,9		
0,1842	–176,8		
0,1923	–180,2		
0,1955	–171,8		
0,2013	–179,3		

ратуру 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 після скидання зразків до неї, фіксували в цифровому вигляді в пам'яті комп'ютера, а площі фігур теплообміну, що записувались одночасно, обчислювали за програмою Origin. Парціальні мольні ентальпії компонентів розраховували за рівнянням теплового балансу

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

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

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

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

яке виконується у випадку малої зміни концентрації компонента  $i$  від  $x_i^n$  до  $x_i^{n+1}$  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 представлено експериментальні та апроксимовані значення парціальних мольних ентальпій компонентів. На основі цих даних розраховано  $\overline{\Delta H}_i$  і  $\Delta H$  для всього інтервалу концентрацій (рис. 1). Похибки визначали з середньоквадратичних відхилень експериментальних точок відносно згладжуючих кривих. Значення  $\Delta H$ ,  $\overline{\Delta H}_i$  вивчених розплавів системи Bi—Eu за округлених концентрацій компонентів і температури 1200 К наведено в табл. 2.

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

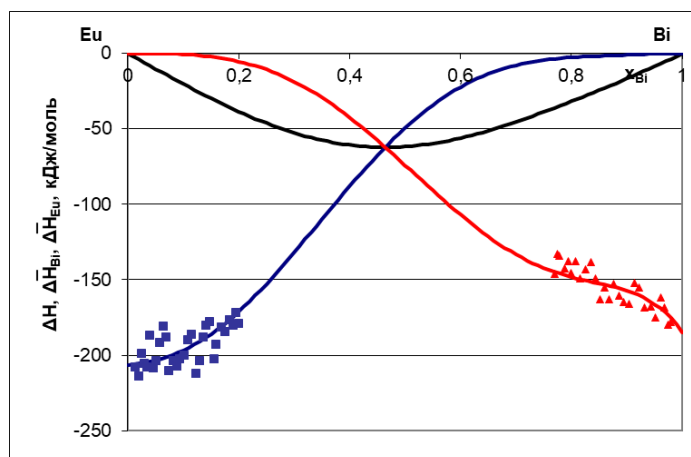


Рис. 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Bi—Eu за температури 1200 К: точки — експериментальні дані, лінії — апроксимовані.

**Т а б л и ц я 2.** Парціальні та інтегральні ентальпії змішування (кДж/моль) розплавів системи Ві—Еу за температури 1200 К та округлених концентрацій

$x_{\text{Bi}}$	$-\Delta H \pm 2\sigma^*$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Eu}} \pm 2\sigma^*$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Bi}} \pm 2\sigma$
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.

$\Delta \bar{S}_{\text{Ce}}^{\infty} = -80,9 \pm 1,2$  Дж/моль-ат·К і  $\Delta \bar{G}_{\text{Eu}}^{\infty} = -159,2 \pm 03$  в двофазній області (розплав +  $\text{EuBi}_2$ ) системи Еу—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.

### Результати та їх обговорення

На даний час встановлено ентальпії утворення сполук  $\text{LnBi}$  методом калориметрії [5—14] і ЕРС [2], а також розраховано за моделлю Мієдемі [15] і прогнозовані [16] (табл. 3). Але складнішою виявилася ситуація із термодинамічними властивостями рідких сплавів систем 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 змішування розплавів, активності компонентів і мольні частки асоціатів, а також ентальпії та ентропії утворення проміжних фаз. Розраховані з використанням отриманих параметрів моделі IAP мінімуми інтегральних ентальпій змішування рідких і переохолоджених розплавів системи Ві—Yb дорівнюють  $-72,6$  кДж/моль (1100 К) і  $-63,5$  кДж/моль за умови  $x_{\text{Yb}} = 0,6$  (1600 К).

Тому для інших розплавів систем Ві—Ln слід очікувати тих самих великих екзотермічних значень ентальпій змішування, як і для системи

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

Сполука	Експериментальні дані для $-\Delta_f H$	Модель Мієдеми [15]	Прогноз, Colinet [16]	$T_m$ (K) LnBi [18]	$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /моль	$\Delta \chi$
LaBi	110,9 [5]	-104	-107	<u>1898*</u>	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		<u>1753</u>	3,57	0,95
LuBi	—			2103	0,45	0,78

\*Сполуки плавляться інконгруентно, інші — конгруентно.

Bi—Yb. В роботах [19—22] зроблено термодинамічний опис систем Bi—Ln. Але отримані в цих роботах дані базуються на обмежених експериментальних результатах. Підставою для 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 ( $\overline{\Delta H}_{P3M}^{\infty}$ ) 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), згідно з роботою [17], спостерігається відмінне від визначеного методом калориметрії значення для сполуки YbBi (–91 кДж/моль). Тому і для інших розплавів і проміжних фаз систем Bi—La можна очікувати таку саму властивість.

Для розплавів системи Bi—Yb в роботі [17]  $\Delta H_{\min} = -63,5$  кДж/моль (1600 К), що є менш екзотермічним, ніж аналогічне значення для інтерметаліду YbBi (–91 кДж/моль) [14]. Останнє добре узгоджується з розрахованим в роботі [15] значенням ентальпії утворення сполуки YbBi (–95 кДж/моль). Це зумовлено тим, що для розплавів системи Bi—Yb розмірний фактор (різниця мольних об'ємів або радіусів компонентів) є близьким до аналогічного для систем, які розміщені в Періодичній таблиці елементів поряд (табл. 3, рис. 2, б).

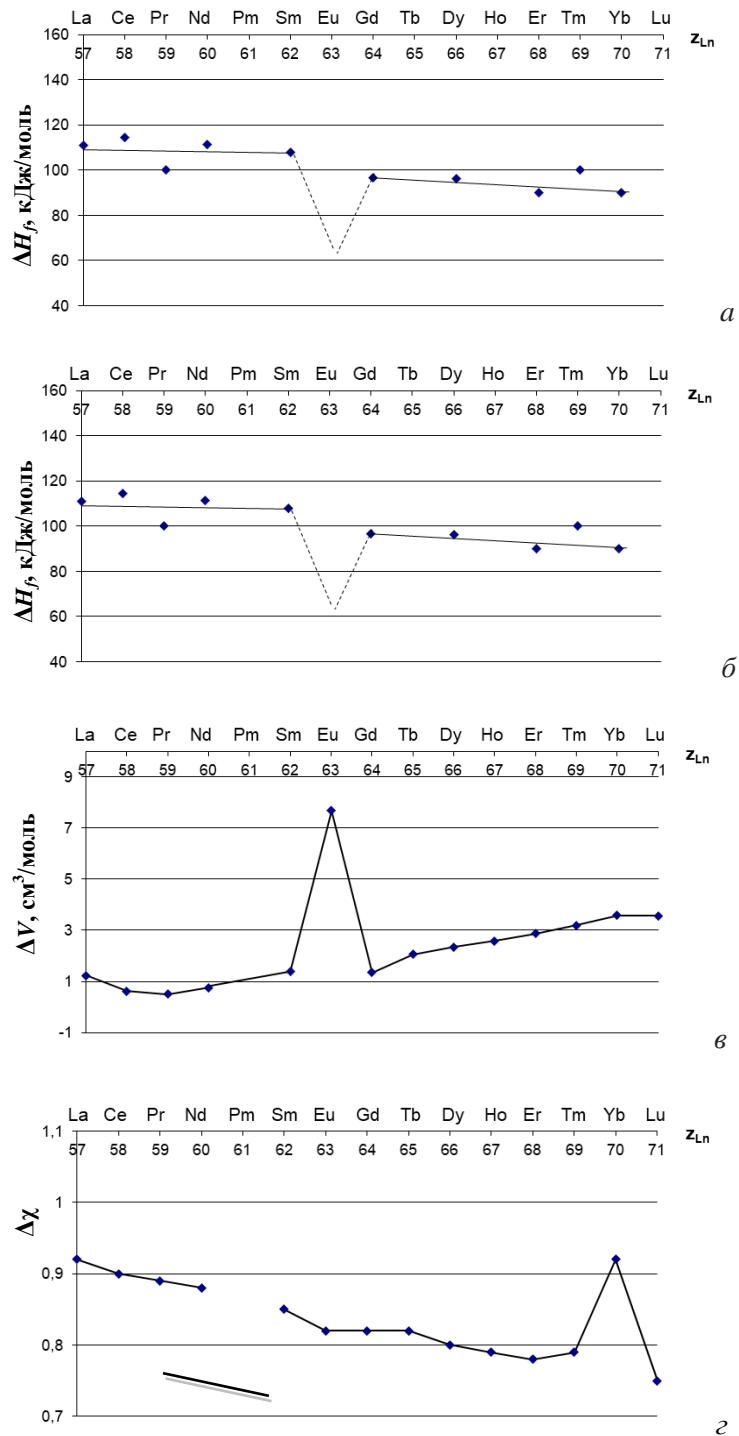


Рис. 2. Залежності ентальпій утворення монобісмутидів Ln і еквіатомних розплавів (а), температур плавлення проміжних фаз LnBi (б), різниць мольних об'ємів (в) та електронегативностей компонентів (г) систем Bi—Ln від порядкового номера лантаноїду.

Для розплавів Bi—Eu маємо трохи менш екзотермічне значення мінімальної ентальпії змішування порівняно з розплавами системи Bi—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 вивчення термохімічних властивостей розплавів систем, що містять Ln, нами зроблено спробу прогнозувати аналогічні параметри для недосліджених подвійних систем Bi—Ln. Для цього були використані наявні літературні і власні дані для мінімумів інтегральних ентальпій змішування розплавів, ентальпій утворення, а також температур плавлення сполук Ln—Bi, тому що діаграми стану більшості подвійних систем Bi—Ln побудовано або змодельовано [18]. Для цього ентальпії утворення і температури плавлення еквіатомних сполук LnBi, різниці мольних об'ємів компонентів розплавів систем Ln—Bi представлені у вигляді їх залежностей від порядкового номера Ln (рис. 2). Прогнозовані значення мінімальних ентальпій змішування недосліджених розплавів систем Bi—Ln є менш екзотермічні на приблизно  $-17$  кДж/моль, як це встановлено для Bi—Yb.

Для об'єднання всіх даних по ентальпіях утворення інтерметалідів LnBi систем Ln—Bi залежно від порядкового номера Ln потрібне аналогічне значення для сполуки EuBi. Але на даний час воно невідомо, тому на основі викладеного було прийнято, що значення ентальпії утворення цієї сполуки буде близьким до  $-80$  кДж/моль. Підтвердженням цього можуть бути одержані експериментальні нові дані. Видно, що залежності, представлені на рис. 2, а, є симбатними для систем Bi—Ln. Тому вважаємо, що термохімічні властивості розплавів і фаз систем Bi—Ln обумовлені в основному розмірним фактором. На рис. 2, б видно, що температура плавлення сполуки EuBi має бути нижчою, ніж для сполук систем Bi—Sm (Gd), які знаходяться поряд з Eu, і рівною 1200 К. Але це значення треба уточнити методами фізико-хімічного аналізу.

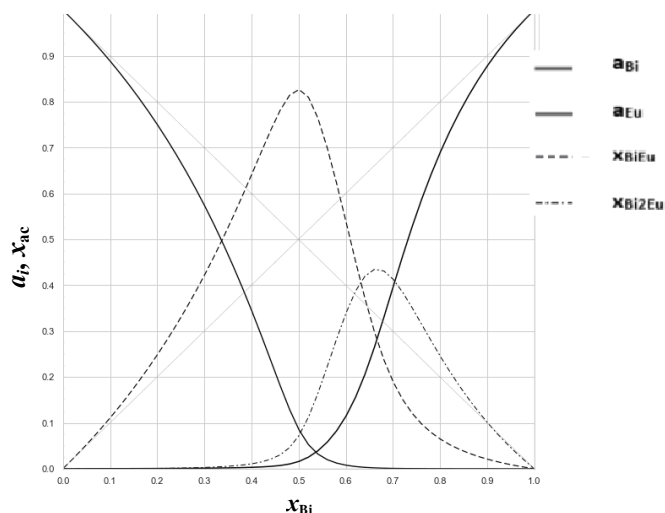


Рис. 3. Активності компонентів та молярні частки асоціатів у розплавах системи Bi—Eu за температури 1873 К.

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

Активності компонентів та молярні частки асоціатів у розплавах системи Bi—Eu за температури 1200 К, розраховані за моделлю ідеального асоційованого розчину, наведено на рис. 3. Максимальні значення молярних часток асоціатів складають приблизно 0,4 (EuBi<sub>2</sub>) і 0,8 (EuBi), а активності компонентів демонструють великі від’ємні відхилення від ідеальних розчинів. Із активностей компонентів розплавів даної системи розраховували  $\Delta G$ , 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  $-18,8$  кДж/моль·К відповідно. Все це корелює як із встановленими нами термохімічними властивостями розплавів даної системи і свідчить про сильну енергію взаємодії між різнойменними атомами.

### Висновки

Методом калориметрії вперше визначені ентальпії змішування розплавів системи Bi—Eu 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  $x_{\text{Bi}} = 0,5$ ;

$$\overline{\Delta H}_{\text{Eu}}^{\infty} = -184,7 \pm 16,7; \overline{\Delta H}_{\text{Bi}}^{\infty} = -206,9 \pm 21,8 \text{ кДж / моль.}$$

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

Активності компонентів у розплавах системи Bi—Eu 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 літератури

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> 23-8: 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., Ciccilib 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., Судавацова 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., Said Amer 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 phosphides 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., Brutti, S., Ciccioli, A.,\* Gigli, 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.