

Термодинамічні властивості і фазові рівноваги в сплавах системи Ві—Тм

В. С. Судацова^{1*}, В. А. Шевчук¹, В. Г. Кудін²,
Н. В. Подопрігора¹, М. І. Іванов¹

¹Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Кржижановського, 3

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

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

Методом калориметрії вперше визначено термохімічні властивості розплавів системи Ві—Тм за температури 1100 К в інтервалі складів $0 \leq x_{Tm} \leq 0,2$. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування цих рідких сплавів дорівнює $-75,7 \pm \pm 0,5$ кДж/моль за умови $x_{Tm} = 0,65$, $\overline{\Delta H}_{Tm} = -150,7 \pm 16,7$ кДж/моль, $\overline{\Delta H}_{Vt} = -230,9 \pm \pm 21,8$ кДж/моль. Розраховано активності компонентів і мольних часток асоціатів за моделлю ідеального асоційованого розчину з використанням даних про термохімічні властивості розплавів системи Ві—Тм. Виявлено, що активності компонентів в цих металічних розчинах мають дуже великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів з високим вмістом асоціатів $TmVi$ та Tm_2Vi . Одержані залежності перших $\overline{\Delta H}_i$ розплавів системи Ві—Тм від температури показали велику крутизну кривої $\overline{\Delta H}_{Vt}$ на відміну від плавного зменшення екзотермічних значень $\overline{\Delta H}_{Tm}$. Із активностей компонентів розраховано надлишкові інтегральні та парціальні енергії Гіббса змішування розплавів системи Ві—Тм. Абсолютні значення ΔG в усій області концентрацій є меншими, ніж ΔH ($\Delta G_{min} = -41,8$ кДж/моль за умови $x_{Tm} = 0,58$). Причому функція ΔG є більш асиметричною, що викликано ентропійним внеском (ентропія змішування вивчених розплавів від'ємна, а $\Delta S_{min} = -30,5$ Дж/моль·К, якщо $x_{Tm} = 0,65$).

Ключові слова: термодинамічні та термохімічні властивості, сполуки, розплави, Ві, Тм.

Вступ

Багато сплавів вісмуту мають низькі температури плавлення і це зумовлює їх спеціальне застосування, наприклад електричні запобіжники та запобіжні пристрої для виявлення пожеж. Вісмут використовується в матеріалах термопар. Через малу різницю між густинами свинцю і вісмуту вісмут може замінити свинець у багатьох балістичних і масивних пристроях [1, 2]. Сплави і сполуки систем Ві—РЗМ привертають велику увагу протягом останнього десятиліття завдяки їх надпровідним і термоелектричним властивостям, тому ці матеріали мають великі технологічні можливості [3, 4]. Визначені термодинамічні бази даних для розплавів і проміжних фаз систем Ві—РЗМ матимуть важливе значення для проектування і розробки сплавів.

Вісмутиди — це сполуки Ві з більш електропозитивними елементами, які характеризуються різноманітними фізико-хімічними властивостями. Термодинамічні властивості вісмутидів рідкісноземельних металів (РЗМ) і розплавів систем Ві—РЗМ до цього часу вивчено недостатньо. Це, в першу чергу, викликано високою реакційною здатністю як сполук, так і

особливо розплавів бінарних систем Ві—РЗМ. Інтерес до цих сполук зріс після відкриття високотемпературної надпровідності.

Абдусалямова зі співробітниками [5] першими побудували фазову діаграму системи Ві—Тм з використанням диференційного термічного аналізу (ДТА) та дифракції рентгенівських променів (РФА). Вони визначили існування двох стехіометричних сполук: ТмВі (перитектичне утворення за температури 1510 °С) і Тм₅Ві₃ (температура плавлення 1780 °С). Розчинність вісмуту в тулії становить менше 1%. Крім того, в роботі [6] досліджували діаграму стану системи Ві—Тм за допомогою ДТА, РФА і мікроструктурного аналізу. Встановлено, що сполука ТмВі плавиться за температури 1737 ± 20 °С і утворює евтектику з вісмутом і рідкою фазою за температури 268 ± 5 °С та перитектичну реакцію з Ві₃Тм₅ і рідиною за температури 1417 ± 15 °С. Евтектична реакція L = (Тм) + Тм₅Ві₃ перебігає за температури 1137 ± 10 °С. Слід відмітити велику невідповідність між двома температурами перитектичного розкладання сполуки Тм₅Ві₃ в посиланнях [5, 6] (1510 і 1417 °С відповідно).

У роботі [6] Тм має вищу чистоту, ніж у роботі [5], а швидкість нагріву (30 °С/хв) в [5] більша, ніж у [6] (5 °С/хв). Таким чином, більш достовірними є дані про діаграму стану роботи [6].

Тому мета даної роботи — визначити ентальпії змішування розплавів системи Ві—Тм методом ізопериметричної калориметрії за температури 1100 К в інтервалі складів 0 < x_{Тм} < 0,2; на основі отриманих і літературних даних створити термодинамічну модель, що описує власні і відомі термодинамічні властивості всіх фаз; оцінити достовірність отриманих результатів, порівнюючи їх з рядом аналогічних для систем Ві—Ln.

Методика експерименту та моделювання

Методика експериментів на ізопериметричній калориметрії описана в роботі [7]. Для дослідів вибрано такі матеріали: Ві (99,99%), Тм (99,8%), Мо (99,96%).

Калориметр калібрували зразками Ві на початку дослідів, а в середині та кінці дослідів з цією метою використовували зразки, виготовлені із молібдену. Досліди проводили в молібденових тиглях, які впродовж процесу не взаємодіяли з досліджуваними розплавами. Для розрахунку теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків, застосовували рівняння теплового балансу

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

де K — коефіцієнт теплообміну калориметра; τ_{∞} — час релаксації температури під час запису фігури теплообміну за рахунок розчинення зразків в калориметричній ванні; $T - T_0 = \Delta T$ — різниця температур тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра; t — час; n_i — кількість добавки, моль; ΔH_{298}^T — ентальпія нагріву 1 моля добавки від 298 К до температури дослідів, розрахована за рівняннями з роботи [8].

За парціальними ентальпіями змішування Тм обчислювали аналогічні параметри для Ві, інтегруючи рівняння Гіббса—Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховували за 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 незначної зміни концентрації компонента i від x_i^n до x_i^{n+1} з додаванням $(n+1)$ -го зразка.

Експериментальні дані узгоджені між собою за допомогою програми, що використовує принципи моделі ідеальних асоційованих розчинів (МІАР). Основні формули і особливості моделі описано в літературі [9] і в наших роботах [10—13]. Для розрахунків за МІАР 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 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 по програмі були змінними параметрами. Якщо набір асоціатів задано правильно, а літературні дані несуперечливі, то за певних значень цих параметрів досягається задовільне узгодження з усіма експериментальними даними.

Результати експериментів та моделювання

Нами вперше досліджено термохімічні властивості розплавів системи Ві—Тм за умови $0 < x_{\text{Тм}} < 0,2$ і температури 1100 К. Одержані експериментальні значення парціальних та інтегральних ентальпій змішування розплавів системи Ві—Тм наведено на рис. 1. Видно, що $\overline{\Delta H}_{\text{Тм}}$ за умови $x_{\text{Тм}} = 0,15$ стають більш екзотермічними, що свідчить про перехід розплаву в гетерогенну область через утворення тугоплавких сполук. Це підтверджується і даними діаграми стану [6], де вказується на утворення проміжних фаз ТмВі, Тм₃Ві₃. Але розраховані методом CALPHAD і з перших принципів інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Ві—Уь в роботах [14, 15] є менш екзотермічними. Порівняння одержаних $\overline{\Delta H}_{\text{Тм}}$ з $\overline{\Delta H}_{\text{Уь}}$ з роботи [16] дозволяє зробити висновок, що вони в інтервалі складів $x_{\text{Уь}} < 0,15$ є подібними як за значеннями, так і за формою кривої. Це не дивно, тому що Уь і Тм в Періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва розміщуються поряд, а різниці молярних об'ємів (ΔV) компонентів сплавів цих систем близькі між собою (3,2 та 3,57 відповідно).

Тому, щоб отримати $\overline{\Delta H}_{\text{Ві}}$, $\overline{\Delta H}_{\text{Тм}}$ і ΔH розплавів системи Ві—Тм в усьому інтервалі концентрацій, нами прийнято $\overline{\Delta H}_{\text{Ві}}$ такими, як в системі Ві—Уь (рис. 1). Це наближення дозволило поррахувати ΔH та $\overline{\Delta H}_i$ в усій

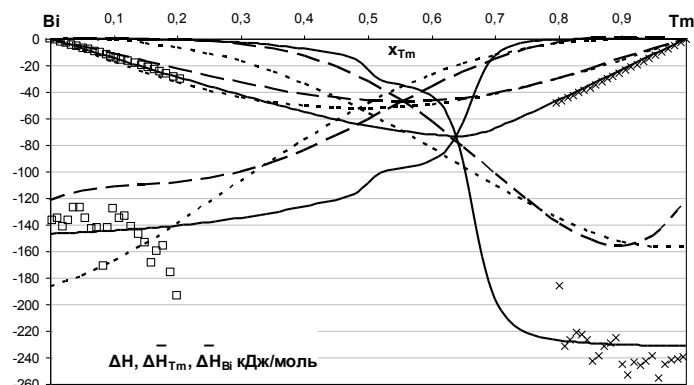


Рис. 1. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів системи Bi—Tm за температури 1100 К: — IAP, 1100 К; □ — експеримент 1; × — експеримент 2; --- Wang, 2010 [14]; -·- Djaballah, 2015 [15].

області концентрацій. На рис. 1 видно, що $\Delta H_{\min} = -75$ кДж/моль за умови $x_{Tm} = 0,65$, $\Delta H_{Bi} = -230$ та $\Delta H_{Tm} = -150$ кДж/моль за температури 1100 К. На цьому ж рисунку наведено результати розрахунку методом Chalphad термохімічних властивостей розплавів системи Bi—Tm з робіт [14, 15]. Видно, що термохімічні дані цих робіт подібні між собою ($\Delta H_{\min} = -45$ кДж/моль за умови $x_{Tm} = 0,56$) і є менш екзотермічні, ніж визначені нами. Ці дані ΔH_{\min} також близькі до тих, що прогнозовані і розраховані у роботах [17, 18].

Але значення ΔH_{\min} розплавів системи Bi—Tm не може бути таким малим за абсолютною величиною, адже сполука TmBi є дуже тугоплавкою ($T_{пл} = 2053$ К) і плавиться конгруентно [5]. Щоб мати повну інформацію про термодинамічні властивості розплавів даної системи, нами виконано розрахунки і оптимізацію їх за моделлю IAP. Для цього використано дані діаграми стану [6], власні і літературні результати по дослідженню термохімічних властивостей розплавів [17, 18] даної системи. Одержані залежності перших ΔH_i розплавів системи Bi—Tm від температури представлено на рис. 2. Видно, що велику крутизну проявляє крива ΔH_{Bi} , на відміну від плавного зменшення екзотермічних значень ΔH_{Tm} .

На рис. 3 наведено змодельовані активності компонентів і мольні частки трьох асоціатів TmBi, TmBi₂, Tm₂Bi, які вибрано для розрахунків як найбільш стабільні фази в твердому стані. Як і слід було очікувати, активності компонентів проявляють дуже великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, значення яких за екіатомного складу наближаються до нуля. Мольні частки асоціатів TmBi та Tm₂Bi в максимумах є великими і складають 0,92 і 0,7. Це вказує на підвищення енергії взаємодії між різнойменними атомами за умови цих концентрацій і переважаючий вміст в них асоційованих молекул TmBi.

Розраховані із активностей компонентів надлишкові інтегральні та парціальні енергії Гіббса змішування розплавів системи Bi—Tm за температури 1100 К наведено на рис. 4. Вони є асиметричними, а $\Delta G_{\min}^{надл} = -38,8$ кДж/моль за умови $x_{Tm} = 0,59$. Розраховані енергії Гіббса змішування, а також оптимізовані за МІАР інтегральні мольні ентальпії розплавів системи Bi—Tm за температури 1100 К співставлено на рис. 5.

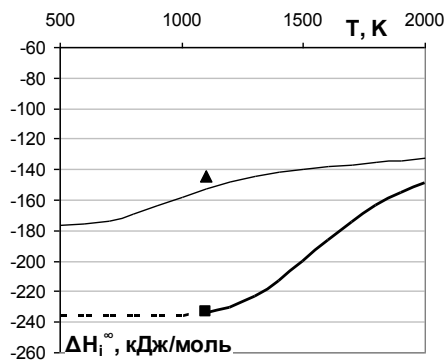


Рис. 2. Температурні залежності перших парціальних мольних ентальпій Bi (—) і Tm (---) в розплавах системи Bi—Tm, розраховані за МІАР: ▲, ■ — експериментальні дані.

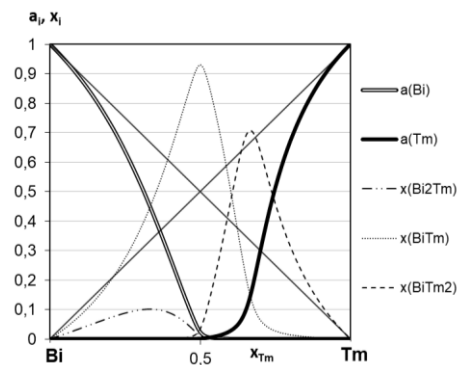


Рис. 3. Активності компонентів і мольні частки асоціатів в розплавах системи Bi—Tm за температури 1100 К.

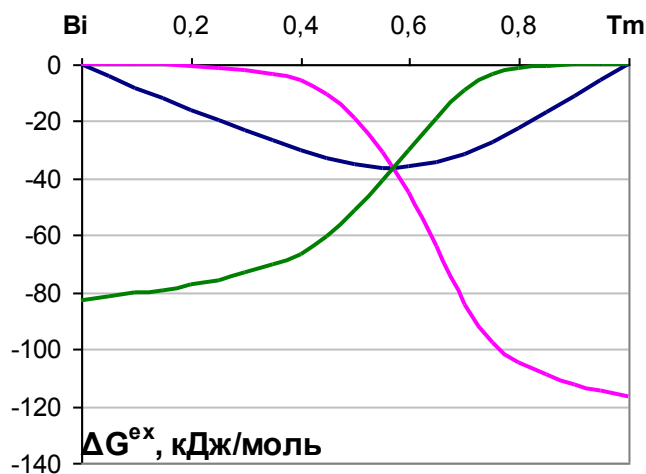


Рис. 4. Надлишкові інтегральні та парціальні енергії Гіббса змішування розплавів системи Bi—Tm за температури 1100 К.

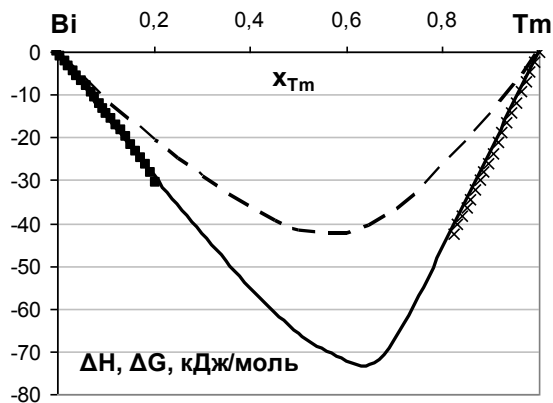
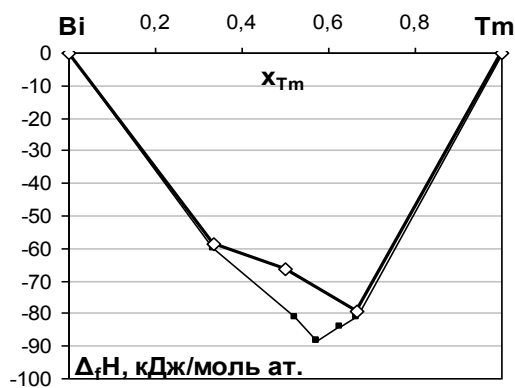
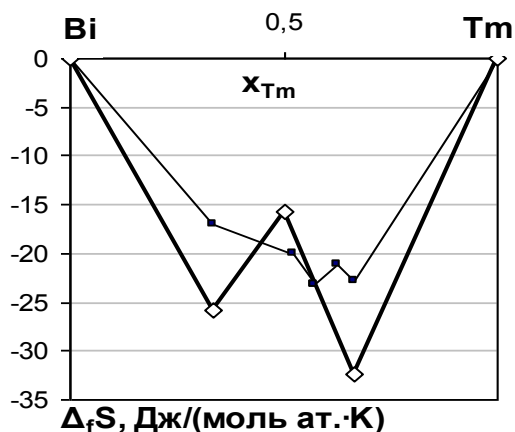


Рис. 5. Інтегральні ентальпії (—) і енергії Гіббса (---) змішування розплавів системи Bi—Tm за температури 1100 К, оптимізовані і розраховані нами за МІАР.



a



б

Рис. 6. Ентальпії (а) і ентропії (б) утворення інтерметалідів (■) і асоціатів (◇) в розплавах системи Ві—Тм, розраховані нами за МІАР.

Значення ΔG в усій області концентрацій є меншими за абсолютною величиною, ніж ΔH ($\Delta G_{\min} = -41,8$ кДж/моль за умови $x_{Tm} = 0,58$). Причому функція ΔG є менш асиметричною, що викликано ентропійним внеском (ентропія змішування вивчених розплавів має від'ємне значення, а $\Delta S_{\min} = -30,5$ Дж/моль·К за умови $x_{Tm} = 0,65$). Це подібно до того, що характерно для розплавів із сильною енергією взаємодії між різносортними частинками.

Модель ІАР дозволяє оцінити стандартні $\Delta_f H$ і $\Delta_f S$ проміжних фаз і асоціатів в розплавах (рис. 6, а, б). Найбільш екзотермічними є $\Delta_f H$ асоціату Tm_2Bi — -89 кДж/моль. Для $\Delta_f H$ $TmBi$ одержано значення -81 кДж/моль. Ці дані корелюють з встановленим нами значенням $\Delta H_{\min} = -75$ кДж/моль за умови $x_{Tm} = 0,65$.

Стандартні ентропії утворення $\Delta_f S$ асоціатів і проміжних фаз системи Ві—Тм (рис. 6, б) є великими за абсолютними значеннями. Для вісмутидів Тм, збагачених цим компонентом, вони не дуже відрізняються між собою. Хоча $\Delta_f S$ фаз $TmBi$ і $TmBi_2$ є найменші за абсолютною величиною. Це може бути обумовлене більшою впорядкованістю в цих сполуках.

Висновки

Вперше визначено термохімічні властивості розплавів системи Ві—Тм методом ізоперіболічної калориметрії. Встановлено, що $\Delta H_{\min} = -75$ кДж/моль за умови $x_{\text{Tm}} = 0,65$, $\overline{\Delta H}_{\text{Bi}} = -230$ та $\overline{\Delta H}_{\text{Tm}} = -150$ кДж/моль за температури 1100 К. Це вказує на дуже велику енергію взаємодії між різнойменними атомами в розплавах системи Ві—Тм.

За методом ІАР розраховано термодинамічні властивості розплавів, асоціатів і проміжних фаз системи Ві—Тм з використанням визначених ентальпій змішування розплавів і діаграми стану. Всі розраховані термодинамічні властивості є від'ємними величинами, а активності компонентів проявляють дуже великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів.

Цитована література

1. Fontaine A.La., Keast V.J. Compositional distributions in classical and lead-free brasses. *Mater. Charact.* 2006. Vol. 57. P. 424—429.
2. Farahany S., Ourdjini A., Idris M., Thai L. Poisoning effect of bismuth on modification behaviour of strontium in LM25 alloy. *Bull. Mater. Sci.* 2011. Vol. 34. P. 1223—1231.
3. Xia Z., Chen Z., Shi Y., Mu N., Sun N. Effect of rare earth element addition on the microstructure and mechanical properties of tin–silver–bismuth solder. *J. Electron. Mater.* 2002. Vol. 31. P. 564—567.
4. Ferro S., Delfino G., Borzone A., Saccone G. Cacciamani, contribution to the evaluation of rare earth alloy systems. *J. Phase Equilib.* 1993. Vol. 14. P. 273—279.
5. 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. P. 272—277.
6. Abulkhaev V.D. Phase relations and properties of alloys in the Tm—Bi system. *Inorg. Mater.* 2003. Vol. 39. P. 47—49.
7. Судавцова В.С., Шевченко М.А., Кудин В.Г., Подопрігора Н.В., Козорезова А.С., Романова Л.А., Иванов М.И. Термодинамические свойства расплавов систем Gd—Sn и Gd—Sn—Ni. *Журн. физ. химии.* 2021. Том 95, № 2. С. 237—243.
8. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *CALPHAD.* 1991. Vol. 15, No. 4. P. 319—427.
9. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. 510 с.
10. Шевченко М.А., Кудин В.Г., Судавцова В.С. Корректность термодинамических свойств двойных сплавов, рассчитанных по модели идеальных ассоциированных растворов. *Современные проблемы физического материаловедения.* К.: ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ. 2012. Вып. 21. С. 67—77.
11. 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 (1). P. 39—52. doi: 10.1007/s11669-014-0353-3
12. 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
13. 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
14. 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 Comp.* 2010. Vol. 502. P. 43—48.
15. Djaballah Y., Said Amer A., Ugur S., Ugur G., Hidoussi A., Belgacem-Bouzida A. Thermodynamic description of the Bi—Cs and Bi—Tm system supported by first-principles calculations. *CALPHAD.* 2015. Vol. 48. P. 72—78. doi: 10.1016/j.calphad.2014.11.002
16. Shevchenko M.A., Ivanov M.I., Berezutsky V.V., Sudavtsova V.S. Thermodynamic properties of alloys of the Bi—Yb dual system. *Zhurn. Phys. Chem.* 2016. Vol. 90, No. 4. P. 500—512.
17. 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.

18. Takeuchi A., Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Mater. Trans.* 2005. Vol. 46. P. 2817—2829.

References

1. Fontaine, A. La., Keast, V. J. Compositional distributions in classical and lead-free brasses. *Mater. Charact.* 2006, Vol. 57, P. 424-429. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.02.005>
2. Farahany, S., Ourdjini, A., Idris, M., Thai, L. Poisoning effect of bismuth on modification behaviour of strontium in LM25 alloy. *Bull. Mater. Sci.*, 2011, Vol. 34, P. 1223-1231. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0239-5>
3. Xia, Z., Chen, Z., Shi, Y., Mu, N., Sun, N. Effect of rare earth element addition on the microstructure and mechanical properties of tin-silver-bismuth solder. *J. Electron. Mater.*, 2002, Vol. 31, P. 564-567. <https://doi.org/10.1007/s11664-002-0126-3>
4. Ferro, S., Delfino, G., Borzone, A., Saccone, G. Cacciamani, contribution to the evaluation of rare earth alloy systems. *J. Phase Equilib.*, 1993, Vol. 14, P. 273-279. <https://doi.org/10.1007/BF02668224>
5. Abdusalyamova, M. N., Chuiko, A. G., Shishkin, E. I., Rachmatov, O. I. (1996). Phase diagrams and thermodynamic properties of rare earth-bismuth Systems. *J. Alloys Comp.*, Vol. 240, P. 272-277. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02314-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02314-6)
6. Abulkhaev, V. D. (2003). Phase relations and properties of alloys in the Tm-Bi system. *Inorg. Mater.*, Vol. 39, P. 47-49. <https://doi.org/10.1023/A:1021887102509>
7. Sudavtsova, V. S., Shevchenko, M. A., Kudin, V. G., Podoprigora, N. V., Kozorezov, A. S., Romanova, L. A., Ivanov, M. I. (2021). Thermodynamic properties of Gd-Sn and Gd-Sn-Ni melt systems. *J. Phys. Chem.*, Vol. 95, No. 2, P. 170-176 [in Russian]. <https://doi.org/10.1134/S0036024421020254>
8. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *CALPHAD.* 1991. Vol. 15, No. 4. P. 319-427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90031-E](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90031-E)
9. Prigogine, I., Defay, R. (1966). *Chemical thermodynamics*. Ed. Science, Siberian Branch, Novosibirsk. 510 p.
10. Shevchenko, M. A., Kudin, V. G., Sudavtsova, V. S. (2012). Correctness of thermodynamic properties of binary alloys calculated using the model of ideal associated solutions. *Modern problems of physical materials science. Proceedings of the Institute of Applied Mathematics Frantsevich National Academy of Sciences of Ukraine*, Iss. 21, P. 67-77.
11. 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. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0353-3>
12. Sudavtsova, V. S., Shevchenko, M. A., Ivanov, M. I., Berezutsky, V. V., Kudin, V. G. (2017). Thermodynamic properties of liquid copper-lanthanum alloys. *Zh. Phys. Chem.* Vol. 91, No. 6, P. 937-944. <https://doi.org/10.1134/S0036024417060231>
13. 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, P. 554-572. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0408-0>
14. Wang, C. P., Zhang H. L., Tang A. T., Panb F. S., Liu X. J. (2010). Thermodynamic assessments of the Bi-Nd and Bi-Tm systems. *J. Alloys Comp.*, Vol. 502, P. 43-48. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.042>
15. 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. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.11.002>
16. 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. Chem.*, Vol. 90, No. 4, P. 500-512. <https://doi.org/10.1134/S0036024416040270>
17. 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. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90320-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90320-5)
18. Takeuchi, A., Inoue, A. (2005). Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Mater. Trans.*, Vol. 46, P. 2817-2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>

Thermodynamic properties and phase equilibria in alloys of Bi—Tm system

V. S. Sudavtsova^{1*}, V. A. Shevchuk¹, V. G. Kudin²,
H. V. Podoprygora¹, M. I. Ivanov¹

¹ I. M. Frantzevich Institute for Problems of Materials Science NAS Ukraine

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

²Taras Shevchenko National University of Kyiv

The thermochemical properties of the melts of the Bi—Tm system at a temperature of 1100 K in the range of compositions $0 \leq x_{Tm} \leq 0,2$ were determined for the first time by the calorimetry method. It is established that the minimum value of the enthalpy of mixing of these liquid alloys is equal to $-75,7 \pm 0,5$ kJ / mol at $x_{Tm} = 0,65$. $\overline{\Delta H}_{Eu}^{\infty} = -150,7 \pm 16,7$ kJ / mol, $\overline{\Delta H}_{Bi}^{\infty} = -230,9 \pm 21,8$ kJ / mol. The activities of the components and molar particles of associates were calculated according to the model of an ideal associated solution (IAR), using data on the thermochemical properties of melts of the Bi—Tm system. It was found that the activities of the components in these metallic solutions show very large negative deviations from ideal solutions with a high content of TmBi and Tm₂Bi associates. The obtained dependences of the first $\overline{\Delta H}_i$ i melts of the Bi—Tm system on temperature showed a large steepness of the $\overline{\Delta H}_{Bi}$ Bi curve in contrast to the gradual decrease of exothermic values $\overline{\Delta H}_{Tm}$ of Tm. This indicates large changes in the structure of the Bi atom with increasing temperature. Excess integral and partial Gibbs energies of Bi-Tm system melt mixing calculated from component activities The absolute values of ΔG in the whole concentration range are smaller than ΔH ($\Delta G_{min} = -41,8$ kJ / mol at $x_{Tm} = 0,58$), and the function ΔG of is more asymmetric, which is caused by the entropy contribution (entropy of mixing of the studied melts is negative, and $\Delta S_{min} = -30,5$ J / mol · K at $x_{Tm} = 0,65$).

Keywords: thermochemical properties, compounds, melts, Bi, Tm.