

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ІМЕНІ І. М. ФРАНЦЕВИЧА

АГРАВАЛ ПАВЛО ГЯНОВИЧ



544.3:544.23:546.56'72'73'74'82'831'832

**ТЕРМОДИНАМІКА І ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ СИСТЕМАХ
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Донбаській державній машинобудівній академії

Науковий консультант доктор хімічних наук, професор
Турчанін Михайло Анатолійович,
Донбаська державна машинобудівна академія,
проректор з наукової роботи, управління розвитком та
міжнародних зв'язків

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
академік НАН України,
Туркевич Володимир Зіновійович,
Інститут надтвердих матеріалів
імені В.М. Бакуля НАН України,
директор інституту

доктор хімічних наук, професор,
Судацова Валентина Савелівна,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
провідний науковий співробітник

доктор хімічних наук, доцент,
Роїк Олександр Сергійович,
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка МОН України,
доцент кафедри фізичної хімії

Захист відбудеться «29» квітня 2021 року об 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03142, м. Київ – 142, вул.Кржижановського, 3

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ – 142, вул. Кржижановського, 3

Автореферат розісланий «___»_____2021 р.

ВО Вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02,
доктор хімічних наук



В. П. Красовський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток виробництв, що відповідають новим технологічним укладам, потребує нових металевих матеріалів, які за своїми властивостями перевершують традиційні сплави. Такими є аморфні сплави, які демонструють унікальний комплекс надзвичайних механічних (твердість, міцність, пластичність), хімічних (корозійна стійкість, здатність поглинати гази, каталізувати хімічні процеси), магнітних і електричних властивостей. Аморфні сплави і вироби з них одержують як при великих швидкостях охолодження рідких сплавів ($10^5 - 10^6$ К/с) у вигляді стрічок, лусочок і порошків, так і при помірних швидкостях охолодження ($10^2 - 10^3$ К/с), близьких до технологічних умов традиційної ливарної технології, у вигляді об'ємних литих виробів. Важливими представниками цих класів матеріалів є багатокомпонентні аморфні сплави, утворені перехідними металами. Як правило, до їх складу входять метали початку перехідних рядів – титан, цирконій, гафній – і метали другої половини $3d$ -ряду – залізо, кобальт, нікель, мідь. Тобто, саме хімічна взаємодія цих елементів визначає здатність розплавів до аморфізації.

Незважаючи на те, що можливість розробки і використання аморфних сплавів здається широкою і багатообіцяючою, коло відомих аморфоутворюючих систем і складів залишається обмеженим. Така ситуація склалась через відсутність систематичного теоретичного дослідження явища, адже основний наголос в попередніх дослідженнях був зроблений на пошук нових точкових багатокомпонентних складів. І якщо для них умови одержання, структура, механічні та деякі інші фізичні властивості, як правило, є дослідженими, їх термодинамічні властивості та термодинамічні властивості розплавів, з яких вони утворюються, залишаються майже невідомими.

Науковцями різних шкіл були запропоновані емпіричні критерії пошуку складів аморфних сплавів, переважна більшість з яких базуються на даних про параметри атомної будови і фізичні властивості елементів, що їх утворюють. В деяких із запропонованих критеріїв застосовуються певні термодинамічні міркування, які обмежуються використанням термодинамічних параметрів фаз, визначених лише за самими спрощеними наближеннями, такими як модель регулярного розчину або напівемпірична модель Мієдеми. В той же час, сучасна література містить практично вичерпну експериментальну інформацію про термодинамічні властивості розплавів двокомпонентних систем, що утворюють багатокомпонентні аморфоутворюючі розплави перехідних металів. На момент початку виконання даної роботи також були відомі дані про термодинамічні властивості трикомпонентних розплавів окремих аморфоутворюючих систем перехідних металів.

Тому актуальними завданнями фізичної хімії багатокомпонентних металевих систем, як теоретичної основи хімічного і фізичного матеріалознавства, є узагальнення експериментальних даних про термодинамічні властивості фаз в граничних двокомпонентних системах, доповнення необхідної експериментальної інформації про граничні дво- і трикомпонентні системи, узагальнення цієї інформації в рамках баз даних термодинамічних властивостей фаз, розробка методики визначення термодинамічних властивостей багатокомпонентних фаз і моделювання рівноважних і метастабільних фазових перетворень за їх участю. Важливим питанням теоретичних основ створення аморфних сплавів є розробка методів прогнозування концентраційних областей

аморфізації багатокомпонентних розплавів.

Наукову основу вирішення цих завдань становлять три базові складові. Першою складовою є сучасні експериментальні методи досліджень, які дозволяють визначати термодинамічні властивості розплавів перехідних металів і параметри фазових перетворень за їх участю. Друга складова базується на сучасних методах моделювання термодинамічних властивостей фаз в широкому інтервалі температур, властивому для перебігу аморфізації розплавів перехідних металів. Для вирішення цього завдання актуальною є модель асоційованого розчину (МАР), яка за фізичними принципами відповідає характеру взаємодії компонентів в розплавах аморфоутворюючих систем. Нарешті, третьою складовою є метод CALculation of PHase Diagram (CALPHAD) – сучасна методика, яка дозволяє моделювати термодинамічні властивості фаз і фазові рівноваги в мультікомпонентних системах, самоузгоджувати ці дані в рамках створення баз даних параметрів моделей термодинамічних властивостей фаз і проводити розрахунки рівноважних і метастабільних фазових перетворень в таких системах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертації є складовою частиною систематичних науково-дослідних робіт, які проводяться в Лабораторії фізико-хімічних властивостей металевих розплавів Донбаської державної машинобудівної академії (ДДМА) за рахунок коштів державного бюджету: 0106U001621 «Термодинамічне дослідження багатокомпонентних розплавів і моделювання їх об'ємної аморфізації» (2006–2008 рр.); 0112U001245 «Термодинамічне дослідження взаємодії компонентів розплавів аморфоутворюючих систем та розвиток фундаментальних принципів створення аморфних сплавів» (2012–2014 рр.); 0115U003181 «Термодинамічне дослідження багатокомпонентних розплавів перехідних металів для створення кристалічних та аморфних високоентропійних сплавів» (2015–2017 рр.); 0112U006709 «Багатокомпонентні розплави для створення високоентропійних сплавів: термодинамічні властивості, фазові рівноваги, фундаментальні принципи розробки» (2014–2019 рр.), а також в рамках міжнародних наукових програм «Binary Evaluation Program» і «Ternary Evaluation Program», які проводяться Materials Science International Team (Штутгарт, Німеччина).

Мета і задачі дослідження. Основна мета роботи полягала у встановленні фізико-хімічних властивостей металічних розплавів багатокомпонентних аморфоутворюючих систем перехідних металів, визначенні їх залежності від складу, температури і числа компонентів систем та виявленні факторів, що визначають їх здатність до аморфізації в умовах нерівноважного синтезу. Дослідження також були спрямовані на моделювання рівноважних та метастабільних фазових перетворень за їх участю і прогнозування концентраційних областей аморфізації.

Для досягнення мети слід було розв'язати наступні задачі:

– експериментально калориметричним методом визначити ентальпії змішування компонентів у розплавах двокомпонентних систем Fe–(Ti, Zr, Hf) і трикомпонентних систем Co–Cu–(Ti, Zr), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), Ni–Ti–(Zr, Hf) і в рамках математичних моделей надати опис ізотермам інтегральної ентальпії змішування в них;

– для розплавів Fe–(Ti, Zr, Hf), Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), (Cu, Ni)–Zr–Hf, Ni–Ti–(Zr, Hf) в рамках МАР в усьому інтервалі

складів та широкому інтервалі температур розрахувати термодинамічні функції змішування;

- розробити термодинамічну базу даних, що описує функції змішування аморфоутворюючих розплавів семикомпонентної системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, яка базується на самоузгоджених параметрах MAP і математичних моделях для розплавів 21 дво- і 16 трикомпонентних систем;

- з використанням бази даних провести моделювання температурної і концентраційної залежностей термодинамічних функцій змішування розплавів чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr–Hf, п'ятикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf і розрахувати термодинамічні функції змішування еквіатомних п'ятикомпонентних сплавів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf;

- поширити запропоновану раніше для двокомпонентних розплавів методику визначення концентраційних областей аморфізації металевих розплавів, що базується на оцінці в них ступеня ближнього хімічного порядку, на розплави три-, чотири- і п'ятикомпонентних систем;

- в рамках MAP оцінити ступінь ближнього хімічного порядку в розплавах дво-, три-, чотири- і п'ятикомпонентних систем і побудувати карти концентраційних областей аморфізації розплавів;

- в рамках CALPHAD-методу виконати термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf, розробити нові термодинамічні описи систем Ti–Zr та Cu–Ti–Zr і розрахувати нові версії діаграм стану;

- в рамках CALPHAD-методу розробити термодинамічну базу даних, яка дозволяє проводити розрахунки метастабільних фазових діаграм за участю переохолодженої рідини і конкуруючих граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів в багатокомпонентній системі Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf;

- в рамках CALPHAD-методу з використанням бази даних розрахувати метастабільні фазові діаграми за участю переохолоджених розплавів і прогнозувати концентраційні області аморфізації для трикомпонентних систем Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), (Cu, Ni)–Zr–Hf, Ni–Ti–(Zr, Hf), чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr та Cu–Ni–Ti–Hf і п'ятикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf.

Об'єкти дослідження – термодинамічні властивості рідких сплавів перехідних металів; закономірності їх зміни в широких інтервалах концентрацій і температур, рівноважні і метастабільні фазові перетвореннями за їх участю, термодинамічні фактори і фактори атомної будови рідких сплавів, що визначають їх схильність до аморфізації, можливість використання цих факторів для прогнозування концентраційних областей отримання аморфних сплавів.

Предмет дослідження – розплави двокомпонентних систем Fe–(Ti, Zr, Hf), трикомпонентних систем Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), (Cu, Ni)–Zr–Hf, Ni–Ti–(Zr, Hf), чотири- і п'ятикомпонентні сплави системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf.

Методи дослідження – високотемпературна ізоперіболічна калориметрія для експериментального визначення ентальпії утворення рідких сплавів; модель асоційованого розчину для теоретичного визначення температурно-концентраційної

залежності термодинамічних властивостей розплавів і аналізу параметрів атомного упорядкування в них; CALPHAD-метод для теоретичних досліджень рівноважних та метастабільних фазових перетворень за участю розплавів.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

– досліджено ентальпії змішування рідких сплавів трикомпонентних систем Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Zr, Ni–Ti–Hf та одержано нові експериментальні дані для двокомпонентних розплавів Fe–Ti, Fe–Zr і Fe–Hf;

– розглянута топологія ізотерм інтегральної ентальпії змішування досліджених трикомпонентних розплавів при 1873 K і визначена роль подвійних взаємодій компонентів;

– в рамках MAP в широкому інтервалі температур розраховані термодинамічні функції змішування двокомпонентних розплавів Fe–Ti, Fe–Zr та Fe–Hf і трикомпонентних розплавів Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Co–Cu–Hf, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf, Cu–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr, Ni–Ti–Hf, Ni–Zr–Hf і визначена їх залежність від температури;

– в рамках MAP створено базу даних для розрахунку термодинамічних властивостей багатокомпонентних аморфоутворюючих розплавів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, з її використанням розраховані термодинамічні функції змішування розплавів систем Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf та еквіатомних п'ятикомпонентних розплавів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, визначені відносні внески ідеальної та надлишкової складових в енергію Гіббса змішування;

– в рамках MAP розраховано склад асоційованого розчину і оцінено ступінь ближнього хімічного порядку як сумарної мольної частки асоціатів $\sum x_{\text{assoc}}$ в розплавах двокомпонентних систем Fe–Ti, Fe–Zr і Fe–Hf, трикомпонентних систем Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Co–Cu–Hf, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf, Cu–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr, Ni–Ti–Hf, Ni–Zr–Hf, чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr–Hf і п'ятикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, і визначена залежність ступеню ближнього хімічного порядку від температури;

– з використанням емпіричного правила інтерпретовані концентраційні області аморфізації розплавів Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr–Ni–Hf і Ni–Ti–Zr і прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Co–Cu–Hf, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Ti–Hf, Cu–Zr–Hf, Ni–Ti–Hf, Ni–Zr–Hf, Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr–Hf та Cu–Ni–Ti–Zr–Hf;

– в рамках CALPHAD-методу виконано термодинамічний опис потрійної системи Cu–Ti–Hf і розроблено нові термодинамічні описи систем Ti–Zr та Cu–Ti–Zr, та розраховано фазові діаграми, які для трикомпонентних систем представлені як набір ізотермічних перетинів, політермічних перерізів, проєкцій поверхонь ліквідуса та солідуса і реакційних схем;

– в рамках CALPHAD-методу розроблено базу даних параметрів моделей термодинамічних властивостей розплавів і граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf для спрямованого пошуку складів аморфних сплавів;

– в рамках CALPHAD-методу розраховані метастабільні фазові діаграми за участю

переохолоджених розплавів дво-, три-, чотири- і п'ятикомпонентних систем, і на підставі подібних розрахунків коректно інтерпретовані відомі з експерименту концентраційні області утворення аморфних сплавів та прогнозовані відповідні концентраційні області для недосліджених систем.

Практична значимість отриманих результатів. Експериментальні дані про ентальпії змішування і результати моделювання термодинамічних функцій змішування розплавів Fe–(Ti, Zr, Hf), Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Zr, Ni–Ti–Hf суттєво доповняють існуючу інформацію з термодинаміки аморфоутворюючих систем. Вони увійшли в бази термодинамічних даних і довідникові матеріали, надають розуміння зміни характеристик хімічного зв'язку і термодинамічних функцій змішування в гомологічних рядах систем (Fe, Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf), Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) та ін.

Представлені в роботі термодинамічні описи систем Ti–Zr, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf і розраховані діаграми стану, а також розроблені бази даних для спрямованого пошуку складів аморфних сплавів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf є науковою основою для розробки нових багатокомпонентних матеріалів цього класу. Їх практична цінність доведена вже в самій роботі використанням для важливих прикладних розрахунків, а саме:

- визначення кількісного співвідношення складових енергії Гіббса багатокомпонентних розплавів в широкому інтервалі температур, що є важливим для розуміння основ отримання не тільки аморфних ВЕС але й інших високоентропійних фаз на основі перехідних металів;

- розрахунку метастабільних фазових діаграм за участю переохолоджених розплавів, які вказують на перспективні склади аморфних сплавів і є цікавими для фахівців в галузі матеріалознавства;

- прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів, що складає підґрунтя для практичного одержання аморфних сплавів і виробів з них.

Представлена в роботі база параметрів моделей термодинамічних властивостей фаз системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf може бути широко використана іншими науковцями (фахівцями в галузях фізичної хімії, хімічного та фізичного матеріалознавства, тонкого металургійного синтезу, теорії металургійних та ливарних процесів) задля розрахунків і наукового аналізу, в тому числі, концептуально відмінних від застосованих в даній роботі.

Особистий внесок здобувача. Формулювання мети та задач дослідження, вибір об'єктів дослідження проведено разом з науковим консультантом.

Підготовка, проведення та обробка результатів калориметричних експериментів здійснювали разом з к.х.н. Абдуловим О. Р., к.х.н. Древаль Л. О., к.х.н. Водоп'яноюю Г. О. Аналіз літературних даних, їх підготовка до термодинамічного опису систем, розробка спеціалізованого програмного забезпечення для комп'ютерної обробки результатів калориметричних експериментів виконані дисертантом особисто.

Розрахунки в рамках MAP, розробка моделей термодинамічних властивостей фаз і розрахунки в рамках CALPHAD-методу стабільних та метастабільних фазових перетворень в дво- та трикомпонентних системах виконані в співавторстві з к.х.н. Абдуловим О. Р., к.х.н. Древаль Л. О. і к.х.н. Водоп'яноюю Г. О. Розрахунки термодинамічних властивостей розплавів і метастабільних фазових перетворень в чотирикомпонентних системах виконані спільно з к.х.н. Водоп'яноюю Г. О., а для

п'ятикомпонентних систем виконані дисертантом особисто.

Результати калориметричних експериментів, розрахунків термодинамічних властивостей фаз, стабільних та метастабільних фазових перетворень обговорені з науковим консультантом і співавторами статей. Результати термодинамічних описів систем Cu–Ti–Zr і Cu–Ti–Hf обговорені з д.х.н., проф. Великановою Т. Я. Основні результати роботи та висновки обговорювалися з науковим консультантом, якому автор висловлює глибоку вдячність за цінні поради і дискусії з питань дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні результати були повідомлені на таких міжнародних конференціях та семінарах: 19th MSIT meeting «International Seminar on Multicomponent Heterogeneous Equilibria» (Рінгберг, Німеччина, 2005), International Conference «Modern Materials Science: Achievements and Problems» (Київ, 2005), 15th International Conference «Solid Compounds of Transition Elements SCTE'06» (Краків, Польща, 2006), Киевская конференция молодых ученых «НМТ-2006» (Київ, 2006); Международная конференция «HighMatTech» (Київ, 2007), «CALPHAD XXXIX International Conference» (Чеджу-до, Республіка Корея, 2010), 5th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (Київ, 2010), «XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds» (Львів, 2010), 17th International conference on solid compounds of transition elements (Аннесі, Франція, 2010), III International Conference «HighMatTech» (Київ, 2011), 27th MSIT Meeting «International Seminar on Heterogeneous Multicomponent Equilibria» (Рінгберг, Німеччина, 2013), XIV International scientific conference «New technologies and achievements in metallurgy, materials engineering and production engineering» (Ченстохова, Польща, 2013), «XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds», (Львів, 2013), VI International conference «Physics of disordered systems» (Львів, 2013), XVI International scientific conference «New technologies and achievements in metallurgy, materials engineering and production engineering» (Ченстохова, Польща, 2015), «CALPHAD XLIV International Conference» (Ліано, Італія, 2015), European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes «EUROMAT 2015» (Варшава, Польща, 2015), XVIII International scientific conference «New technologies and achievements in metallurgy, materials engineering and production engineering» (Ченстохова, Польща, 2017), I–VII Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективні технології, матеріали й обладнання в ливарному виробництві» (Краматорськ, 2008–2019).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 1 монографію, 29 статей у наукових журналах (з яких 23 статті у виданнях, що є фаховими або індексуються базами даних Scopus та Web of Science, 8 з них опубліковані у виданнях першого та другого квартилів) та 34 тези доповідей.

Структура й обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних літературних джерел із 323 найменувань і семи додатків. Матеріали дисертації викладені на 452 сторінках, нараховують 139 рисунків та 46 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та задачі досліджень, охарактеризовані наукова новизна та практична цінність роботи.

У першому розділі розглянуто літературну інформацію про термодинамічні властивості рідких сплавів і про склади аморфних дво- і трикомпонентних сплавів заліза, кобальту, нікелю і міді з титаном, цирконієм і гафнієм. Показано, що надлишковим термодинамічним функціям змішування двоконпонентних розплавів (Fe, Co, Ni, Cu)–

(Ti, Zr, Hf) властиві від'ємні відхилення від ідеальності. Серед розглянутих трикомпонентних систем термодинамічні властивості (ентальпія змішування) розглянуті тільки для розплавів Cu–Ni–Zr. Концентраційні інтервали аморфізації розплавів двокомпонентних систем (Fe, Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf) є переважно дослідженими (виключення для розплавів Co–Ti, Co–Hf і Fe–Ti). Концентраційні області аморфізації розплавів систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr досліджені детально. Дані про склади аморфних сплавів систем Co–Cu–Zr, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Ti–Hf і Ni–Zr–Hf носять фрагментарний характер. В системах Co–Cu–Ti, Co–Cu–Hf, Cu–Fe–Hf, Cu–Zr–Hf і Ni–Ti–Hf інформація про склади аморфних сплавів наявна переважно для граничних двокомпонентних систем.

Таким чином, було показано, що в розглянутих трикомпонентних системах стан експериментальних досліджень термодинамічних властивостей розплавів значно відстає від стану експериментальних досліджень їх здатності до аморфізації. Тому термодинамічні властивості розплавів розглянутих систем потребують систематичних експериментальних досліджень. В свою чергу інформація про концентраційні області аморфізації розплавів розглянутих систем є розрізною і потребує узагальнення в рамках теоретичного дослідження.

У другому розділі детально описані високотемпературна ізопериболічна калориметрична установка для визначення ентальпій змішування розплавів в інтервалі температур 600...2000 К, методика проведення калориметричного експерименту з визначення парціальних ентальпій змішування компонентів, методика апроксимації результатів експериментів і їх статистичної обробки, методика визначення інтегральної ентальпії змішування розплавів. Концентраційна залежність парціальної ентальпії змішування IVB-металів в розплавах вздовж досліджених променевих перерізів описували простими поліноміальними моделями. Інтегральну ентальпію змішування сплавів розраховували шляхом інтегрування рівняння Гіббса-Дюгема. Концентраційну залежність ізотерм інтегральної ентальпії змішування трикомпонентної системи описували за допомогою рівняння Редліха-Кістера-Муджіану (PKM).

Докладно розглянуто методика опису і моделювання термодинамічних властивостей рідких сплавів дво-, три- і багатокомпонентних систем в рамках моделі асоційованого розчину. Процедура опису термодинамічних властивостей трикомпонентних розплавів в рамках MAP складається з опису термодинамічних властивостей двокомпонентних розплавів в граничних системах, з'ясування необхідності залучення уявлень про утворення в трикомпонентному розплаві потрійних асоціатів, знаходження параметрів потрійних асоціатів або параметрів математичних моделей, що описують внесок потрійної взаємодії.

Також докладно представлено методика моделювання фазових рівноваг дво- та трикомпонентних систем в рамках CALPHAD-методу. Описано моделі енергії Гіббса рідкої та твердих розчинних фаз на основі чистих компонентів. Для моделювання термодинамічних властивостей інтерметалічних фаз, включаючи фази з областю гомогенності, описано застосування Compound Energy Formalism (CEF). У даній роботі термодинамічний опис систем проводився за допомогою програми Thermo-Calc for Academic Use. Частина розрахунків термодинамічних властивостей фаз і фазових рівноваг також була виконана з використанням демо-версії програми Pandat фірми CompuTherm LLC.

Показано, що високотемпературна калориметрія як метод досліджень термодинамічних властивостей розплавів, модель асоційованого розчину як основний метод

моделювання їх температурно-концентраційної залежності і CALPHAD-метод як засіб узагальнення даних про термодинамічні властивості фаз з даними про фазові перетворення складають основу запропонованого в роботі термодинамічного підходу до розгляду властивостей розплавів аморфоутворюючих систем і явища аморфізації в них.

У третьому розділі представлені результати експериментального калориметричного дослідження ентальпії змішування розплавів двокомпонентних систем Fe–Ti, Fe–Zr та Fe–Hf і трикомпонентних систем Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Zr та Ni–Ti–Hf. При проведенні калориметричних експериментів були використані метали таких марок: залізо карбонільне класу А–2 (99,95 мас. %); електролітичні кобальт, нікель і мідь (99,99 мас. %); йодидний гафній і цирконій (99,96 мас. %); йодидний титан (99,94 мас. %); вольфрам марки А–2 (99,96 мас. %). В якості контейнерів для розплавів служили тиглі із стабілізованого діоксиду цирконію. Всі експерименти проводили в атмосфері аргону високої чистоти 99,993 % (об.).

В двокомпонентних системах Fe–Ti, Fe–Zr та Fe–Hf була досліджена концентраційна залежність парціальних ентальпій змішування IVB-металів. Дослідження були проведені в системах: Fe–Ti при 1873 К і $x_{\text{Ti}} = 0-0,55$; Fe–Zr при 1923 К і $x_{\text{Zr}} = 0-0,29$; Fe–Hf при 1873 К і $x_{\text{Hf}} = 0-0,15$. Парціальні ентальпії змішування IVB-металів наведені на рис. 1 символами разом із згладжувальними кривими, екстрапольовані ділянки яких показані штрихом. Як видно з рисунка, парціальні і інтегральні ентальпії змішування демонструють від’ємні значення, які вказують на інтенсивну взаємодію компонентів у розплавах.

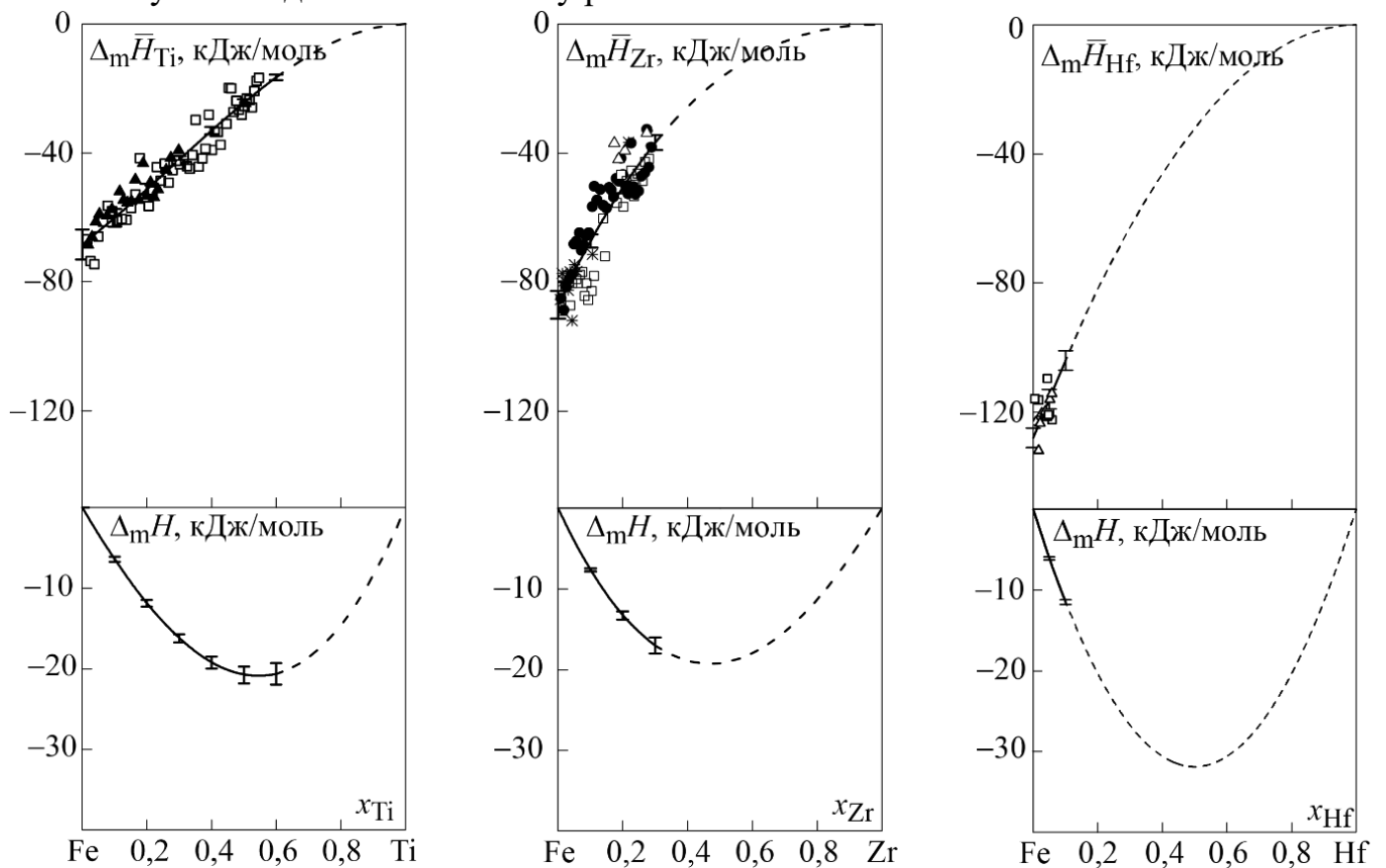


Рис. 1. Парціальні ентальпії змішування титану, цирконію та гафнію (кДж/моль) і інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) рідких сплавів Fe–(Ti, Zr, Hf)

Дослідження парціальних ентальпій змішування ІVВ-металів в розплавах трикомпонентних систем були проведені при 1873 К вздовж променевих перерізів з постійним співвідношенням компонентів. Експериментальні значення парціальних ентальпій змішування ІVВ-металів в розплавах трикомпонентних систем і відповідні згладжувальні криві показані на рис. 2-5.

Як видно з рисунків, парціальні ентальпії змішування титану, цирконію і гафнію уздовж досліджених перерізів мають від'ємні значення. З підвищенням концентрації металів їх парціальні ентальпії змішування зменшуються за абсолютною величиною. Було встановлено, що найбільш інтенсивна взаємодія титану, цирконію і гафнію для більшості досліджених перерізів відбувається з двокомпонентним розплавом. Для концентраційного ходу функцій $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$, $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ і $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ уздовж більшості перерізів характерна наявність інтервалу складів, в яких вони займають проміжне положення щодо відповідних парціальних властивостей в двокомпонентних системах.

Інтегральні ентальпії змішування досліджених трикомпонентних розплавів були описані за допомогою рівняння Редліха–Кістера–Муджіану на основі даних про ентальпії змішування в розплавах граничних двокомпонентних систем і експериментальних даних, отриманих в даній роботі і показаних на рис. 2–5. На рис. 6 ізотерми інтегральної ентальпії змішування при 1873 К досліджених трикомпонентних систем представлені у вигляді набору безперервних ізоентальпійних ліній.

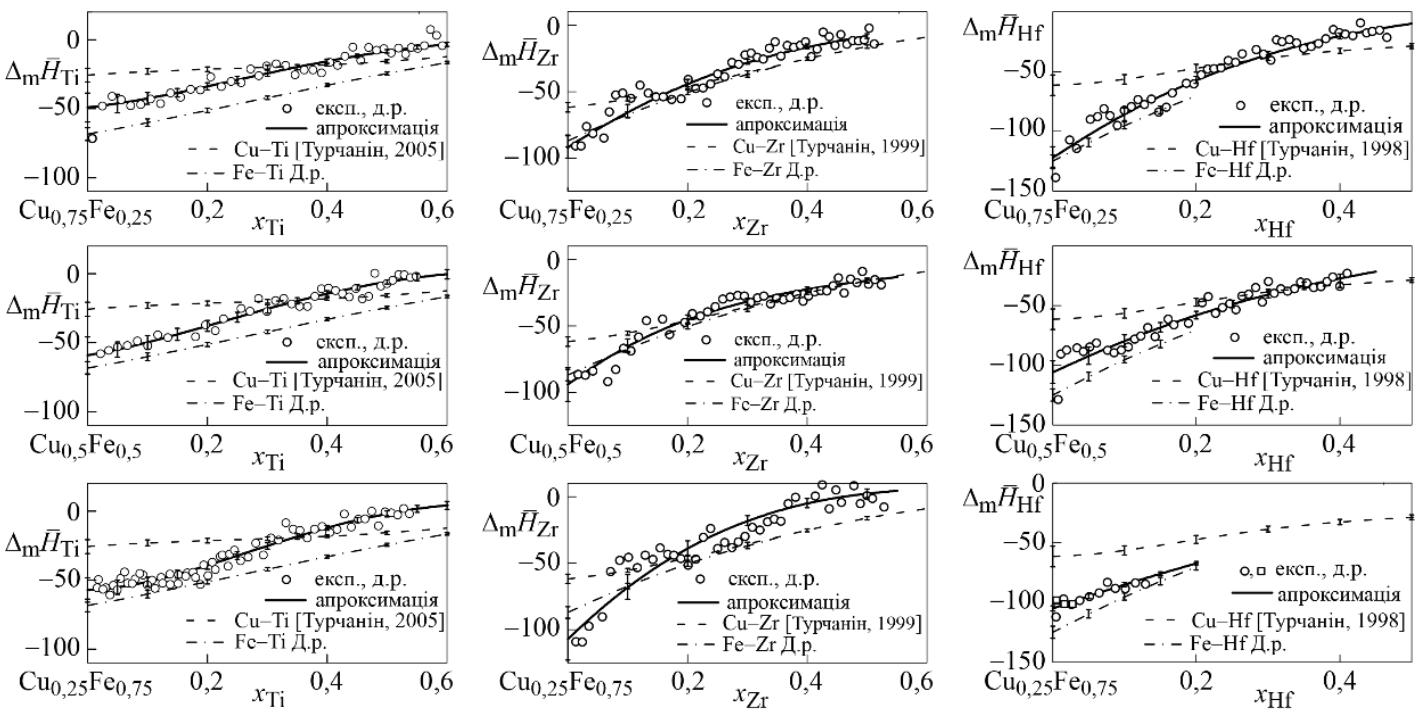


Рис.2. Парціальні ентальпії змішування Ti, Zr та Hf (кДж/моль) в рідких сплавах Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr та Cu–Fe–Hf при 1873 К

Як видно з рис. 6, функція $\Delta_m H$ в розплавах трикомпонентних систем має від'ємні або знакозмінні з переважанням від'ємних значення. При цьому знакозмінний характер функції пов'язаний з різницею знаків $\Delta_m H$ в розплавах граничних двокомпонентних

систем. Причиною зміни знаку в семи з одинадцяти досліджених трикомпонентних систем є додатні ентальпії змішування в системах Cu–Ni, Cu–Fe і Co–Cu.

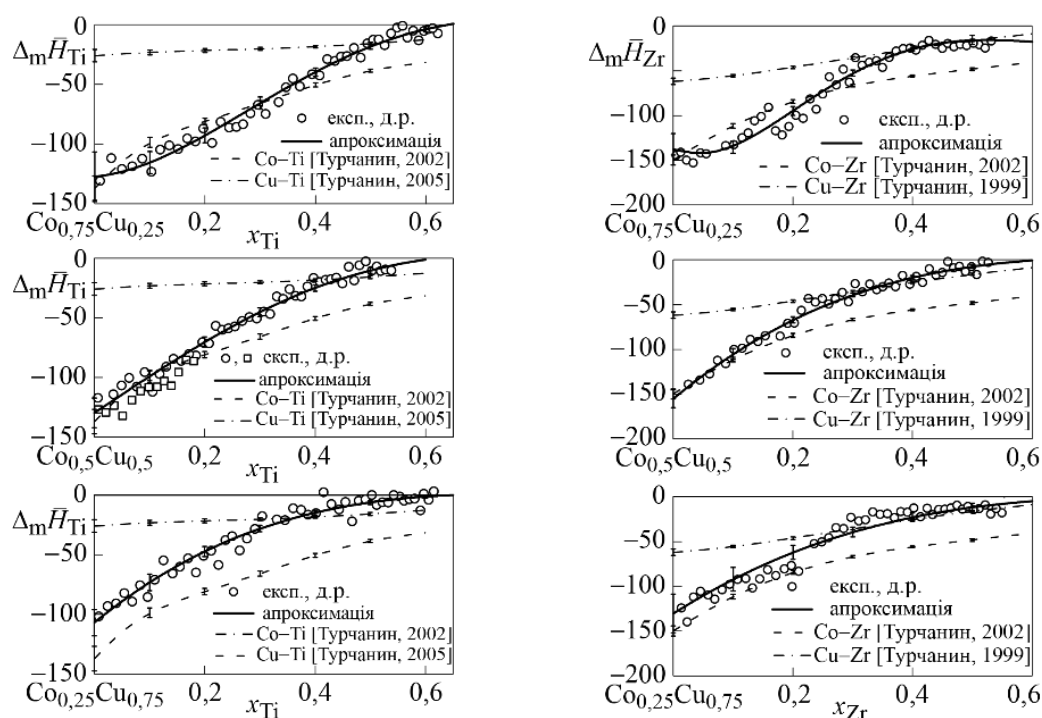


Рис. 3. Парціальні ентальпії змішування Ті та Zr (кДж/моль) в рідких сплавах Co–Cu–Ti та Co–Cu–Zr при 1873

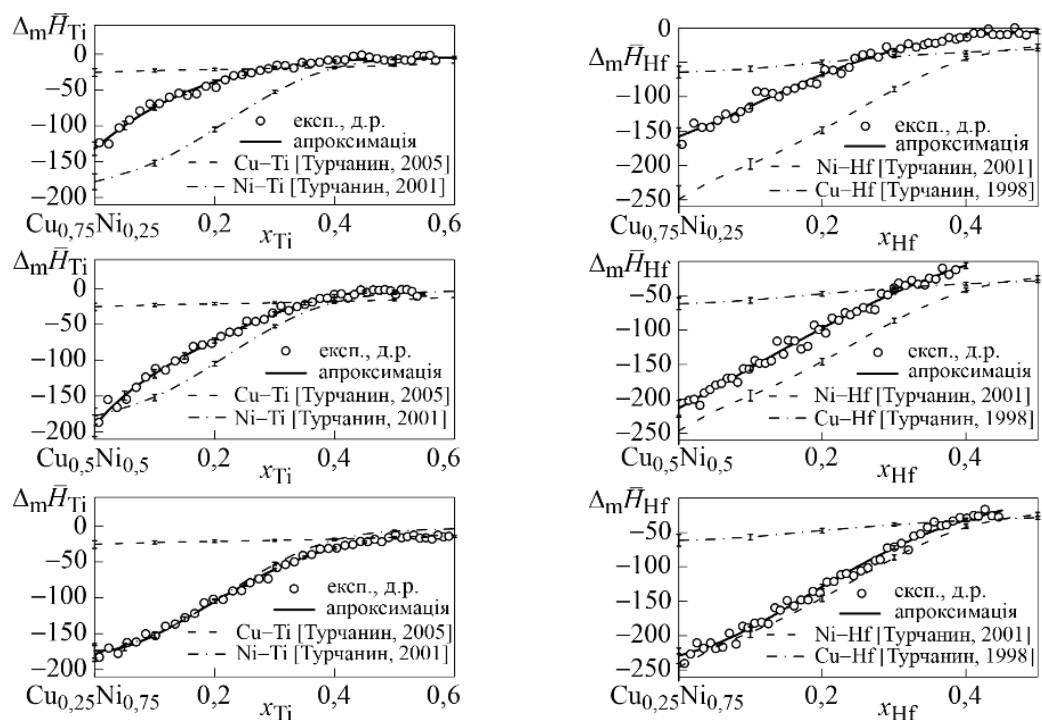


Рис. 4. Парціальні ентальпії змішування Ті та Hf (кДж/моль) в рідких сплавах Cu–Ni–Ti та Cu–Ni–Hf при 1873

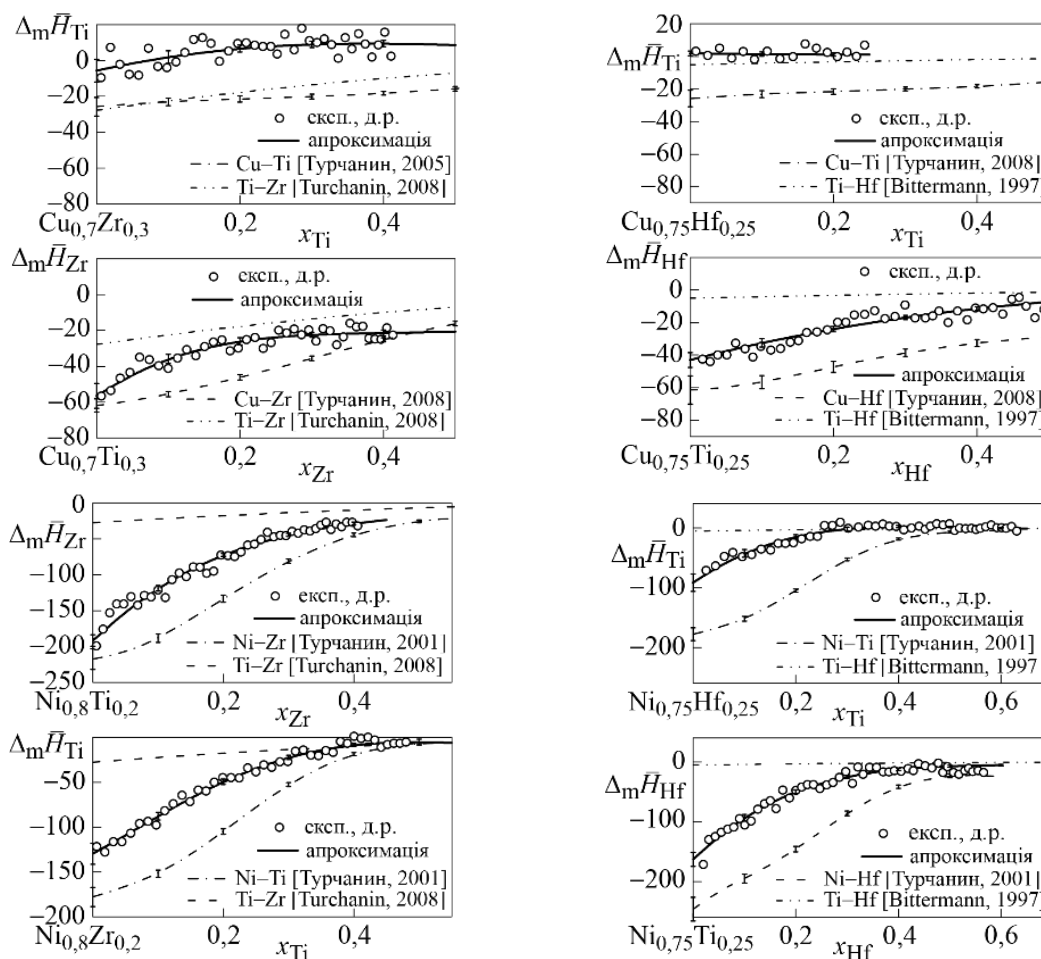


Рис.5. Парціальні ентальпії змішування Ti, Zr та Hf (кДж/моль) в рідких сплавах Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Zr та Ni–Ti–Hf при 1873 К

Для переважної більшості досліджених трикомпонентних систем мінімум $\Delta_m H$ знаходиться у двокомпонентній системі, утвореній IVB-металом з найбільш сильним акцептором (наприклад, Co–Zr для Co–Cu–Zr, Fe–Ti для Cu–Fe–Ti, Ni–Hf для Cu–Ni–Hf) або наявним акцептором з найбільш інтенсивним донором валентних електронів (наприклад, Cu–Zr для Cu–Ti–Zr і Ni–Hf для Ni–Ti–Hf). В системах, в яких роль акцептора електронів належить міді або міді і залізу одночасно, формується топологія ізотерми $\Delta_m H$ з сідловинною точкою.

Таким чином, встановлені в ході калориметричних досліджень парціальні і інтегральні ентальпії змішування компонентів розплавів вказують на інтенсивну хімічну взаємодію між ними. Ізотерми інтегральної ентальпії змішування, як за абсолютними значеннями, так і за їх концентраційним ходом, вказують на виключно важливу роль парних взаємодій. Ці парні взаємодії спостерігаються між пізніми перехідними металами (Fe, Co, Ni, Cu), які відіграють роль акцепторів електронів, та IVB-металами (Ti, Zr, Hf), яким в таких парах властива роль донорів електронів. Такий характер взаємодії компонентів визначає від'ємні відхилення від закону Рауля для термодинамічних функцій змішування розплавів, сприяє підвищенню їх термодинамічної стабільності і, тим самим, здатності до аморфізації. Також такі сильні парні взаємодії можуть стати в даних розплавах рушійною силою локалізації хімічного зв'язку по типу хімічної сполуки.

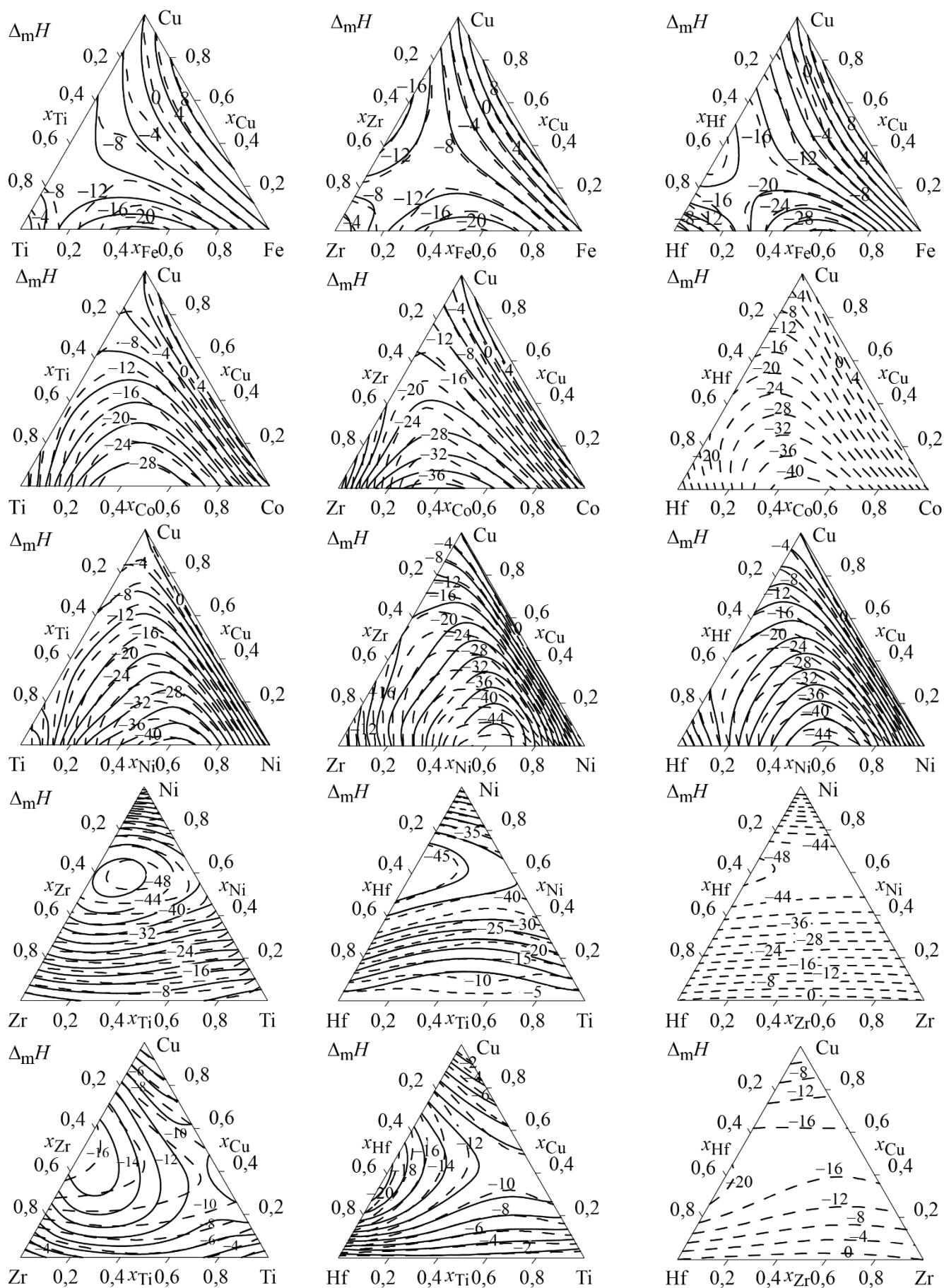


Рис.6. Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) трикомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем, розраховані в рамках МАФ (штрихові лінії) і відповідно до результатів експериментів (безперервні лінії)

У четвертому розділі в рамках моделі асоційованого розчину були описані ентальпії змішування розплавів трьох двокомпонентних систем Fe–(Ti,Zr,Hf) і дванадцяти досліджених трикомпонентних систем (враховуючи результати роботи [V.T. Witusiewicz, F. Sommer // Metall. Trans. B. – 2000. – Vol. 31. – P. 277-284]), а також розраховані термодинамічні властивості рідких сплавів, три-, чотири-, та п'ятикомпонентних аморфоутворюючих систем.

Для опису термодинамічних властивостей розплавів Fe–(Ti,Zr,Hf) використано модель MAP в припущенні про утворення асоціатів FeMe і Fe₂Me. Вибір складу асоціатів був оснований на аналізі особливостей діаграми стану і концентраційних залежностей ізотерм термодинамічних властивостей. Параметри моделей визначені з урахуванням експериментальних даних про ентальпії змішування і термодинамічні активності компонентів. Результати розрахунків ізотерм термодинамічних функцій змішування показані на рис. 7 безперервними лініями.

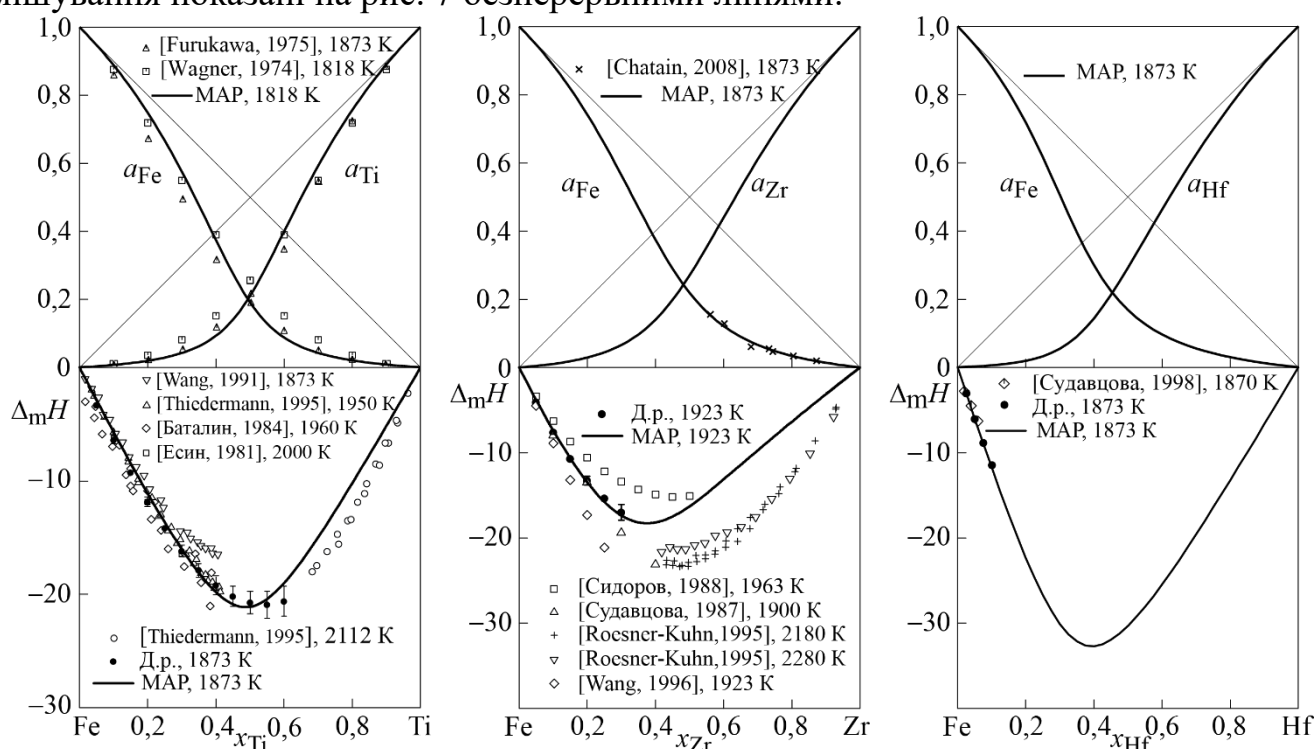


Рис. 7. Експериментально вивчені і описані з використанням MAP інтегральні ентальпії змішування і термодинамічні активності компонентів рідких сплавів Fe–(Ti, Zr, Hf)

При описі ентальпії змішування розплавів трикомпонентних систем були прийняті до уваги параметри утворення двокомпонентних асоціатів у відповідних двокомпонентних і знайдені параметри MAP, які описують потрійну взаємодію компонентів. Результати опису ентальпії змішування рідких сплавів трикомпонентних аморфоутворюючих систем в рамках MAP узагальнені на рис. 6. В усіх трикомпонентних системах результати розрахунків за MAP узгоджуються з експериментальними даними. Для досягнення такого результату в двох системах (Cu–Ni–Zr, Ni–Ti–Zr) знадобилось врахування утворення трикомпонентних асоціатів, в чотирьох системах (Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Ni–Ti–Hf) були прийняті до уваги параметри, що відповідають за внесок компонентів в потрійну взаємодію, а в шести системах (Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr та Cu–Ti–Hf) були застосовані термодинамічні моделі, що враховують взаємодію тільки в граничних

двокомпонентних системах. В такому ж припущенні виконано прогноз ентальпії змішування розплавів систем Co–Cu–Hf, Cu–Zr–Hf та Ni–Zr–Hf.

Як приклад використання MAP для розрахунків термодинамічних властивостей розплавів на рис. 8 представлені ізотерми ентальпії змішування $\Delta_m H$, надлишкової енергії Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex}$, енергії Гіббса змішування $\Delta_m G$ і надлишкової ентропії змішування $\Delta_m S^{ex}$ трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr при 1873 К.

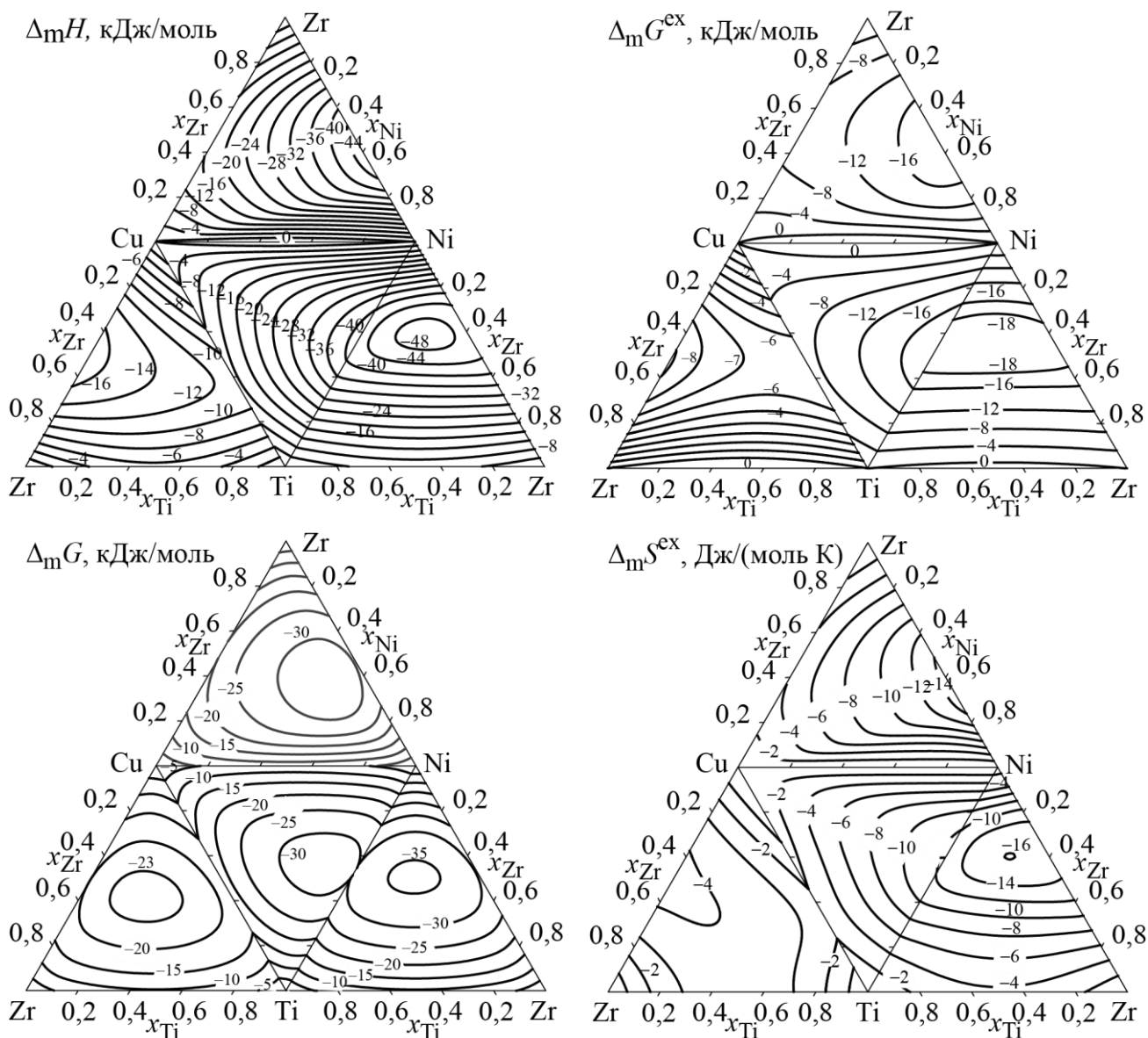


Рис. 8. Ентальпія змішування $\Delta_m H$, надлишкова енергія Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex}$, енергія Гіббса змішування $\Delta_m G$ і надлишкова ентропія змішування $\Delta_m S^{ex}$, трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr при 1873 К

Узагальнюючи результати розрахунків для п'ятнадцяти трикомпонентних систем можна зробити такі висновки про характер взаємодії компонентів в них: для термодинамічних функцій змішування розплавів розглянутих систем характерні домінуючі від'ємні відхилення від ідеальності; визначальну роль в спектрі значень і топології надлишкових термодинамічних функцій змішування трикомпонентних рідких сплавів грають парні взаємодії; для більшості трикомпонентних систем може

бути виділено найбільш інтенсивна парна взаємодія, яка визначає топологічні особливості надлишкових термодинамічних функцій змішування трикомпонентних сплавів і зміщує їх екстремуми до відповідної двокомпонентної системи; ідеальна складова $\Delta_m G^{id}$ енергії Гіббса змішування трикомпонентних розплавів дає значний внесок в концентраційну залежність і абсолютні значення $\Delta_m G$ і зміщує її мінімум в трикомпонентну область; властиві термодинамічним функціям змішування розплавів від'ємні відхилення від ідеальної поведінки збільшуються зі зниженням температури.

Подальші термодинамічні розрахунки проводили з використанням розробленої бази даних для моделювання термодинамічних властивостей багатокомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, в основу якої покладена інформація про параметри моделей, що описують термодинамічні функції змішування в двадцять одній двокомпонентній і п'ятнадцяти трикомпонентних системах. В базі даних всі описи трикомпонентних систем спираються на загальну базу параметрів для граничних двокомпонентних розплавів, і, таким чином, є самоузгодженими.

Представлення результатів розрахунків термодинамічних функцій змішування розплавів чотири-компонентних систем пов'язано з труднощами їх візуалізації. Разом з тим, концентраційний хід функцій в концентраційному тетраедрі тісно пов'язаний з їх значеннями в обмежуючих трикомпонентних системах на гранях тетраедру і в обмежуючих двокомпонентних системах на його ребрах. Як приклад, що демонструє цей зв'язок в чотирикомпонентній системі Cu–Ni–Ti–Zr, на рис. 8 показано зміну термодинамічних функцій змішування розплавів обмежуючих систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr, зібраних у вигляді, що відповідає розгорнутому концентраційному тетраедру Cu–Ni–Ti–Zr.

Для розуміння того, як поведуться термодинамічні функції змішування всередині концентраційного тетраедра Cu–Ni–Ti–Zr, на рис. 9 показані їх значення уздовж променів, що з'єднують чисті метали з еквіатомними сплавами в протилежних трикомпонентних системах: NiTiZr–Cu, CuTiZr–Ni, CuNiZr–Ti і CuNiZr–Hf. Для еквіатомного чотирикомпонентного сплаву (позначений вертикальною лінією) спостерігається максимальне значення ідеальної складової ентропії змішування і мінімальне значення ідеальної складової енергії Гіббса змішування.

Концентраційний хід надлишкових термодинамічних функцій уздовж променів істотно відрізняється і, так як він пов'язаний зі зміною концентрації одного з металів, то відображає особливості його хімічної взаємодії в системі. Найбільш помітний вплив на концентраційний хід властивостей надає зміна вмісту нікелю уздовж променю CuTiZr–Ni. Такий концентраційний хід функцій може бути пов'язаний з тим, що серед металів даної системи нікель є найбільш сильним акцептором електронів.

Аналогічні розрахунки в рамках MAP були проведені для розплавів чотирикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Hf, п'ятикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, еквіатомних розплавів чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr–Hf і двадцяти одного п'ятикомпонентного еквіатомного розплаву системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf при 800 і 1873 К. За їх результатами можна зробити такі висновки: в багатокомпонентних розплавах аморфоутворюючих систем при температурах їх рівноважного існування енергія Гіббса змішування $\Delta_m G$, надлишкова енергія Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex}$, ентальпія змішування $\Delta_m H$ і надлишкова ентропія змішування $\Delta_m S^{ex}$ мають від'ємні значення, а ентропія змішування $\Delta_m S$ – додатні,

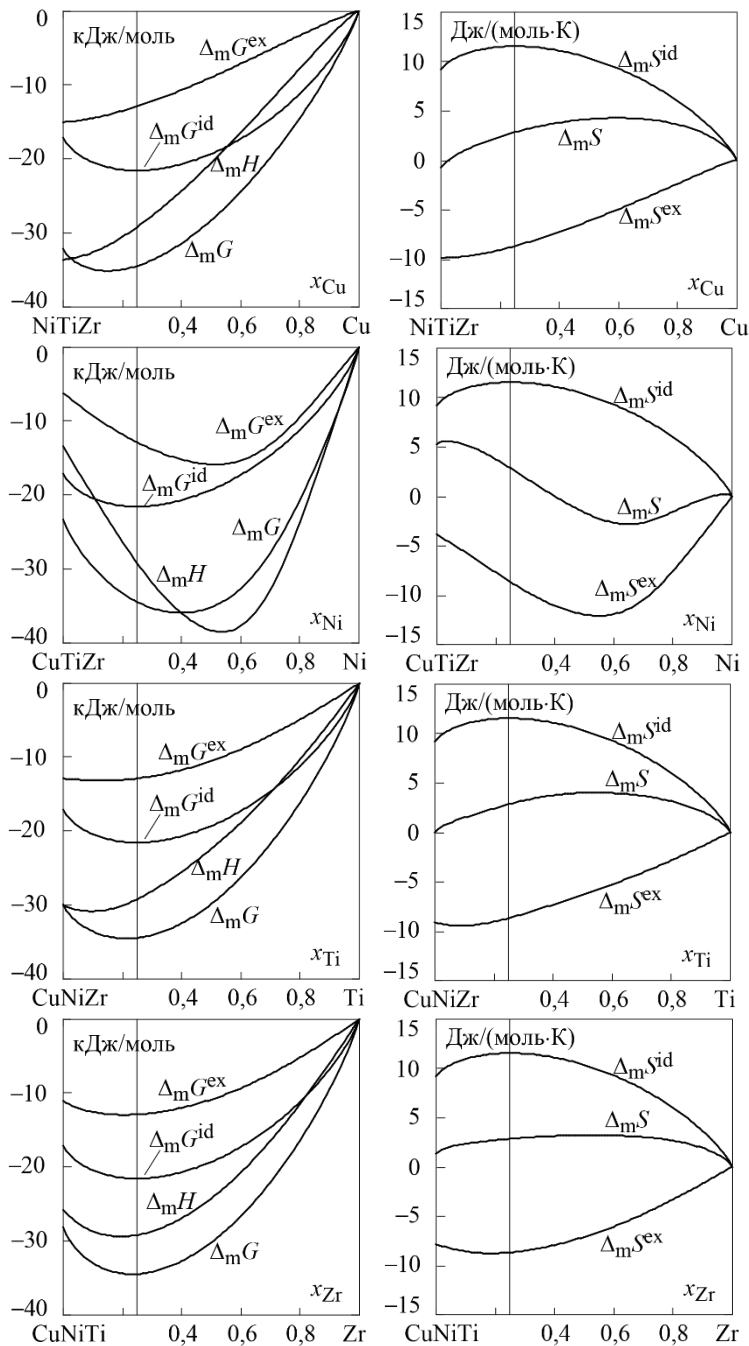


Рис.9. Термодинамічні функції змішування в системі Cu–Ni–Ti–Zr, розраховані при 1873 К

обумовлені тим, що її ідеальна складова перевершує надлишкову; при зниженні температури розплавів до температури аморфізації від'ємні відхилення від ідеальності, характерні для $\Delta_m H$ і $\Delta_m G^{ex}$, стають більш яскраво вираженими, а $\Delta_m S^{ex}$ набуває від'ємних значень; відносний внесок ідеальної складової енергії Гіббса змішування $\Delta_m G^{id}$ еквіатомних розплавів при 1873 К змінюється в межах 65...85%, а при 800 К становить 20...45%, зменшуючись в 2...3 рази, але при цьому залишається помітним і робить суттєвий внесок в їх термодинамічну стабільність.

У п'ятому розділі можливості і уявлення МАР залучені для оцінки ступеня ближнього хімічного порядку в металевих розплавах. В якості величини, що характеризує кількість частинок, які беруть участь у формуванні ближнього хімічного порядку в розплавах, може бути використана сумарна мольна частка асоціатів Σx_{assoc} , розрахована в рамках формалізму моделі. Чим більше ця сума, тим більший ступінь ближнього хімічного порядку в розплаві.

Розрахунки складу асоційованого розчину були проведені для розплавів дво-, три-, чотири- і п'ятикомпонентних систем з використанням параметрів бази даних, розробленої для опису термодинамічних властивостей розплавів аморфо-утворюючих систем, в температурному інтервалі 800...1873 К

(перша прийнята як орієнтовна температура аморфізації розплавів, друга – як температура їх рівноважного існування). Було показано, що при 1873 К сумарна мольна частка асоціатів в розплавах може досягати значень $\Sigma x_{assoc} = 0,4...0,5$ (рис. 10), що свідчить про сильну міжчастинкову взаємодію компонентів розплавів, яка призводить до їх упорядкування і формування ближнього хімічного порядку, наслідком чого є сильні від'ємні відхилення термодинамічних властивостей розплавів від ідеальності. При зниженні температури сумарний вміст асоціатів стає більшим, сумарна мольна частка асоціатів в розплавах може досягати значень $\Sigma x_{assoc} = 0,8...0,9$, а, отже, збільшується ступінь ближнього хімічного порядку.

Такий результат задовільно узгоджується з уявленнями про те, як температура впливає на впорядкування в металевих розплавах і надає пояснення збільшенню від'ємних відхилень термодинамічних властивостей розплавів від ідеальності. Результати розрахунків для систем з різним числом компонентів показали, що еквіатомні сплави в розглянутому температурному інтервалі відповідають концентраційним областям найбільшого впорядкування в системах або наближаються до них.

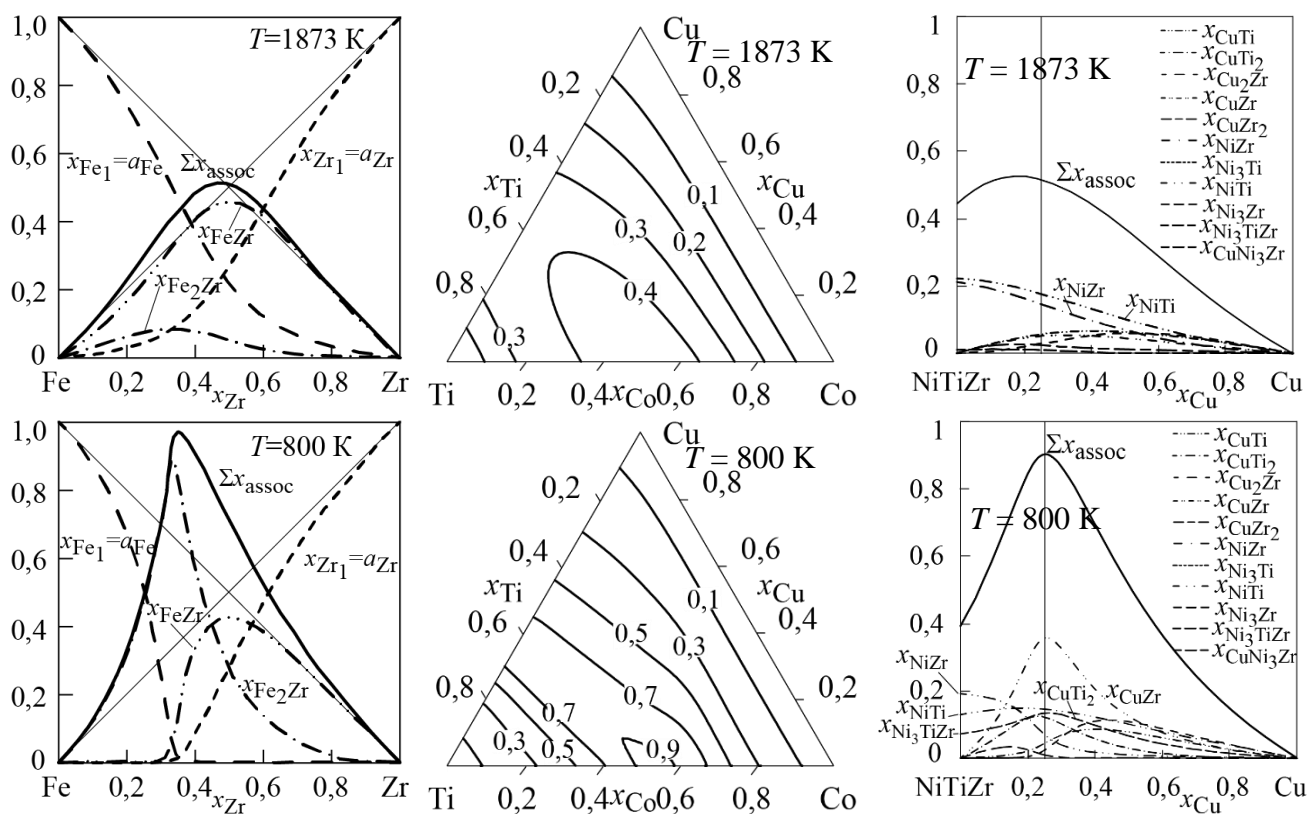


Рис. 10. Склад асоційованого розчину, розрахований по МАР при 1873 та 800 К для рідких сплавів систем Fe–Zr, Co–Cu–Ti та Cu–Ni–Ti–Zr

Як було показано в попередніх роботах, уявлення МАР дозволяють виокремити фактори, що вказують на схильність розплавів до аморфізації. Розрахунки, виконані для великого числа двокомпонентних аморфоутворюючих систем, показали, що висока здатність до аморфізації притаманна розплавам, склад асоційованого розчину яких при температурі аморфізації відповідає умові $\Sigma x_{\text{assoc}} > 0,3$. В даній роботі дія цього емпіричного правила була поширена на розплави двокомпонентних (Fe–(Ti, Zr, Hf)), трикомпонентних і багатокомпонентних систем.

На рис. 11 представлені результати розрахунку складу асоційованого розчину в системах Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Hf при температурі 800 К і показані літературні дані про склади аморфних сплавів і температури їх кристалізації T_x . Згідно з емпіричним правилом прогнозовані інтервали аморфізації розплавів становлять: Fe–Ti – $x_{\text{Ti}} = 0,19–0,77$; Fe–Zr – $x_{\text{Zr}} = 0,2–0,78$; Fe–Hf – $x_{\text{Hf}} = 0,19–0,74$. Прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації і склади експериментально отриманих аморфних сплавів знаходяться у однозначній відповідності. Проте, необхідно зазначити, що аморфні сплави в системах Fe–Zr і Fe–Hf були одержані експериментально в концентраційних інтервалах поблизу складів евтектик і розділені на діаграмах стану тугоплавкими сполуками загального складу Fe_2Me . Тому треба розуміти, що отримання аморфних

сплавів поблизу еквіатомної області систем Fe–IVB-метал можливо тільки за умов подолання певних технологічних труднощів.

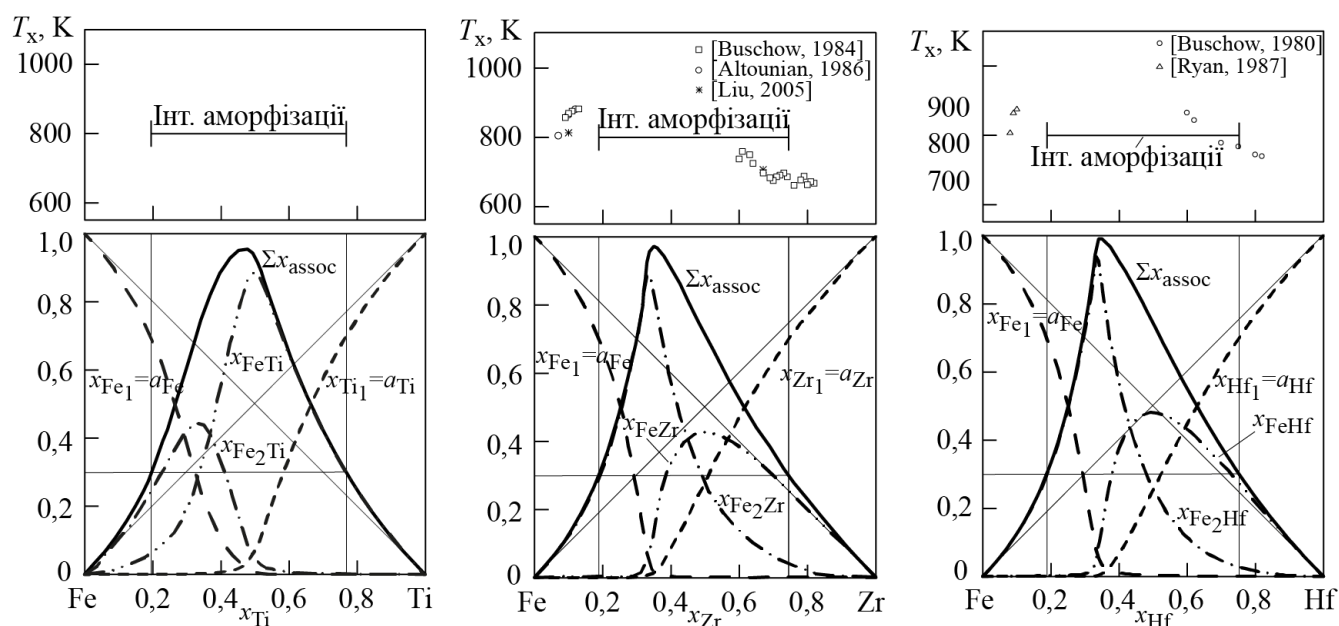


Рис. 11. Склад асоційованого розчину при температурі 800 К, прогнозовані інтервали отримання аморфних сплавів систем Fe–(Ti, Zr, Hf), а також літературні дані про склади аморфних сплавів і відповідні температури кристалізації

На рис. 12 показано положення ізоконцентрат $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,3$ при 800 К для розплавів трикомпонентних систем. Як видно з рисунку, в кожній із систем ці лінії охоплюють значну частину концентраційного трикутника і, у відповідності до емпіричного правила, вказують на границі прогнозованих концентраційних областей аморфізації. На рис. 12 також наведено літературну інформацію про склади аморфних сплавів в дво- і трикомпонентних системах. В системах Cu–Ti–Zr, Cu–Hf–Ni, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr і Ni–Ti–Zr, для яких явище аморфізації загартуванням з рідкого стану трикомпонентних розплавів і двокомпонентних розплавів обмежувачих систем вивчено детально, спостерігається не тільки якісний, але і кількісний збіг результатів прогнозу і експерименту. Прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів систем Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Ti, Cu–Ti–Hf і Ni–Zr–Hf, для яких склади аморфних сплавів вивчені недостатньо докладно, задовільно узгоджуються з уривчастою експериментальною інформацією. Разом з тим, прогнозовані області складів виявляються значно ширшими: $0,25 < x_{\text{Ti}} < 0,81$ для системи Co–Cu–Ti; $0,20 < x_{\text{Zr}} < 0,82$ для системи Co–Cu–Zr; $0,2 < x_{\text{Ti}} < 0,75$ для системи Cu–Fe–Ti; $0,21 < x_{\text{Zr}} < 0,79$ для системи Cu–Fe–Zr; $0,17 < x_{\text{Cu}} < 0,73$ для системи Cu–Ti–Hf; $0,23 < x_{\text{Ni}} < 0,81$ для системи Ni–Zr–Hf.

Прогнозовані області аморфізації недосліджених систем Co–Cu–Hf, Cu–Fe–Hf, Cu–Zr–Hf і Ni–Ti–Hf охоплюють значну частину концентраційних трикутників і складають $0,22 < x_{\text{Hf}} < 0,83$ для системи Co–Cu–Hf; $0,20 < x_{\text{Hf}} < 0,80$ для системи Cu–Fe–Hf; $0,18 < x_{\text{Cu}} < 0,73$ для системи Cu–Zr–Hf; $0,24 < x_{\text{Ni}} < 0,85$ для системи Ni–Ti–Hf.

Запропонований підхід був використаний для прогнозування концентраційних областей аморфізації чотирикомпонентних розплавів Cu–Ni–Ti–Hf та Cu–Ni–Ti–Zr. На рис. 13 показано, як прогнозовані області аморфізації систем Cu–Ni–Ti–Hf та Cu–Ni–Ti–

Zr розташовуються в концентраційному тетраєдрі. Результати прогнозування задовільно узгоджуються зі складами експериментально отриманих аморфних сплавів систем, які показані на рис. 13 символами.

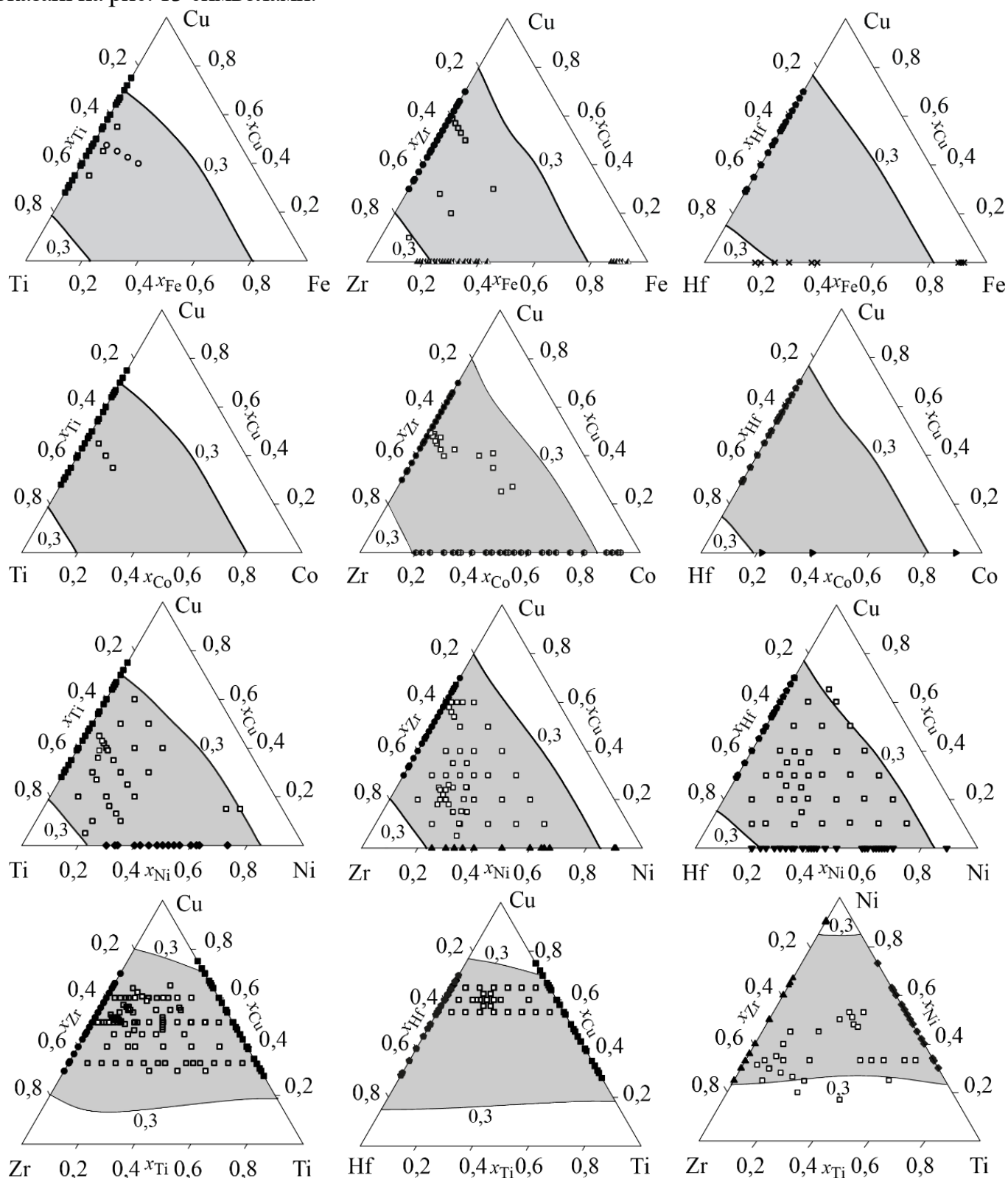


Рис. 12. Розраховані при $T = 800$ К ізоконцентрати сумарної мольної частки асоціатів в розплаві $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,3$ (безперервні лінії) і літературні дані про склади аморфних сплавів (різні символи) систем: Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf) та Ni–Ti–Zr. Сірою заливкою показані прогнозовані області аморфізації

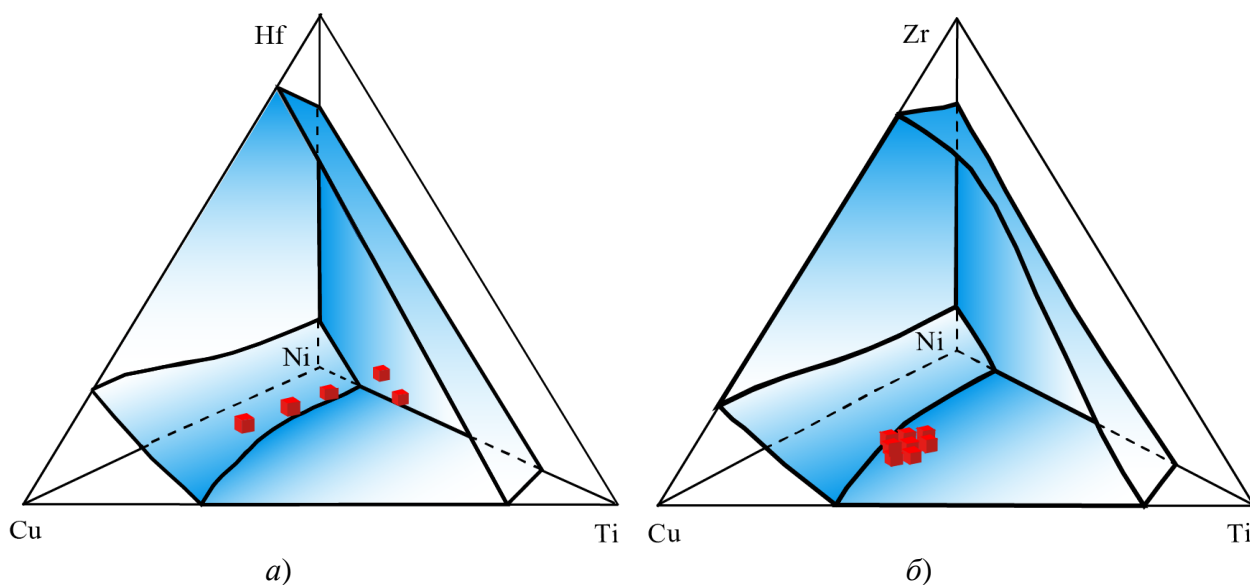


Рис.13. Прогнозовані і експериментальні концентраційні області аморфізації розплавів чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Hf (а) та Cu–Ni–Ti–Zr (б) Кубиками показані дані [Yang, 2007], [Meng, 2009] та [Resnina, 2009]

Для того, щоб зрозуміти, яким чином встановлюється рівновага між компонентами асоційованого розчину в чотирикомпонентній системі Cu–Ni–Ti–Hf, на рис. 14 показано склад асоційованого розчину уздовж перетинів, що з'єднують чисті метали з еквіатомними сплавами в протилежних трикомпонентних системах NiTiHf–Cu, CuTiHf–Ni, CuNiHf–Ti і CuNiTi–Hf. Як видно з рис. 14, асоційований розчин, що відповідає чотири-компонентному розплаву системи Cu–Ni–Ti–Hf, включає в себе одноатомні частинки міді, нікелю, титану, гафнію і асоціати CuTi, CuTi₂, CuHf, CuHf₃, Ni₃Ti, NiTi, Ni₃Hf і NiHf. Максимальні значення сумарного вмісту асоціатів досягаються в кожному з розглянутих перетинів в чотирикомпонентній області. Для перетину CuTiHf–Ni спостерігається наплив на кривій Σx_{assoc} , пов'язаний з утворенням асоціатів Ni₃Ti та Ni₃Hf. Цей момент логічно узгоджується із відміченими раніше особливостями поведінки термодинамічних функцій змішування уздовж даного перетину (рис. 8), пов'язаних з тим, що нікель проявляє властивості найбільш сильного акцептора електронів.

Розрахунки, виконані для розплавів Cu–Ni–Ti–Zr–Hf вздовж променевих перетинів NiTiZrHf–Cu, CuTiZrHf–Ni, CuNiZrHf–Ti, CuNiTiHf–Zr і CuNiTiZr–Hf, рис. 15, показали, що вздовж них існує велика концентраційна область, яка відповідає критерію аморфізації загартуванням з рідини. Як видно з рис. 15, прогнозовані інтервали аморфізації складають: перетин NiTiZrHf–Cu – $x_{\text{Cu}} = 0\text{--}0,690$; перетин CuTiZrHf–Ni – $x_{\text{Ni}} = 0\text{--}0,791$; перетин CuNiZrHf–Ti – $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,575$; перетин CuNiTiHf–Zr – $x_{\text{Zr}} = 0\text{--}0,571$; перетин CuNiTiZr–Hf – $x_{\text{Hf}} = 0\text{--}0,625$.

Проведені розрахунки показали, що еквіатомні розплави дво-, три-, чотири- і п'ятикомпонентної систем при відповідній температурі відповідають умові $\Sigma x_{\text{assoc}} > 0,3$. Як результат, вони потенційно потрапляють в прогнозовану концентраційну область аморфізації загартуванням з рідини.

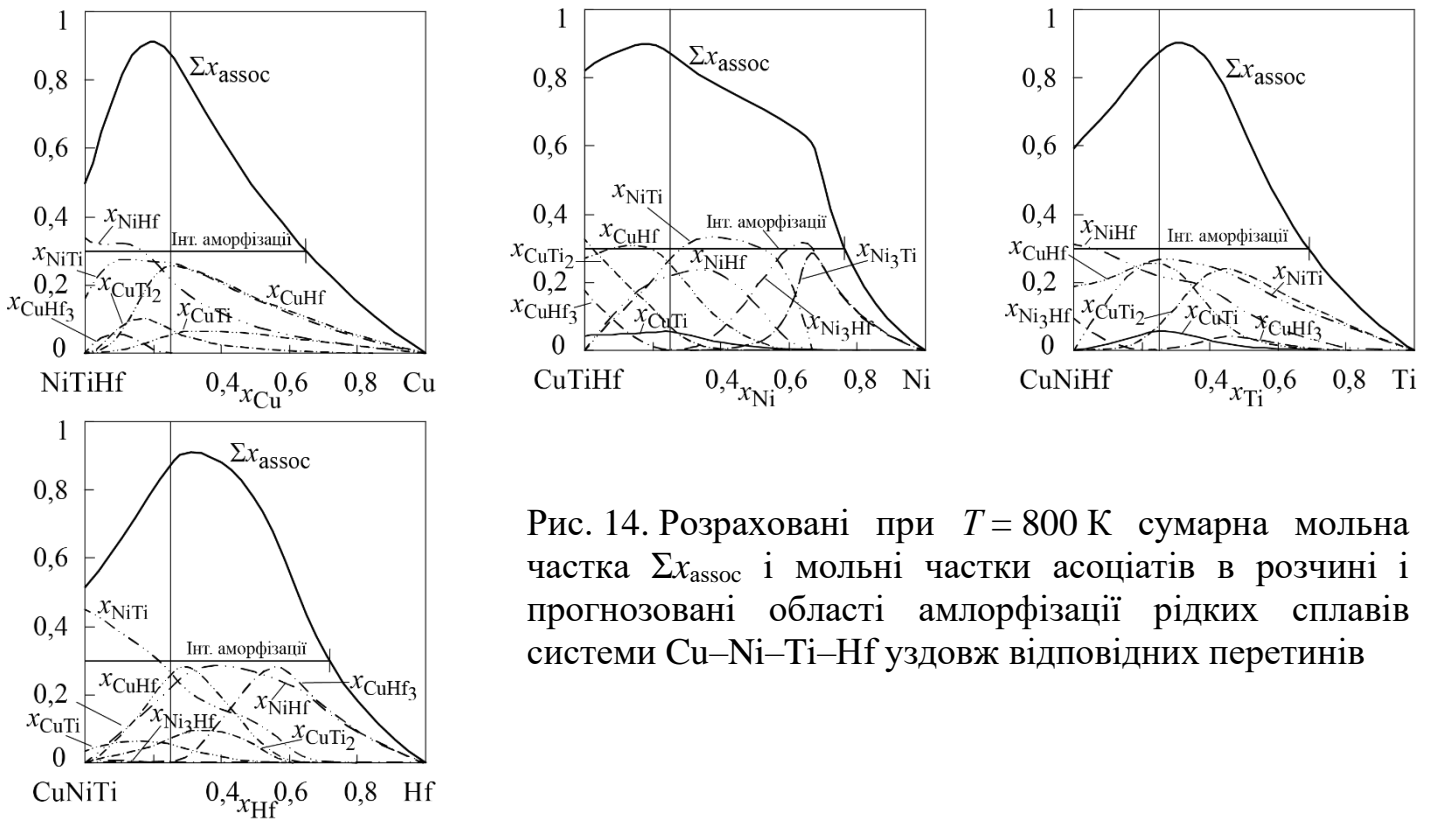


Рис. 14. Розраховані при $T = 800$ К сумарна мольна частка Σx_{assoc} і мольні частки асоціатів в розчині і прогнозовані області аморфізації рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf уздовж відповідних перетинів

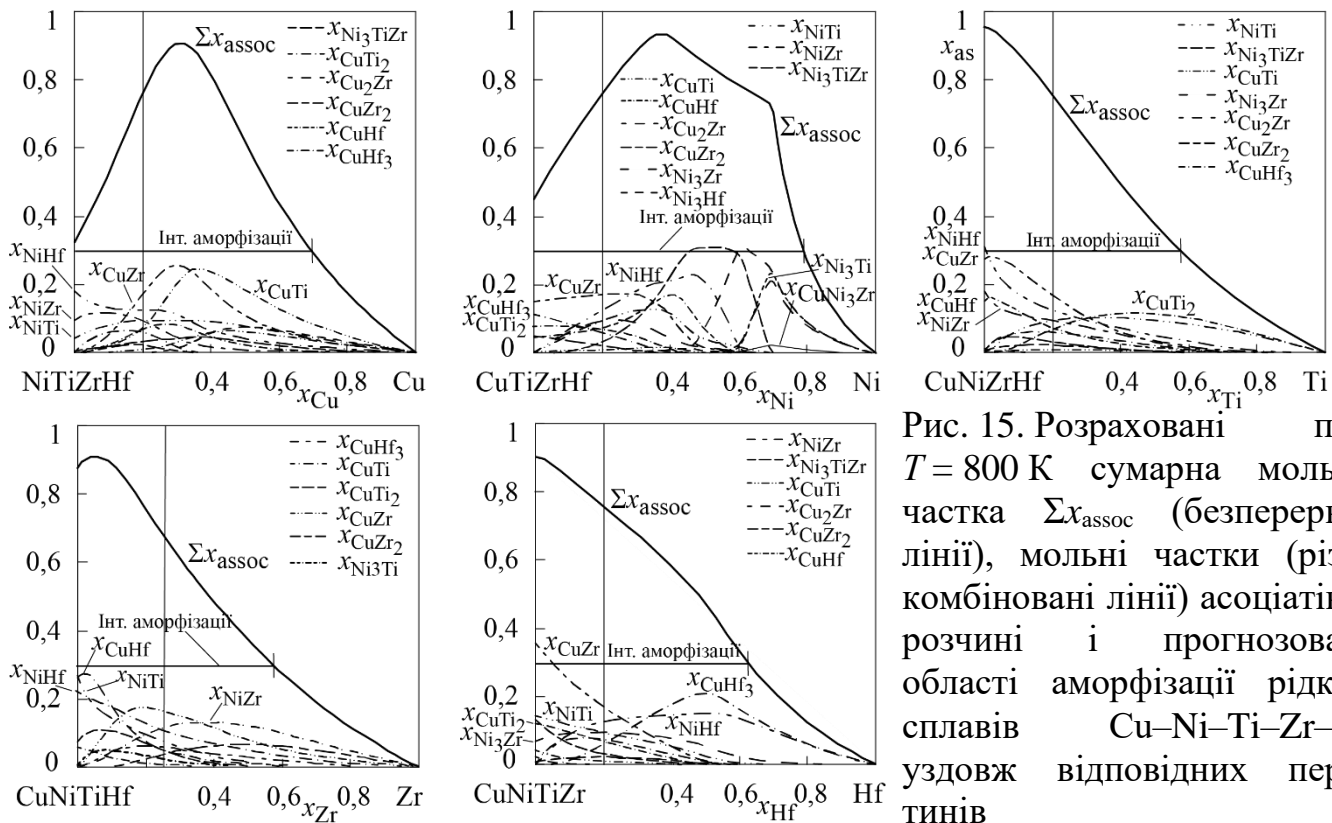


Рис. 15. Розраховані при $T = 800$ К сумарна мольна частка Σx_{assoc} (безперервні лінії), мольні частки (різні комбіновані лінії) асоціатів в розчині і прогнозовані області аморфізації рідких сплавів Cu–Ni–Ti–Zr–Hf уздовж відповідних перетинів

У шостому розділі представлено результати термодинамічного опису в рамках CALPHAD-методу систем Ti–Zr, Cu–Ti–Zr та Cu–Ti–Hf.

Новий термодинамічний опис системи Ti–Zr, представлений в даній роботі, базується на літературних даних про фазові рівноваги і ентальпію змішування розплавів. Як видно з рис. 16, а, результат розрахунку рівноважної діаграми стану

системи добре узгоджується з літературними даними про положення солідуса і границь двофазної області ((βTi , βZr)+(αTi , αZr)). Розроблений термодинамічний опис вперше враховує експериментальні дані про ентальпію змішування розплавів, рис. 16, б. Це особливо важливо при залученні параметрів термодинамічних моделей подвійних фаз системи Ti–Zr до термодинамічного опису трикомпонентної системи Cu–Ti–Zr і моделюванні фазових перетворень за участю її розплавів в широкому інтервалі температур.

Відповідно до літературних даних, в трикомпонентній системі Cu–Ti–Zr утворюються п'ятнадцять кристалічних фаз: (Cu), α , β , γ , Cu_4Ti , Cu_2Ti , Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , CuTi , Cu_5Zr , $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, Cu_8Zr_3 , $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr і τ_1 . Потрійна сполука τ_1 має структуру фази Лавеса типу MgZn_2 (*C14*, просторова група $P6_3/mmc$). Літературні дані вказують на наявність області гомогенності інтерметалідів Cu_5Zr , $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr , CuTi в трикомпонентній системі. Між ізоструктурними сполуками CuTi_2 і CuZr_2 (структурний тип MoSi_2) утворюється безперервний ряд твердих розчинів – γ -фаза.

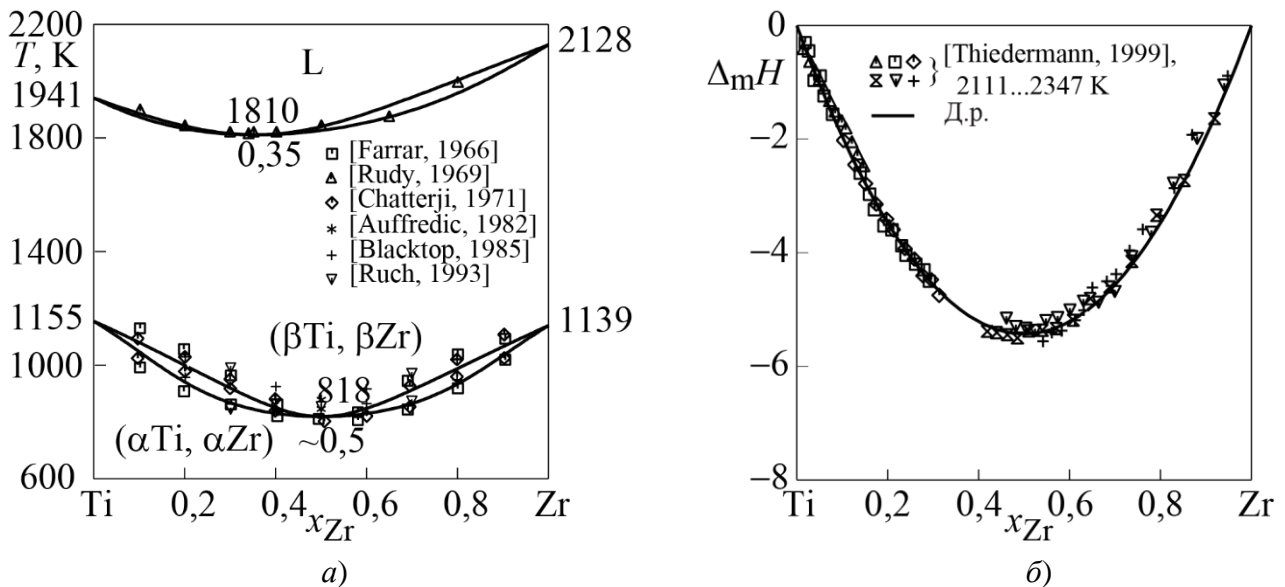


Рис. 16. Розрахована діаграма стану (а) та ентальпія змішування розплавів (б) системи Ti–Zr

При проведенні нового термодинамічного опису системи надлишкова складова енергії Гіббса рідких сплавів системи Cu–Ti–Zr була описана в рамках MAP. Для опису в рамках CEF енергії Гіббса інтерметалічних сполук, які мають область гомогенності в трикомпонентній системі були використані такі підґраткові формули: $\text{CuTi} - (\text{Cu}, \text{Ti})_1:(\text{Cu}, \text{Ti}, \text{Zr})_1$; $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, $\text{CuZr} - (\text{Cu})_k:(\text{Ti}, \text{Zr})_l$; γ -фаза – $(\text{Cu})_k:(\text{Ti}, \text{Zr})_l$; τ_1 -фаза – $(\text{Cu}, \text{Ti}, \text{Va})_3:(\text{Ti}, \text{Zr})_2:(\text{Cu}, \text{Ti})_1$, в якій в першій підґратці з міддю взаємодіють титан і вакансії (Va). Для оптимізації параметрів моделей були залучені літературні дані про температури ліквідуса і солідуса трикомпонентних сплавів та температуру плавлення τ_1 -фази, про політермічні перерізи CuZr_2 – CuTi_2 та CuTi – CuZr і ізотермічні перетини при 976, 1023 і 1073 K, а також власні експериментальні данні про ентальпію змішування розплавів при 1873 K.

Розраховані в даній роботі ізотермічні перетини діаграми стану системи Cu–Ti–Zr представлені на рис. 17 разом з літературними даними про області гомогенності фаз. На рис. 18 показані розраховані проекції поверхонь ліквідуса та солідуса.

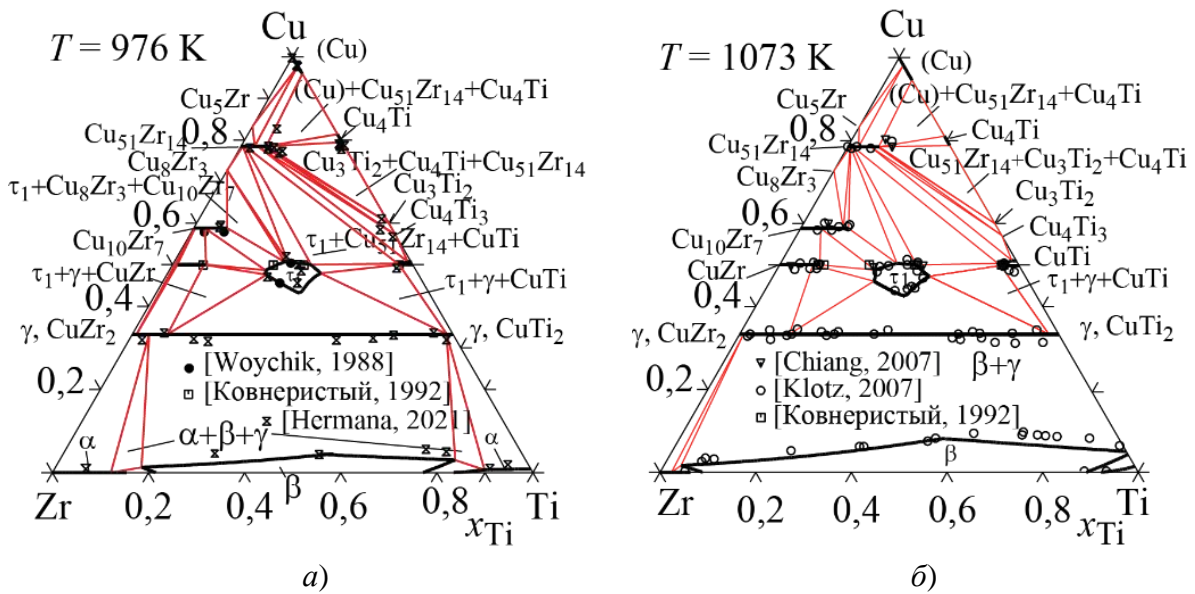


Рис. 17. Розраховані ізотермічні перетини діаграми стану системи Cu–Ti–Zr: а) 976 К; б) 1073 К

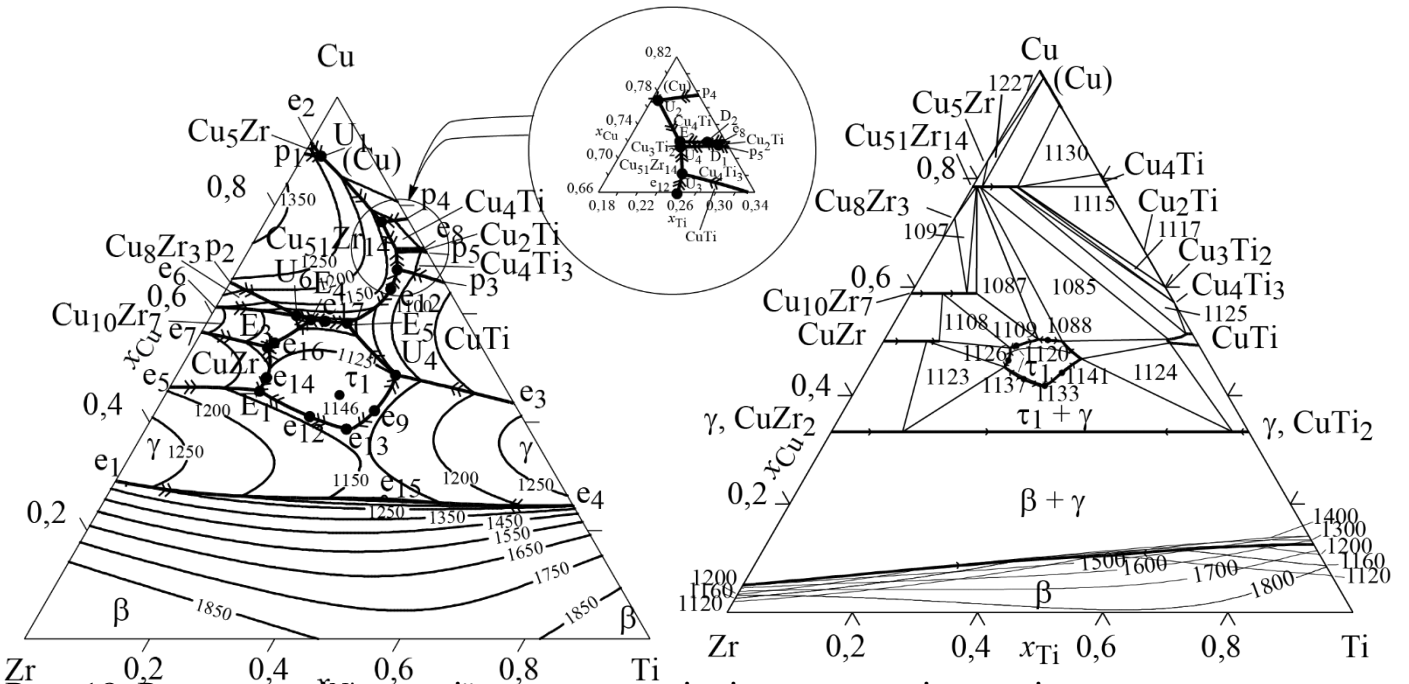


Рис. 18. Розраховані проєкції поверхонь ліквідуса та солідуса діаграми стану системи Cu–Ti–Zr

Відповідно до даних розрахунку, трикомпонентна рідка фаза бере участь в тринадцяти чотирифазних нонваріантних реакціях, що протікають в температурному інтервалі 1227–1085 К. Згідно з розрахунками, температура в евтектичній точці E₅ 1085 К є мінімальною температурою ліквідуса в потрійній системі. Температура конгруентного плавлення τ₁-фази склала 1146 К при складі Cu_{0,450}Ti_{0,272}Zr_{0,278}, що задовільно узгоджується з літературними даними. Для поверхні ліквідуса системи в області сплавів, багатих міддю, можна відзначити протяжні області первинної кристалізації CuTi, CuZr, Cu₅₁Zr₁₄ і (Cu)-фаз. Отриманий в даній роботі термодинамічний опис системи Cu–Ti–Zr вдало відтворює використаний для оптимізації параметрів термодинамічних моделей набір експериментальних даних про фазові рівноваги і термодинамічні властивості розплавів.

В даній роботі було вперше отримано термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf, який ґрунтується на літературних даних про температури ліквідуса окремих сплавів, про ізотермічні перетини при 973 та 1073 К і на одержаних в цій роботі результатах калориметричного дослідження ентальпії змішування розплавів при 1873 К. Відповідно до літературних даних в даній системі утворюється тринадцять кристалічних фаз: (Cu), $(\alpha(\text{Ti},\text{Hf}))$, $(\beta(\text{Ti},\text{Hf}))$, Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , CuTi , Cu_4Ti , Cu_2Ti , Cu_5Hf , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, Cu_8Hf_3 , γ -фаза (безперервний твердий розчин $\text{Cu}(\text{Ti},\text{Hf})_2$ між ізоструктурними сполуками CuTi_2 та CuHf_2).

Для опису енергії Гіббса рідких сплавів системи була використана МАР. Для розрахунку енергії Гіббса твердих розчинів (Cu), $(\alpha(\text{Ti},\text{Hf}))$ і $(\beta(\text{Ti},\text{Hf}))$ системи було використано рівняння Редліха-Кістера-Муджіану. Енергія Гіббса ІМС Cu_5Hf , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , CuTi та γ -фази була описана з використанням СЕФ. Енергія Гіббса проміжних фаз, яким властиві області гомогенності в трикомпонентній системі були змодельовані з використанням наступних підґраткових формул: Cu_5Hf , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$ – $(\text{Cu})_k:(\text{Ti}, \text{Hf})_l$; Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , CuTi – $(\text{Cu})_k:(\text{Ti}, \text{Hf})_l$; γ -фаза – $(\text{Cu})_k:(\text{Ti}, \text{Hf})_l$. Отримані параметри моделей термодинамічних властивостей фаз системи Cu–Ti–Hf були використані для розрахунку координат чотирифазних нонваріантних рівноваг, ізотермічних перетинів (рис. 19) і політермічних перерізів системи.

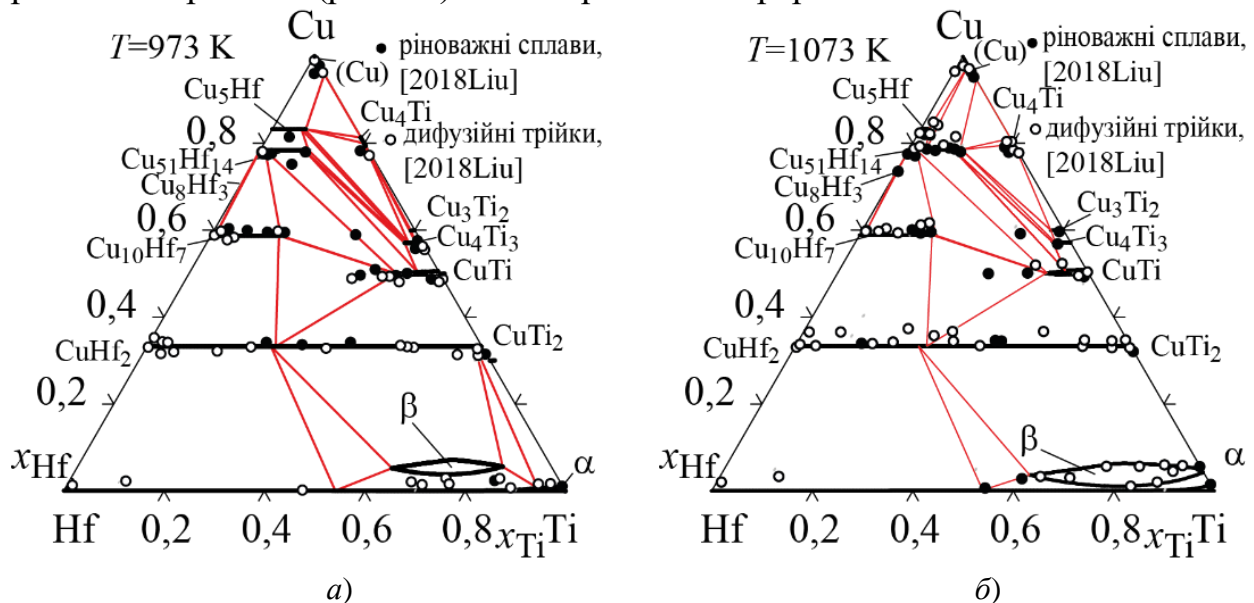


Рис. 19. Розраховані ізотермічні перетини діаграми стану системи Cu–Ti–Hf: а) 973 К; б) 1073 К

Як видно з рис. 19, результати розрахунків ізотермічних перетинів задовільно узгоджуються з експериментальними даними, які показані на рисунку круглими чорними символами за результатами досліджень рівноважних сплавів, а світлими символами – за результатами досліджень дифузійних трійок. Помітна різниця спостерігається лише між розрахованими та експериментальними величинами для області гомогенності фази CuTi.

Розраховані відповідно до термодинамічного опису системи проекції поверхонь ліквідуса і солідуса діаграми стану показані на рис. 20. Відповідно до результатів розрахунку, трикомпонентна рідка фаза бере участь в одинадцяти чотирифазних нонваріантних реакціях, що перебігають в температурному інтервалі 1138–1541 К. Температура в евтектичній точці E_2 1138 К є мінімальною температурою ліквідуса в

трикомпонентній системі. На поверхні ліквідуса діаграми стану присутні області первинної кристалізації фаз (Cu), $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, Cu_8Hf_3 , Cu_5Hf , Cu_2Ti , Cu_4Ti , Cu_4Ti_3 , Cu_2Ti_3 , CuTi , α , β , γ . Серед них можна відзначити домінуючі області первинної кристалізації $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, CuTi , β - та γ -фаз, які займають переважну більшість площі концентраційного трикутника. Відповідно до результатів розрахунку на проекції солідуса спостерігаються області існування гомогенних фаз $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, Cu_2Ti , Cu_4Ti_3 , CuTi та безперервна область гомогенності γ -фази, а також протяжна область гомогенності β -фази.

Представлені в даному розділі термодинамічні описи систем Cu-Ti-Zr та Cu-Ti-Hf дозволяють вдало змоделювати несуперечливу експериментальну інформацію про фазові рівноваги та термодинамічні властивості фаз. Особливістю цих описів є використання моделі асоційованого розчину при описі термодинамічних властивостей розплавів. Це дозволяє врахувати складну температурну залежність термодинамічних функцій змішування розплавів, що робить одержані в даних описах результати перспективними для подальшого теоретичного моделювання процесів утворення аморфних сплавів.

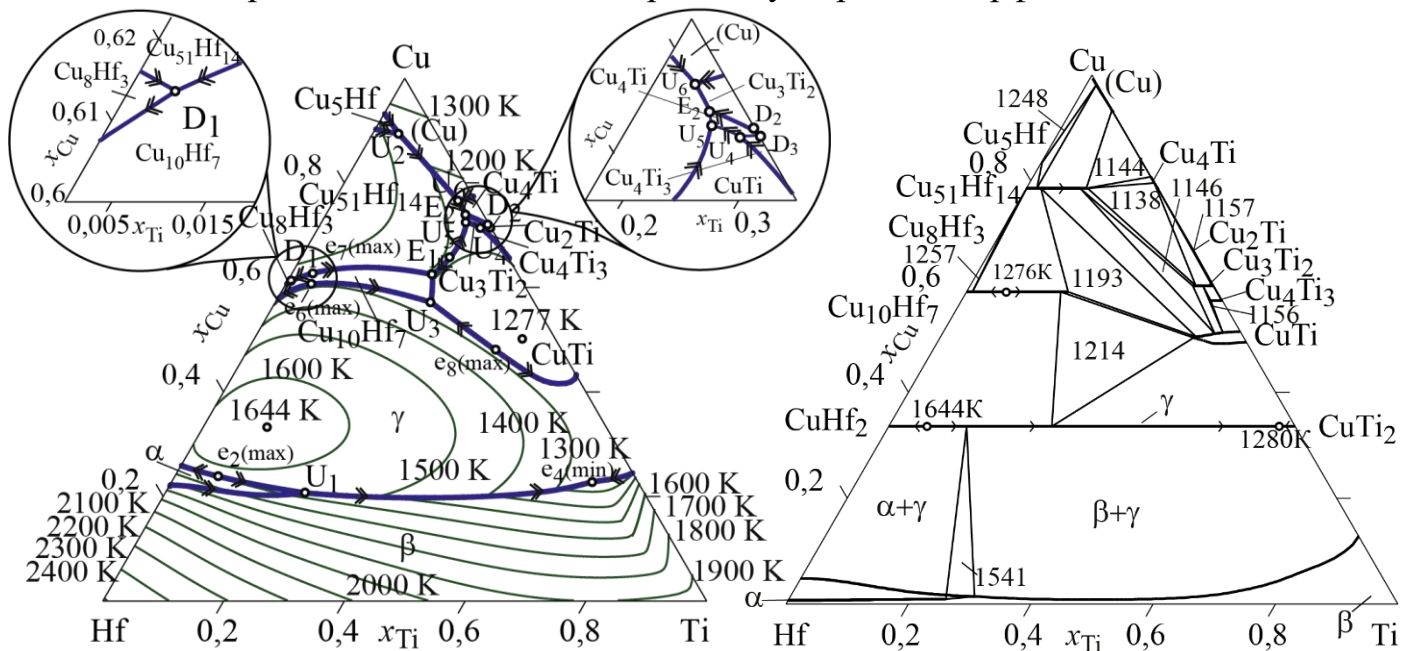


Рис. 20. Розраховані проекції поверхонь ліквідуса та солідуса діаграми стану системи Cu-Ti-Hf

У цьому розділі розглянуто теоретичні основи і методика моделювання метастабільних фазових перетворень в розплавах аморфоутворюючих систем, розроблено термодинамічну базу даних для багатокомпонентної системи $\text{Co-Cu-Fe-Ni-Ti-Zr-Hf}$, виконано моделювання метастабільних фазових перетворень з участю переохолоджених рідких сплавів та граничних твердих розчинів двокомпонентних систем Fe-(Ti, Zr, Hf) та трикомпонентних систем $\text{Co-Cu-(Ti, Zr, Hf)}$, $\text{Cu-Fe-(Ti, Zr, Hf)}$, $\text{Cu-Ni-(Ti, Zr, Hf)}$, Cu-Ti-(Zr, Hf) , Cu-Zr-Hf , Ni-Ti-(Zr, Hf) , Ni-Zr-Hf і прогнозовані концентраційні області аморфізації п'ятикомпонентної системи Cu-Ni-Ti-Zr-Hf , а також її граничних чотирикомпонентних систем. Результати розрахунків узагальнені з відомою експериментальною інформацією про склади аморфних сплавів.

В основу визначення концентраційних інтервалів аморфізації розплавів методом загартування покладений розрахунок метастабільних фазових перетворень між

переохолодженою рідиною і твердими розчинами на основі чистих компонентів. Раніше для великої кількості двокомпонентних систем було показано, що концентраційний інтервал аморфізації розплавів в ході їх швидкого загартування визначається відносним положенням ліній $T_0^{L/\alpha}$ і $T_0^{L/\beta}$ при температурі склування, де лінія $T_0^{L/\phi}$ представляє собою геометричне місце точок, які відповідають рівності енергії Гіббса рідкої фази і відповідного твердого розчину при температурі склування T_g .

Рис. 21 ілюструє застосування цього підходу для систем Fe–Ti, Fe–Zr і Fe–Hf. На ньому товстими безперервними лініями показані рівноважні ділянки ліній ліквідуса і солідуса та їх метастабільне продовження при переохолодженні, а тонкими лініями показані розраховані відповідно до літературних даних рівноважні діаграми стану. Визначені у відповідності до запропонованої методики концентраційні інтервали аморфізації становлять: $x_{Ti} = 0,33–0,57$ для системи Fe–Ti, $x_{Zr} = 0,11–0,77$ для системи Fe–Zr та $x_{Hf} = 0,10–0,64$ для системи Fe–Hf.

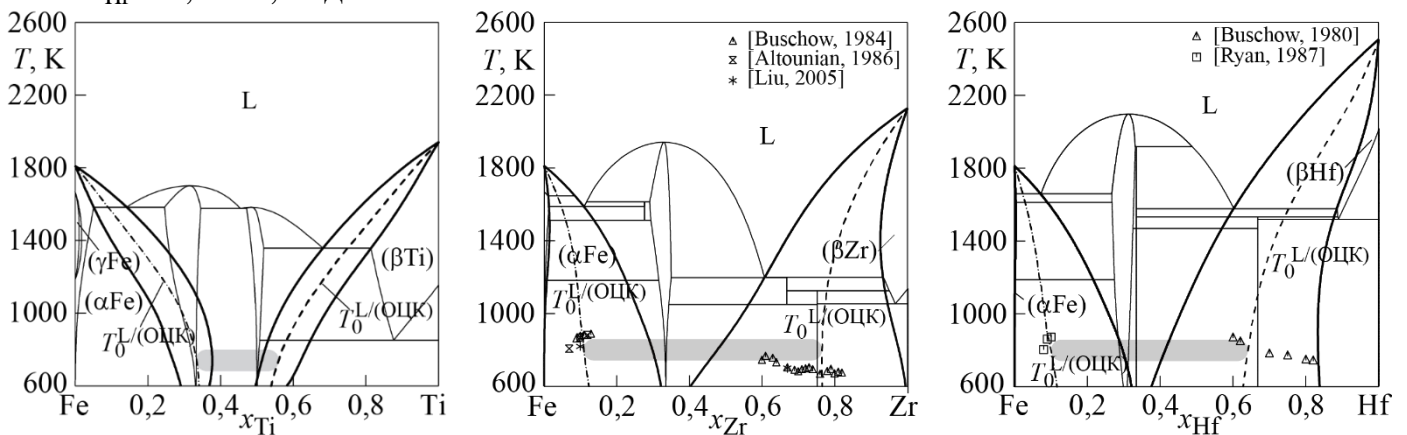


Рис. 21. Метастабільні фазові діаграми за участю переохолоджених розплавів на фоні рівноважних діаграм стану систем Fe–Ti (а), Fe–Zr (б) і Fe–Hf (в). Різними символами показані літературні дані про склади аморфних сплавів при температурах кристалізації, сірою лінією – прогнозований інтервал аморфізації

Зіставляючи дані про відомі склади двокомпонентних аморфних сплавів цих систем і прогнозовані для них концентраційні інтервали аморфізації можна відзначити їх принципову узгодженість, хоча експериментальні дані для систем Fe–Zr і Fe–Hf вказують на можливість одержання аморфних сплавів з більшим вмістом IVB-метала.

Для поширення розглянутого термодинамічного підходу для прогнозування складів аморфних сплавів багатокомпонентних систем була створена самоузгоджена база даних параметрів моделей термодинамічних властивостей рідких сплавів та твердих розчинів на основі чистих металів дво- та трикомпонентних систем, що входять до складу багатокомпонентної системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. У базі даних зібрана інформація про параметри моделей термодинамічних властивостей рідких сплавів та твердих розчинів двадцяти однієї двокомпонентної системи Co–(Fe, Ni, Ti, Zr, Hf), Cu–(Co, Fe, Ni, Ti, Zr, Hf), Fe–(Ni, Ti, Zr, Hf), Ni–(Ti, Zr, Hf), і Hf–(Ti, Zr) і Ti–Zr і про термодинамічні властивості розплавів шістнадцяти трикомпонентних систем Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), Cu–Zr–Hf, Ni–Ti–(Zr, Hf), Ni–Zr–Hf і Ti–Zr–Hf.

Представлені в базі даних параметри моделей надлишкової енергії Гіббса були використані для розрахунку метастабільних фазових перетворень в трикомпонентних системах. На рис. 22 показано приклад розрахунку метастабільних фазових діаграм в

системі Cu–Ti–Zr вздовж перерізів з $x_{Ti}/x_{Zr} = 7/3$ (а), $x_{Ti}/x_{Zr} = 3/7$ (б) та метастабільної фазової діаграми системи при 800 К. Відповідно до прийнятого термодинамічного підходу, прогнозована концентраційна область аморфізації розплавів Cu–Ti–Zr обмежена лініями $x_0^{L/(OЦК)}$ і $x_0^{L/(ГЦК)}$, що вказують на склади сплавів, в яких спостерігається рівність між енергією Гіббса рідкої і відповідної кристалічної фази.

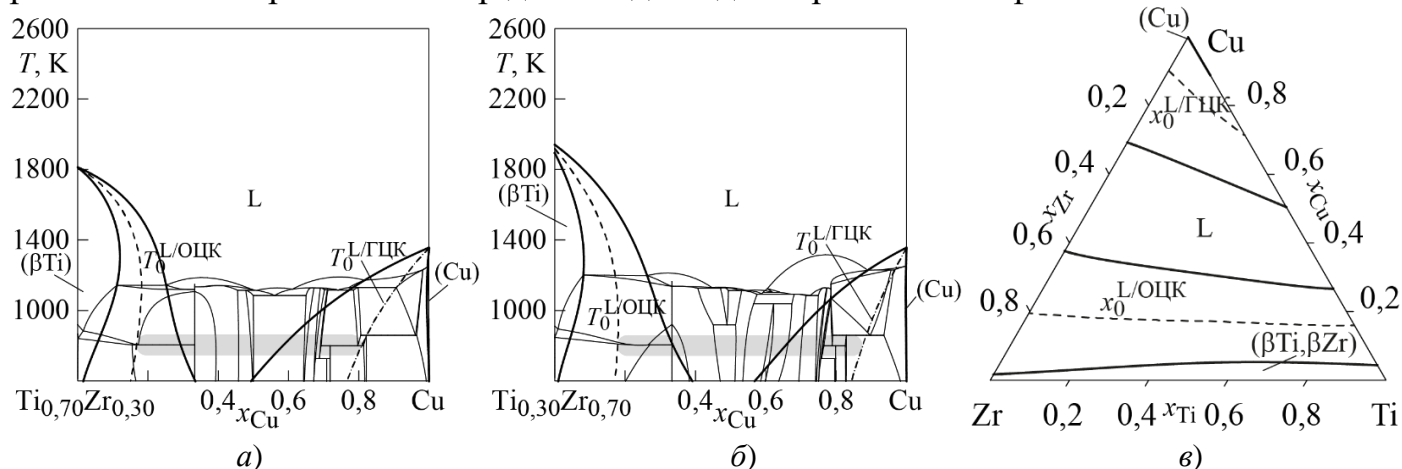


Рис. 22. Приклад розрахунку метастабільної фазової діаграми в системі Cu–Ti–Zr вздовж перерізів $x_{Ti}/x_{Zr} = 7/3$ (а), $x_{Ti}/x_{Zr} = 3/7$ (б) та при 800 К (в)

За результатами розрахунків комбінуванням ліній $x_0^{L/(ГЦК)}$ та $x_0^{L/(OЦК)}$ були прогнозовані концентраційні області отримання аморфних сплавів у розглянутих трикомпонентних системах, які показані на рис. 23 штриховкою. Як видно з рисунку, прогнозовані концентраційні області задовільно узгоджуються з літературними даними про експериментально встановлені склади аморфних сплавів систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf та Ni–Ti–Zr. Необхідно підкреслити, що зазначена для цих систем відповідність прогнозованих концентраційних областей аморфізації і відомих з експерименту складів аморфних сплавів не є результатом підгонки розрахунків і прийнятих критеріїв до експериментальної інформації. Таким чином запропонована раніше методика прогнозування складів двокомпонентних аморфних сплавів з успіхом поширена в даній роботі на трикомпонентні сплави.

Для систем Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Hf–Ti і Ni–Hf–Zr, в яких інформація про відомі склади аморфних сплавів носить фрагментарний характер, розрахунки прогноують їх одержання в концентраційних межах, значно ширших, чим відомо натепер з експерименту.

Запропонований підхід дозволяє зробити ґрунтовний прогноз концентраційних областей аморфізації для розплавів систем, в яких це явище не досліджене – Co–Cu–Hf і Cu–Fe–Hf, або для систем, для яких наявна інформація тільки про окремі склади аморфних сплавів – Ni–Ti–Hf і Cu–Zr–Hf.

Розглянута методика прогнозування концентраційних областей аморфізації і запропонована база параметрів моделей термодинамічних властивостей фаз була поширена на системи з більшим числом компонентів: чотирикомпонентні системи Cu–Ni–Ti–Zr та Cu–Ni–Ti–Hf і п'ятикомпонентну систему Cu–Ni–Ti–Zr–Hf.

На рис. 24 показано, як прогнозована область аморфізації сплавів систем Cu–Ni–Ti–Zr та Cu–Ni–Ti–Hf розташовується в об'ємі відповідних концентраційних тетраєдрів.

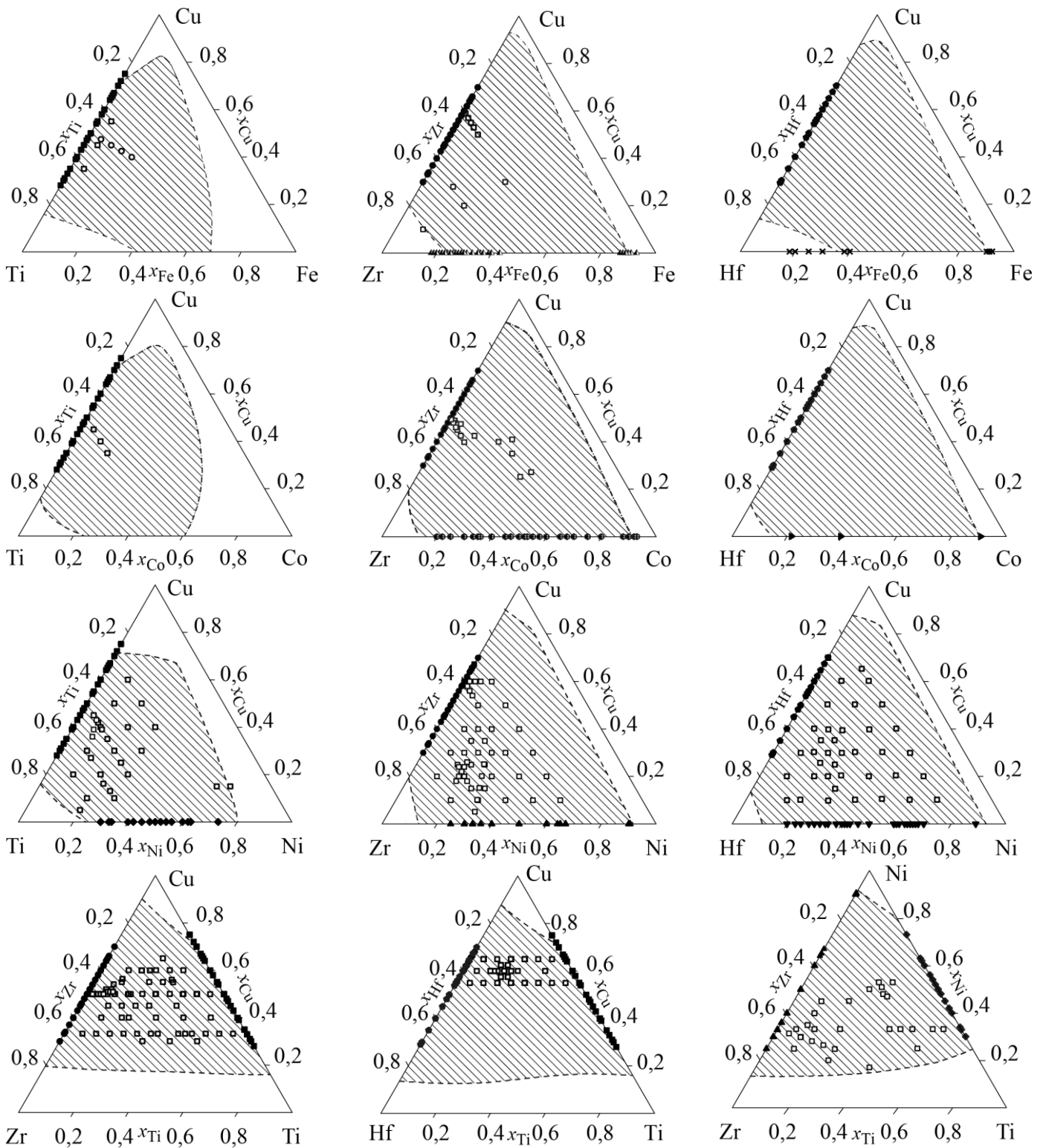


Рис. 23. Експериментально встановлені склади аморфних сплавів (показані символами) та прогнозовані концентраційні області аморфізації рідких сплавів (показані штрихунком) в системах: Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf) та Ni–Ti–Zr

Проведені розрахунки задовільно узгоджуються зі складами експериментально отриманих аморфних сплавів які показані на рис. 24 кубиками.

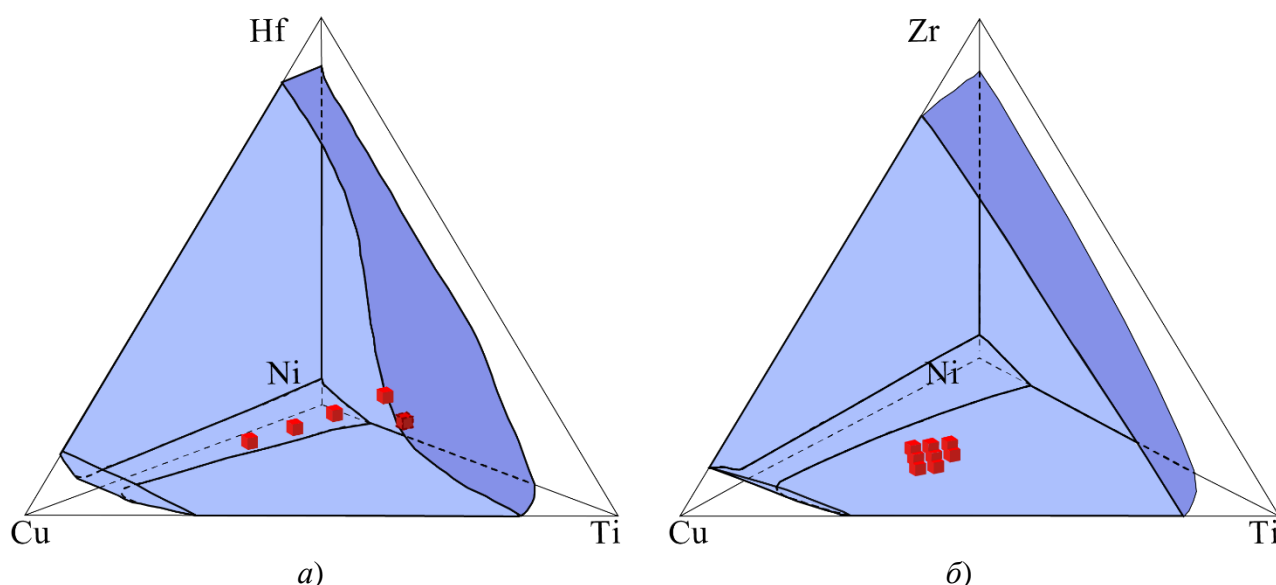


Рис. 24. Прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів і експериментальні склади аморфних сплавів чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr (а) і Cu–Ni–Ti–Hf (б), та літературні дані про склади аморфних сплавів

На рис. 25 показані результати розрахунку метастабільних фазових діаграм за участю переохолоджених розплавів уздовж політермічних перерізів NiTiZrHf–Cu, CuTiZrHf–Ni, CuNiZrHf–Ti, CuNiTiHf–Zr і CuNiTiZr–Hf п'ятикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf. Найбільший по протяжності інтервал аморфізації спостерігається уздовж перерізів NiTiZrHf–Cu і CuTiZrHf–Ni. Протяжність інтервалів аморфізації уздовж перетинів CuNiZrHf–Ti, CuNiTiHf–Zr і CuNiTiZr–Hf виявляється меншою. Можливим поясненням цього є необхідність мати у розплаві досить високу концентрацію нікелю і міді. Для сплавів перерізів, які потрапляють у прогнозований інтервал аморфізації, виконується умова $x_{Cu} + x_{Ni} > 0,15$.

Високоентропійний сплав CuNiTiZrHf потрапляє у прогнозовану концентраційну область аморфізації загартуванням з рідини. Тим самим надано підтвердження відомому з літератури експериментальному факту одержання еквіатомного сплаву CuHfNiTiZr в аморфному стані у вигляді аморфних стрічок і прутків діаметром 1, 1,5 і 2 мм. При цьому прогнозовані нами концентраційні області аморфізації виявилися значно ширше еквіатомного складу.

Як було зазначено вище, одним із факторів, які визначають інтервал аморфізації в розрахованих перерізах, є загальний вміст нікелю і міді в сплаві. Виходячи з того, що нікель і мідь серед компонентів системи є акцепторами електронів, стає зрозумілим, що їх деякий мінімальний вміст є необхідним для забезпечення інтенсивної взаємодії компонентів і, отже, для забезпечення необхідної термодинамічної стабільності розплавів. Відповідно до результатів розрахунків, зазначена вище умова $x_{Cu} + x_{Ni} > 0,15$ виконується як для п'яти-, так і для чотирикомпонентних розплавів. Подібні міркування, які розглядають донорно-акцепторну складову взаємодії компонентів в рідких сплавах, і тим самим передбачають локалізацію хімічного зв'язку в них, задовільним чином узгоджуються з розвиненими в Розділі 5 уявленнями про упорядкування на атомному рівні в аморфоутворюючих розплавах і його вплив на їх здатність до аморфізації.

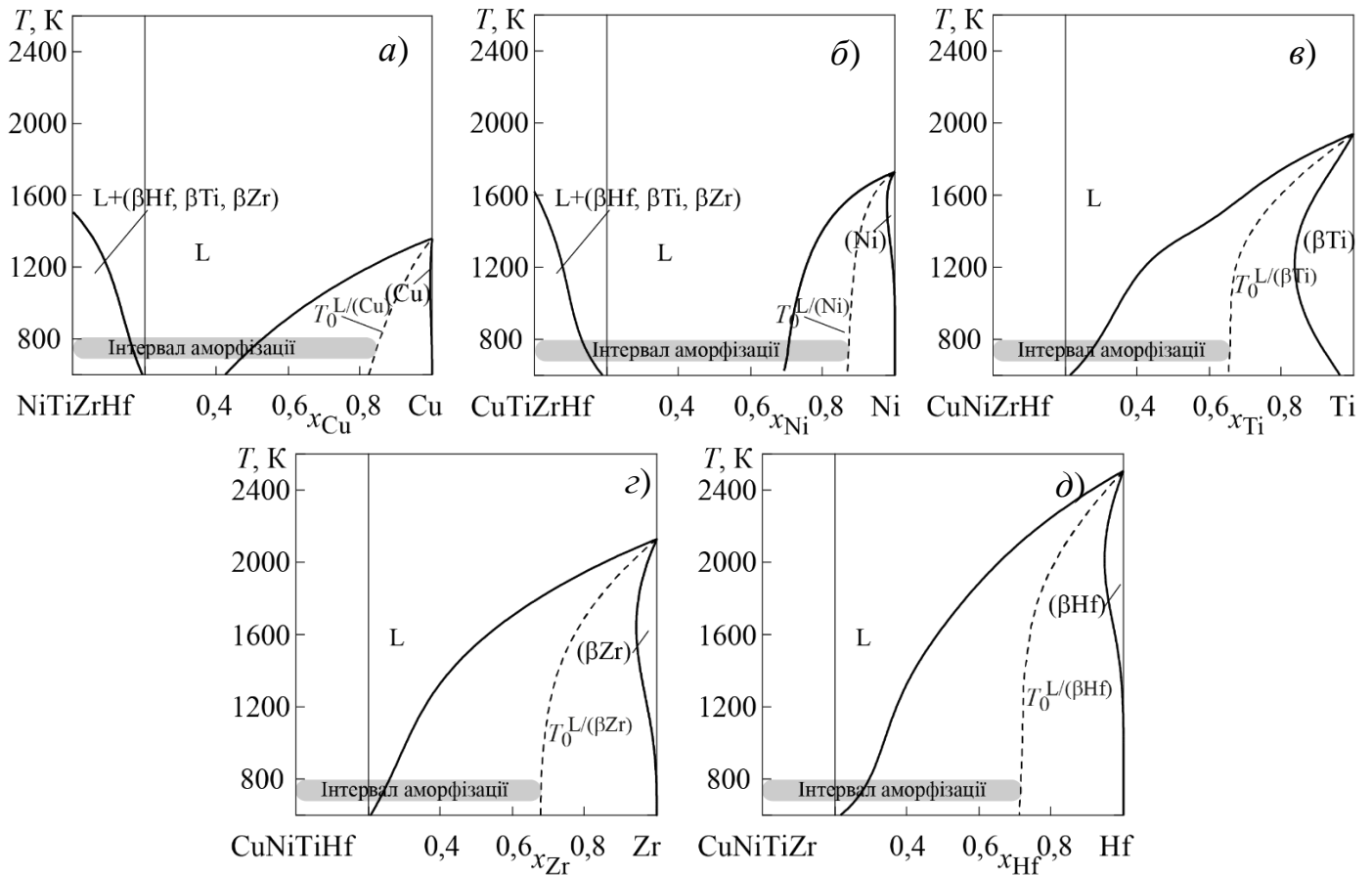


Рис. 25. Метастабільні фазові діаграми у системі Cu–Ni–Ti–Zr–Hf уздовж перерізів NiTiZrHf–Cu (а), CuTiZrHf–Ni (б), CuNiZrHf–Ti (в), CuNiTiHf–Zr (з) і CuNiTiZr–Hf (д) і прогнозовані інтервали аморфізації розплавів

Таким чином, проведені розрахунки показали, що реалізована раніше для двокомпонентних систем методика прогнозування концентраційних інтервалів аморфізації розплавів, що заснована на розрахунку в рамках CALPHAD-методу метастабільних фазових перетворень між переохолодженими розплавами і граничними твердими розчинами на основі чистих компонентів, може бути з успіхом застосована до трикомпонентних систем, а також до чотири- і п'ятикомпонентних систем. Отримані результати прогнозування задовільно узгоджуються з наявною експериментальною інформацією про склади аморфних сплавів в дво-, три- і багатокомпонентних системах. Результати прогнозування, отримані для систем з різною кількістю компонентів, відрізняються внутрішньою несуперечністю і задовільно узгоджуються з існуючими концепціями і уявленнями.

Більш того, несуперечливим виявляються результати прогнозування концентраційних областей аморфізації в рамках обох запропонованих в даній роботі методик. На це вказують результати представлені на рис. 12 і 23 для трикомпонентних систем, на рис. 13 і 24 для чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Hf та Cu–Ni–Ti–Zr і на рис 15 і 25 для п'ятикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf. Як видно з їх зіставлення, в результаті застосування обох методик прогнозування для всіх систем були отримані близькі за змістом результати. Таким чином, обидві методики доповнюють одна одну і служать підтвердженням правильності закладених в їх основу термодинамічних моделей фаз і розроблених на їх основі термодинамічних баз даних.

Такі бази даних можуть стати надійним підґрунтям для проведення теоретичних і прикладних розрахунків широким колом фахівців в галузі хімічного і фізичного матеріалознавства.

ВИСНОВКИ

1. Методом високотемпературної ізоперіболічної калориметрії при 1873 К отримано нові дані з ентальпії змішування розплавів двокомпонентних систем Fe–Ti, Fe–Zr і Fe–Hf та вперше досліджено ентальпії змішування розплавів трикомпонентних систем Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Zr, Ni–Ti–Hf. Парціальні ентальпії змішування IVB-металів у двокомпонентних системах і в переважній більшості досліджених перерізів трикомпонентних систем мають від’ємні значення, які зменшуються за абсолютною величиною з підвищенням їх концентрації. Для більшості перерізів характерна наявність інтервалу складів, в яких парціальна ентальпія змішування IVB-металу займає проміжне положення щодо відповідних парціальних властивостей в двокомпонентних системах.

2. З використанням рівняння Редліха-Кістера-Муджіану експериментальні дані з ентальпії змішування трикомпонентних розплавів узагальнені з даними для граничних двокомпонентних систем і вперше визначені ізотерми інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ розплавів систем Co–Cu–(Ti, Zr), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), Ni–Ti–(Zr, Hf) при 1873 К у всьому концентраційному трикутнику. Функція $\Delta_m H$ в розглянутих розплавах від’ємна або знаковмінна з переважанням від’ємних значень. Концентраційний хід ізотерм $\Delta_m H$ вказує на виключно важливу роль парних взаємодій компонентів. Мінімуми $\Delta_m H$ трикомпонентних розплавів зміщені в бік однієї з двокомпонентних систем (виключенням є система Ni–Ti–Zr), утвореної пізнім перехідним металом і IVB-металом.

3. Вперше в рамках моделі асоційованого розчину описана температурно-концентраційна залежність термодинамічних функцій змішування розплавів Fe–(Ti, Zr, Hf), Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), (Cu, Ni)–Zr–Hf, Ni–Ti–(Zr, Hf). Розраховані функції змішування вказують на від’ємні відхилення термодинамічних властивостей від закону Рауля, які збільшуються зі зменшенням температури. Зі зниженням температури внесок надлишкової складової в енергію Гіббса змішування переохолоджених розплавів збільшується. Ідеальна складова $\Delta_m G^{id}$ дає значний внесок в концентраційну залежність та в абсолютні значення $\Delta_m G$, змінюючись від 50...75 % при 1873 К до 20...40 % при 800 К, внаслідок чого еквіатомні трикомпонентні сплави відповідають найбільш термодинамічно стабільним складам або близькі до них.

4. Вперше розроблена самоузгоджена база даних для розрахунку надлишкової енергії Гіббса розплавів Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf і розраховані термодинамічні функції змішування еквіатомних сплавів CuNiTiZr, CuNiTiHf, CuNiZrHf, CuTiZrHf, NiTiZrHf системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf і високоентропійних п'ятикомпонентних сплавів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. Показано, що в багатокомпонентних розплавах аморфоутворюючих систем при температурах їх рівноважного існування енергія Гіббса змішування $\Delta_m G$, надлишкова енергія Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex}$, ентальпія змішування $\Delta_m H$ і надлишкова ентропія змішування $\Delta_m S^{ex}$ мають від’ємні значення, а ентропія

змішування $\Delta_m S$ – додатні, обумовлені тим, що її ідеальна складова перевершує надлишкову. При зниженні температури розплавів до температури склування, від'ємні відхилення від ідеальності, характерні для $\Delta_m H$ і $\Delta_m G^{ex}$, стають більш яскраво вираженими, а $\Delta_m S^{ex}$ набуває від'ємних значень.

5. Показано, що еквіатомні розплави багатоконпонентних систем або близькі до них склади мають найвищу термодинамічну стабільність у відповідних системах. Встановлено, що внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування для чотири- і п'ятиконпонентних еквіатомних рідких сплавів аморфоутворюючих систем на основі перехідних металів при 1873 К змінюється в межах 65...85%, а при 800 К зменшується до 20...45%.

6. Вперше з використанням розробленої бази даних розраховано склад асоційованого розчину і оцінено ступінь ближнього хімічного порядку як сумарної мольної частки асоціатів Σx_{assoc} в розплавах аморфоутворюючих двокомпонентних систем Fe–(Ti, Zr, Hf), трикомпонентних систем Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), (Cu, Ni)–Zr–Hf, Ni–Ti–(Zr, Hf), чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr–Hf і п'ятикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf. Встановлено, що при зниженні температури ступінь ближнього хімічного порядку в розплавах аморфоутворюючих систем збільшується. Показано, що еквіатомні три-, чотири- і п'ятикомпонентні сплави відповідають концентраційним областям максимального впорядкування у системах.

7. Емпіричне правило, згідно з яким аморфізація загартуванням з рідини успішно перебігає для розплавів, в яких $\Sigma x_{assoc} > 0,3$ при температурі склування, вперше застосовано для розплавів три-, чотири- і п'ятикомпонентних систем. Його дієвість доведена на прикладі систем Cu–Ti–Zr, Cu–Hf–Ni, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr і Ni–Ti–Zr. Вперше прогнозовані концентраційні області аморфізації трикомпонентних розплавів Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Co–Cu–Hf, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Ti–Hf, Cu–Zr–Hf, Ni–Zr–Hf, Ni–Zr–Hf і чотири- і п'ятикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf. Показано, що три- і чотирикомпонентні еквіатомні сплави і п'ятикомпонентний високоентропійний сплав CuNiTiZrHf потрапляють в концентраційну, в якій прогнозується аморфізація загартуванням з рідини.

8. В рамках CALPHAD-методу вперше розроблено термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf і розроблено нові термодинамічні описи систем Ti–Zr та Cu–Ti–Zr. Опис системи Cu–Ti–Hf враховує області гомогенності сполук Cu_5Hf , $Cu_{51}Hf_{14}$, $Cu_{10}Hf_7$, Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 в подвійних та потрійній системах і утворення безперервного твердого розчину $Cu(Ti,Hf)_2$, – γ -фази. Опис системи Cu–Ti–Zr враховує області гомогенності сполук $CuTi$, $Cu_{51}Zr_{14}$, $Cu_{10}Zr_7$, $CuZr$ в подвійних і потрійній системах, утворення безперервного твердого розчину $Cu(Ti, Zr)_2$, – γ -фази і потрійної сполуки τ_1 . Для трикомпонентних систем розраховані діаграми стану у вигляді проєкцій поверхонь ліквідуса і солідуса, наборів ізотермічних перетинів і політермічних перерізів, координат нонваріантних реакцій і реакційних схем.

9. Вперше в рамках CALPHAD-методу на основі узагальнення термодинамічних описів дво- і трикомпонентних систем, що є складовими багатоконпонентної системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, розроблена самоузгоджена база параметрів моделей надлишкової енергії Гіббса рідкої, ОЦК і ГЦК фаз для спрямованого пошуку складів аморфних сплавів. Вперше показано, що переохолоджені розплави двокомпонентних систем Fe–(Ti, Zr, Hf), трикомпонентних систем Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), (Cu, Ni)–Zr–Hf, Ni–Ti–(Zr, Hf) в широких концентраційних областях демонструють

термодинамічну стабільність по відношенню до граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів. На прикладі систем Cu–Ti–Zr, Cu–Hf–Ni, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr і Ni–Ti–Zr продемонстровано, що розраховані в рамках CALPHAD-методу метастабільні фазові діаграми за участю переохолодженої рідини і граничних твердих розчинів дозволяють оцінити концентраційні області аморфізації розплавів загартуванням з рідини по відносному розташуванню ліній $x_0^{L/ЦК}$ і $x_0^{L/ОЦК}$ при температурі склування. Вперше прогнозовано концентраційні області аморфізації розплавів систем Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Co–Cu–Hf, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Ti–Hf, Cu–Zr–Hf, Ni–Ti–Hf, Ni–Zr–Hf.

10. З використанням розробленої бази даних в рамках CALPHAD-методу вперше розраховані метастабільні фазові діаграми за участю чотири- і п'ятикомпонентних переохолоджених розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, і прогнозовані концентраційні області отримання аморфних сплавів. Показано, що еквіатомні чотири- і п'ятикомпонентні сплави системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf потрапляють в прогнозовану концентраційну область аморфізації. Вперше визначено, що фактором, що впливає на утворення аморфних сплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf загартуванням з рідкої фази, є загальний вміст нікелю і міді, який має відповідати умові $x_{Cu} + x_{Ni} > 0,15$.

Основні результати дисертаційної роботи представлені в публікаціях: *Монографії*

Турчанін М. А., Агравал П. Г. Термодинамічні властивості розплавів та фазові перетворення в аморфоутворюючій системі Cu–Ni–Ti–Zr–Hf: монографія. – Краматорськ: ДДМА, 2018. – 268 с. – ISBN 978-966-379-834-9. (*Особистий внесок здобувача: виконання розрахунків термодинамічних властивостей розплавів та фазових перетворень системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, участь в обговоренні мети, висновків та написанні тексту розділів*)

Наукові статті, які розкривають основний зміст дисертації

1. Turchanin M.A., Abdulov A.R., **Agraval P.G.**, Dreval' L.A. Enthalpy of Mixing of Liquid Cu–Ni–Ti Alloys at 1873 K // Russ. Metallurgy (Metally). – 2006. – Vol. 2006, N. 6. – P. 500–504. – DOI: <https://doi.org/10.1134/S003602950606005X>. (*Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, обговорення результатів, участь у написанні статті*)

Видання індексується базою даних Scopus.

2. Турчанін М.А., Агравал П.Г., Абдулов А.Р. Термодинаміка жидких сплавів заліза з цирконієм // Расплавы. – 2006. – № 6. – С. 25–29. (*Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, розрахунки по МАР, обговорення результатів, участь у написанні статті*)

Видання індексується базою даних WoS.

3. Abdulov A.R., Turchanin M.A., **Agraval P.G.** and Solorev A.A. Enthalpy of Mixing of Liquid Cu–Ti–Zr alloys // Russian Metallurgy (Metally). – 2007. – Vol. 2007, No. 1. – P. 23–28. – DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029507010053>. (*Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, обговорення результатів, участь у написанні статті*)

Видання індексується базою даних Scopus.

4. Turchanin M. A., **Agraval P. G.**, and Abdulov A. R. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. II. Cu–Zr and Ti–Zr systems // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2008. – Vol. 47, Nos. 7-8. – P. 428-446. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9039-x>. (Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літературної інформації, підготовка та проведення термодинамічного опису системи Ti–Zr, обробка результатів розрахунків діаграми стану системи та термодинамічних властивостей фаз, обговорення результатів, участь у написанні статті)

Видання індексується базами даних Scopus та WoS.

5. Turchanin M. A., Velikanova T. Ya, **Agraval P. G.**, Abdulov A. R., and Dreval' L. A. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system III. Cu–Ti–Zr system // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2008. – Vol. 47, Nos. 7-8 – P. 586-607. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9062-y>. (Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літературної інформації, підготовка та проведення термодинамічного опису системи Cu–Ti–Zr, розрахунок стабільних та метастабільних фазових діаграм та термодинамічних властивостей розплавів, обробка та обговорення результатів розрахунків, участь у написанні статті)

Видання індексується базами даних Scopus та WoS.

6. Turchanin M. A., Abdulov A. R., **Agraval P. G.**, and Dreval' L. A. Investigation of Thermodynamic Functions of Mixing of Fe–Ti Melts // Russian Metallurgy (Metally). – 2008. – Vol. 2008, No. 5. – P. 370–376. – DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029508050030>. (Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

Видання індексується базою даних Scopus.

7. Abdulov A. R., Dreval' L. A., **Agraval P. G.**, and Turchanin M. A. Partial and Integral Enthalpies of Mixing of Cu–Fe–Ti Melts at 1873 K // Russian Metallurgy (Metally). – 2009. – Vol. 2009, No. 5. – P. 371–376. – DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029509050012>. (Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

Видання індексується базою даних Scopus.

8. **Agraval P. G.**, Dreval L. A., Turchanin M. A. Enthalpy of mixing of hafnium in liquid iron by high-temperature calorimetry // J. Alloys Comp. – 2014. – V. 604. – P. 273–275. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.135>. (Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

Видання 1-го квартилю індексується базами даних Scopus та WoS.

9. **Agraval P. G.**, Turchanin M. A., Dreval L. A. Calorimetric investigation of mixing enthalpy of liquid (Co+Cu+Zr) alloys at $T=1873$ K // J. Chem. Thermodyn. – 2015. – Vol. 86. – P. 27–36. – DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2015.02.014>. (Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

Видання 2-го квартилю індексується базами даних Scopus та WoS.

10. Dreval L. A., **Agraval P. G.**, Turchanin M. A. Enthalpy of Mixing of Liquid Cu–Fe–Zr Alloys at 1873 K (1600°C) // Met. Mater. Trans. – 2015. – Vol. 46B. – P. 2234-2245. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0383-1>. (Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

Видання 1-го квартилю індексується базами даних Scopus та WoS.

11. **Agraval P. G.**, Dreval L. A., Turchanin M. A. Enthalpy of mixing of liquid Cu–Fe–Hf alloys at 1873 K // Int. Journal of Mat. Research. – 2016. – Vol. 107, No. 12. – P. 1121–1128. – DOI: <https://doi.org/10.3139/146.111439>. (Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

Видання 2-й квартилю індексується базами даних Scopus та WoS.

12. **Agraval P.**, Dreval L., Turchanin M., Storchak-Fedyuk A., Artyukh L., Velikanova T. Enthalpy of mixing of liquid Ni–Ti–Zr alloys at 1873 K // J. Chem. Thermodyn. – 2017 – Vol. 106, No. 3. – P. 309–316. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.11.008>. (Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

Видання 2-го квартилю індексується базами даних Scopus та WoS.

13. **Agraval P.**, Turchanin M., Dreval L., Vodopyanova A. Mixing enthalpy of liquid Cu–Hf–Ni alloys at 1873 K // J. Therm. Anal. Calorimetry. – 2017. – Vol. 128. – P. 1753–1763. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-6060-z>. (Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

Видання 2-го квартилю індексується базами даних Scopus та WoS.

14. **Agraval P. G.**, Dreval L. A., Turchanin M. A. Thermodynamic Properties of Iron Melts with Titanium, Zirconium, and Hafnium // Powder Metall. Met. Ceram. – 2017. – Vol. 55, No. 11–12. – P. 707–716. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9858-8>. (Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

Видання індексується базами даних Scopus та WoS.

15. Турчанін М. А., **Агравал П. Г.**, Водопьянова А. А. Термодинамічне моделювання фазових рівноваг в системі Cu–Hf–Ti // Современные проблемы физического материаловедения. Труды Института пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ. Серия “Физико-химические основы технологии порошковых материалов”. – Киев, 2017. – №26 – С. 236–241 (Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літературної інформації, підготовка та проведення термодинамічного опису системи Cu–Ti–Hf, розрахунок діаграми стану, обробка та обговорення результатів розрахунків, участь у написанні статті)

16. **Agraval P. G.**, Dreval L. A., Turchanin M. A. Interaction of components in Cu–Fe glass-forming melts with titanium, zirconium, and hafnium. I. Calorimetric Study of Mixing Enthalpies // Powder Metall. Met. Ceram. – 2017. – Vol. 56., No. 3–4. – P. 231–238. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9890-8>. (Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літературної інформації, опис концентраційної залежності ентальпій змішування, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

Видання індексується базами даних Scopus та WoS.

17. **Agraval P. G.**, Dreval L. A., Turchanin M. A. Interaction of components in Cu–Fe glass-forming melts with titanium, zirconium, and hafnium. II. Temperature–Concentration Dependence of Thermodynamic Mixing Functions // Powder Metall. Met. Ceram. – 2017. – Vol. 56., No. 5–6. – P. 323–332. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9900-x>. (Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літературної інформації, розрахунки)

термодинамічних властивостей розплавів трикомпонентних систем в рамках MAP, участь в обговоренні результатів та написанні статті)

Видання індексується базами даних Scopus та WoS.

18. **Agraval P. G.**, Dreval L. A., Turchanin M. A. Interaction of Components in Cu–Fe Glass-Forming Melts with Titanium, Zirconium, and Hafnium. III. Modeling of Metastable Phase Transformations with Participation of Liquid Phase // Powder Metallurgy and Metall Ceramics – 2017. – Vol. 56., No. 7–8. – P. 463–472. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9917-1>. *(Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літературної інформації, участь в розробці методики моделювання метастабільних фазових перетворень, розрахунок метастабільних фазових діаграм, участь в обговоренні результатів та написанні статті)*

Видання індексується базами даних Scopus та WoS.

19. Dreval L. A., **Agraval P. G.**, Turchanin M. A. Calorimetric investigation of the mixing enthalpy of liquid Co–Cu–Ti alloys at 1873 K // Phys. Chem. Liquids – 2018. – Vol. 56, No. 5. – P. 674–684. – DOI: <https://doi.org/10.1080/00319104.2017.1376058>. *(Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, участь в обговоренні результатів та написанні статті)*

Видання 2-го квартилю індексується базами даних Scopus та WoS.

20. Turchanin M. A., **Agraval P. G.**, Velikanova T. Ya., & Vodopyanova A. A. Predicting the composition ranges of amorphization for multicomponent melts in the framework of the CALPHAD method // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2018. – Vol. 57, No. 1–2– P.57–70. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9955-3>. *(Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літературної інформації, участь в розробці методики моделювання метастабільних фазових перетворень, розрахунок метастабільних фазових діаграм, участь в обговоренні результатів та написанні статті)*

Видання індексується базами даних Scopus та WoS.

21. **Agraval P. G.**, Turchanin M. A., Vodopyanova A. A. and Dreval L. A. Mixing Enthalpies of Liquid Cu–Hf–Ti Alloys Studied by High-Temperature Calorimetry // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2018. – Vol. 57. – P.344–348. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9989-6>. *(Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, участь у обговоренні результатів та написанні статті)*

Видання індексується базами даних Scopus та WoS.

22. Турчанін М. А., **Агравал П. Г.**, Водопьянова А. А. Термодинамические свойства многокомпонентных аморфообразующих жидких сплавов // Укр. Хім. Жур. – 2018. – Т.84, № 5 – С. 34–49. *(Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літературної інформації, розрахунки термодинамічних властивостей багатокомпонентних розплавів, участь в обговоренні результатів та написанні статті)*

23. Turchanin M., **Agraval P.**, Dreval L., Vodopyanova A. Calorimetric Investigation of the Mixing Enthalpy of Liquid Hf-Ni-Ti Alloys and Thermodynamic Properties and Chemical Ordering in Quaternary Liquid Cu-Hf-Ni-Ti Alloys // J. Phase Equilib. Diffus. – 2020. – Vol.41, No.4. – P.469-490. –DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-020-00806-4>. *(Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, розрахунок термодинамічних властивостей та складу асоційованого розчину, прогнозування концентраційної області аморфізації, участь в обговоренні результатів та написанні статті)*

Видання 2-го квартилю індексується базами даних Scopus та WoS.

Наукові статті, які додатково розкривають результати дисертації

1. Абдулов А.Р., Турчанин М.А., **Агравал П.Г.** Применение модели идеального ассоциированного раствора для прогнозирования областей аморфизации трехкомпонентных расплавов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – Т. 28. – С. 121–130. *(Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літературної інформації, розрахунки в рамках MAP термодинамічних властивостей розплавів та складу асоційованого розчину, обговорення результатів, участь у написанні статті)*

Видання індексується базами даних Scopus та Web of Science (WoS).

2. Abdulov A., Turchanin M., **Agraval P.** & Dreval L. Modern approaches to prediction of composition ranges of glass formation in metallic systems // Proceedings of 9th Int. Conf. RaDMI. – 2009. – Vol. 2. – P. 965-973. *(Особистий внесок здобувача: участь у зборі та аналізі літератури, розрахунок метастабільних фазових діаграм, обговорення результатів, участь у написанні статті)*

3. **Агравал П. Г.**, Абдулов А. Р., Древаль Л. А., Турчанин М. А. Термодинамическое моделирование стабильных и метастабильных фазовых превращений в системе Ni–Ti // Вестник ДГМА. – 2011. – № 4(25). – С. 6–13. *(Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літературної інформації, підготовка та проведення термодинамічного опису системи Ni–Ti, обробка результатів розрахунків стабільних та метастабільних фазових діаграм та термодинамічних властивостей фаз, обговорення результатів, участь у написанні статті)*

4. **Agraval P. G.**, Turchanin M. A., Dreval L. A., Solianova A. A., Zhischenko S.S. Investigation of the components interaction in the liquid glass forming Cu–Ni–Hf alloys // New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng. – 2015. – Series Monografie Nr.48, Vol. 1 – P. 53–56. *(Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, розрахунки в рамках MAP термодинамічних властивостей розплавів, участь у обговоренні результатів та написанні статті)*

5. **Агравал П. Г.** Турчанин М. А. Анализ концентрационной зависимости парциальных энтальпий смешения IVB-металлов жидких сплавов аморфообразующих систем // Вісник ДДМА. – 2016. – № 1 (37). – С.20-24. *(Особистий внесок здобувача: підбір матеріалів з парціальними ентальпіями змішування IVB-металів в аморфоутворюючих рідких сплавах, участь в обговорення результатів та написанні статті)*

6. Vodopyanova A., Dreval L., **Agraval P.**, Turchanin M., Investigation of the components interaction in the liquid glass-forming Ni–Ti–Hf alloys // New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng., prod. eng., Czestochowa, Poland, 31 May-02 June, 2017.– Series Monografie Nr 68, Vol. 1 – – P. 88–91. *(Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, розрахунки в рамках MAP термодинамічних властивостей розплавів, участь у обговоренні результатів та написанні статті)*

Тези доповідей

1. Abdulov A.R., Turchanin M.A., **Agraval P.G.** Mixing enthalpy of liquid alloys in glass forming ternary Cu–Ti–Zr system // Proc. Intern. Conf. “Modern Materials Science: Achievements

and Problems”, September 26-30, 2005. – Kiev, Ukraine, 2005. – V.1. – P. 150-151. (*Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів системи Cu–Ti–Zr*) (очна)

2. Abdulov A.R., Turchanin M.A., **Agraval P.G.**, Velikanova T.Ya. Mixing enthalpy of liquid alloys in ternary glass forming Cu–Ni–Ti system // “15th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE’06”, July 15-20, 2006. – Krakow, Poland. – P. 52. (*Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів системи Cu–Ni–Ti*) (заочна)

3. Абдулов А.Р., Турчанин М.А., **Агравал П.Г.** Применение модели идеального ассоциированного раствора для прогнозирования областей аморфизации трехкомпонентных расплавов // „Киевская конференция молодых ученых НМТ-2006”, 16-17 Ноября, 2006. – Киев. – С. 11. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки в рамках MAP та поширення дії на трикомпонентні розплави емпіричного правила для прогнозування концентраційної області аморфізації*) (очна)

4. Абдулов А.Р., Турчанин М.А., **Агравал П.Г.** Термодинамика склонных к объемной аморфизации жидких сплавов системы Cu–Fe–Ti при 1873 К // Ibid. – С. 132. (*Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів системи Cu–Fe–Ti*), (очна)

5. Абдулов А.Р., Турчанин М.А., **Агравал П.Г.** Энтальпия смешения жидких сплавов системы Fe–Ti при 1873 К // Ibid. – С. 133. (*Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів системи Fe–Ti та розрахунки в рамках MAP*) (очна)

6. Турчанин М.А., Абдулов А.Р., **Агравал П.Г.** Термодинамическое моделирование концентрационных интервалов аморфизации трехкомпонентных металлических расплавов // Международная конференция «HighMatTech 2007», Киев, Украина, 15–19 октября, 2007. – С. 87. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки в рамках MAP термодинамічних властивостей сплавів і складу асоційованого розчину та застосування емпіричного правила для прогнозування концентраційної області аморфізації трикомпонентних розплавів*) (очна)

7. **Агравал П.Г.**, Абдулов А.Р., Древаль Л.А., Турчанин М.А., Сторчак-Федюк А.М. Термодинамическое описание и расчет стабильных и метастабильных фазовых превращений в системе Cu–Ti–Zr // Ibid. – С. 142. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки в рамках CALPHAD-методу стабільних та метастабільних фазових діаграм в системі Cu–Ti–Zr*) (очна)

8. Абдулов А.Р., **Агравал П.Г.**, Древаль Л.А., Турчанин М.А. Моделирование метастабильных фазовых превращений в системе Cu–Ti–Zr и прогнозирование концентрационных областей аморфизации расплавов // Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии, материалы и оборудование в лит. произ-ве», Краматорск, Украина, 9-12 сентября 2008. – С. 14-15. (*Особистий внесок здобувача: розрахунки в рамках CALPHAD-методу метастабільних фазових діаграм та прогнозування концентраційної області аморфізації в системі Cu–Ti–Zr*) (очна)

9. **Агравал П.Г.**, Древаль Л.А., Абдулов А.Р., Турчанин М.А., Великанова Т.Я. Термодинамическое моделирование равновесных фазовых превращений в системе Cu–Ti–Zr // Ibid. – С. 16-17. (*Особистий внесок здобувача: розрахунок в рамках CALPHAD-методу діаграми стану системі Cu–Ti–Zr*) (очна)

10. Древаль Л.А., **Агравал П.Г.**, Абдулов А.Р., Соловьев Н.В, Турчанин М.А. Термодинамическое моделирование фазовых превращений в системах Cu–Ti, Cu–Zr и Ti–Zr // Ibid. – С. 74-75. (*Особистий внесок здобувача: в рамках CALPHAD-методу виконано термодинамічний опис системи Ti–Zr*) (очна)

11. Абдулов А.Р., Турчанин М.А., **Агравал П.Г.**, Древаль Л.А. Современные подходы к прогнозированию концентрационных областей аморфизации тройных расплавов закалкой из жидкости // II Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии, материалы и оборудование в лит. произ-ве», Краматорск, Украина, 7-11 сентября 2009. – С. 13-14. (*Особистий внесок здобувача: аналіз результатів прогнозування концентраційних областей аморфізації в системі Cu–Ti–Zr, отриманих в рамках MAP і CALPHAD-методу*) (очна)

12. Abdulov A.R., **Agraval P.G.**, Dreval L.A., Turchanin M.A. Thermodynamic assessments of the Cu–Ti–Zr system and boundary Cu–Ti, Cu–Zr, and Ti–Zr systems // CALPHAD XXXIX International Conf., Jeju, Korea, May 23–28, 2010. – P. 153. (*Особистий внесок здобувача: в рамках CALPHAD-методу виконано термодинамічний опис систем Cu–Ti–Zr та Ti–Zr*) (очна)

13. Abdulov A., **Agraval P.**, Turchanin M., Samsonnikov A. Thermodynamic approach to prediction of glass-forming composition range in ternary metallic systems // International Conf. Physics of liquid matter: modern problems, Kiev, Ukraine, May 21-23, 2010. – P. 3-30 P. (*Особистий внесок здобувача: в рамках CALPHAD-методу виконано розрахунки метастабільних фазових діаграм та прогнозовано концентраційні області аморфізації в системах Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr та Ni–Ti–Zr*) (очна)

14. **Agraval P.G.**, Turchanin M.A., Abdulov A.R. and Dreval' L.A. Thermodynamic assessment of the Ni–Ti system // XI Intern. Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, May 30–June 2, 2010. – P. 49. (*Особистий внесок здобувача: розрахунок в рамках CALPHAD-методу метастабільної фазової діаграми системи Ni–Ti*) (очна)

15. Abdulov A.R., **Agraval P.G.**, Dreval' L.A. and Turchanin M.A. Thermodynamic modeling of chemical short-range ordering and compositional ranges of glass-formation of liquid Fe–TM (TM = Ti, Zr, Hf) alloys // Ibid. – P. 51. (*Особистий внесок здобувача: в рамках MAP описані термодинамічні властивості розплавів і розраховано склад асоційованого розчину та прогнозовано концентраційної області аморфізації*) (очна)

16. **Агравал П.Г.**, Абдулов А.Р., Древаль Л.А., Турчанин М.А. Термодинамическое моделирование стабильных и метастабильных фазовых превращений в системе Ni–Ti // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: материалы III международной научно-технической конференции, Краматорск, Украина, 12-16 сентября, 2011 – С. 13. (*Особистий внесок здобувача: в рамках CALPHAD-методу розрахована метастабільна фазова діаграма системи Ni–Ti*) (очна)

17. **Agraval P.G.**, Abdulov A.R., Dreval' L.A., Turchanin M.A. Stable and metastable phase transformations in Ni–Ti system // III International Conference “HighMatTech”, Kiev, Ukraine, October 3-7, 2011: Proceedings of the conference. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, 2011. – P. 97. (*Особистий внесок здобувача: в рамках CALPHAD-методу розрахована метастабільна фазова діаграма системи Ni–Ti*) (очна)

18. **Агравал П. Г.**, Абдулов А. Р., Турчанин М. А. Экспериментальное изучение термодинамических свойств жидких сплавов системы железо–гафний // Материалы IV междунар. научно-техн. конф. «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве»: Краматорск, Украина, 30 сентября – 4 октября 2013 г. – Краматорск: ДГМА, 2013. – С. 13–14. (*Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів системи Fe–Hf та розрахунки в рамках MAP*) (очна)

19. **Agraval P. G.**, Dreval' L. O., Turcahnin M. A. Characteristic features of the temperature and composition dependencies of the thermodynamic properties of liquid alloys of binary and ternary glass forming systems // Proceedings of VI International conference "Physics of disordered systems": Lviv, Ukraine, 14–16 October 2013 – Ivan Franko National University of Lviv, 2013. – P. 12. (*Особистий внесок здобувача: аналіз температурної та концентраційної залежностей термодинамічних властивостей розплавів дво- та трикомпонентних систем*) (очна)

20. **Agraval P. G.**, L. O. Dreval, M. A. Turcahnin Experimental investigation and modeling of the mixing enthalpies of liquid Co–Cu–Zr and Cu–Fe–Zr alloys // Ibid. – P. 13. (*Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів систем Co–Cu–Zr і Cu–Fe–Zr*) (очна)

21. **Agraval P. G.**, Dreval' L. O., Turcahnin M. A., Storchak-Fedyuk A. M. Chemical short-range order and composition range of amorphization of liquid Ni–Ti–Zr alloys // Ibid. – P. 14. (*Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів, розрахунки в рамках MAP термодинамічних властивостей рідких сплавів і складу асоційованого розчину та прогнозування концентраційної області аморфізації системи Ni–Ti–Zr*) (очна)

22. **Агравал П. Г.**, Древаль Л. А., Жижченко С. С., Турчанин М. А. Экспериментальное изучение термодинамических свойств жидких сплавов системы Cu–Fe–Hf // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: материалы V международной научно-технической конференции, 21–25 сентября 2015 г. – Краматорск: ДГМА, 2015. – С. 13-14. (*Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів системи Cu–Fe–Hf*) (очна)

23. **Агравал, П.Г.**, Древаль Л. А, Жижченко С. С., Турчанин М. А. Экспериментальное изучение термодинамических свойств жидких сплавов системы Co–Cu–Ti // Ibid. – С. 15-16. (*Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів системи Co–Cu–Ti*) (очна)

24. **Агравал, П.Г.**, Древаль Л. А, Солянова А.А., Жижченко С. С., Турчанин М. А. Экспериментальное изучение термодинамических свойств жидких сплавов системы Cu–Ni–Hf // Ibid. – С. 17-18. (*Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів системи Cu–Ni–Hf*) (очна)

25. **Агравал, П.Г.**, Древаль Л. А, Турчанин М. А. Анализ концентрационной зависимости парциальных энтальпий смешения IVB-металлов жидких сплавов аморфообразующих систем // Ibid. – С. 19-20. (*Особистий внесок здобувача: аналіз концентраційної залежності парціальних ентальпій змішування IVB-металів в рідких сплавах аморфоутворюючих систем*) (очна)

26. **Агравал, П.Г.**, Древаль Л. А, Турчанин М. А. Анализ концентрационной зависимости интегральных энтальпий смешения в жидких сплавах аморфообразующих систем // Ibid. – С. 21-22. (*Особистий внесок здобувача: аналіз концентраційної залежності інтегральних ентальпій змішування розплавів трикомпонентних систем*) (очна)

27. Turchanin, M., **Agraval P.**, Dreval L., Fabrichnaya O. Prediction of the glass forming ranges in the Cu–Ni–Hf system from the phase transformations calculations // European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes September 20 – 24, 2015, Warsaw, Poland., – Warsaw, Warsaw university of technology: 2015. – P. C4.1-P-TUE-P1-5. (*Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів,*

розрахунок в рамках CALPHAD-методу метастабільної фазової діаграми та прогнозування концентраційної області аморфізації системи Cu–Ni–Hf) (очна)

28. Агравал П. Г., Древаль Л. А., Турчанин М. А. Термодинамическое моделирование метастабильных фазовых превращений с участием переохлажденных жидких сплавов Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) // Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві: матеріали VI Міжнародної науково-технічної конференції, 25–28 вересня 2017 р. – Краматорськ : ДДМА, 2017. – С. 11-12. *(Особистий внесок здобувача: розрахунок в рамках CALPHAD-методу метастабільних фазових діаграм та прогнозування концентраційної області аморфізації систем Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr і Cu–Fe–Hf) (очна)*

29. Водопьянова А. А., Агравал П. Г., Турчанин М. А. Прогнозирование концентрационной области аморфизации жидких расплавов системы Cu–Ni–Ti–Hf // Ibid. – С. 35-37. *(Особистий внесок здобувача: розрахунок в рамках MAP складу асоційованого розчину та прогнозування концентраційної області аморфізації розплавів Cu–Ni–Ti–Hf) (очна)*

30. Водопьянова А. А., Агравал П. Г., Турчанин М. А. Экспериментальное изучение термодинамических свойств жидких сплавов системы Cu–Ti–Hf // Ibid. – С. 37-39. *(Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів системи Cu–Ti–Hf) (очна)*

31. Водопьянова А. А., Агравал П. Г., Турчанин М. А., Древаль Л. А. Термодинамические свойства жидких сплавов систем Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf) // Ibid. – С. 39-41. *(Особистий внесок здобувача: розрахунок в рамках MAP термодинамічних властивостей рідких сплавів систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr і Cu–Ni–Hf) (очна)*

32. Агравал П. Г., Турчанин М. А. Результаты прогнозування концентраційних областей утворення аморфних сплавів загартуванням із розплавів потрійних систем перехідних металів // Перспективні технології, матеріали й обладнання в ливарному виробництві: матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції, 15–18 жовтня 2019 р. – Краматорськ : ДДМА, 2019. – С. 19–20. *(Особистий внесок здобувача: розрахунок в рамках MAP складу асоційованого розчину та прогнозування концентраційної області аморфізації трикомпонентних систем) (очна)*

33. Водоп'янова Г. О., Турчанин М. А., Агравал П. Г., Древаль Л. О. Діаграма стану системи Cu–Hf–Ti // Ibid. – С. 56–57. *(Особистий внесок здобувача: в рамках CALPHAD-методу виконано термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf) (очна)*

34. Водоп'янова Г. О., Сорокіна К. В., Турчанин М. А., Агравал П. Г. Взаємодія компонентів у рідких сплавах системи Ni–Ti–Hf // Ibid. – С. 60–62. *(Особистий внесок здобувача: дослідження ентальпії змішування розплавів, розрахунок в рамках MAP термодинамічних властивостей рідких сплавів Ni–Ti–Hf) (очна)*

АНОТАЦІЯ

Агравал П.Г. Термодинаміка і фазові перетворення в багатокомпонентних аморфоутворюючих системах перехідних металів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

Методом високотемпературної калориметрії досліджено ентальпії змішування компонентів у розплавах систем Fe–(Ti, Zr, Hf) і Co–Cu–(Ti, Zr), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–

(Ti, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), Ni–Ti–(Zr, Hf). Між компонентами розплавів відбувається інтенсивна хімічна взаємодія, яка виражається в переважно від'ємних значеннях ентальпій змішування. При цьому визначну роль відіграють подвійні взаємодії, в яких роль акцептора електронів припадає на Fe, Co, Ni, Cu, а роль донора електронів – на Ti, Zr, Hf.

В рамках моделі асоційованого розчину (МАР) описані термодинамічні функції змішування розплавів досліджених систем і показано, що властиві їм від'ємні відхилення від ідеальності збільшуються зі зниженням температури. Термодинамічна база даних для розплавів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf була використана для моделювання термодинамічних функцій змішування розплавів три-, чотири- і п'ятикомпонентної систем, і визначена залежність внесків в енергію Гіббса змішування від складу, температури і числа компонентів розплавів. В рамках МАР розраховано склад асоційованого розчину, оцінено ступінь ближнього хімічного порядку в розплавах досліджених систем і показано його зростання зі зниженням температури.

В рамках CALPHAD-методу розроблені термодинамічні описи систем Ti–Zr, Cu–Ti–Zr та Cu–Ti–Hf. Створено базу параметрів моделей термодинамічних властивостей розплавів і граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, з використанням якої розраховані метастабільні фазові діаграми за участю переохолоджених розплавів дво-, три-, чотири- і п'ятикомпонентних систем. На підставі проведених розрахунків інтерпретовані відомі з експерименту концентраційні області утворення аморфних сплавів та прогнозовані концентраційні області аморфізації для недосліджених багатокомпонентних систем.

Ключові слова: високотемпературна калориметрія, ентальпії змішування, сплави на основі заліза, кобальту, нікелю, міді, титану, цирконію і гафнію, термодинамічні властивості рідких сплавів, модель асоційованого розчину, CALPHAD-метод, стабільні та метастабільні фазові діаграми, концентраційні області аморфізації розплавів

АННОТАЦИЯ

Агравал П.Г. Термодинамика и фазовые превращения в многокомпонентных аморфообразующих системах переходных металлов. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

Методом высокотемпературной калориметрии исследованы энтальпии смешения компонентов в расплавах систем Fe–(Ti, Zr, Hf) и Co–Cu–(Ti, Zr), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), Ni–Ti–(Zr, Hf). Между компонентами расплавов происходит интенсивное химическое взаимодействие. При этом определяющую роль играют двойные взаимодействия, в которых роль акцептора электронов приходится на Fe, Co, Ni, Cu, а роль донора электронов – на Ti, Zr, Hf.

В рамках модели ассоциированного раствора (МАР) описаны термодинамические функции смешения расплавов исследованных систем и показано, что присущие им отрицательные отклонения от идеальности увеличиваются с понижением температуры. Термодинамическая база данных для расплавов системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf была использована для моделирования термодинамических функций смешения расплавов трех-, четырех- и пятикомпонентной систем, и определена зависимость вкладов в энергию Гиббса

смешения от состава, температуры и числа компонентов расплавов. В рамках MAP рассчитан состав ассоциированного раствора, оценена степень ближнего химического порядка в расплавах исследованных систем и показан его рост с понижением температуры.

В рамках CALPHAD-метода разработаны термодинамические описания систем Ti–Zr, Cu–Ti–Zr и Cu–Ti–Hf. Создана база параметров моделей термодинамических свойств расплавов и граничных твердых растворов на основе чистых компонентов системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, с использованием которой рассчитаны метастабильные фазовые диаграммы с участием переохлажденных расплавов двух-, трех-, четырех- и пятикомпонентных систем. На основании проведенных расчетов интерпретированы известные из эксперимента концентрационные области образования аморфных сплавов и прогнозированы концентрационные области аморфизации для неисследованных многокомпонентных систем.

Ключевые слова: высокотемпературная калориметрия, энтальпии смешения, сплавы на основе железа, кобальта, никеля, меди, титана, циркония и гафния, термодинамические свойства жидких сплавов, модель ассоциированного раствора, CALPHAD-метод, стабильные и метастабильные фазовые равновесия, концентрационные области аморфизации расплавов

SUMMARY

Agraval P.G. Thermodynamics and phase transformations in multicomponent glass-forming systems of transition metals. – Qualification scientific thesis as the manuscript.

The thesis for the degree of Doctor of chemical sciences by specialty 02.00.04 – physical chemistry. – I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kiev, 2021.

The thesis is devoted to the investigation of thermodynamic properties of multicomponent melts of glass-forming systems of transition metals. Their dependence on the composition determination, temperature and number of system components was determined and factors that determine their ability to form an amorphous phase in nonequilibrium synthesis were identified. The research was also pointed to modeling of equilibrium and metastable phase diagrams with participation of supercooled melts and predicting of their concentration regions of amorphization.

The enthalpies of mixing of the components in the binary Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Hf and in the ternary Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Zr i Ni–Ti–Hf systems were determined by high temperature calorimetry. The isotherms of integral enthalpy of mixing in the investigated systems were described using Redlich–Kister–Muggianu equation. It is shown that there is an intense chemical interaction between the components of the melts, which is expressed in the mostly negative values of the mixing enthalpies. Analysis of the topology of isotherms of the integral enthalpy of mixing of three-component melts at 1873 K indicates that pair interactions play a significant role in the considered systems. The role of electron acceptor in the interaction belongs to the Fe, Co, Ni, Cu, and the role of electron donor belongs to the Ti, Zr, Hf.

Within the framework of the associated solution model (ASM), the thermodynamic mixing functions of melts of the investigated systems were described over the entire composition range and in a wide temperature range, and it was shown that the inherent for them mostly negative deviations from ideality increase with decreasing temperature. A thermodynamic database that describes the

functions of glass-forming melts of the Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf system is created. This database is based on self-consistent parameters ASM and mathematical models for melts of 21 binary and 16 ternary systems. The obtained database has been used for modeling of the temperature and concentration dependences of the thermodynamic mixing functions of liquid alloys of the quaternary Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr–Hf and the quinary Cu–Ni–Ti–Zr–Hf systems and for calculation of thermodynamic functions of mixing of 21 equiatomic quinary liquid alloys of the Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf system. The relative contributions of the ideal and excess components to the Gibbs mixing energy were determined by the calculation. It was shown that when the temperature decreases from 1873 K to 800 K, the contribution of the ideal component decreases from 65 ... 85% to 20 ... 45%.

The composition of the associated solution was calculated within the framework of ASM and the degree of short-range chemical order was estimated as the total molar fraction of Σx_{assoc} associates in the melts of two-, three-, four- and five-component systems. It was shown that the degree of the short-range chemical order in the melts of glass-forming systems is significant and increases with decreasing of temperature. Using the empirical rule, the concentration regions of amorphization for Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf and Ni–Ti–Zr melts were interpreted, and the concentration regions of amorphization were predicted for Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Co–Cu–Hf, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Ti–Hf, Cu–Zr–Hf, Ni–Ti–Hf, Ni–Zr–Hf, Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr–Hf and Cu–Ni–Ti–Zr–Hf melts.

Within the framework of the CALPHAD method, a thermodynamic description of the Cu–Ti–Hf system has been performed for the first time, and new thermodynamic descriptions of the Ti–Zr and Cu–Ti–Zr systems have been developed. For three-component systems, isothermal sections, polythermal sections, projections of the liquidus and solidus surfaces of the phase diagram were calculated, and reaction schemes were presented.

Within the framework of the CALPHAD method, a database of parameters of models of thermodynamic properties of melts and boundary solid solutions based on pure components for the multicomponent Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf system was developed. The database contains information on the parameters of models of thermodynamic properties of liquid alloys and solid solutions of twenty-one binary Co–(Fe, Ni, Ti, Zr, Hf), Cu–(Co, Fe, Ni, Ti, Zr, Hf), Fe–(Ni, Ti, Zr, Hf), Ni–(Ti, Zr, Hf), Hf–(Ti, Zr), Ti–Zr systems and sixteen ternary Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), Cu–Zr–Hf, Ni–Ti–(Zr, Hf), Ni–Zr–Hf, and Ti–Zr–Hf systems. The parameters of the models of excess Gibbs energy presented in the database were used for the calculation of metastable phase transformations with the participation of supercooled liquid alloys and boundary solid solutions of the binary Fe–(Ti, Zr, Hf) systems and of the ternary Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), Cu–Zr–Hf, Ni–Ti–(Zr, Hf), Ni–Zr–Hf systems. Also, the concentration regions of amorphization of the quinary Cu–Ni–Ti–Zr–Hf system and of the corresponding boundary quaternary systems were predicted. The results of the calculations are generalized with the known experimental information about the compositions of amorphous alloys.

Keywords: high-temperature calorimetry, enthalpies of mixing, alloys based on iron, cobalt, nickel, copper, titanium, zirconium and hafnium, thermodynamic properties of liquid alloys, associated solution model, CALPHAD method, stable and metastable diagrams, concentration regions of amorphization of melts

Підписано до друку 19.03.2021 р. Формат 60x84/16
Ум. друк. арк. 2,6 Обл.-вид. арк. 2,6
Тираж 100 прим. Замовлення № 10

Видавець і виготівник
Донбаська державна машинобудівна академія
84313, м. Краматорськ, вул. Академічна, 72.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК №1633 від 24.12.2003

