

УДК 541.122

В. А. Шевчук<sup>1</sup>, В. Г. Кудін<sup>2</sup>, Л. О. Романова<sup>1</sup>,  
Н. В. Подопрігора<sup>1</sup>, В. С. Судацова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Омеляна Пріцака, 3, м. Київ, 03142, Україна

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

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Bi–La

Методом ізоперіболічної калориметрії вперше визначено парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Bi–La при температурі  $1220 \pm 1$  К у в широкому інтервалі складів. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування розплавів цієї системи  $-118 \pm 14$  кДж/моль при складі з  $x_{\text{Bi}} = 0,4$ ;  $\Delta H_{\text{Bi}} = -401 \pm 73$ ;  $\Delta H_{\text{La}} = -212 \pm 49$  кДж/моль. Встановлено, що майже всі відомі  $\Delta H_{\text{La}}$ , узгоджуються як з нашими, так і між собою, не дивлячись на те, що вони були визначені не прямим методом ЕРС.

Для підтвердження достовірності отриманих даних та пошуку загальних закономірностей термодинамічних характеристик сплавоутворення системи Bi–La, її розглянуто як член ряду систем Bi–Ln (Ln–лантаноїд). Для цього проаналізовані ентальпії утворення і  $T_{\text{пл}}$  інтерметалідів LnBi, а також мінімальні значення ентальпій змішування розплавів ( $\Delta H_{\text{min}}$ ), різниць мольних об'ємів і електронегативностей компонентів систем Bi–Ln і побудовані їх залежності від порядкового номера лантаноїду.

Показано, що всі залежності, крім різниць електронегативностей компонентів, симбатні між собою. Це свідчить про те, що термодинамічні властивості всіх фаз систем Bi–Ln обумовлені розмірним фактором.

**Ключові слова:** метод калориметрії, ентальпії змішування, бісмут, лантан, розплави, інтерметаліди, лантаноїди.

Більше половини світового виробництва бісмуту застосовується у вигляді катализаторів при виробництві ряду полімерів, нафтопродуктів, резин та змазок. Також катализаторами можуть бути і сплави Bi з рідкісноземельними (РЗМ) та перехідними металами. На металургію припадає 30–40 % чистого бісмуту, причому більша його частина використовується для виробництва легкоплавких припоїв та сплавів.

Під час переробки відходів ядерного палива з використанням розплавлених хлоридів металів (кадмію або бісмуту) деякі РЗМ відновлюються разом з трансурановими (TRU) елементами в рідкому металі, оскільки РЗМ по хімічним властивостям подібні до TRU. Щоб оцінити ефективність розділення TRU та РЗМ, важливо знати термодинамічні дані для розплавів системи Bi–La, оскільки лантан, що є легким РЗМ, є одним із основних компонентів продуктів поділу. Дизайн нових матеріалів на основі системи Bi–La потребує відомостей як про термодинамічні властивості фаз, так і про фазові рівноваги в цій системі.

Термодинамічні властивості насичених лантан-бісмутових розчинів в рівновазі з сполукою  $\text{LaBi}_2$  та аналогічні характеристики гомогенних розчинів були вперше

вивчені методом вимірювання ЕРС гальванічних елементів концентраційного типу в [1]. Їх наведено в табл. 1. Тут також представлено значення  $\Delta \bar{H}_{La}^{\infty}$ ,  $\Delta \bar{G}_{La}^{\infty}$ ,  $\Delta \bar{S}_{La}^{\infty}$ , отримані методом ЕРС і розподілу лантану між фторидами солей і бісмутом в [2-7].

Таблиця 1

Перші парціальні термодинамічні характеристики змішування лантану в гомогенних розчинах системи Bi-La за [1-7]

Table 1

The first partial thermodynamic characteristics mixing of lanthanum in homogeneous solutions of the Bi-La system according to [1-7]

| $\Delta T, K$ | $-\Delta \bar{H}_{La}^{\infty}$<br>(кДж/моль) | $-\Delta \bar{S}_{La}^{\infty}$<br>(Дж/моль·К) | $-\Delta \bar{G}_{La}^{\infty}$ при T, K(кДж/моль) |           |           | Джерело    |
|---------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------|-----------|------------|
|               |                                               |                                                | 800                                                | 900       | 1000      |            |
| 743–983       | 276±1,3*                                      | 6,3±1,3                                        | 225±0,4                                            | 219,6±0,4 | 212,3±0,5 | [1]        |
|               | 219,8<br>219,15                               | -----                                          | -----                                              | -----     | -----     | [2]<br>[3] |
|               | 209,8                                         | 14,9                                           | 197,8                                              | 196, 3    | 194,8     | [4]        |
|               | 222,4                                         | 31,8                                           |                                                    |           |           | [5]        |
| 723–975       | 167,48                                        | -35.87                                         |                                                    |           |           | [6]        |
| 873           | 225,8                                         |                                                |                                                    |           |           | [7]        |

\*Перші парціальні термодинамічні характеристики лантану в насичених розчинах, які знаходяться в рівновазі з сполукою  $LaBi_2$

Ясно, що значення  $\Delta \bar{H}_{La}^{\infty}$ , отримані методом ЕРС в [1-5, 7] добре узгоджуються між собою, що свідчить про їх достовірність. Перша  $\Delta \bar{H}_{La}$ , отримана методом ЕРС в [6], є значно менш екзотермічною, ніж аналогічні дані [1-5,7], а  $\Delta \bar{S}_{La}$  є додатною, на відміну від інших результатів. Тому ці дані підлягають перевірці.

Активності лантану в двофазних сплавах (розплав +  $LaBi_2$ ) в залежності від T, згідно [1], описуються формулою:

$$\lg a_{La} = 3,297 - 14440/T \quad (1)$$

Розчинність лантану в рідкому бісмути за результатами електрохімічного методу [1] в інтервалі 753-953К описується рівнянням:

$$\lg S_{La} = 2,518 - 3483/T \quad (2)$$

Зміна температури від 723 до 973К призводить до збільшення розчинності лантану в рідкому бісмути від 0,33 до 5,95% (мол).

Термодинамічні властивості лантан-бісмутових розчинів, розраховані за рівнянням

$$\lg \gamma_{\text{La}} = 0,779 - 10957/T \quad (3)$$

приведено в табл. 1.

В роботі [7] за результатами вивчення процесів розподілу лантану між фторидами солей і бісмуту отримано значення коефіцієнта активності лантану в рідкому бісмуті і  $\Delta \bar{G}_{\text{La}}^{\infty}$  при 873 К ( $\lg \gamma_{\text{La}} = -11,4$ ;  $\Delta \bar{G}_{\text{La}}^{\infty} = -225,8$  кДж/моль). Ясно, що вони корелюють з більшістю аналогічних даних.

Тиск пари  $\text{Bi}_2$  (г) над розплавом  $\text{La}_{0,03}\text{Bi}_{0,97}$  та двофазними сумішами  $\text{Bi}+\text{LaBi}_2$ ,  $\text{LaBi}_2+\text{LaBi}$ ,  $\text{LaBi}+\text{La}_4\text{Bi}_3$ ,  $\text{La}_4\text{Bi}_3+\text{La}_3\text{Bi}_3$ ,  $\text{La}_3\text{Bi}_3+\text{La}_2\text{Bi}$  виміряно в діапазоні температур від 795 до 1066 К методом Кнудсена з вольфрамовою коміркою, обладнаною часопрелітним мас-спектрометром, у [8]. Тиск пари  $\text{Bi}_2$  (г) над двофазними сумішами  $\text{La}_2\text{Bi}+\text{La}$  не вдалося експериментально визначити в цьому діапазоні температур. Термодинамічну активність бісмуту визначали за тиском пари  $\text{Bi}_2$  (г) над розплавом  $\text{La}_{0,03}\text{Bi}_{0,97}$  та двофазними сумішами. Перші парціальні молярні енергії Гіббса при 900 К La і Bi дорівнюють  $-226,6$  і  $-381,6$  кДж/моль відповідно. Ясно, що  $\Delta \bar{G}_{\text{La}}$  корелює з більшістю відомих термодинамічних даних (ТДД). В [8] також визначено енергії Гіббса утворення сполук, які наведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Енергії Гіббса утворення сполук системи Bi-La при 900 К згідно [8]**  
Table 2  
**Gibbs energies of formation of compounds of the Bi-La system**  
**at 900 K according to [8]**

| Сполука                  | $-\Delta_f G$ (кДж/моль) |
|--------------------------|--------------------------|
| $\text{LaBi}_2$          | $73,4 \pm 4$             |
| $\text{LaBi}$            | $101,5 \pm 11$           |
| $\text{La}_4\text{Bi}_3$ | $113,5 \pm 12$           |
| $\text{La}_3\text{Bi}_3$ | $121,1 \pm 13$           |
| $\text{La}_2\text{Bi}$   | $127,2 \pm 13$           |

В роботі [9] методом прямої ізопериметричної калориметрії визначені ентальпії утворення сполук  $\text{La}_4\text{Bi}_3$ ,  $\text{LaBi}$  з твердих компонентів. Вони дорівнюють  $-103,3 \pm 2,1$  і  $-110,9 \pm 3,1$  кДж/моль при 300 К. Видно, що  $\Delta_f G$  [8] близькі до  $\Delta_f H$  відповідних сполук [9]. Теплоємності фази  $\text{LaBi}$  при низьких температурах (від 7 до 298 К) були виміряні Wallace та ін. [10]. Шляхом вимірювання активності La методом ЕРС в сполуці  $\text{LaBi}_2$ , що знаходиться в рівновазі з рідкими сплавами, багатими на бісмут, а також знаючи активності бісмуту в [11], визначено енергію Гіббса, ентальпію і ентропію утворення сполуки  $\text{LaBi}_2$ , які представлені рівнянням:

$$\Delta_f G = (-82794 \pm 153) + (4,93 \pm 0,16) \cdot T$$

При 823 К  $\Delta_f G = -77,8$ , а при 1023 К  $\Delta_f G = -76,8$  (кДж/моль). Ясно, що в межах експериментальної похибки ці  $\Delta_f G$  корелюють з аналогічними даними [8].

Фазова діаграма системи лантан-бісмут, до складу якої входять п'ять інтерметалічних сполук, вивчена добре. Тільки  $\text{La}_4\text{Bi}_3$  плавиться конгруентно при  $1670 \pm 30^\circ\text{C}$ ; інші сполуки  $\text{La}_2\text{Bi}$ ,  $\text{La}_3\text{Bi}_3$ ,  $\text{LaBi}$  та  $\text{LaBi}_2$  розкладаються при  $1252 \pm 10$ ,  $1350 \pm 20$ ,  $1615 \pm 15$  і  $932 \pm 10^\circ\text{C}$  відповідно. В [12] проведено термодинамічне моделювання системи La-Bi методом CALPHAD на основі доступних до 2010 р. експериментальних даних, включаючи термодинамічні властивості всіх фаз та її діаграму стану. Ентальпії утворення при 0 К для фаз  $\text{La}_4\text{Bi}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Bi}$ ,  $\text{La}_3\text{Bi}_3$ ,  $\text{LaBi}$  та  $\text{LaBi}_2$  були обчислені за допомогою розрахунків із перших принципів. Ці ентальпії утворення були використані як «ключові експериментальні дані» в підході методом CALPHAD для отримання термодинамічних параметрів з обґрунтованим фізичним змістом. ТДВ рідкої фази була змодельована за допомогою як моделі розчинів заміщення, так і асоційованої моделі. В результаті одержано два набори самоузгоджених термодинамічних параметрів для розплавів цієї системи. Розрахована фазова діаграма та термодинамічні властивості проміжних фаз узгоджуються з літературними експериментальними даними. Але ТДВ розплавів виявились в значно менш екзотермічними, ніж  $\Delta_f H$  і  $\Delta_f G$  сполук, визначеними в [8, 9] і такими, які були розраховані методом Мієдеми, наприклад в [13].

Тому мета роботи – вперше визначити ентальпії змішування розплавів системи Bi-La методом калориметрії в інтервалах складів  $0 < X_{\text{La}} < 0,2$ ,  $0,7 < X_{\text{La}} < 1,0$  і при  $T = 1220$  К; співставити ентальпії утворення і  $T_{\text{пл}}$  інтерметалідів  $\text{LnBi}$ , а також мінімальні значення ентальпій утворення розплавів ( $\Delta H_{\text{min}}$ ), різниць мольних об'ємів і електронегативностей компонентів систем Bi-Ln (лантаноїд), побудувавши їх залежності від порядкового номера лантаноїду та проаналізувати їх, щоб встановити, чим обумовлені термодинамічні характеристики утворення розплавів і сполук  $\text{LnBi}$  систем Bi-Ln.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Методика виконання експериментів на даному ізопериметричному калориметрі описана в роботі [15]. Але порівняно з [15], 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. Для проведення дослідів використано матеріали такої чистоти: Bi (99,9999%), La (99,9%), W (99,96%).

Досліди проводили в корундових тиглях, футерованих оксидом ітрію. Завдяки тому, що досліди проводили за якомога низької температури, вдалося уникнути значної втрати маси сплавів, а також взаємодії сплавів з покриттям тиглів.

На початку дослідів вихідні маси чистих бісмуту та лантану  $2 \div 2,4$  г. Маси зразків Bi та La, що скидаються в тигель, дорівнювали  $0,015 \div 0,04$  г, а вольфраму –

0,06÷0,09 г. Багаточисельні калібрування дозволили простежити зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його ефективної теплоємності), який протягом усіх серій дослідів плавно зростав приблизно вдвічі, через збільшення маси сплаву в тиглі. Калориметр на початку дослідів калібрували зразками металу-розчинника, а всередині та наприкінці – вольфрамом. Для розрахунку теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків, використовували рівняння теплового балансу:

$$K \int_0^{\tau_z} (T - T_0) dt = \Delta H_T + n_i \Delta H_{298}^T, \quad (4)$$

де  $n_i$  – кількість металу в зразку, моль;  $\Delta H_{298}^T$  – ентальпія нагрівання 1 моль зразка від 298 К до температури досліду, розрахована за рівняннями з [16];  $K$  – коефіцієнт теплообміну калориметра, що визначається за калібрувальним елементом А як  $\dot{E} = \Delta H_{298}^T(A)n_A / \int_0^{\tau_z} (T - T_0) dt$ ;  $\tau_z$  – час зміни температури калориметричної ванни при розчиненні зразка, що записується на фігурі теплообміну;  $\Delta T = T - T_0$  – різниця між температурами тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра;  $t$  – час.

За парціальними ентальпіями змішування одного компонента обчислювали аналогічні параметри для другого шляхом інтегрування рівняння Гіббса–Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховували за рекурсивним рівнянням:

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + \left( \overline{\Delta H}_i^{n+1} - \Delta H^n \right) \left( x_i^{n+1} - x_i^n \right) / \left( 1 - x_i^n \right), \quad (5)$$

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

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Нами вперше досліджені термохімічні властивості розплавів системи Bi-La при  $0 < X_{La} < 0,2$ ,  $0,7 < X_{La} < 1,0$  і  $T = 1220$  К. На рис. 1 символами представлено значення парціальних мольних ентальпій компонентів, які отримані експериментально. На основі цих даних розраховано  $\overline{\Delta H}_i$  і  $\Delta H$  для всього інтервалу концентрацій (рис. 1). В не дослідженому інтервалі концентрацій при 1220 К рідкі сплави  $Bi_x La_{1-x}$  є переохłodженими. Похибки парціальних ентальпій змішування компонентів розплавів системи Bi-La визначали з середньоквадратичних відхилень експериментальних точок відносно згладжуючих кривих. На рис. 1 наведено також відомі з літератури  $\overline{\Delta H}_{La}^\infty$ . Видно, що всі відомі  $\overline{\Delta H}_{La}^\infty$ , крім даних [6], узгоджуються між собою, не дивлячись на те, що вони були встановлені методом ЕРС, і з визначеними нами. Це є підтвердженням достовірності наших результатів як для розплавів, збагачених Bi, так і на основі La.

На рис. 1 також приведені  $\overline{\Delta H}_{La}^\infty$ ,  $-\Delta H_{min}$ , розплавів  $\overline{\Delta H}_{Bi}^\infty$  системи Bi-La, розраховані [13] за напівемпіричною моделлю Мієдеми. Видно, що перша парціальна мольна ентальпія La добре відтворює майже всі експериментальні дані. Але аналогічні дані для Bi виявились близькими до тих, які обчислено для La. Але це про-

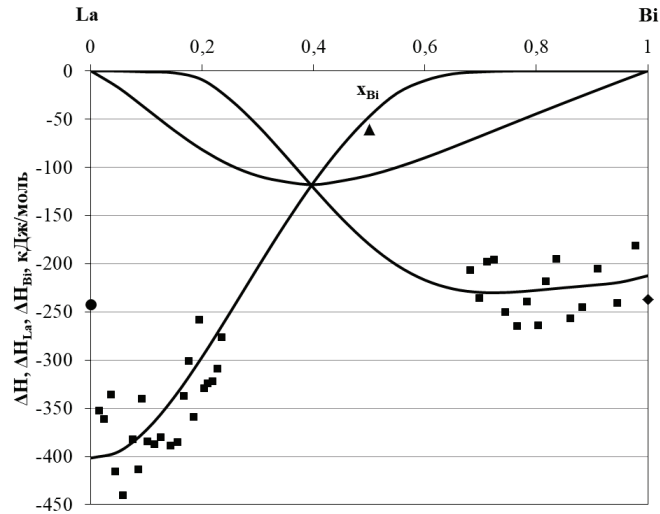


Рис. 1. Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів і переохолоджених рідких сплавів системи Bi—La при 1220 K: точки ■ – наші експериментальні дані; ♦ –  $\Delta\bar{H}_{La}$ ; ▲ –  $\Delta H_{min}$ ; ● –  $\Delta\bar{H}_{Bi}$  – розраховані за напівемпіричною моделлю Мієдеми [13] -- літературні; лінії — апроксимовані дані.

Fig. 1. Partial and integral enthalpies of mixing of melts and supercooled liquid alloys of the Bi—La system at 1220 K: points ■ – our experimental ones; ♦ -  $\Delta\bar{H}_{La}$ ; ▲ –  $\Delta H_{min}$ ; ● – calculated using di semi-empirical Miedema model [13] -- literary; lines dem a approximate data.

тирічить відомим термодинамічним властивостям розплавів систем Si (Sn,Ge)-Ln, визначених експериментально. Це характерно і для розплавів системи Bi-Yb. Тому дослідження термодинамічних властивостей розплавів систем Bi Ln в широких інтервалах концентрацій на даний час є дуже актуальними.

Одержані нами в експериментах термохімічні властивості розплавів системи Bi-La апроксимували степеневими поліномами:

$$\Delta H = 2104,6x_{Bi}^5 - 5756,6x_{Bi}^4 + 5147,2x_{Bi}^3 - 1151,5x_{Bi}^2 - 343,55x_{Bi} + 0,9059 \quad (6)$$

$$\Delta\bar{H}_{Bi} = -5661x_{Bi}^6 + 15550x_{Bi}^5 - 12531x_{Bi}^4 + 241,1x_{Bi}^3 + 2765,6x_{Bi}^2 + 37,706x_{Bi} - 402,36 \quad (7)$$

$$\Delta\bar{H}_{La} = 12301x_{Bi}^6 - 39458x_{Bi}^5 + 45956x_{Bi}^4 - 22229x_{Bi}^3 + 3367,7x_{Bi}^2 - 150,13x_{Bi} + 0,1958 \quad (8)$$

за якими розраховували парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів цієї системи при 1200 K при округлених концентраціях (табл. 1).

Таблиця 1

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Bi–La при 1200 К при округлених концентраціях

Table 1

Partial and integral enthalpies of mixing of melts of the Bi–La system at 1200 K at rounded concentrations

| $x_{Bi}$ | $-\Delta H \pm 2\sigma$ | $-\Delta \bar{H}_{Bi}^{\infty} \pm 2\sigma$ | $-\Delta \bar{H}_{La}^{\infty} \pm 2\sigma$ |
|----------|-------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 0,0      | 0                       | 401,6±53,2                                  | 0                                           |
| 0,1      | 39,5±4,2                | 372,4±47,9                                  | 1,0                                         |
| 0,2      | 81,8±8,8                | 296,5±44,0                                  | 9,2                                         |
| 0,3      | 108,9                   | 203,6                                       | 57,0                                        |
| 0,4      | 118,0                   | 115,6                                       | 121,5                                       |
| 0,5      | 108,3                   | 47,3                                        | 180,0                                       |
| 0,6      | 90,1                    | 10,2                                        | 217,0                                       |
| 0,7      | 67,6±7,3                | 1,1                                         | 229,8±22,8                                  |
| 0,8      | 44,5±4,8                | 0,003                                       | 227,6±22,3                                  |
| 0,9      | 21,9±2,4                | 0,001                                       | 222,4±21,1                                  |
| 1,0      | 0                       | 0                                           | 212,5±18,8                                  |

Розраховані [13] за моделлю Мієдеми значення граничних парціальних  $\Delta \bar{H}_{Ln}^{\infty}$  та інтегральної  $\Delta H_m$  змішування для рідких подвійних сплавів бісмуту з лантаноїдами La, Ce, Pr приведено в табл. 2.

Таблиця 2

Розраховані [13] за моделлю Мієдеми значення граничних парціальних  $\Delta \bar{H}_{Ln}^{\infty}$ ,  $\Delta \bar{H}_{Bi}^{\infty}$  та мінімальні значення інтегральної  $\Delta H_{min}$  змішування (в кДж/моль) рідких подвійних сплавів бісмуту з лантаноїдами – La, Ce, Pr

Table 2

Calculated [13] by the Miedema model the values of the limiting partial  $\Delta \bar{H}_{Ln}^{\infty}$  and the minimum values of the integral  $\Delta H_{min}$  of mixing (in kJ/mol) of liquid binary alloys of bismuth with lanthanides – La, Ce, Pr

|    | $\Delta \bar{H}_{Ln}^{\infty} (Ln \rightarrow Bi)$ | $\Delta H_{min} (x=0,5)$ | $\Delta \bar{H}_{Bi}^{\infty} (Bi \rightarrow Ln)$ |
|----|----------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------|
| La | -237                                               | -61                      | -242                                               |
| Ce | -224                                               | -58                      | -234                                               |
| Pr | -211                                               | -55                      | -227                                               |

Співставлення цих даних з встановленими нами свідчить про те, що розраховані [13]  $\Delta H_{\min}$  і  $\overline{\Delta H_{Bi}}^{\infty}$  є значно менш екзотермічні, ніж експериментальні. Це вказує на те, що модель Мієдеми [14] не підходить для розрахунку ентальпій змішування розплавів такого типу систем.

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Важливим є встановлення термодинамічних властивостей рідких сплавів систем Bi–Ln і порівняння їх з подібними для сполук, щоб показати, чим вони обумовлені і вивести закономірності в ТХВ. На даний час встановлено ентальпії утворення сполук LnBi методом калориметрії, які узагальнені [17], а також розраховані за моделлю Мієдеми [13] і прогнозовані [14] (табл. 3). Але складнішою виявилася ситуація із термодинамічними властивостями розплавів систем Bi–Ln. Так термохімічні властивості розплавів системи Bi–Yb досліджено в інтервалах  $0 < x_{Yb} < 0,15$  при 960–1030 К та  $0,89 < x_{Yb} < 1$  при 1140 К, а системи Bi–Eu при  $0 < x_{Eu} < 0,2$  та  $0,8 < x_{Eu} < 1$  і 1200 К [18, 19]. Встановлено, що розплави цих систем утворюються із значними екзотермічними ефектами. Для опису температурно-концентраційних залежностей термодинамічних властивостей розплавів системи Bi–Yb у роботі [18] вибрано модель регулярного асоційованого розчину (РАР), параметри якої отримані на основі взаємоузгодженого аналізу із залученням даних про діаграму стану [20, 21]. 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 РАР 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).

Для розплавів системи Bi–Eu при 1200 К встановлено трохи менш екзотермічне значення мінімальної ентальпії змішування порівняно з розплавами системи Bi–Yb ( $\sim -61,8$  кДж/моль [18]) через більші значення  $\Delta V$  і менші  $\Delta \chi$ .

Тому для інших розплавів систем Bi–Ln слід очікувати ще більш великих екзотермічних значень ентальпій змішування, ніж для подвійних систем Bi–Eu(Yb). Підставою для цього передбачення є ентальпії утворення ряду монобісмутидів Ln, які наведено в роботі [17] і табл. 3. На даний час також наявні дані для перших парціальних ентальпій змішування компонентів розплавів систем Bi–Ln, встановлені методом ЕРС в інтервалі температур 800–1100 К (табл. 1). Але вони визначені за нижчих температур і в області лише розведених розчинів, тому їх важко порівнювати з нашими і літературними даними [17]. Хоча якісне узгодження з ними є. Слід також відмітити, що є узгодження між експериментальними  $\Delta_f H(\text{LnBi})$  [17] і розрахованими даними в [13, 14].

Для мінімальної ентальпії утворення розплавів системи Bi–Yb ( $-72,6$  кДж/моль за температури 1100 К, згідно [18]), спостерігається відмінне від визначеного методом калориметрії і розрахованого аналогічного значення для сполуки YbBi ( $-91$  кДж/моль) [17, 22]. Тому і для інших розплавів і проміжних фаз систем Bi–РЗМ можна очікувати таку ж властивість.

Таблиця 3

Ентальпії утворення (кДж/моль) і температури плавлення еквіатомних сполук LnBi (Ln – лантанойд); різниці мольних об'ємів і електронегативностей компонентів розплавів систем Bi–Ln

Table 3

Enthalpies of formation (kJ/mol) and melting points of equiatomic compounds LnBi (Ln is a lanthanide); differences in molar volumes and electronegativities of components of melts of Bi–Ln systems

| Сполука | Експериментальні дані для $-\Delta_f H$ [17] | Модель Мієдеми [14] | Прогноз, Colinet [13] | $T_{\text{пл.}} (\text{K})$ LnBi [20] | $\Delta V$ см <sup>3</sup> /моль | $\Delta \chi$ |
|---------|----------------------------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------|
| LaBi    | 110,9                                        | –104                | –107                  | 1898*                                 | 1,22                             | 0,92          |
| CeBi    | 114,6                                        | –102                | –102                  | ~2003                                 | 0,63                             | 0,9           |
| PrBi    | 100                                          | –100                | –97                   | 2079                                  | 0,51                             | 0,89          |
| NdBi    | 111,3                                        | –100                | –94                   | 2048                                  | 0,75                             | 0,8           |
| SmBi    | 108,0                                        | –98                 | –88                   | 2090                                  | 1,38                             | 0,64          |
| EuBi    | –                                            | –                   | –                     | –                                     | 7,68                             | 0,82          |
| GdBi    | 96,6                                         | –98                 | –83                   | 2288                                  | 1,34                             | 0,82          |
| TbBi    | –                                            | –                   | –                     | 2193                                  | 2,06                             | 0,82          |
| DyBi    | 96,2                                         | –96                 | –79                   | 2173                                  | 2,34                             | 0,8           |
| HoBi    | 99                                           | –                   | –                     | 2183                                  | 2,58                             | 0,79          |
| ErBi    | 90                                           | –98,4               | –75                   | 2074                                  | 2,86                             | 0,78          |
| TmBi    | 100                                          | –                   | –                     | 20433                                 | 3,2                              | 0,79          |
| YbBi    | 91 [22]                                      | –95                 | –                     | 1753                                  | 3,57                             | 0,95          |
| LuBi    | –                                            | –                   | –                     | 2103                                  | 0,45                             | 0,78          |

\*Сполуки плавляються інконгруентно, інші –конгруентно.

Для розплавів системи Bi–Yb в [18]  $\Delta H_{\text{мин}} = -63,5$  кДж/моль при 1600 К, що є ще менш екзотермічним, ніж аналогічне значення для інтерметаліду YbBi (–91 кДж/моль) [22]. Останнє добре узгоджується з розрахованим в роботі за моделлю PAF і значенням ентальпії утворення сполуки YbBi (–91 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 Bi–РЗМ, РЗМ яких розміщені в Періодичній таблиці поряд з Yb (табл. 3, рис. 2, б).

З врахуванням складнощів досліджень термохімічних властивостей розплавів систем, що містять Ln, нами зроблено спробу прогнозувати аналогічні параметри для розплавів не досліджених систем Bi–Ln. Для цього були використані наявні літературні і власні дані для мінімумів інтегральних ентальпій змішування розплавів систем Bi–La(Ce, Pr, Eu, Yb) ентальпій утворення, а також температур плавлення сполук LnBi, тому що діаграми стану більшості подвійних систем Bi–Ln побудовані або змодельовано [20, 21]. Для цього ентальпії утворення сполук LnBi

(кДж/моль) і температури плавлення еквіатомних сполук LnBi, різниці мольних об'ємів і електронегативностей компонентів розплавів систем Ln–Bi представлені у вигляді залежностей від порядкового номеру Ln (рис. 2).

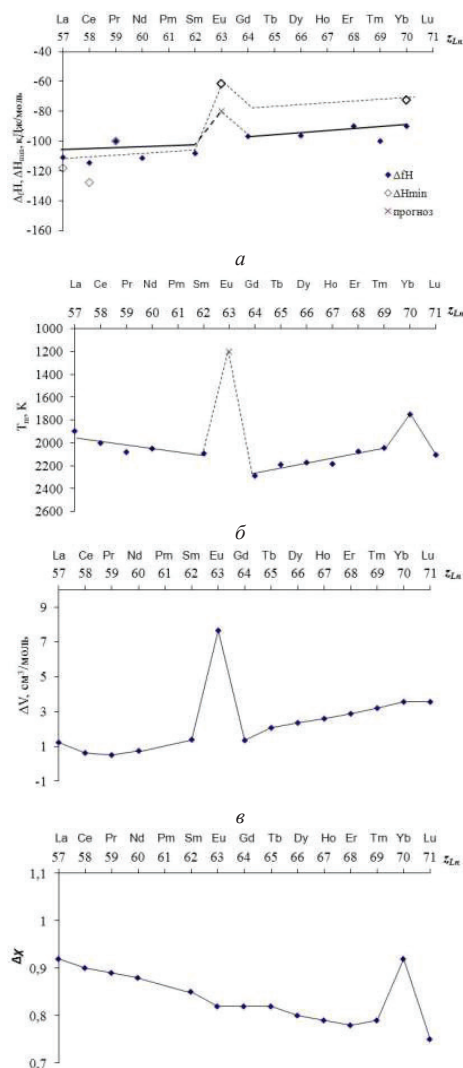


Рис. 2. Залежності ентальпій утворення монобісмутидів Ln і еквіатомних розплавів (а), температур плавлення проміжних фаз LnBi (б), різниць мольних об'ємів (в) та електронегативностей компонентів (г) систем Bi–Ln від порядкового номеру лантаноїду: точки- експ. дані; штрихові лінії-наш прогноз.

Fig. 2. Dependences of the enthalpies of formation of monobismuthides Ln and equiatomic melts (a), melting temperatures of intermediate phases LnBi (b), differences in molar volumes (c) and electronegativities of components (d) of Bi–Ln systems on the ordinal number of the lanthanide: points - exp. data; dashed lines - our forecast.

Для об'єднання всіх даних по ентальпіям утворення інтерметалідів LnBi систем Bi–Ln залежно від порядкового номера Ln потрібне аналогічне значення для сполуки EuBi. Але на даний час воно невідоме, тому на основі вище викладеного було запропоновано, що значення ентальпії утворення цієї сполуки буде близьким до  $-80$  кДж/моль. Підтвердженням цього можуть бути одержані експериментально нові дані. Видно, що залежності, представлені на рис. 2а, 2в, є симбатними для систем Bi–Ln.

Тому вважаємо, що термохімічні властивості розплавів і фаз систем Bi–Ln обумовлені в основному розмірним фактором. Із рис. 2б видно, що  $T_{\text{пл}}$  сполуки YbBi є нижчою, ніж для сполук металів, що знаходяться поряд з Yb. Так як  $T_{\text{пл}}$  сполук також пов'язана з енергією міжатомної взаємодії, то можна передбачати, що ентальпія утворення монобісмутиду YbBi є менш екзотермічна, ніж визначена лише в одній роботі [22] ( $-91$  кДж/моль).  $T_{\text{пл}}$  сполуки EuBi має бути теж нижчою, ніж для сполук систем, що знаходяться поряд з Eu. Її ми прогнозуємо рівною  $1200$  К. Але це і інші прогнозовані нами параметри треба уточнити методами фізико-хімічного аналізу.

Із рис. 2а видно, що прогнозовані значення мінімальних ентальпій змішування не досліджених розплавів систем Bi–Ln для легких РЗМ є близькими до ентальпій утворення їх монобісмутидів, а для важких РЗМ – менш екзотермічними, ніж їх  $\Delta H$ , як це встановлено для системи Bi–Yb. Що стосується ентальпій утворення монобісмутидів лантанодів, розрахованих за моделлю Мієдеми [13], то більшість з них корелюють із визначеними експериментально і узагальненими в роботі [17].

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кобер В. И., Лебедев В. А., Ничков И. Ф., Распопин С. П. Исследование методом электродвижущих сил состояния лантан-висмутовых растворов. // Журн. физ. химии. – 1968. – Т. 42, № 3. – С. 686–689.
2. Kurata M., Sakamura Y., Matsui T. Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium. // J. Alloys Compd. – 1996. – Vol. 234, N 1. – P. 83–92. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01960-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01960-X)
3. Kurata M., Sheng J., Yamana H., Moriyama H. Gibbs Free Energy of Formation of Liquid Lanthanide-Bismuth Alloys. // J. Nucl. Mater. – 2001. – Vol. 299, N 3. – P. 264–266. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00696-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00696-1)
4. Yamana H., Sheng J., Souda N., Moriyama H. Thermodynamic Properties of Lanthanide Metals in Liquid Bismuth // J. Nucl. Mater. – 2001. – Vol. 294, N 3. – P. 232–240. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00492-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00492-5)
5. Castrillejo Y., Bermejo R., Martı́nez A.M., Barrado E., Di'az Arocas P. Application of electrochemical techniques in pyrochemical processes – Electrochemical behaviour of rare earths at W, Cd, Bi and Al electrodes // J. Nucl. Mater. – 2007. – Vol. 360, N 1. – P. 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.08.011>
6. Zhang J., Sun Q., Sheng J. Electromotive force study of lanthanum in liquid bismuth // J. Mol. Liq. – 2018. – Vol. 266. – P. 229–232. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.003>
7. Ferris L.M., Mailen J.C., Smith F.J. Estimation of activity coefficients of barium and several lanthanide elements in liquid bismuth from distribution coefficient and thermochemical data // J. Less-Common Met. – 1971. – Vol. 25, N 1. – P. 83–88. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90068-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90068-3)
8. Shoji Y., Matsui T., Nagasaki T., Kurata M., Inoue T. Vapor Pressure Measurements of Lanthanum-Bismuth Alloys by Mass-Spectrometric Method // Int. J. Thermophys. – 2000. – Vol. 21, N 2. – P. 585–591. <https://doi.org/10.1023/A:1006620604845>
9. Borsese A., Capelli R., Delfino S., R. Ferro R. Heat of formation of  $\text{La}_4\text{Bi}_3$  and  $\text{LaBi}$  compounds // Thermochim. Acta. – 1984. – Vol. 9, N 3. – P. 313–317. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(74\)80012-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(74)80012-2)
10. Wallace W.E., Deenadas C., Thompson A.W., Craig R.S. Low Temperature Heat Capacities of PrBi, PrSb, LaBi and LaSb, Crystal Field Effects in PrBi and PrSb // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – Vol. 32, N 4. – P. 805–813. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(71\)90043-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(71)90043-6)

11. Morisson A. Petot C. Determination of the Free Energies of Formation of Well-Defined Compounds Lanthanum Bismuth (LaBi<sub>3</sub>) and Cerium Bismuth (CeBi<sub>3</sub>) // *Thermochim. Acta.* – 1987. – Vol. 115. – P. 167-173. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88362-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88362-4)
12. Tang Yi., Hu B., Wang J., Gao Q., Du Yo., Yuan X., Zivkovic D. Thermodynamic Modeling of the La–B and La–Bi Systems Supported by First-Principles Calculations // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2013. – Vol. 34, N 4. – P. 297–306. <https://doi.org/10.1007/s11669-013-0231-4>.
13. Colinet C., Pasturel A., Percheron-Guegan A., Achard J.C. Enthalpies of Formation of Liquid and Solid Binary Alloys of Lead, Antimony and Bismuth with Rare Earth Elements // *J. Less Common Met.* – 1984. – Vol. 102, N 2. – P. 239–249. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90320-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90320-5)
14. 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.
15. Шевчук В.А., Кудін В.Г., Романова Л.О., Судавцова В.С. Термодинамічні властивості розплавів систем Eu-Ge та Al-Eu-Ge. // Вісник ОНУ. Хімія. - 2023. – Т. 28, № 3(86). – С. 81-94. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297828](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297828)
16. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // *Calphad.* – 1991. – Vol. 15, N 4. – P. 319–427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
17. Colinet C. The thermodynamic properties of rare earth metallic systems // *J. Alloys Compd.* – 1995. – Vol. 225, N 1-2. – P. 409–422. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07087-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07087-3)
18. 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.
19. Судавцова В.С., Шевчук В.А., Романова Л.О., Иванов М.И. Термодинамічні властивості розплавів системи Bi – Eu. // Успіхи матеріалознавства. – 2021. – № 3. – С. 90–99.
20. Masalsky T.B. (ed). Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd edn. ASM International, Materials Park, 1990.
21. Abdusalyamova M.N., Chuiko A.G., Shishkin E.I., Rachmatov O.I. Phase diagrams and thermodynamic properties of rare earth-bismuth systems // *J. Alloys Comp.* 1996. – Vol. 240, N 1-2. – P. 272–277. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02314-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02314-6)
22. Borzone G., Ferro R., Parodi N., Saccone A. Ytterbium bismuthides: ytterbium valency and thermodynamics // *Gazz. Chim. Ital.* – 1995. – Vol. 125. – P. 263–270.

Стаття надійшла до редакції 23.11.2024

V. A. Shevchuk<sup>1</sup>, V. G. Kudin<sup>2</sup>, L. O. Romanova<sup>1</sup>, N. V. Podoprigora<sup>1</sup>, V. S. Sudavtsova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine,

3 Omeliana Pritzaka St, Kyiv, 03142, Ukraine

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska St, Kyiv, 01033, Ukraine

## THERMODYNAMICAL PROPERTIES AND PHASE EQUILIBRIUMS IN ALLOYS OF THE Bi–La SYSTEM

The method of isoperibolic calorimetry was used for the first time to determine the partial and integral enthalpies of mixing of melts of the Bi–La system at a temperature of 1220±2 K in a wide range of compositions. It was established that the minimum value of the enthalpy of mixing of melts of this system –118±14 kJ/mol falls on the composition with  $x_{\text{Bi}} = 0.4$ ;

$\Delta H_{\text{Bi}}^{\infty} = -401 \pm 73$ ;  $\Delta \bar{H}_{\text{La}}^{\infty} = -212 \pm 49$  kJ/mol. It was established that almost all known, agree both with ours and with each other, despite the fact that they were not determined by the direct EMF method.

To confirm the reliability of the obtained data and search for general patterns of thermodynamic characteristics of alloy formation of the Bi–La system, it was considered as a member of the Bi–Ln (Ln-lanthanide) system series. For this purpose, the enthalpies of formation and  $T_m$

intermetallics LnBi, as well as the minimum values of the enthalpy of mixing of melts ( $\Delta H_{\min}$ ) of melts, relative differences of molar radii and electronegativities of components of the Bi–Ln systems and their dependences on the ordinal number of the lanthanide are constructed. It is shown that all dependences, except for the differences of electronegativities of components, are symbiotic with each other. This indicates that the thermodynamic properties of all phases of the Bi–Ln systems are determined by the size factor.

It was found that the  $T_m$  of the YbBi compound is lower than that of compounds of metals located near Yb. Since the  $T_m$  of compounds is related to the energy of interatomic interaction, it can be assumed that the enthalpy of formation of YbBi monobismuthide is less exothermic than that determined in one work (–91 kJ/mol).  $T_m$  of the EuBi compound should also be lower than that of compounds of systems located near Eu and equal to 1200 K. But this and other parameters predicted by us must be clarified by methods of physicochemical analysis. It is shown that the predicted values of the minimum enthalpies of mixing of unstudied melts of the Bi–Ln systems for light REMs are close to the enthalpies of formation of their monobismuthides, and for heavy REMs they are less exothermic than their  $\Delta_f H$ , as was established for the Bi–Yb system.

**Keywords:** method calorimetry, enthalpies of mixing, bismuth, lanthanum, melts, intermetallics, lanthanides.

## REFERENCES

1. Kober V. I., Lebedev V. A., Nychkov I. F., Raspopin S. P. *Investigation of the state of lanthanum-bismuth solutions by the electromotive force method*. J. Phys. Chem., 1968, vol. 42, no 3, pp. 686–689 (in Russian)
2. Kurata M., Sakamura Y., Matsui T. *Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium*. J. Alloys Compd. 1996, vol. 234, no 1, pp. 83–92. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01960-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01960-X).
3. Kurata M., Sheng J., Yamana H., Moriyama H. *Gibbs Free Energy of Formation of Liquid Lanthanide-Bismuth Alloys*. J. Nucl. Mater., 2001, vol. 299, no 3, pp. 264–266. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00696-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00696-1).
4. Yamana H., Sheng J., Souda N., Moriyama H. *Thermodynamic Properties of Lanthanide Metals in Liquid Bismuth*. J. Nucl. Mater., 2001, vol. 294, no 3, pp. 232–240. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00492-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00492-5).
5. Castrillejo Y., Bermejo R., Martí' nez A.M., Barrado E., Di' az Arocas P. *Application of electrochemical techniques in pyrochemical processes – Electrochemical behaviour of rare earths at W, Cd, Bi and Al electrodes*. J. Nucl. Mater., 2007, vol. 360, no 1, pp. 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.08.011>
6. Zhang J., Sun Q., Sheng J. *Electromotive force study of lanthanum in liquid bismuth*. J. Mol. Liq., 2018, vol. 266, pp. 229–232. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.003>
7. Ferris L.M., Mailen J.C., Smith F.J. *Estimation of activity coefficients of barium and several lanthanide elements in liquid bismuth from distribution coefficient and thermochemical data*. J. Less-Common Met. 1971, vol. 25, no 1, pp. 83–88. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90068-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90068-3)
8. Shoji Y., Matsui T., Nagasaki T., Kurata M., Inoue T. *Vapor Pressure Measurements of Lanthanum-Bismuth Alloys by Mass-Spectrometric Method*. Int. J. Thermophys., 2000, vol. 21, no 2, pp. 585–591. <https://doi.org/10.1023/A:1006620604845>
9. Borsese A., Capelli R., Delfino S., R. Ferro R. *Heat of formation of La<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub> and LaBi compounds*. Thermochim. Acta, 1984, vol. 9, no 3, pp. 313–317. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(74\)80012-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(74)80012-2)
10. Wallace W.E., Deenadas C., Thompson A.W., Craig R.S. *Low Temperature Heat Capacities of PrBi, PrSb, LaBi and LaSb, Crystal Field Effects in PrBi and PrSb*. J. Phys. Chem. Solids, 1971, vol. 32, no 4, pp. 805–813. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(71\)90043-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(71)90043-6)
11. Morisson A., Petot C. *Determination of the Free Energies of Formation of Well-Defined Compounds Lanthanum Bismuth (L (LaBi<sub>2</sub>) and Cerium Bismuth (CeBi<sub>2</sub>))*. Thermochim. Acta, 1987, vol. 115, pp. 167–173. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88362-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88362-4)
12. Tang Yi., Hu B., Wang J., Gao Q., Du Yo., Yuan X., Zivkovic D. *Thermodynamic Modeling of the La–B and La–Bi Systems Suported by First-Principles Calculations*. J. Phase Equilib. Diffus., 2013, vol. 34, no 4, pp. 297–306. <https://doi.org/10.1007/s11669-013-0231-4>

13. Colinet C., Pasturel A., Percheron-Guegan A., Achard J.C. Enthalpies of Formation of Liquid and Solid Binary Alloys of Lead, Antimony and Bismuth with Rare Earth Elements. *J. Less Common Met.*, 1984, vol. 102, no 2, pp. 239–249. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90320-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90320-5)
14. 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, pp. 758.
15. Shevchuk V.A., Kudin V.G., Romanova L.O., Sudavtsova V.S. *Thermodynamic properties of melts of the Eu-Ge and Al-Eu-Ge systems*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2023, vol. 28, no 3(86), pp. 81–94. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297828](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297828) (in Ukrainian)
16. Dinsdale A.T. *SGTE data for pure elements*. Calphad, 1991, vol. 15, no 4, pp. 319–427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
17. Colinet C. *The thermodynamic properties of rare earth metallic systems*. J. Alloys Compd., 1995, vol. 225, no 12, pp. 409–422. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07087-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07087-3)
18. Shevchenko M.A., Ivanov M.I., Berezutsky V.V., Sudavtsova V.S. *Thermodynamic properties of alloys of the double system Bi–Yb*. Russ. J. Phys. Chem., 2016, vol. 90, no 4, pp. 723–734. 10.1134/S0036024416040270
19. Sudavtsova V.S., Shevchuk V.A., Romanova L.O., Ivanov M.I. *Thermodynamic properties of melts of the Bi–Eu system*. Adv. Mat. Sc., 2021, no 3, pp. 90–99. (in Ukrainian)
20. Masalsky T.B. (ed). *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd edn. Metals Park, OH, ASM International, 1990.
21. Abdusalyamova M.N., Chuiko A.G., Shishkin E.I., Rachmatov O.I. *Phase diagrams and thermodynamic properties of rare earth-bismuth systems*. J. Alloys Compd., 1996, vol. 240, no 1-2, pp. 272–277. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02314-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02314-6)
22. Borzone G., Ferro R., Parodi N., Saccone A. *Ytterbium bismuthides: ytterbium valency and thermodynamics*. Gazz. Chim. Ital., 1995, vol. 125, pp. 263–270.