

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНБАСЬКА ДЕРЖАВНА МАШИНОБУДІВНА АКАДЕМІЯ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

АГРАВАЛ ПАВЛО ГЯНОВИЧ

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

ДИСЕРТАЦІЯ
ТЕРМОДИНАМІКА І ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОРФООУТВОРЮЮЧИХ СИСТЕМАХ
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ П.Г. Агравал

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий консультант **Турчанін Михайло Анатолійович**, доктор
хімічних наук, професор

Краматорськ – 2021

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. – Донбаська державна машинобудівна академія, Краматорськ.– Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

Дисертація присвячена встановленню термодинамічних властивостей металічних розплавів багатокомпонентних аморфоутворюючих систем перехідних металів, визначенню 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.

Методом високотемпературної калориметрії було визначено ентальпії змішування компонентів у розплавах двокомпонентних систем Fe–Ti, Fe–Zr, 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–Hf, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Zr і Ni–Ti–Hf. З використанням рівняння Редліха-Кістера-Муджіану виконано опис ізотерм інтегральної ентальпії змішування в досліджених системах. Показано, що між компонентами розплавів відбувається інтенсивна хімічна взаємодія, яка виражається в переважно від’ємних значеннях парціальних ентальпій змішування титану, цирконію та гафнію і інтегральної ентальпії змішування. Аналіз топології ізотерм інтегральної ентальпії змішування трикомпонентних розплавів при 1873 К вказує на те, що в розглянутих системах визначну роль відіграють подвійні взаємодії, в яких роль акцептора електронів припадає на

перехідний метал другої половини 3d-ряду (Fe, Co, Ni, Cu), а роль донора електронів – на IVB-метал (Ti, Zr, Hf).

В рамках моделі асоційованого розчину (МАР) в усьому інтервалі складів та широкому інтервалі температур були описані термодинамічні функції змішування розплавів досліджених систем та показано, що властиві їм переважні від'ємні відхилення від ідеальності збільшуються зі зниженням температури. Створено термодинамічну базу даних, що описує функції змішування аморфоутворюючих розплавів семикомпонентної системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, яка базується на самоузгоджених параметрах МАР і математичних моделях для розплавів 21 дво- і 16 трикомпонентних систем. Отримана база даних була використана для 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 розрахунку термодинамічних функцій змішування еквіатомних п'ятикомпонентних сплавів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. За результатами розрахунків визначені відносні внески ідеальної і надлишкової складових в енергію Гіббса змішування, і показано, що при зниженні температури від 1873 К до 800 К внесок ідеальної складової зменшується з 65...85% до 20...45%.

В рамках МАР розраховано склад асоційованого розчину і оцінено ступінь ближнього хімічного порядку як сумарної мольної частки асоціатів Σx_{assoc} в розплавах дво-, три-, чотири- і п'ятикомпонентних систем. Показано, що при зниженні температури ступінь ближнього хімічного порядку в розплавах аморфоутворюючих систем збільшується. З використанням емпіричного правила інтерпретовані концентраційні області аморфізації для розплавів Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf і Ni–Ti–Zr та 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 і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf.

В рамках CALPHAD-методу вперше виконано термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf і розроблено нові термодинамічні описи систем Ti–Zr та Cu–Ti–Zr. Для трикомпонентних систем розраховано ізотермічні перетини, політермічні перерізи, проекції поверхонь ліквідуса та солідуса діаграми стану і представлено реакційні схеми.

В рамках CALPHAD-методу розроблено базу даних параметрів моделей термодинамічних властивостей розплавів і граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів для 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 та 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 з участю переохолоджених рідких сплавів та граничних твердих розчинів двокомпонентних систем Fe–(Ti, Zr, Hf) та 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 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.

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 К 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 Σx_{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, Cu–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 потрібної 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 багатоконпонентних

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.

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

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. – Donbas State Engineering Academy, Kramatorsk. – 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, the 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.

The scientific novelty of the obtained results is as follows:

- enthalpies of mixing were investigated for liquid alloys of 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, Ni–Ti–Hf systems, and new experimental data were obtained for binary Fe–Ti, Fe–Zr and Fe–Hf melts;
- the topology of isotherms of integral enthalpy of mixing is considered for investigated ternary melts at 1873 K and the role of double interactions of components is defined;

- within the framework of ASM, the thermodynamic mixing functions of binary Fe–Ti, Fe–Zr, and Fe–Hf melts and ternary 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 melts was calculated in a wide range of temperatures and their temperature dependence was determined;
- database for calculating the thermodynamic properties of multicomponent amorphous melts of the Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf system was created within the framework of ASM. Using this database the thermodynamic mixing functions of the melts of the Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf and Cu–Ni–Ti–Zr–Hf systems, equiatomic five-component melts of the Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf system were calculated, and the relative contributions of the ideal and excess components to the Gibbs mixing energy were determined;
- within the framework of ASM, the composition of the associated solution and the degree of short-range chemical order as the total molar fraction of associates, ΣX_{assoc} , in melts of binary Fe–Ti, Fe–Zr and Fe–Hf systems, ternary 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 systems, quaternary Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr–Hf systems and the quinary Cu–Ni–Ti–Zr–Hf system were calculated. Also, the temperature dependence for the degree of short-range chemical order was determined;
- the composition ranges of amorphization of Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr Cu–Ni–Hf and Ni–Ti–Zr melts were interpreted using the empirical rule and the composition ranges of amorphization of 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 were predicted;
- within the framework of CALPHAD-method the thermodynamic assessment of the ternary system Cu–Ti–Hf has been performed and new thermodynamic assessments of the Ti–Zr and Cu–Ti–Zr systems have been developed. The phase diagrams of

three-component systems are presented as a set of isothermal sections, polythermal sections, liquidus, and solidus projections and reaction schemes;

- within the framework of CALPHAD method, a database of parameters of models of thermodynamic properties of melts and boundary solid solutions based on pure components of the Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf system was developed for the directed search of amorphous alloy compositions;
- within the framework of CALPHAD method, metastable phase diagrams with the participation of supercooled melts of two-, three-, four- and five-component systems were calculated. The concentration regions of formation of amorphous alloys known from the experiment were correctly interpreted and concentration regions of amorphization were predicted for unexplored systems on the base of such calculations.

The practical significance of the obtained results. Experimental data on enthalpies of mixing and results of modeling of thermodynamic mixing functions of 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 melts will significantly supplement the existing information on the thermodynamics of amorphous systems. They are included in thermodynamic databases and reference materials, provide an understanding of changes in the characteristics of chemical bonding and thermodynamic mixing functions in homologous series of (Fe, Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf), Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) systems and others.

Thermodynamic assessments of the Ti–Zr, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf systems and calculated phase diagrams, as well as databases for the directional search of compositions of amorphous alloys of Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf system, are developed. This database is the scientific basis for the development of new multicomponent materials of this class. Their practical value is proved already in the work by using for important applied calculations, namely:

- estimation of the quantitative ratio of components of Gibbs energy of multicomponent melts in a wide temperature range, which is important for

understanding the basics of obtaining not only amorphous high entropy alloys but also other high-entropy phases based on transition metals;

- calculation of metastable phase diagrams with the participation of supercooled melts, which indicate the promising compositions of amorphous alloys and are of interest to specialists in the field of materials science;
- predicting the concentration regions of amorphization of melts, which forms the basis for the practical production of amorphous alloys and products from them.

The database of parameters of models of thermodynamic properties of phases of the Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf system can be widely used by other scientists (specialists in physical chemistry, chemical and physical materials science, precise metallurgical synthesis, a theory of metallurgical and foundry processes) for calculations and scientific analysis, including conceptually different from those used in this work.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії¹

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 MAP, 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*

¹ Список публікацій здобувача за темою дисертації наведений в Додатку А роботи

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., Водоп'янова 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 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*)

модельовання 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 модельовання 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. Турчанин 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, розрахунок 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 стабильних та метастабильних 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)*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

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 МАР 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 МАР*) (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. Результати 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)

ЗМІСТ

ВСТУП	34
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНІ ДАНІ ПРО ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ І СКЛАДИ АМОРФНИХ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА, КОБАЛЬТУ, НІКЕЛЮ І МІДІ З ТИТАНОМ, ЦИРКОНІЄМ І ГАФНІЄМ	44
1.1 Термодинамічні властивості рідких сплавів граничних двокомпонентних систем	45
1.1.1 Система Co–Cu	45
1.1.2 Системи Co–Ti, Co–Zr і Co–Hf	47
1.1.3 Системи Cu–Fe та Cu–Ni	50
1.1.4 Системи Cu–Ti, Cu–Zr і Cu–Hf	52
1.1.5 Системи Fe–Ti, Fe–Zr та Fe–Hf	55
1.1.6 Системи Ni–Ti, Ni–Zr і Ni–Hf	58
1.1.7 Системи Ti–Zr та Ti–Hf	62
1.2 Відомі з літератури закономірності зміни термодинамічних властивостей розплавів двокомпонентних систем (Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf)	64
1.3 Результати моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів (Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf)	65
1.4 Термодинамічні властивості рідких сплавів трикомпонентних систем	70
1.5 Склади дво- і трикомпонентних аморфних сплавів	71
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДКИХ СПЛАВІВ І ФАЗОВИХ РІВНОВАГ	83
2.1 Методика калориметричного дослідження ентальпії змішування рідких сплавів	83
2.1.1 Конструкція високотемпературної ізоперіболічної калориметричної установки	83

2.1.2	Методики проведення калориметричного експерименту і обробки його результатів	89
2.1.3	Методика апроксимації результатів експерименту	93
2.2	Методика опису температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів в рамках моделі асоційованого розчину	97
2.2.1	Двокомпонентні системи	98
2.2.2	Трикомпонентні системи	100
2.2.3	Процедура знаходження параметрів моделі асоційованого розчину ..	105
2.2.4	Багатокомпонентні системи	106
2.3	Методика моделювання фазових рівноваг в рамках CALPHAD-методу	108
2.3.1	Процедура термодинамічного опису систем	109
2.3.2	Моделювання енергії Гіббса чистих елементів	111
2.3.3	Моделювання енергії Гіббса фаз двокомпонентних систем	112
2.3.4	Моделювання енергії Гіббса фаз трикомпонентних систем	116
РОЗДІЛ 3 ЕНТАЛЬПІЇ ЗМІШУВАННЯ ДВОКОМПОНЕНТНИХ Fe-(Ti, Zr, Hf) І ТРИКОМПОНЕНТНИХ Co-Cu-(Ti, Zr), Cu-Fe-(Ti, Zr, Hf), Cu-Ni-(Ti, Hf), (Cu, Ni)-Ti-(Zr, Hf) РІДКИХ СПЛАВІВ		
3.1	Результати калориметричного дослідження ентальпії змішування рідких сплавів систем Fe-(Ti, Zr, Hf).....	123
3.1.1	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Fe-Ti.....	123
3.1.2	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Fe-Zr.....	125
3.1.3	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Fe-Hf	128
3.2	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Co-Cu-Ti	130
3.3	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Co-Cu-Zr	134
3.4	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu-Fe-Ti	138
3.5	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu-Fe-Zr	142
3.6	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu-Fe-Hf	145
3.7	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu-Ni-Ti	149
3.8	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu-Ni-Hf	153
3.9	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu-Ti-Zr	157

3.10	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Ti–Hf.....	161
3.11	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Ni–Ti–Zr.....	165
3.12	Ентальпії змішування рідких сплавів системи Ni–Ti–Hf.....	168
3.13	Закономірності зміни ентальпій змішування трикомпонентних розплавів за результатами калориметричних досліджень.....	171
3.13.1	Парціальні ентальпії змішування титану, цирконію і гафнію	171
3.13.2	Інтегральні ентальпії змішування компонентів.....	175
РОЗДІЛ 4 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФУНКЦІЇ ЗМІШУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ РОЗПЛАВІВ В РАМКАХ МОДЕЛІ АСОЦІЙОВАНОГО РОЗЧИНУ		
4.1	Термодинамічні функції змішування розплавів двокомпонентних систем Fe–IVB-метал.....	181
4.2	Термодинамічні функції змішування розплавів трикомпонентних систем.....	191
4.2.1	Результати опису інтегральної ентальпії змішування.....	191
4.2.2	Результати моделювання концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування	208
4.2.3	Результати моделювання температурної залежності термодинамічних функцій змішування	218
4.2.4	Аналіз загальних закономірностей зміни термодинамічних властивостей розплавів трикомпонентних аморфоутворюючих систем.....	220
4.3	База даних для моделювання термодинамічних властивостей розплавів аморфоутворюючих систем	226
4.4	Термодинамічні властивості розплавів чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf і Ni–Ti–Zr–Hf	230
4.5	Термодинамічні властивості п'ятикомпонентних еквіатомних розплавів	241
РОЗДІЛ 5 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ СТУПЕНЯ БЛИЖНЬОГО ХІМІЧНОГО ПОРЯДКУ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗПЛАВАХ		

АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ СИСТЕМ І ПРОГНОЗУВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ ОБЛАСТЕЙ АМОРФІЗАЦІЇ.....	248
5.1 Методика моделювання ступеня ближнього хімічного порядку в розплавах і прогнозування концентраційних областей аморфізації .	248
5.2 Узагальнення результатів прогнозування і відомих концентраційних областей аморфізації для розплавів двокомпонентних систем Fe–IVB метал.....	253
5.3 Узагальнення результатів прогнозування і відомих концентраційних областей аморфізації для розплавів трикомпонентних систем.....	254
5.4 Хімічне упорядкування і концентраційні області аморфізації розплавів чотирикомпонентних систем.....	265
5.5 Прогнозування концентраційних областей аморфізації для розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf.....	273
РОЗДІЛ 6 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОПИСИ ДВОКОМПОНЕНТНИХ ТА ТРИКОМПОНЕНТНИХ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ СИСТЕМ.....	279
6.1 Термодинамічні описи двокомпонентних систем.....	279
6.1.1 Термодинамічний опис системи Cu–Ti.....	279
6.1.2 Термодинамічний опис системи Cu–Zr.....	282
6.1.3 Термодинамічний опис системи Cu–Hf.....	285
6.1.4 Термодинамічний опис системи Ti–Zr.....	287
6.1.5 Термодинамічний опис системи Ti–Hf.....	291
6.2 Термодинамічні описи трикомпонентних систем.....	292
6.2.1 Термодинамічний опис системи Cu–Ti–Zr.....	292
6.2.2 Термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf.....	314
РОЗДІЛ 7 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ЗА УЧАСТЮ ПЕРЕОХОЛОДЖЕНИХ РОЗПЛАВІВ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ СИСТЕМ.....	328
7.1 Методика розрахунку метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів.....	329

7.2 Діаграми метастабільних фазових перетворень для граничних двокомпонентних систем Fe–IVB-метал і відомі склади аморфних сплавів	335
7.3 Термодинамічна база даних для спрямованого пошуку складів аморфних сплавів в рамках CALPHAD-методу	337
7.4 Результати прогнозування концентраційних областей аморфізації для розплавів трикомпонентних систем і відомі склади аморфних сплавів	342
7.5 Результати прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів чотирикомпонентних систем.....	356
7.6 Результати прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf і фактори, що впливають на утворення високоентропійних аморфних сплавів.....	362
ВИСНОВКИ.....	366
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	370
ДОДАТКИ.....	398
ДОДАТОК А Список опублікованих праць за темою дисертації.....	398
ДОДАТОК Б Склади швидкозагартованих та об’ємних аморфних сплавів систем Co–(Ti, Zr, Hf), Cu–(Ti, Zr, Hf), Fe–(Ti, Zr, Hf) та Ni–(Ti, Zr, Hf) і температури їх кристалізації T_x	410
ДОДАТОК В Склади аморфних трикомпонентних сплавів і температури їх кристалізації T_x та методи отримання	420
ДОДАТОК Г Приклад протоколу калориметричного експерименту по вивченню парціальної ентальпії змішування цирконію в розплавах системи Cu–Ti–Zr.....	431
ДОДАТОК Д Лістинг бази параметрів моделей термодинамічних властивостей фаз системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf.....	435
ДОДАТОК Е Термодинамічні властивості розплавів трикомпонентних розплавів систем Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf і Ni–Ti–Zr–Hf.....	446

ВСТУП

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 газу, каталізувати хімічні процеси), магнітних і електричних властивостей [1]. 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) [2], 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 [3, 4, 5]. 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 [6], 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 [7] або напівемпірична модель Мієдеми [8]. 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 мультикомпонентних 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 MAP 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 діаграми метастабільних перетворень 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 ізопериметрична калориметрія для експериментального визначення ентальпії утворення рідких сплавів; модель асоційованого розчину (MAP) 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 К 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 Σx_{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, Cu–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 потрібної 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'яною 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» (Лоано, 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 і обсяг дисертації. 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.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНІ ДАНІ ПРО ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
РОЗПЛАВІВ І СКЛАДИ АМОРФНИХ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА, КОБАЛЬТУ,
НІКЕЛЮ І МІДІ З ТИТАНОМ, ЦИРКОНІЄМ І ГАФНІЄМ

Інтерес до систем заліза, кобальту, нікелю і міді з титаном, цирконієм і гафнієм, в цілому, і до термодинамічних властивостей багатокомпонентних розплавів на основі цих металів, зокрема, обумовлений отриманням в цих системах дво-, три- і багатокомпонентних аморфних сплавів. Дані про термодинамічні властивості відповідних розплавів у широкому інтервалі температур і концентрацій є науковою основою для вдосконалення технологій одержання і пошуку нових аморфних сплавів. Інформація про термодинамічні властивості рівноважних і переохолоджених розплавів у відповідних системах необхідна для зіставлення термодинамічної стабільності фаз, які конкурують в ході аморфізації, кількісного опису цього феномена і визначення факторів, які на нього впливають.

Така інформація потрібна для використання можливостей CALPHAD-методу, в рамках якого термодинамічні властивості фаз параметризуються на основі одночасної оптимізації експериментальних даних про їх термодинамічні властивості і фазові рівноваги в системах. Спеціальні поліноміальні і феноменологічні моделі, що використовуються в CALPHAD-методі, дозволяють описувати енергію Гіббса змішування сплаву, виділяти в ній ентальпійну і ентропійну складові, а також коректно відтворювати характер концентраційної і температурної залежностей термодинамічних властивостей.

В даній роботі передбачається залучення термодинамічних даних до аналізу процесів аморфізації з використанням уявлень феноменологічної моделі асоційованого розчину (МАР). Параметри МАР можуть бути знайдені

під час опису термодинамічних властивостей, відомих з експерименту, або при вирішенні більш загальних задач в рамках CALPHAD-методу.

Але будь-яке термодинамічне моделювання має базуватись на масиві достовірної і несуперечливої експериментальної інформації. Тому у даному розділі розглянуті і узагальнені літературні дані про термодинамічні властивості розплавів двокомпонентних аморфоутворюючих систем із сильною взаємодією компонентів – Co–(Ti, Zr, Hf), Cu–(Ti, Zr, Hf), Fe–(Ti, Zr, Hf) і Ni–(Ti, Zr, Hf. Також до розгляду залучені дані про термодинамічні властивості двокомпонентних рідких сплавів систем із слабкою взаємодією компонентів – Cu–(Co, Fe, Ni) та Ti–(Zr, Hf), які входять як граничні до складу систем з більшим числом компонентів. Особлива увага надана питанням, пов'язаним з температурною залежністю термодинамічних функцій змішування розплавів.

Літературний пошук експериментальної інформації про термодинамічні властивості розплавів п'ятнадцяти аморфоутворюючих трикомпонентних систем Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ti–(Zr, Hf), Ni–Ti–(Zr, Hf), (Cu, Ni)–Zr–Hf практично не дав результатів (за виключенням розплавів системи Cu–Ni–Zr). Проте він дозволив вперше систематизувати і узагальнити дані про склади двокомпонентних і трикомпонентних аморфних сплавів цих систем. Ця інформація також включена в даний розділ.

1.1 Термодинамічні властивості рідких сплавів граничних двокомпонентних систем

1.1.1 Система Co–Cu

Ентальпії утворення рідких сплавів системи Co–Cu були вивчені калориметричними методами в роботах [9–13]. У роботі [9] парціальні ентальпії змішування кобальту з міддю були досліджені при 1473 K в інтервалі складів

$x_{\text{Co}} = 0 - 0,06$ (рис. 1.1, *a*). Максимум інтегральної ентальпії змішування в цій роботі не був досягнутий. У [10] дослідження були проведені при 1834 К в інтервалі концентрацій $0,09 < x_{\text{Co}} < 0,93$ (рис. 1.1, *a*). Максимум інтегральної ентальпії змішування 9,7 кДж/моль було встановлено поблизу еквіатомного складу. В [11] при 1385 К була визначена перша ентальпія розчинення переохолодженого рідкого кобальту у міді, яка склала 46,0 кДж/моль. Отримана у [12] при 1823 К ізотерма інтегральної ентальпії змішування добре узгоджується з даними інших авторів, рис. 1.1, *a*. Встановлене [12] значення максимуму інтегральної ентальпії змішування $6,9 \pm 0,9$ кДж/моль при $x_{\text{Co}} = 0,60$ вказує на задовільну згоду з даними [9].

Активності компонентів розплавів міді і кобальту були досліджені різними методами в [14–17], рис. 1.1, *б*. У роботі [14] активності міді і кобальту були вивчені мас-спектрометричним методом при 1823 К у всьому інтервалі складів. Дані [16] про активність компонентів у рідких сплавах системи Co–Cu були отримані методом транспортного потоку при 1793 К в усьому інтервалі концентрацій. В роботі [15] активності кобальту були досліджені методом електро-рушійної сили при 1773 К і 1473 К при $0,03 < x_{\text{Co}} < 0,70$ і $0,03 < x_{\text{Co}} < 0,06$ відповідно. Дані про активність міді і кобальту в розплавах були отримані методом високотемпературної мас-спектрометрії при температурі 1810 К і $0,14 < x_{\text{Co}} < 0,75$ [17]. Результати робіт [14,17], отримані в інтервалі температур 1810–1823 К, задовільно узгоджуються між собою. Активність кобальту, отримана в [15] при 1773 К, демонструє більш від’ємні відхилення від ідеальності, ніж дані [14,17]. Зіставлення даних [14–17], отриманих при різних температурах, свідчить про температурну залежність активностей кобальту і міді в рідких розплавах.

На рис. 1.1 показані розраховані згідно термодинамічного опису системи Co–Cu [13] ізотерми $\Delta_m H$ і a_{Me} рідких сплавів. Як видно з цього рисунка, для ентальпій змішування і активностей компонентів рідких сплавів системи спостерігаються значні додатні відхилення від ідеальності.

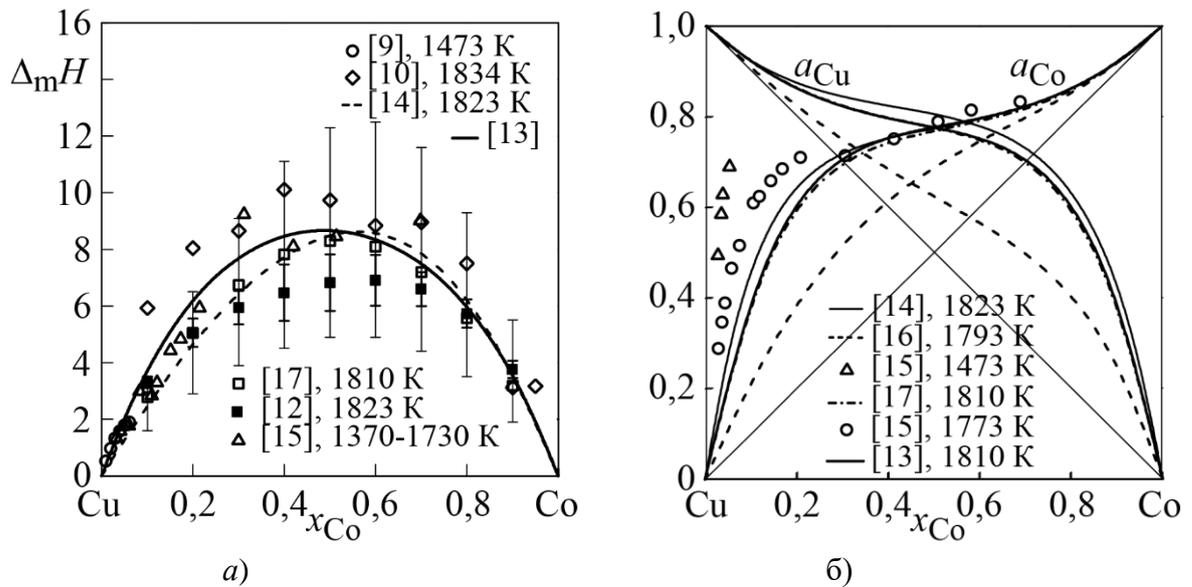


Рис. 1.1 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів систем Co–Cu: *a)* інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$, кДж/моль; *б)* термодинамічні активності a_{Co} і a_{Cu} компонентів

1.1.2 Системи Co–Ti, Co–Zr і Co–Hf

В системі Co–Ti ентальпії змішування рідких сплавів були досліджені в [18–20], результати яких показано на рис. 1.2, *a*. В [19] ентальпії змішування рідких сплавів були досліджені в області складів $x_{Ti} = 0–0,44$ при 2000 К; в [18] – $x_{Ti} = 0–0,33$ при 1873 К і в [20] – $x_{Ti} = 0–0,57$ при 1873 К. Як видно з рис. 1.2, *a*, інтегральна ентальпія змішування розплавів $\Delta_m H$ характеризується значними від’ємними величинами, що вказує на сильну міжчастинкову взаємодію компонентів в розплавах. Ця функція досягає мінімального значення поблизу еквіатомного складу.

В роботі [21] методом вимірювання відношення інтенсивностей іонних потоків компонентів були вивчені активності компонентів в рідких сплавах системи за 1873 К і 1973 К у всьому інтервалі складів. Встановлено сильні від’ємні відхилення від ідеальності. На рис. 1.2, *б* наведено ізотерми активностей компонентів рідких сплавів кобальту з титаном при 1873 К і 1973 К.

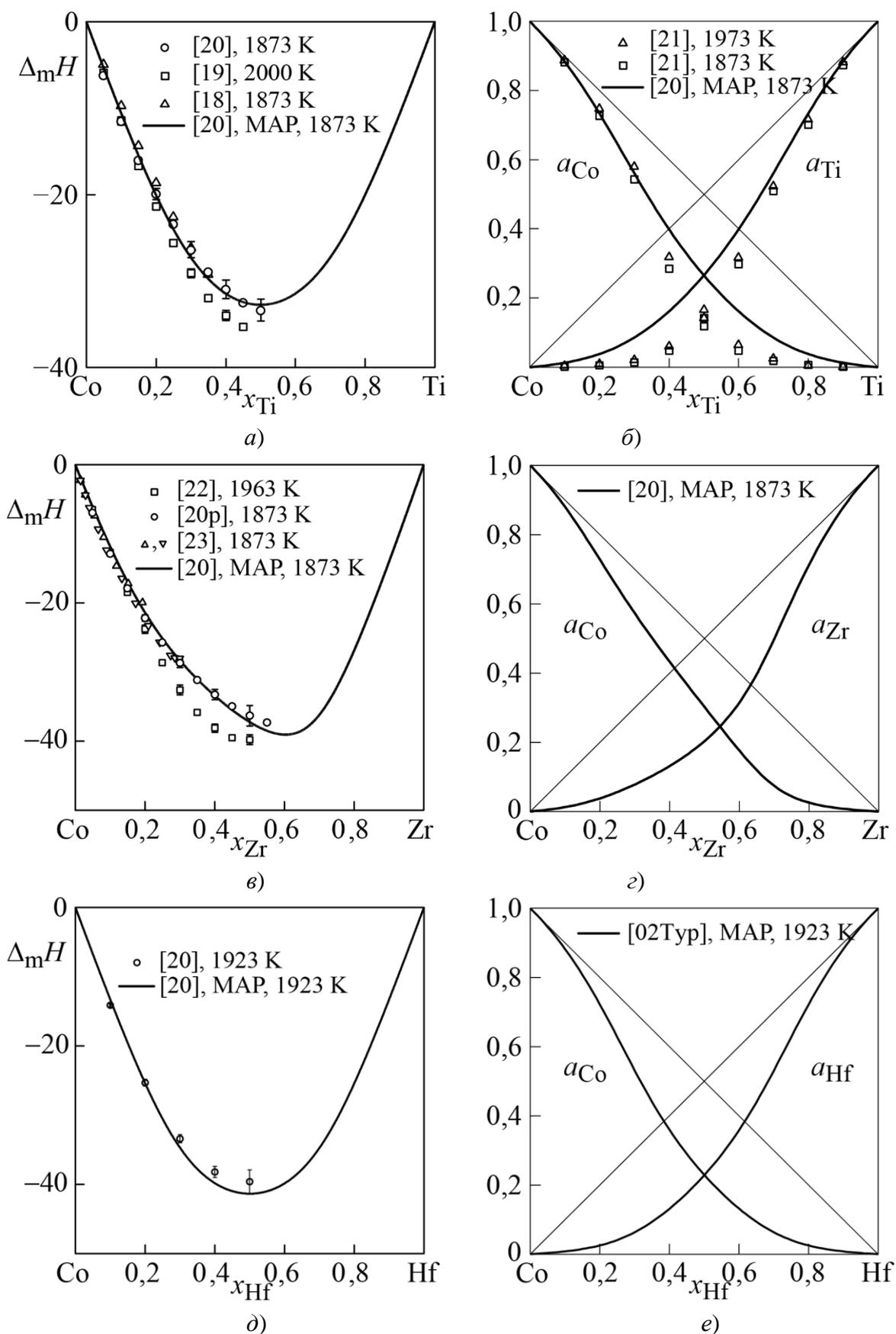


Рис. 1.2 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів систем Co–(Ti, Zr, Hf): а, в, д) інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$, кДж/моль; б, з, е) термодинамічні активності a_{Co} і a_{Me} компонентів

За результатами цієї роботи мінімальне значення енергії Гіббса змішування становить $-32,1$ кДж/моль при 1873 К і $-30,9$ кДж/моль при 1973 К ($x_{\text{Ti}} = 0,51$).

В роботі [20] термодинамічні властивості рідких сплавів були описані моделлю ідеального асоційованого розчину з набором асоціатів Co_2Ti , CoTi та CoTi_2 з наступними параметрами: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Co}_2\text{Ti}} = -123,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Co}_2\text{Ti}} = -50,5$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoTi}} = -115,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoTi}} = -51,6$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoTi}_2} = -123,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoTi}_2} = -50,5$ Дж/(моль·К). Результати розрахунків [20] функцій $\Delta_m H$ і a_{Co} і a_{Me} наведені на рис. 1.2, а та б, безперервними лініями.

Дослідження ентальпії змішування розплавів системи Co-Zr (рис. 1.2, в) були виконані різними групами авторів [20, 22, 23]. В [22] ентальпії змішування були вивчені в інтервалі складів $x_{\text{Zr}} = 0-0,49$ при 1963 К; в [23] – в інтервалі складів $x_{\text{Zr}} = 0-0,30$ і при 1873 К і в [20] – в інтервалі складів $x_{\text{Zr}} = 0-0,52$ і при 1873 К. Встановлене в [20] шляхом апроксимації значення мінімуму інтегральної ентальпії змішування $-38,0 \pm 6,9$ кДж/моль дуже близьке до величини представленої [22]. Однак, слід зазначити, що, згідно з [20] мінімум $\Delta_m H$ знаходиться при $x_{\text{Zr}} = 0,64$, тобто при більш високих концентраціях цирконію. Дані, представлені на рис. 1.2, в, демонструють значні від'ємні величини і задовільно узгоджуються один з одним за абсолютною величиною.

В роботі [20] термодинамічні властивості рідких сплавів були описані МАР з набором асоціатів Co_3Zr , CoZr , CoZr_2 , які мали наступні параметри: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Co}_3\text{Zr}} = -161,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Co}_3\text{Zr}} = -70,7$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoZr}} = -104,3$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoZr}} = -42,8$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoZr}_2} = -168,7$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoZr}_2} = -68,3$ Дж/(моль·К). Розраховані за МАР ізотерми інтегральної ентальпії змішування і термодинамічних активностей показані на рис. 1.2, в та г, безперервними лініями.

Ентальпії змішування рідких сплавів системи Co-Nf вперше були вивчені в роботі [20] при 1923 К в інтервалі складів $x_{\text{Nf}} = 0-0,50$. Значення мінімуму інтегральної ентальпії змішування склало $-39,7 \pm 1,6$ кДж/моль при

$x_{\text{Hf}} = 0,49$. Згідно рис. 1.2, *д*, ентальпії змішування кобальту і гафнію демонструють значні від'ємні величини.

Термодинамічні властивості рідких сплавів системи Co–Hf в [20] були описані моделлю AP з набором асоціатів Co_2Hf , CoHf , CoHf_2 , які мали такі параметри: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Co}_2\text{Hf}} = -150,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Co}_2\text{Hf}} = -57,5$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoHf}} = -127,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoHf}} = -53,1$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoHf}_2} = -150,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoHf}_2} = -57,4$ Дж/(моль·К). На рис. 1.2, *д* и *е*, безперервними лініями показані розраховані за моделлю AP ізотерми інтегральної ентальпії змішування і термодинамічних активностей.

1.1.3 Системи Cu–Fe та Cu–Ni

Експериментальні дані про ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Fe отримані в роботах [12, 24–30] методами високотемпературної калориметрії. На рис. 1.3, *а* лініями показані значення ентальпії змішування, розраховані при 1873 і 1673 К за результатами термодинамічного опису системи [30, 31]. Дані про активності компонентів в розплавах системи Cu–Fe були отримані різними авторами [14, 29, 32–35], рис. 1.3, *б*. На цьому рисунку також показані розраховані відповідно до [30, 31] активності міді і заліза при 1873 К.

Термодинамічні функції змішування рідких сплавів Cu–Fe – ентальпія змішування і термодинамічні активності – у всьому інтервалі складів демонструють додатні відхилення від ідеальності, рис. 1.3, *а* і *б*. У результаті зіставлення даних про ентальпії змішування в системі при 1873 К [12] і при 1673 К [30] було відмічено, що для інтегральної ентальпії змішування характерна температурна залежність, яка виражається в зростанні додатних значень $\Delta_m H$ при зниженні температури [30,31].

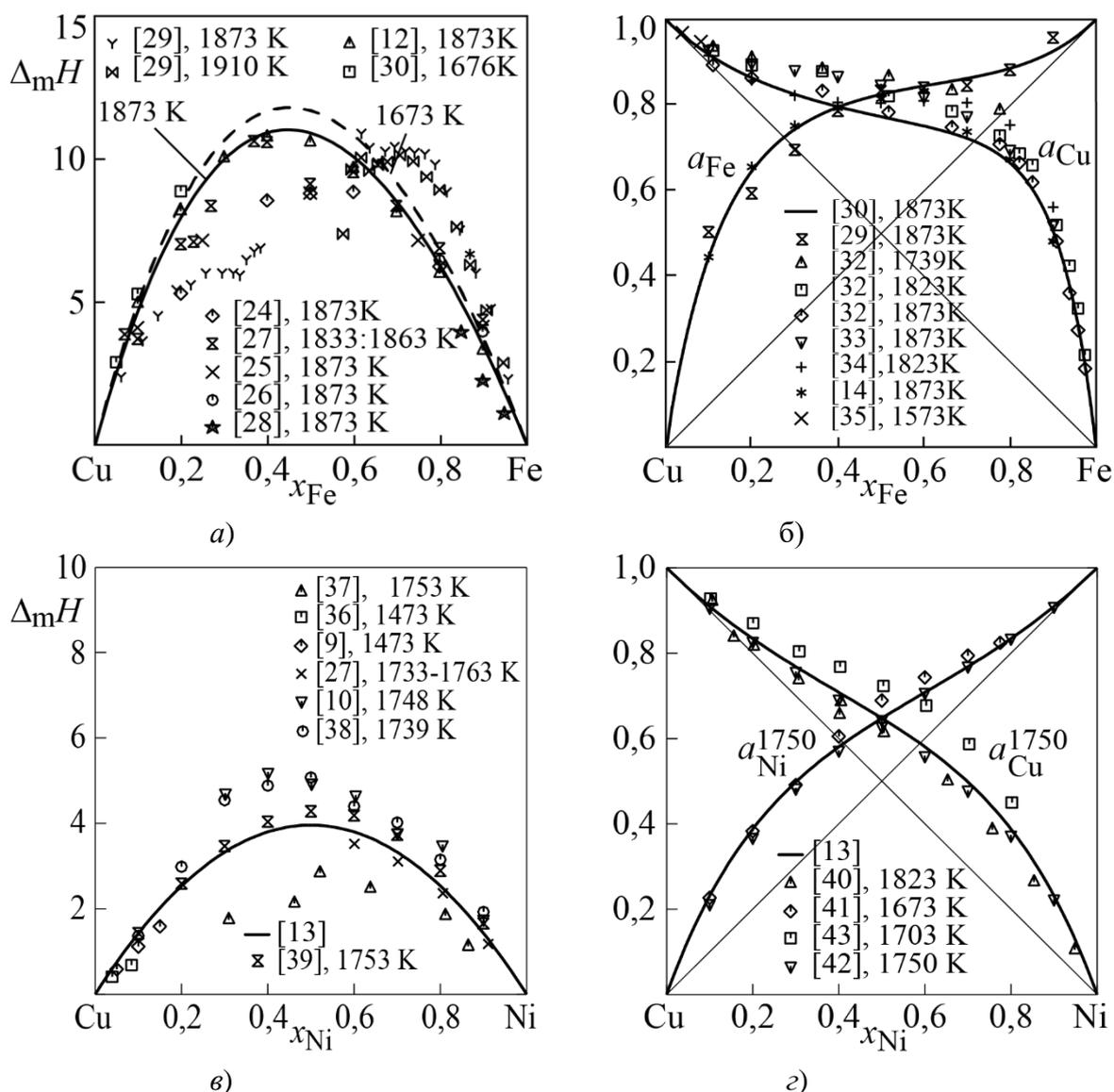


Рис. 1.3 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів систем Cu–Fe та Cu–Ni: а, в) інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$, кДж/моль; б, г) термодинамічні активності a_{Cu} і a_{Me} компонентів

Ентальпія змішування рідких сплавів системи Cu–Ni була досліджена в роботах [9, 10, 27, 36–39], рис. 1.3, в. У всіх роботах були отримані додатні значення ентальпії змішування. В роботах [40–43] були вивчені термодинамічні активності міді і нікелю в рідких сплавах системи. Експериментальні значення активностей компонентів представлені на рис. 1.3, д, з якого видно, що для термодинамічних функцій розплавів характерні додатні відхилення від ідеальності.

На рис. 1.3, ϵ і δ представлені ізотерми функцій $\Delta_m H$ та a_{Me} для рідких сплавів системи, розраховані відповідно до термодинамічної опису [44]. Як видно з рис. 1.3, ϵ і δ , для термодинамічних властивостей рідких сплавів системи характерні невеликі додатні відхилення від ідеальності, що свідчить про слабку міжчастинкову взаємодію у рідкому стані.

1.1.4 Системи Cu–Ti, Cu–Zr і Cu–Hf

Ентальпії утворення рідких сплавів в системі Cu–Ti були вивчені в [45, 46] калориметричним методом, рис. 1.4, *a*. В [45] дослідження були проведені при $x_{Ti} = 0-0,55$ та 1873 К, а в [46] – $x_{Ti} = 0-0,59$ та 1573 К. Експериментальні дані про ентальпії змішування міді та титану, рис. 1.4, *a*, демонструють від’ємні величини в усьому інтервалі складів. В [45, 46] експериментально встановлено, що мінімум функції $\Delta_m H$ зміщений в область сплавів, багатих на титан. Зіставлення даних, отриманих при 1573 і 1873 К, вказує на температурну залежність інтегральної ентальпії змішування, що виражається в зростанні абсолютних значень $\Delta_m H$ при зменшенні температури.

В [47] ефузійним методом були вивчені термодинамічні активності міді в розплавах мідь–титан при 1496 К в інтервалі $0,1 < x_{Ti} < 0,59$ (рис. 1.4, *б*). Для активності міді в розплавах Cu–Ti характерні від’ємні відхилення від закону Рауля. Таким чином, всі відомі експериментальні дані про термодинамічні властивості рідких сплавів системи Cu–Ti вказують на їх значні від’ємні відхилення від ідеальності.

В [46, 48] термодинамічні властивості рідких сплавів були описані моделлю AP з набором асоціатів $CuTi$ та $CuTi_2$, що мають такі параметри: $\Delta_{assoc}H_{CuTi} = -29,5$ кДж/моль, $\Delta_{assoc}S_{CuTi} = -10,0$ Дж/(моль·К), $\Delta_{assoc}H_{CuTi_2} = -67,5$ кДж/моль, $\Delta_{assoc}S_{CuTi_2} = -23,7$ Дж/(моль·К). Результати розрахунку інтегральної ентальпії змішування і термодинамічних активностей компонентів рідких сплавів Cu–Ti відповідно до наведених параметрів показані рис. 1.4, *a* і *б*, лініями.

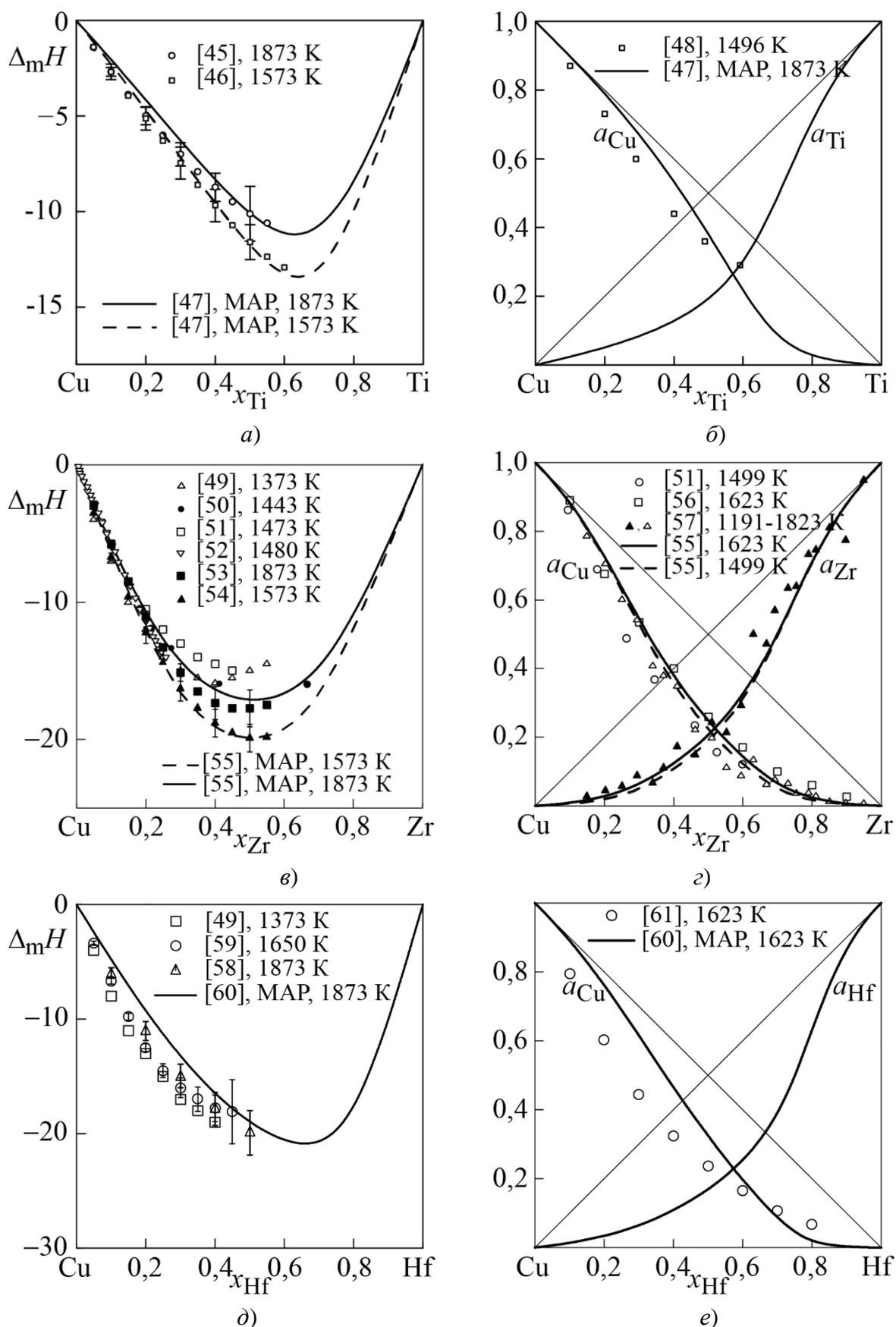


Рис. 1.4 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів систем Cu–(Ti, Zr, Hf): а, в, д) інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$, кДж/моль; б, з, е) термодинамічні активності a_{Cu} і a_{Me} компонентів

В системі Cu–Zr ентальпії змішування рідких сплавів були досліджені різними групами авторів [45, 49–57], рис. 1.4, в. Було отримано шість ізотерм в інтервалі температур 1373–1973 К. Дослідження функції $\Delta_m H$ були проведені: при 1373 К та $x_{Zr} = 0–0,70$ [49]; при 1443 К та $x_{Zr} = 0,04–0,67$ [57]; при 1473 К та $x_{Zr} = 0–0,47$ [51]; при 1480 К та $x_{Zr} = 0–0,26$ [50]; при 1480 К та $x_{Zr} = 0–0,7$ [56]; при 1573 К та $x_{Zr} = 0–0,53$ [54, 55]; при 1873 К та $x_{Zr} = 0–0,55$ [52, 55].

Ізотерми інтегральної ентальпії змішування розплавів Cu–Zr, зображені на рис. 1.4, в, вказують на сильну міжчастинкову взаємодію компонентів в розплавах, що виражається у від’ємних величинах функції $\Delta_m H$, яка досягає мінімуму поблизу еквіатомного складу. Слід зазначити те, що згідно з даними [54] та [45], отриманими в рамках однієї експериментальної методики при температурах 1573 і 1873 К відповідно, функція інтегральної ентальпії змішування демонструє температурну залежність.

Термодинамічні активності міді і цирконію в рідких сплавах системи були досліджені авторами робіт [51, 58, 59], рис. 1.4, г. Данні [59] про термодинамічні активності міді і цирконію, отримані при 1473 К і 1673 К, також вказують на температурну залежність, – зі зниженням температури відбувається збільшення від’ємних відхилень від ідеальності.

Для опису термодинамічних властивостей рідких сплавів Cu–Zr в [60] була використана модель AP з асоціатами Cu_2Zr , $CuZr$ і $CuZr_2$, що мають параметри: $\Delta_{assoc}H_{Cu_2Zr} = -66,6$ кДж/моль, $\Delta_{assoc}S_{Cu_2Zr} = -21,3$ Дж/(моль·К), $\Delta_{assoc}H_{CuZr} = -70,5$ кДж/моль, $\Delta_{assoc}S_{CuZr} = 31,9$ Дж/(моль·К), $\Delta_{assoc}H_{CuZr_2} = 63,6$ кДж/моль, $\Delta_{as}S_{CuZr_2} = -16,6$ Дж/(моль·К). Розраховані відповідно до моделі AP ізотерми термодинамічних властивостей рідких сплавів показані на рис. 1.4, в і г, лініями.

Ентальпії змішування компонентів рідких сплавів міді і гафнію були вивчені калориметричними методами в роботах [49, 61, 62], рис. 1.4, д: при 1373 К та $x_{Hf} = 0–0,40$ [49]; при 1650 К та $x_{Hf} = 0–0,50$ [62]; при 1873 К та $x_{Hf} = 0–0,57$ [61].

Вони демонструють від'ємні величини в усьому дослідженому інтервалі складів рис. 1.4, *д*.

Як видно на рис. 1.4, *д*, значення інтегральної ентальпії змішування міді і гафнію наведені згідно з даними робіт [49, 61, 62], задовільно узгоджуються між собою. Мінімум інтегральної ентальпії змішування зміщений в область сплавів, багатих гафнієм. Можна відзначити, що з підвищенням температури значення $\Delta_m H$ стають менш від'ємними. Найбільш яскраво температурна залежність ентальпії змішування проявляється для першої ентальпії змішування гафнію, яка при 1373 К становить $-77,8$ кДж/моль [49] і збільшується до $-61,4$ кДж/моль [61] при підвищенні температури до 1873 К.

У роботі [63] еффузійним методом Кнудсена при 1623 К в інтервалі складів $x_{\text{Hf}} = 0-0,8$ була вивчена термодинамічна активність міді, рис. 1.4, *е*. Ця функція демонструє від'ємні відхилення від ідеальності. Мінімум надлишкової інтегральної енергії Гіббса згідно [63] склав $-7,1$ кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0,30-0,40$.

В [64] термодинамічні функції змішування рідких сплавів Cu–Hf були описані моделлю AP з набором асоціатів CuHf и CuHf_3 з наступними параметрами: $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuHf}} = -60,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{CuHf}} = -20,2$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuHf}_3} = -127,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{CuHf}_3} = -46,0$ Дж/(моль·К). Розраховані по моделі AP [64] ізотерми надлишкових термодинамічних властивостей розплавів системи Cu–Hf показані на рис. 1.4, *д* і *е* лініями.

1.1.5 Системи Fe–Ti, Fe–Zr та Fe–Hf

Ентальпії змішування рідких сплавів системи Fe–Ti були досліджені калориметричними методами в роботах [65–68], рис. 1.5, *а*. Концентраційна залежність ентальпії змішування була вивчена в інтервалах складів $x_{\text{Ti}} = 0-0,42$ при 2000 К [66], $x_{\text{Ti}} = 0-0,40$ при 1960 К [67] і $x_{\text{Ti}} = 0-0,40$ при 1873 К [68]. В [65] ентальпії змішування були досліджені з використанням левітаційної

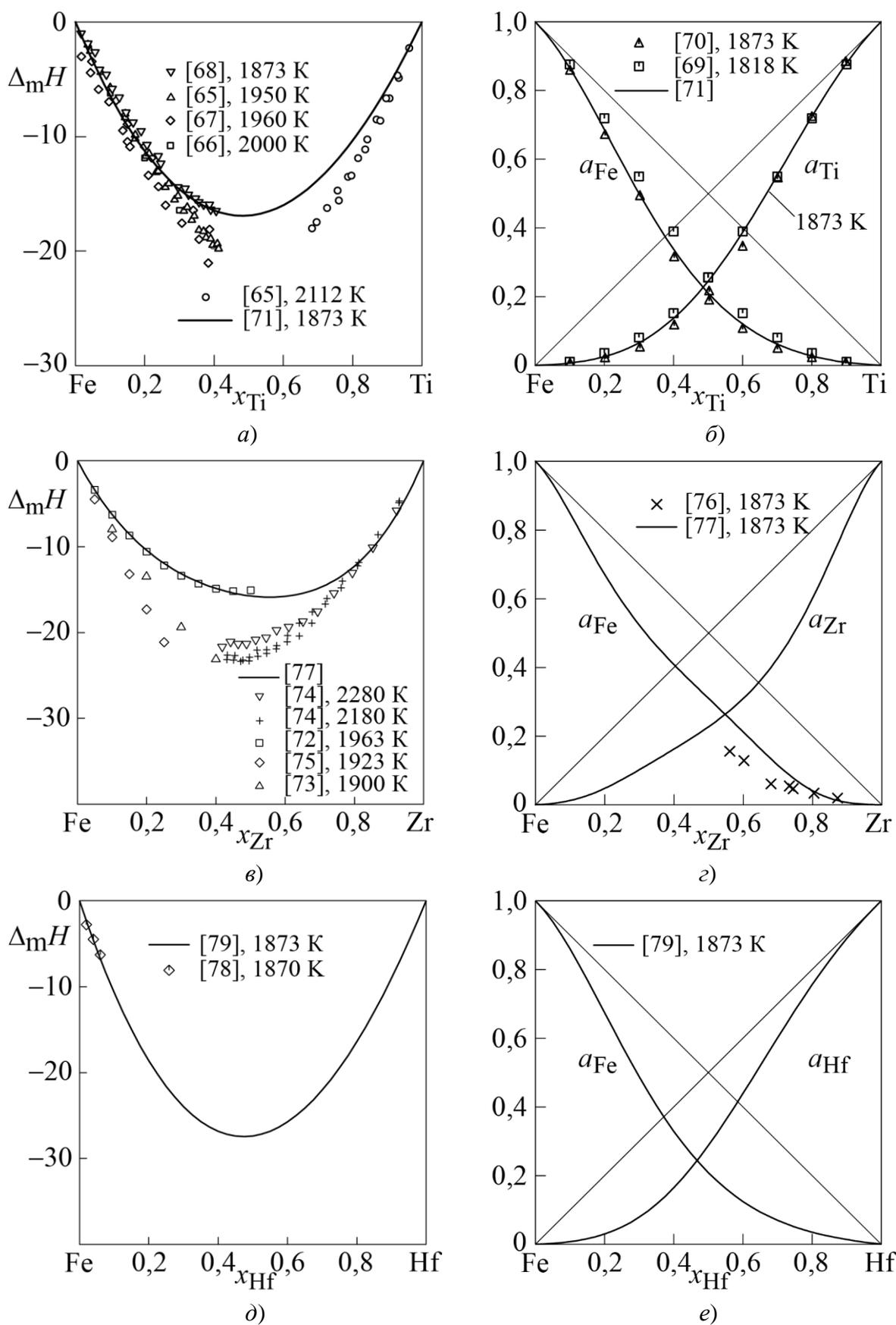


Рис. 1.5 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів систем Fe–(Ti, Zr, Hf): а, в, д) інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$, кДж/моль; б, г, е) термодинамічні активності a_{Fe} і a_{Me} компонентів

калориметрії в інтервалах складів $x_{\text{Ti}} = 0-0,42$ при 1950 К та $x_{\text{Ti}} = 0,69-1$ при 2112 К.

Відповідно до одержаних даних, ентальпії утворення розплавів є від'ємними величинами. Дані різних авторів демонструють деяку розбіжність за абсолютною величиною. Положення мінімуму функції $\Delta_m H$ експериментально не встановлено.

В [69, 70] термодинамічні активності заліза і титану в рідких сплавах системи Fe–Ti були досліджені мас-спектрометричним методом з використанням ефузійної комірки Кнудсена. Як видно з рис. 1.5, б, термодинамічні активності компонентів в розплавах системи при 1873 К демонструють від'ємні відхилення від ідеальності.

Розраховані відповідно до термодинамічного опису системи Fe–Ti, представленого в [71], ізотерми інтегральної ентальпії змішування і термодинамічних активностей компонентів рідких показані на рис. 1.5, а и б штриховими лініями.

В системі Fe–Zr ентальпії змішування рідких сплавів були досліджені різними групами авторів [72–75], рис. 1.5, в. В роботах [72–74] дослідження були проведені калориметричним методом в області сплавів, багатих на залізо. При цьому були визначені три ізотерми інтегральної ентальпії змішування: в інтервалі складів $x_{\text{Zr}} = 0-0,4$ при 1900 К [72]; $x_{\text{Zr}} = 0-0,5$ при 1963 К [73] і $x_{\text{Zr}} = 0-0,267$ при 1923 К [74]. Ще дві ізотерми були одержані методом левітаційної калориметрії в області складів $x_{\text{Zr}} = 0,43-1,0$ при 2180 К і $x_{\text{Zr}} = 0,42-1,0$ при 2280 К [75].

Ізотерми інтегральної ентальпії змішування розплавів Fe–Zr (рис. 1.5, в) вказують на сильну міжчастинкову взаємодію компонентів в розплавах, що відображається в від'ємних величинах $\Delta_m H$. Дана функція досягає мінімального значення поблизу еквіатомного складу, на що вказують дані робіт [73, 75]. Співставлення результатів різних експериментальних досліджень вказує на значний розкид даних з $\Delta_m H$ за абсолютними

значеннями, що не дозволяє зробити висновок про наявність температурної залежності цієї термодинамічної функції.

Термодинамічна активність заліза в рідких сплавах з цирконієм була вивчена мас-спектрометричним методом за допомогою ефузії Кнудсена на концентраційному відрізку $x_{\text{Zr}} = 0,561\text{--}0,872$ при 1873 К [76], рис.1.5, *з*.

На рис.1.5, *в* і *г* безперервними лініями показані розраховані по термодинамічному опису [77] ентальпії змішування і термодинамічні активності компонентів рідких сплавів Fe–Zr.

В [78] ентальпії змішування розплавів заліза з гафнієм вивчені калориметричним методом при 1870 К і в інтервалі складів $x_{\text{Hf}} = 0\text{--}0,06$, рис. 1.5, *д*. Встановлено екзотермічний характер ентальпії утворення рідких сплавів системи Fe–Hf.

Авторами [79] при оптимізації даних по стабільних фазових рівновагах системи Fe–Hf для опису термодинамічних властивостей рідких сплавів системи був використаний метод Каптая [80]. Отримані параметри математичної моделі [79] були використані нами для розрахунку ізотерм інтегральної ентальпії змішування і активності компонентів рідких сплавів, рис. 1.5 *д* і *е*. Згідно з результатами розрахунків при 1873 К, мінімум функції $\Delta_m H$ становить $-27,6$ кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0,48$. Для термодинамічної активності заліза і гафнію також спостерігаються від’ємні відхилення від ідеальності.

1.1.6 Системи Ni–Ti, Ni–Zr і Ni–Hf

Дослідження ентальпії змішування розплавів системи Ni–Ti (рис. 1.6, *а*) були виконані в роботах [81–85]. В [81] дослідження були проведені при 2000 К в інтервалі складів $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,44$; в [82] при 1786–1803 К та $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,20$; в [83] при 1741 та 1838 К ($x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,49$ і $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,34$ відповідно); в [84] при 1800 К ($x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,413$) та 1980 К ($x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,444$ та $x_{\text{Ti}} = 0,654\text{--}1,0$); в [85] при 1873 К та $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,6$. Зіставлення всіх отриманих даних по функції $\Delta_m H$ вказує на їх задовільне узгодження.

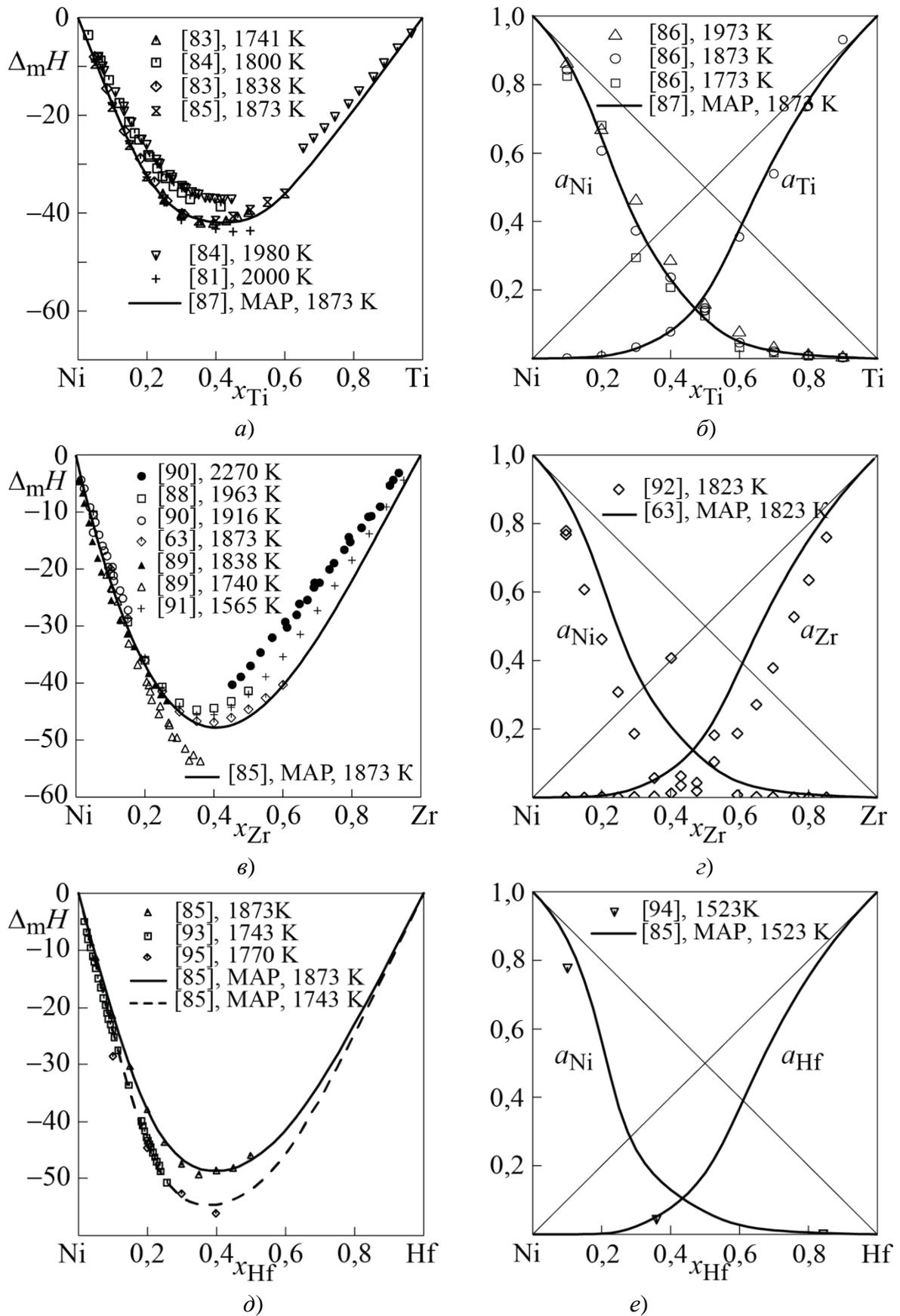


Рис. 1.6 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів систем Ni–(Ti, Zr, Hf): а, в, д) інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$, кДж/моль; б, з, е) термодинамічні активності a_{Ni} і a_{Me} компонентів

Згідно рис. 1.6, *a* для ентальпії змішування рідких сплавів нікелю з титаном характерні значні від'ємні величини. Порівняння результатів, отриманих [84] при 1980 К, [85] при 1873 К та [83] при 1741–1838 К показує, що, функція $\Delta_m H$ демонструє температурну залежність – з пониженням температури відбувається зростання її абсолютних значень.

Вивчення термодинамічних активностей нікелю і титану було виконано в [86] ефузійним методом Кнудсена при 1773, 1873 та 1973 К, рис. 1.6, *б*. Для термодинамічних активностей нікелю і титану в розплавах системи характерні значні від'ємні відхилення від закону Рауля. Для термодинамічної активності нікелю, рис. 1.6, *б*, спостерігається температурна залежність, яка виражається в зменшенні від'ємних відхилень від ідеальності зі зростанням температури.

Термодинамічні властивості рідких сплавів нікелю і титану в [87] були описані моделлю AP з набором асоціатів Ni_3Ti та $NiTi$ з параметрами: $\Delta_{assoc}H_{Ni_3Ti} = -207,3$ кДж/моль, $\Delta_{assoc}S_{Ni_3Ti} = -71,17$ Дж/(моль·К), $\Delta_{assoc}H_{NiTi} = -98,6$ кДж/моль, $\Delta_{assoc}S_{NiTi} = -24,16$ Дж/(моль·К). На рис. 1.3, *a* і *б*, результати розрахунку інтегральної ентальпії змішування і термодинамічних активностей компонентів рідких сплавів нікель–титану показані лініями.

Ентальпії змішування компонентів рідких сплавів нікелю і цирконію були вивчені калориметричними методами в роботах. Як видно з рис. 1.6, *в*, згідно з [55] мінімум функції $\Delta_m H$ зміщено в область сплавів, багатих на нікель. Згідно з даними [55, 88–91] ізотерми інтегральної ентальпії змішування демонструють температурну залежність, яка виражається в збільшенні від'ємних значень $\Delta_m H$ при зменшенні температури.

Термодинамічні активності нікелю і цирконію в рідких і твердих сплавах системи були вивчені мас-спектрометричним методом Кнудсена в інтервалі температур 971–1896 К і у всьому інтервалі складів [92]. На рис. 1.6, *г* наведені значення a_{Me} в рідких сплавах системи при температурі 1823 К. Як видно з рисунка, для цих термодинамічних властивостей сплавів системи також характерні від'ємні відхилення від ідеальності.

Для опису ентальпій змішування та термодинамічних активностей рідких сплавів Ni–Zr в [85] була використана модель AP з асоціатами Ni₃Zr та NiZr, що мають параметри: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{Zr}} = -234,9$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{Zr}} = -85,6$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{NiZr}} = -107,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{NiZr}} = -29,6$ Дж/(моль·К). Розраховані відповідно до моделі AP ізотерми термодинамічних властивостей рідких сплавів показані на рис. 1.6, в і з лініями.

Ентальпії змішування компонентів рідких сплавів Ni–Hf були вивчені калориметричними методами в роботах [85, 93, 94], рис. 1.6, д. Дослідження були проведені тільки в області сплавів, багатих на нікель: при 1743 К в інтервалі складів $x_{\text{Hf}} = 0-0,34$ [93]; при 1770 К та $x_{\text{Hf}} = 0-0,40$ [94]; при 1873 К та $x_{\text{Hf}} = 0-0,48$ [85]. Експериментальні дані про ентальпію змішування в системі нікель–гафній, рис. 1.6, д, демонструють від’ємні величини в усьому вивченому інтервалі складів.

Як видно з рис. 1.6, д, згідно [85] мінімум функції $\Delta_m H$ зміщений в область сплавів, багатих нікелем. Згідно з даними робіт різних авторів [85,93,94] ізотерми інтегральної ентальпії змішування демонструють температурну залежність, яка полягає в зростанні абсолютних значень $\Delta_m H$ при зменшенні температури.

В роботі [95] термодинамічні властивості розплавів були досліджені мас-спектрометричним методом Кнудсена в області температур 1200–1673 К у всьому інтервалі складів. Отримані значення активності компонентів рідких сплавів при 1673 К показані на рис. 1.6, е символами. З цього рисунка видно, що для активностей нікелю і гафнію характерні значні від’ємні відхилення від ідеальності.

Термодинамічні функції змішування, характерні для рідких сплавів системи Ni–Hf, свідчать про сильну взаємодію різносортих атомів у розплавах. Це дозволило описати їх моделлю AP з набором асоціатів Ni₃Hf та NiHf з параметрами: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{Hf}} = -282,6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{Hf}} = -127,2$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{NiHf}} = -133,8$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{NiHf}} = -53,9$ Дж/(моль·К) [85]. На рис. 1.6, д і е, результати розрахунку інтегральної ентальпії змішування і

термодинамічних активностей компонентів рідких сплавів нікель–гафній показані лініями.

1.1.7 Системи Ti–Zr та Ti–Hf

Дослідження термодинамічних властивостей в цих системах утруднено через те, що металам, які їх складають, поряд з високими температурами плавлення властива висока хімічна активність у рідкому стані.

В [96] для дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Ti–Zr використовували левітаційну калориметрію. Інтегральна ентальпія змішування в системі була досліджена з боку титану і з боку цирконію, рис. 1.7, *a*. З боку титану було виконано два експерименти при 2112 К і один експеримент при 2260 К. При цьому був охоплений інтервал складів $x_{Zr} = 0-0,31$. З боку цирконію було виконано три експерименти в інтервалі 2337–2347 К і був охоплений інтервал складів $x_{Zr} = 0,418-1$. На рис. 1.7, *a* і *б*, лініями показані розраховані за термодинамічним описом [60] термодинамічні властивості рідких сплавів системи Ti–Zr, згідно з якими титан і цирконій демонструють слабку взаємодію. Енергія Гіббса рідких сплавів системи Ti–Zr описана виразом $\Delta_m G^{ex,L} = -21700 + 14,7T$ Дж/моль, де T – температура, К.

Термодинамічні властивості рідких сплавів Ti–Hf експериментально вивчені не були. У [97] було виконано термодинамічне моделювання фазових рівноваг і термодинамічних властивостей фаз системи Ti–Hf. Титан і гафній необмежено розчинні один в одному, як в рідкому, так і у твердому стані. Криві ліквідуса і солідуса розташовані поблизу один одного. Між високотемпературними модифікаціями титану і гафнію утворюється необмежений ряд твердих розчинів з ОЦК ґраткою (βTi , βHf). Низькотемпературні модифікації титану і гафнію утворюють область безперервних твердих розчинів з ГЦП ґраткою (αTi , αHf).

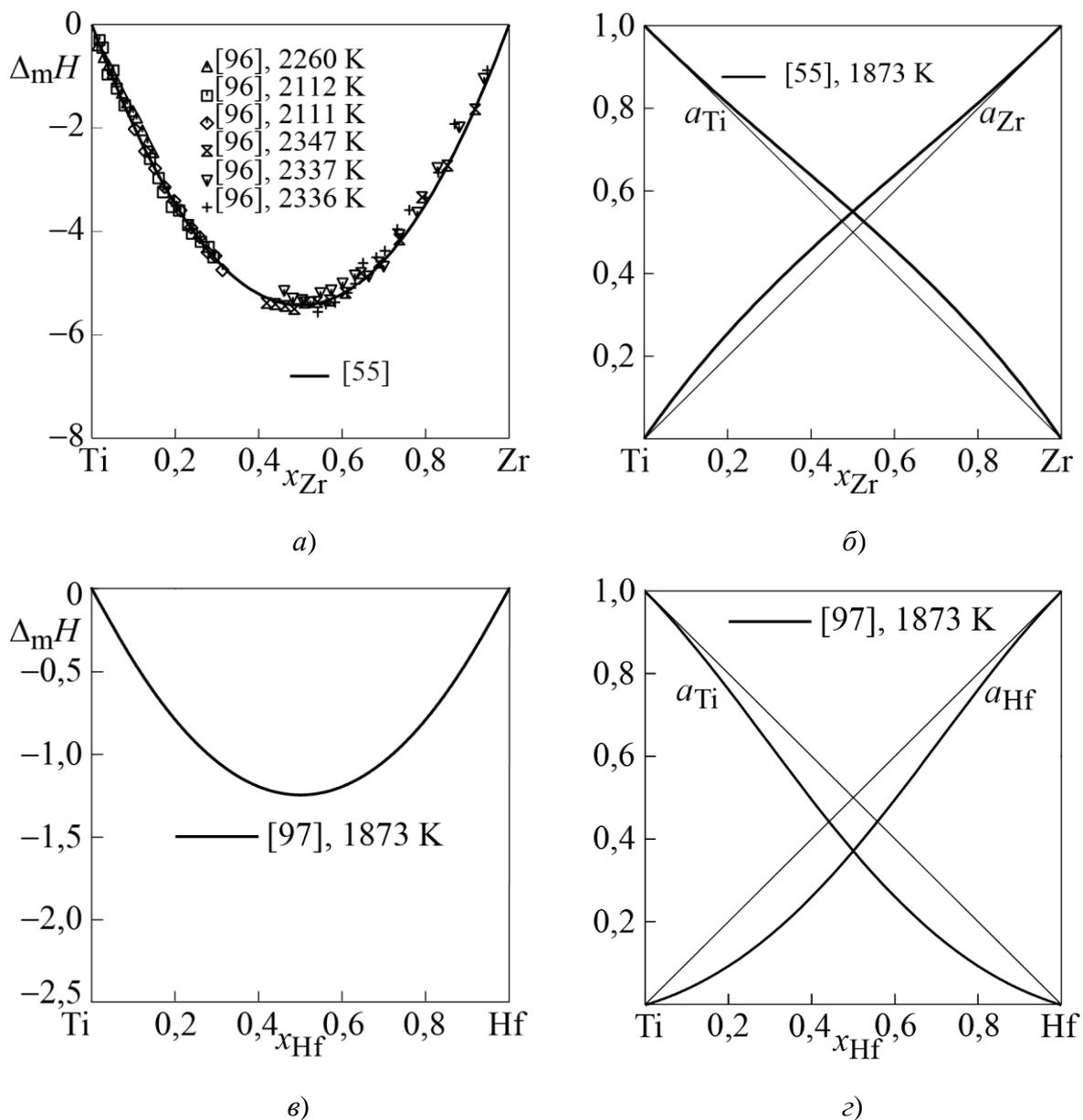


Рис. 1.7 – Термодинамічні властивості рідких сплавів систем Ti–Zr і Ti–Hf: а, в) інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$, кДж/моль; б, г) термодинамічні активності a_{Ti} і a_{Me} компонентів

Енергія Гіббса рідких сплавів системи Ti–Hf була описана виразом $\Delta_m G^{ex,L} = -4993,5 - 7,10316T$ Дж/моль, де T – температура, К. Для побудови даної моделі автори [97] використовували тільки літературні дані про стабільні фазові рівноваги. Розраховані за цією моделлю ізотерми

термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Ti–Hf при температурі 1873 К наведені на рис. 1.7, *в і з*. Як видно з рис. 1.7, *в і з*, ентальпії змішування і активності компонентів рідких сплавів Ti–Hf демонструють незначні відхилення від ідеальності.

1.2 Відомі з літератури закономірності зміни термодинамічних властивостей розплавів двокомпонентних систем (Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf)

Як свідчать наведені вище результати експериментальних досліджень, для рідких сплавів двокомпонентних систем (Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf) характерні сильні від’ємні відхилення термодинамічних властивостей від ідеальності, рис. 1.2, 1.4 і 1.6. Ентальпії змішування компонентів демонструють істотні від’ємні значення [18–20, 22, 23, 45, 46, 49–51, 55–57, 62, 81–85, 88–91, 93, 94]. Термодинамічним активностям компонентів також властиві значні від’ємними відхилення від ідеальності [21, 47, 51, 58, 59, 63, 86, 92, 95].

Зіставленням ізотерм ентальпій змішування систем Cu–Ti [45, 46, 52], Cu–Zr [45, 50–52, 56, 57], Cu–Hf [49, 52, 62], Ni–Ti [83–85], Ni–Zr [85, 88, 90, 91] і Ni–Hf [85, 93, 94], отриманих при різних температурах, було показано [46, 54, 55, 60, 64], що їх температурна залежність полягає у зменшенні абсолютних значень зі зростанням температури, рис. 1.4, *а, в, д*, і 1.6, *а, в, д*. На зменшення з ростом температури відхилень від ідеальності термодинамічних властивостей розплавів також вказують результати дослідження термодинамічних активностей компонентів систем Co–Ti [21], Cu–Zr [59] і Ni–Ti [86], рис. 1.2, *б*, рис. 1.4, *з* і рис. 1.6, *б*.

Аналіз змін перших ентальпій змішування і мінімальних значень інтегральної ентальпії змішування компонентів в гомологічних рядах (Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf), виконаний у [20, 61, 85], показує, що вони можуть бути співставленні з характером змін електрохімічного фактора, що визначає від’ємний внесок в енергетику процесу утворення сплавів. У розглянутих

системах елементами з найбільшою електронегативністю в парах і, отже, акцептором електронів є кобальт, нікель і мідь [98]. Збільшенню екзотермічності ентальпій змішування з ростом атомного номера IVB-металу, що спостерігається експериментально, відповідає зменшення електронегативності компонентів в ряду $Ti \rightarrow Zr \rightarrow Hf$ та пов'язане з цим збільшення різниці електронегативностей в парі $(Co, Ni, Cu) - Me$ [99].

Велика різниця електронегативностей компонентів, значні від'ємні теплоти їх сплавоутворення, знаходження мінімумів інтегральних ентальпій змішування в концентраційній області існування найбільш тугоплавких інтеметалідів дозволило авторам [20, 61, 85] висловити припущення про можливу локалізацію хімічного зв'язку в розглянутих металевих розплавах і, як наслідок, про виникнення в них структурно-концентраційних неоднорідностей типу хімічної сполуки. На користь останнього припущення свідчить згадана вище температурна залежність ентальпій змішування і термодинамічних активностей компонентів систем, яка свідчать про додатні значення надлишкової теплоємності розплавів [99,100] і можливості існування в них впорядкування за типом хімічної сполуки.

1.3 Результати моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів $(Co, Ni, Cu) - (Ti, Zr, Hf)$

Кількісний опис термодинамічних властивостей розплавів з урахуванням ідей про утворення в них структурно-концентраційних неоднорідностей по типу хімічної сполуки було надано в рамках моделі асоційованого розчину. Згідно із запропонованими в [20, 46, 60, 64, 85, 87] моделями, ця тенденція зберігається в широкому інтервалі температур, що охоплює область існування рівноважних розплавів і область їх переохолодження аж до температур аморфізації, рис. 1.8–1.10. З ростом температури інтегральні ентальпії змішування $\Delta_m H$ монотонно зменшуються за абсолютною величиною, а з пониженням температури аж до

області існування переохолоджених розплавів – збільшуються. Ізотерми $\Delta_m H$ при значному перегріві вище лінії ліквідуса характеризуються плавним концентраційним ходом. Нижче температури ліквідуса, в області значних переохолоджень демонструють гострі мінімуми і злами.

Надлишкова теплоємність розплавів $\Delta_m C_P^{ex}$ є додатною величиною в усьому інтервалі температур і концентрацій. Для цієї функції характерна складна температурно-концентраційна залежність. При сильному переохолодженні максимуми ізотерм стають гострішими, аж до появи на них точок зламу. Для сплаву кожного складу надлишкова теплоємність демонструє наступну температурну залежність: при зниженні температури з області сильного перегріву рідких сплавів до температур рівноважної кристалізації розплавів $\Delta_m C_P^{ex}$ збільшується, проходить через максимум і потім спадає в області переохолодження. Для систем Co–Ti, Co–Zr, Co–Hf, Cu–Zr і Ni–Hf ця тенденція температурної залежності надлишкової теплоємності виражена більш яскраво, а в області існування переохолоджених розплавів цих систем $\Delta_m C_P^{ex}$ спадає практично до нуля. Для надлишкової енергії Гіббса розплавів $\Delta_m G^{ex}$ зі зниженням температури від області існування стабільних рідких сплавів аж до області переохолодження спостерігається монотонне зменшення значень. Таким чином, зі зниженням температури внесок $\Delta_m G^{ex}$ в термодинамічну стабільність розплавів збільшується.

З рисунків, що представляють температурно-концентраційну залежність термодинамічної активності кобальту, міді і нікелю, видно, що для цих функцій характерне збільшення від'ємних відхилень від ідеальності зі зниженням температури. При значних переохолодженнях в широких концентраційних інтервалах значення термодинамічних активностей компонентів розплавів мало відрізняються від нуля.

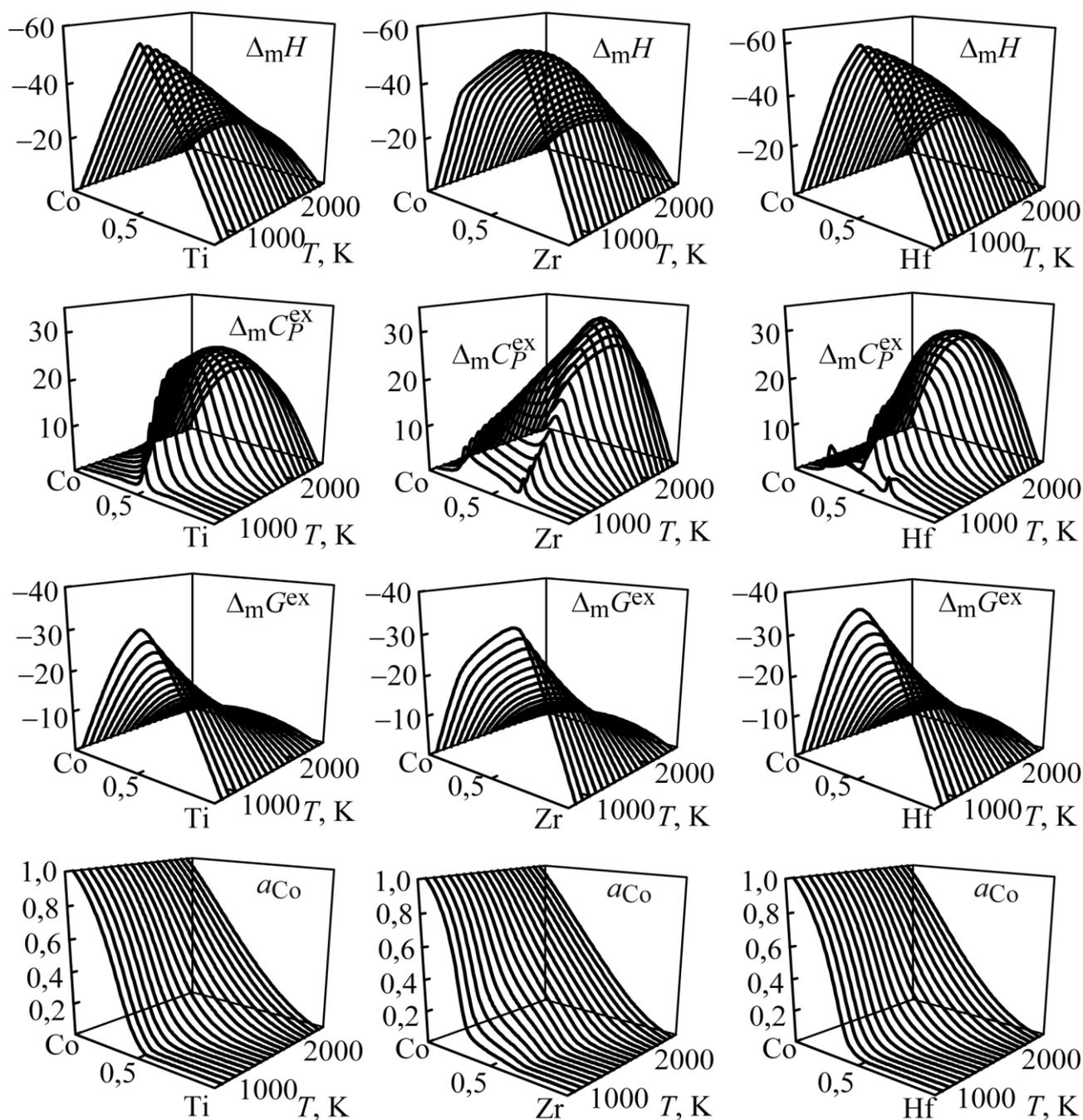


Рис. 1.8 – Температурно-концентраційні залежності інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль), надлишкової теплоємності $\Delta_m C_P^{\text{ex}}$ (Дж/(моль·К)), надлишкової енергії $\Delta_m G^{\text{ex}}$ (кДж/моль) і термодинамічної активності кобальту a_{Co} розплавів систем Co–Ti, Co–Zr і Co–Hf [20]

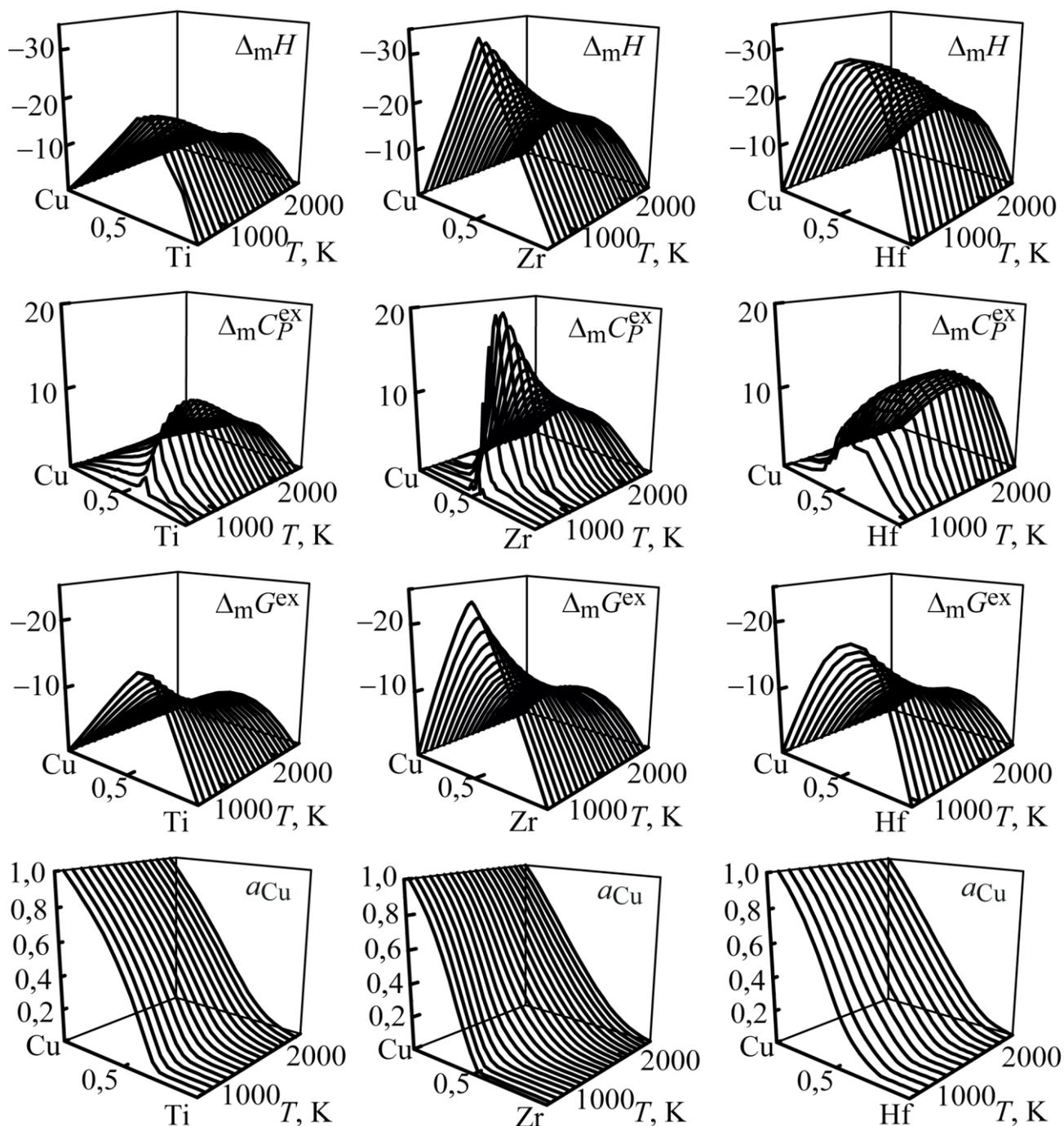


Рис. 1.9 – Температурно-концентраційні залежності інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль), надлишкової теплоємності $\Delta_m C_P^{ex}$ (Дж/(моль·К)), надлишкової енергії $\Delta_m G^{ex}$ (кДж/моль) і термодинамічної активності міді a_{Cu} розплавів систем Cu–Ti, Cu–Zr та Cu–Hf [46,60,64]

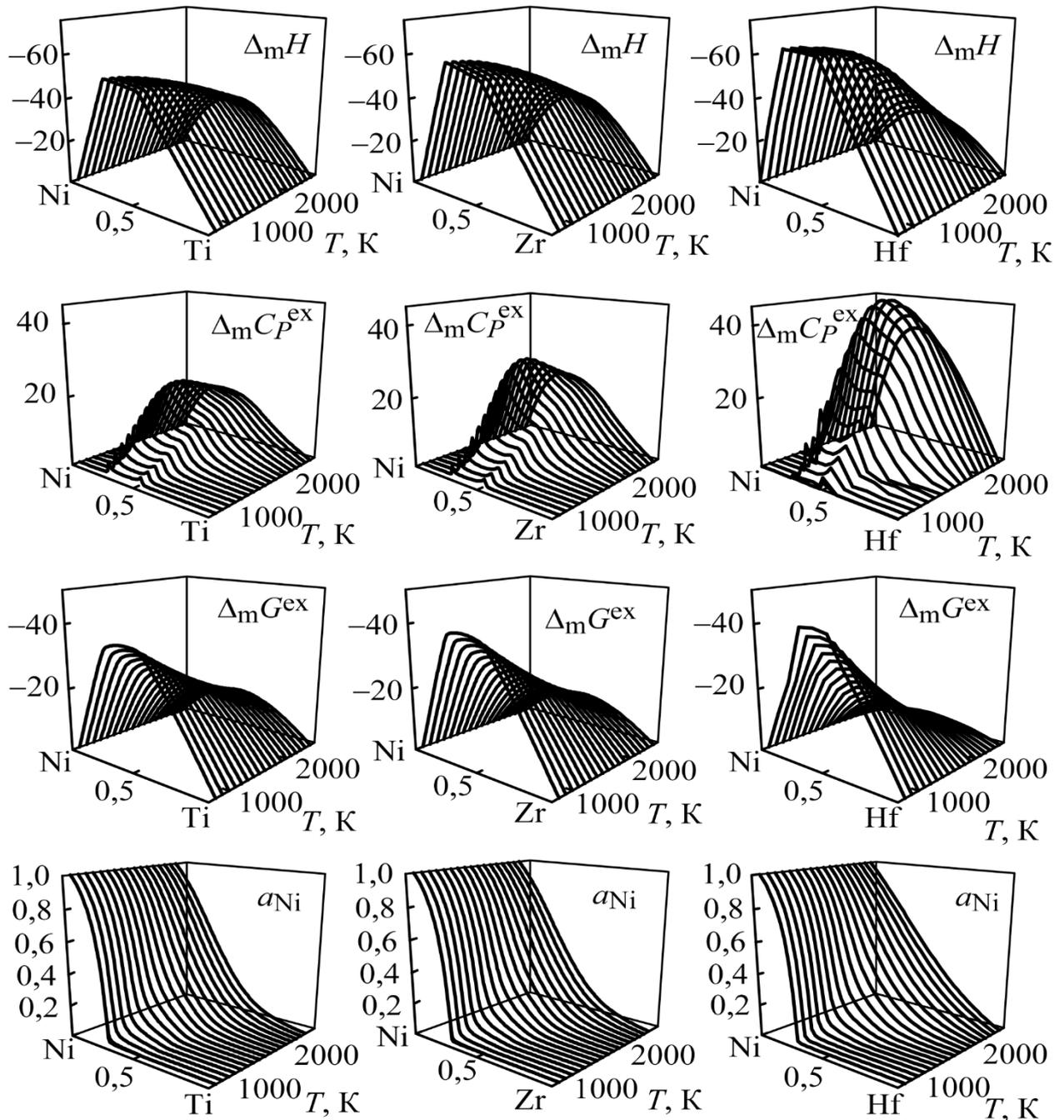


Рис. 1.10 – Температурно-концентраційні залежності інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль), надлишкової теплоємності $\Delta_m C_P^{ex}$ (Дж/(моль·К)), надлишкової енергії $\Delta_m G^{ex}$ (кДж/моль) і термодинамічної активності нікелю a_{Ni} розплавів систем Ni–Ti, Ni–Zr та Ni–Hf [85,87]

1.4 Термодинамічні властивості рідких сплавів трикомпонентних систем

До проведення даного циклу досліджень термодинамічних властивостей розплавів зазначених в роботі трикомпонентних систем в літературі були відомі експериментальні дані тільки для системи Cu–Ni–Zr.

Парціальні ентальпії змішування міді, нікелю та цирконію системи Cu–Ni–Zr були вивчені методом високотемпературної калориметрії при 1565 К [91] уздовж двох променевих розрізів з постійним відношенням $x_{Ni}/x_{Zr} = 0,64/0,36$ и $0,36/0,64$ в інтервалі складів $x_{Cu} = 0,31–1$. З використанням отриманих експериментальних даних про ентальпії змішування розплавів систем Ni–Zr і Cu–Ni–Zr, а також даних про ентальпії змішування в двокомпонентних граничних системах Cu–Zr та Cu–Ni, авторами [91] було отримано рівняння, що описує концентраційну залежність функції інтегральної ентальпії змішування розплавів:

$$\begin{aligned} \Delta_m H = & x_{Cu}x_{Ni}(11,1 + (1,1)x_{Ni}) + x_{Cu}x_{Zr}(-42,9 - 44,2x_{Cu} + \\ & + 30,2x_{Cu}^5) + x_{Ni}x_{Zr}(-130,0 - 7,45 \cdot 10^4 / T + 3,89 \cdot 10^7 / T^2 + 464x_{Zr} + \\ & + 6,43 \cdot 10^4 x_{Zr} / T + 1769x_{Zr}^2 - 2047x_{Zr}^3 + 811x_{Zr}^4) + x_{Cu}x_{Ni}x_{Zr}(-570,4 + \\ & + 3010,9x_{Zr} - 3349,8x_{Zr}^2 - 942,8x_{Ni}^2) \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (1.1)$$

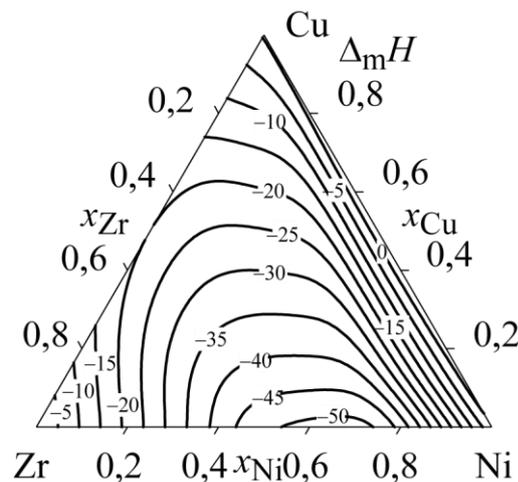


Рис. 1.11 – Інтегральна ентальпія змішування (кДж/моль) розплавів системи системи Cu–Ni–Zr при 1565 К [91]

Як видно з рис. 1.11, на якому представлена ізотерма інтегральної ентальпії змішування системи Cu–Ni–Zr [91], розрахована відповідно до (1.1), для даної функції практично в усьому концентраційному інтервалі характерні від’ємні значення. Максимум функції $\Delta_m H$ пов’язаний з інтегральною ентальпією змішування в двокомпонентній системі Cu–Ni, а мінімум з мінімальним значенням інтегральної ентальпії змішування в двокомпонентній системі Ni–Zr. Ці дані будуть використані в подальшому аналізі.

1.5 Склади дво- і трикомпонентних аморфних сплавів

Як було зазначено у Вступі, інтерес до термодинамічних властивостей рідких трикомпонентних сплавів систем, що відносяться до гомологічних рядів Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), (Cu, Ni)–Zr–Hf, Cu–Ti–(Zr, Hf) та Ni–Ti–(Zr, Hf), пов’язаний, в першу чергу, з можливістю отримання з них (або із більш складних розплавів на їх основі) аморфних сплавів. Про це свідчить представлена в літературі інформація про склади аморфних сплавів граничних двокомпонентних і трикомпонентних систем. Літературний пошук показав, що з дванадцяти двокомпонентних систем (Fe, Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf) аморфні сплави були одержані з розплавів одинадцяти з них (виключення становлять розплави системи Fe–Ti). З п’ятнадцяти зазначених вище трикомпонентних систем здатність утворювати аморфні сплави виявили тринадцять систем. Такі сплави були одержані загартуванням розплавів при швидкостях охолодження 10^5 – 10^6 К/с у вигляді тонких стрічок або лусок. В подальшому будемо використовувати для них визначення «швидкозагартовані аморфні сплави». Крім того дослідниками було показано, що розплави двох двокомпонентних і п’яти трикомпонентних систем з числа перерахованих вище демонструють екстраординарну схильність до аморфізації, що дозволяє отримувати з них аморфні сплави при низьких швидкостях охолодження 10 – 10^2 К/с, які є близькими до технологічних умов традиційної ливарної технології і дозволяють отримати

литі вироби з товщиною стінки в декілька міліметрів і більше. В подальшому будемо використовувати для них визначення «об'ємні аморфні сплави».

Нижче, в даному підрозділі систематизована інформація про склади швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів, які представлені на рисунках заповненими символами на відповідних сторонах концентраційного трикутника для двокомпонентних сплавів та порожніми символами в концентраційному трикутнику для трикомпонентних сплавів. Склади швидкозагартованих та об'ємних аморфних сплавів, температури їх кристалізації T_x (як температура, що певним чином наближена до температури аморфізації T_g [6,101]) та умов одержання представлені в Додатку Б для двокомпонентних систем і в Додатку В для трикомпонентних систем.

Авторами робіт [102–105] методом спінінгування були отримані аморфні стрічки сплавів Co–Zr в інтервалі концентрацій від 7 до 80 % (ат.) цирконію. В [105] було встановлено утворення аморфних сплавів в інтервалі складів від 23 до 37 % (ат.) цирконію. В [106] методом спінінгування були отримані швидкозагартовані аморфні сплави Co–Hf для трьох складів в інтервалі від 9 до 78 % (ат.) гафнію.

В роботах [107–113] було показано, що методами швидкого загартування можуть бути отримані аморфні сплави системи Cu–Ti в інтервалі складів від 25 до 72 % (ат.) титану. Авторами [114–122] показана можливість отримання швидкозагартованих аморфних сплавів Cu–Zr в концентраційному інтервалі від 30 до 74 % (ат.) цирконію. В [117–119, 123,124] методом спінінгування були отримані швидкозагартовані аморфні сплави Cu–Hf в концентраційному інтервалі від 30 до 70 % (ат.) гафнію. Аморфні стрічки з сплавів Ni–Ti були отримані в інтервалі складів від 27 до 70 % (ат.) титану [111, 125, 126]. В [117, 127–131] було встановлено, що швидкозагартовані аморфні сплави системи Ni–Zr можуть бути отримані в інтервалі концентрацій від 10 до 78 % (ат.) цирконію. Авторами [106, 117, 132] було показано, що методом спінінгування можуть бути отримані аморфні сплави Ni–Hf в області складів від 11 до 80 % (ат.) гафнію.

Авторами [104, 122, 127, 133–135] були отримані аморфні стрічки Fe–Zr в інтервалі складів від 7 до 82 % (ат.) цирконію. За даними [136–138] в ході швидкого загартування були отримані аморфні сплави системи Fe–Hf в інтервалі складів від 8 до 82 % (ат.) гафнію.

Авторами [119, 139–142] було встановлено, що методом лиття в мідну форму можна отримати об'ємні аморфні сплави в системах Cu–Zr і Cu–Hf. Так в [119] були отримані по два об'ємних аморфних сплави систем Cu–Zr і Cu–Hf у формі стрижнів діаметром 1,0 мм і 1,5 мм. В [139] також методом лиття були отримані три об'ємні аморфні сплави системи Cu–Zr в інтервалі складів від 36 до 40 % (ат.) цирконію. В роботі [140] в концентраційному інтервалі від 32 до 40 % (ат.) гафнію методом лиття в мідний кокіль були отримані об'ємні аморфні сплави системи Cu–Hf товщиною від 0,5 до 2 мм. Найбільша товщина (2 мм) була отримана для складу $\text{Cu}_{66}\text{Hf}_{34}$. В [141] методом лиття було отримано еквіатомний об'ємний аморфний сплав системи Cu–Zr діаметром 2 мм. В [142] також методом лиття були отримані об'ємні аморфні сплави системи Cu–Zr в інтервалі складів від 34 до 52 % (ат.) цирконію. Інформація про отримання об'ємних аморфних сплавів в системах Co–Ti, Co–Zr, Co–Hf, Cu–Ti, Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr і Ni–Hf в літературі на даний момент відсутня.

В системі Co–Cu–Ti аморфні сплави були одержані швидким загартуванням з рідини при дослідженні перерізу CoTi–CuTi [143]. Згідно до цих даних аморфний стан було одержано в сплавах з $x_{\text{Co}} = 0\text{--}0,15$ (рис. 1.12, *a*).

Трикомпонентні аморфні сплави Co–Cu–Zr були отримані методом загартування у вигляді аморфних стрічок в роботах [144–146], рис. 1.12, *б*. За даними [144] аморфні сплави складів $\text{Co}_{40,8}\text{Cu}_{27,2}\text{Zr}_{32}$ і $\text{Co}_{37,8}\text{Cu}_{25,2}\text{Zr}_{37}$ після термічної обробки демонструють двофазну аморфну структуру (утворюють аморфні композити). Інформація про утворення об'ємних аморфних сплавів в цій трикомпонентній системі відома тільки для граничної системи Cu–Zr, рис. 1.12, *в*.

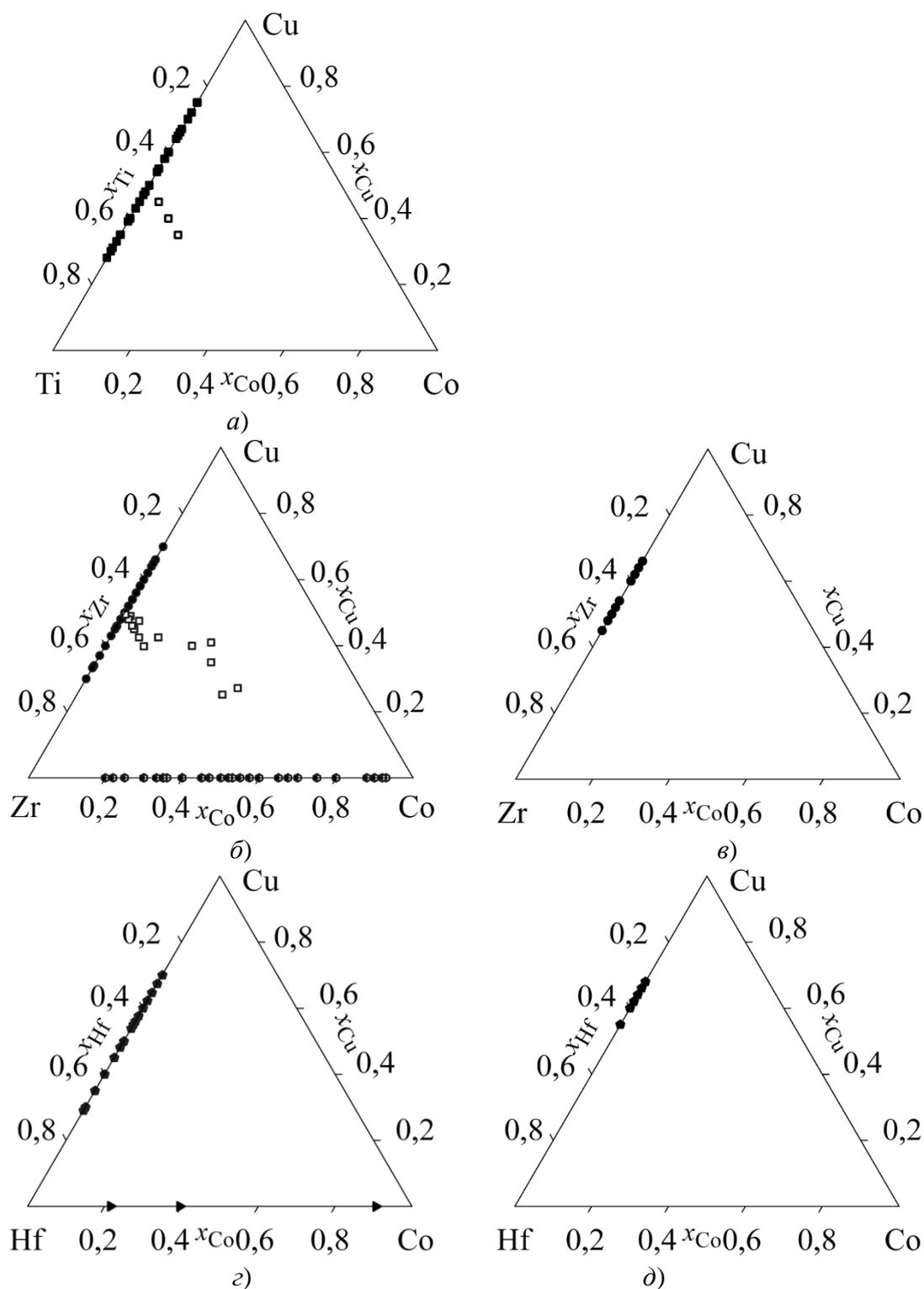


Рис. 1.12 – Склади аморфних сплавів: *a)* швидкозагартовані сплави Co–Cu–Ti; *б)* швидкозагартовані сплави Co–Cu–Zr; *в)* об’ємні аморфні сплави Co–Cu–Zr; *г)* швидкозагартовані сплави Co–Cu–Hf; *д)* об’ємні аморфні сплави Co–Cu–Hf

Інформація про утворення швидкозагартованих аморфних сплавів Co–Cu–Hf відома тільки для граничних двокомпонентних систем Co–Hf и Cu–Hf, рис. 1.12, *з*. Об’ємні аморфні сплави одержані тільки в граничній системі Cu–Hf, рис. 1.12, *д*.

В системі Cu–Fe–Ti аморфні стрічки були отримані швидким загартуванням з розплавів $\text{Cu}_{35}\text{Fe}_5\text{Ti}_{60}$, $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_5\text{Ti}_{50}$, $\text{Cu}_{55}\text{Fe}_5\text{Ti}_{40}$ в роботі [147], рис. 1.13, *а*. В [143] були одержані аморфні стрічки складів $\text{Cu}_{47,5}\text{Fe}_5\text{Ti}_{47,5}$, $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{10}\text{Ti}_{45}$, $\text{Cu}_{42,5}\text{Fe}_{15}\text{Ti}_{42,5}$ і $\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{20}\text{Ti}_{40}$. Інформація про одержання в цій системі об’ємних аморфних сплавів відсутня.

Аморфні стрічки в інтервалі складів від 20 до 76 % (ат.) цирконію були одержані в роботах [122, 148] швидким загартуванням розплавів системи Cu–Fe–Zr, рис. 1.13, *б*. Об’ємні аморфні сплави в ній утворюються тільки в граничній бінарній системі Cu–Zr, рис. 1.13, *в*. Для системи Cu–Fe–Hf доступна інформація про утворення аморфних сплавів тільки в граничних двокомпонентних системах Cu–Hf і Fe–Hf, рис. 1.13, *з* і *д*.

На рис. 1.14, *а* показані склади аморфних сплавів системи Cu–Ni–Ti, отримані методом спінінгування в [111, 149–151]. Як видно з рисунка, розплави аморфізуються в області складів з $x_{\text{Ti}} = 0,15\text{--}0,75$. Згідно з [151, 152] в даній системі методом лиття в мідний кокіль були отримані об’ємні аморфні сплави. рис. 1.14, *б*. В [152] були отримані три аморфні сплави складів $\text{Cu}_{43}\text{Ni}_7\text{Ti}_{50}$, $\text{Cu}_{39}\text{Ni}_8\text{Ti}_{53}$ і $\text{Cu}_{36}\text{Ni}_9\text{Ti}_{55}$ у вигляді прутків товщиною від 1 до 1,5 мм. В [151] були отримані три аморфні сплаву складу $\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_{50}$ з $x = 5, 8$ і 11 у формі стрижнів з діаметром 2 мм.

На рис. 1.14, *в* показані склади аморфних сплавів системи Cu–Ni–Zr, отримані методом спінінгування в [117, 153, 154]. Згідно даного рисунку, аморфні сплави можуть бути отримані методом швидкого загартування в концентраційної області з $x_{\text{Zr}} = 0,30\text{--}0,70$. Склади об’ємних аморфних сплавів, отриманих авторами [155, 156], приведені на рис. 1.14, *з*. В [155] методом лиття в мідний водоохолоджуємий кокіль отримано 8 аморфних сплавів в області складів з $x_{\text{Zr}} = 0,56\text{--}0,64$ і $x_{\text{Cu}} = 0,18\text{--}0,26$ у формі стрижнів діаметром 1

мм. В [156] отримано об'ємний аморфний сплав складу $Zr_{50}Cu_{40}Ni_{10}$ призматичної форми товщиною 2 мм та шириною 3 мм.

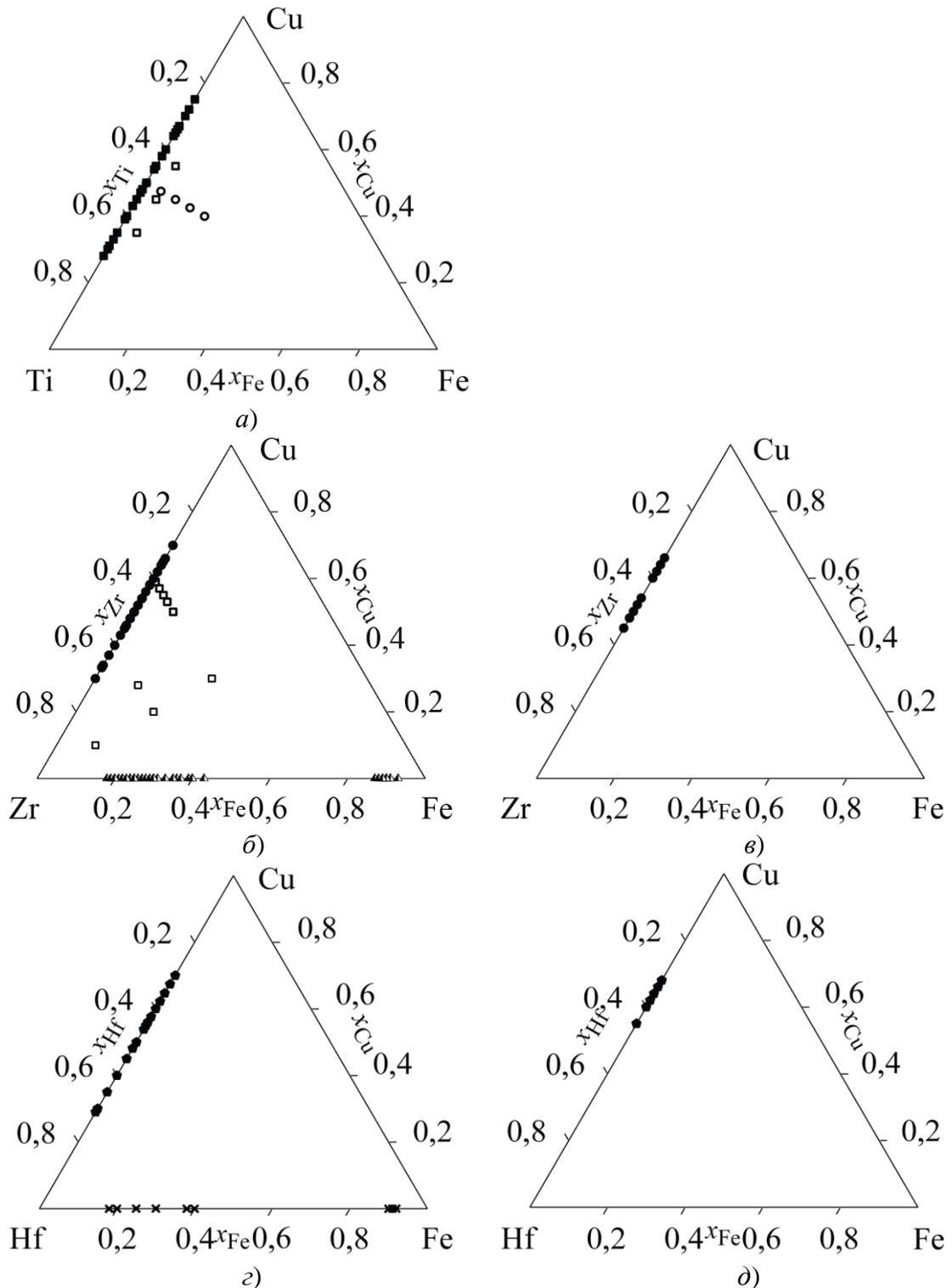


Рис. 1.13 – Склади аморфних сплавів: а) швидкозагартвані сплави Cu–Fe–Ti; б) швидкозагартвані сплави Cu–Fe–Zr; в) об'ємні аморфні сплави Cu–Fe–Zr; г) швидкозагартвані сплави Cu–Fe–Hf; д) об'ємні аморфні сплави Cu–Fe–Hf

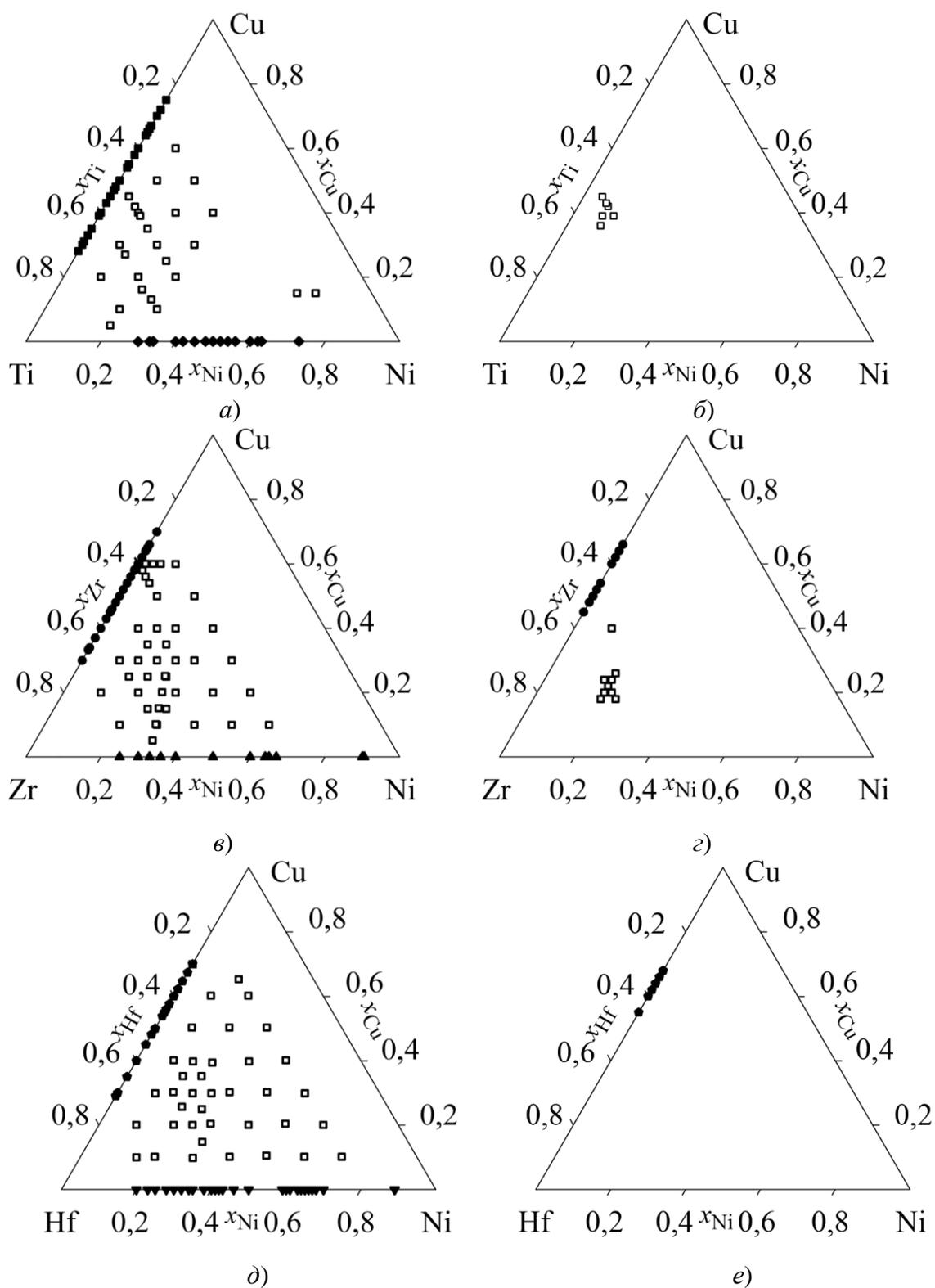


Рис. 1.14 – Склади аморфних сплавів: *a)* швидкозагартовані сплави Cu–Ni–Ti; *б)* об’ємні аморфні сплави Cu–Ni–Ti; *в)* швидкозагартовані сплави Cu–Ni–Zr; *г)* об’ємні аморфні сплави Cu–Ni–Zr; *д)* швидкозагартовані сплави Cu–Ni–Hf; *е)* об’ємні аморфні сплави Cu–Ni–Hf

Склади аморфних сплавів Cu–Ni–Hf, отримані методом спінінгування в [117], наведені на рис. 1.14, *д*. З рисунку видно, що аморфізація розплавів перебігає в області складів $x_{\text{Hf}} = 0,20\text{--}0,75$. В літературі відсутні дані про отримання об'ємних аморфних сплавів. Існує тільки інформація про отримання таких сплавів у двокомпонентній системі Cu–Hf, рис. 1.14, *е*.

Аморфізація розплавів трикомпонентної системи Cu–Ti–Zr швидким загартуванням з рідини була досліджена в ряді робіт [113, 118, 157–169], результати яких узагальнені на рис. 1.15, *а*. Згідно з ним, швидкозагартовані аморфні сплави можуть бути отримані в концентраційній області $x_{\text{Cu}} = 0,30\text{--}0,65$. Крім того, в системі в широкій концентраційній області при невисоких швидкостях охолодження були отримані об'ємні аморфні сплави [118, 142, 159, 162, 163, 170–177], рис. 1.15, *б*. В [159] методом лиття під тиском було отримано два сплави $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{15}$ і $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{40}$ у вигляді прутків діаметром близько 1 мм. В [118] отримано 3 аморфних сплави складу $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40-x}\text{Zr}_x$ ($x = 10, 20$ і 30) діаметром до 4 мм. Аморфні сплави складу $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_x\text{Zr}_{50-x}$ ($x = 0\text{--}50$) були отримані методами спінінгування та лиття в мідну форму в [162], при цьому сплав $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{7,5}\text{Zr}_{47,5}$ отриманий в формі стрижня діаметром 5 мм. В [170] литтям під низьким тиском були отримані об'ємні аморфні сплави в області складів з $x_{\text{Ti}} = 0,075\text{--}0,165$ і $x_{\text{Cu}} = 0,47\text{--}0,64$. Авторами роботи [163] методами спінінгування та лиття в мідну форму були отримані аморфні сплави в області складів $x_{\text{Cu}} = 0,51\text{--}0,52$ і $x_{\text{Ti}} = 0,06\text{--}0,09$. В [173] литтям в мідну форму були отримані об'ємні аморфні сплави в області складів з $x_{\text{Cu}} = 0,60$ і $x_{\text{Ti}} = 0,03\text{--}0,10$. Сплав складу $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_7\text{Zr}_{33}$ було отримано у вигляді прутка діаметром 4 мм. З використанням методу лиття під низьким тиском отримано три сплави в області складів з $x_{\text{Cu}} = 0,50$ і $x_{\text{Ti}} = 0,025\text{--}0,075$ [174]. Цим же методом в [175] було отримано два сплави складів $\text{Cu}_{56}\text{Ti}_{28}\text{Zr}_{16}$ і $\text{Cu}_{56,4}\text{Ti}_{9,8}\text{Zr}_{33,8}$. Метод лиття під тиском було використано в [176] для отримання чотирьох аморфних сплавів в області складів з $x_{\text{Cu}} = 0,50$ і $x_{\text{Ti}} = 0,02\text{--}0,08$. Відповідно до рис. 1.15, *б* об'ємні аморфні сплави трикомпонентної системи Cu–Ti–Zr можуть бути отримані в концентраційній області $x_{\text{Cu}} = 0,47\text{--}0,60$.

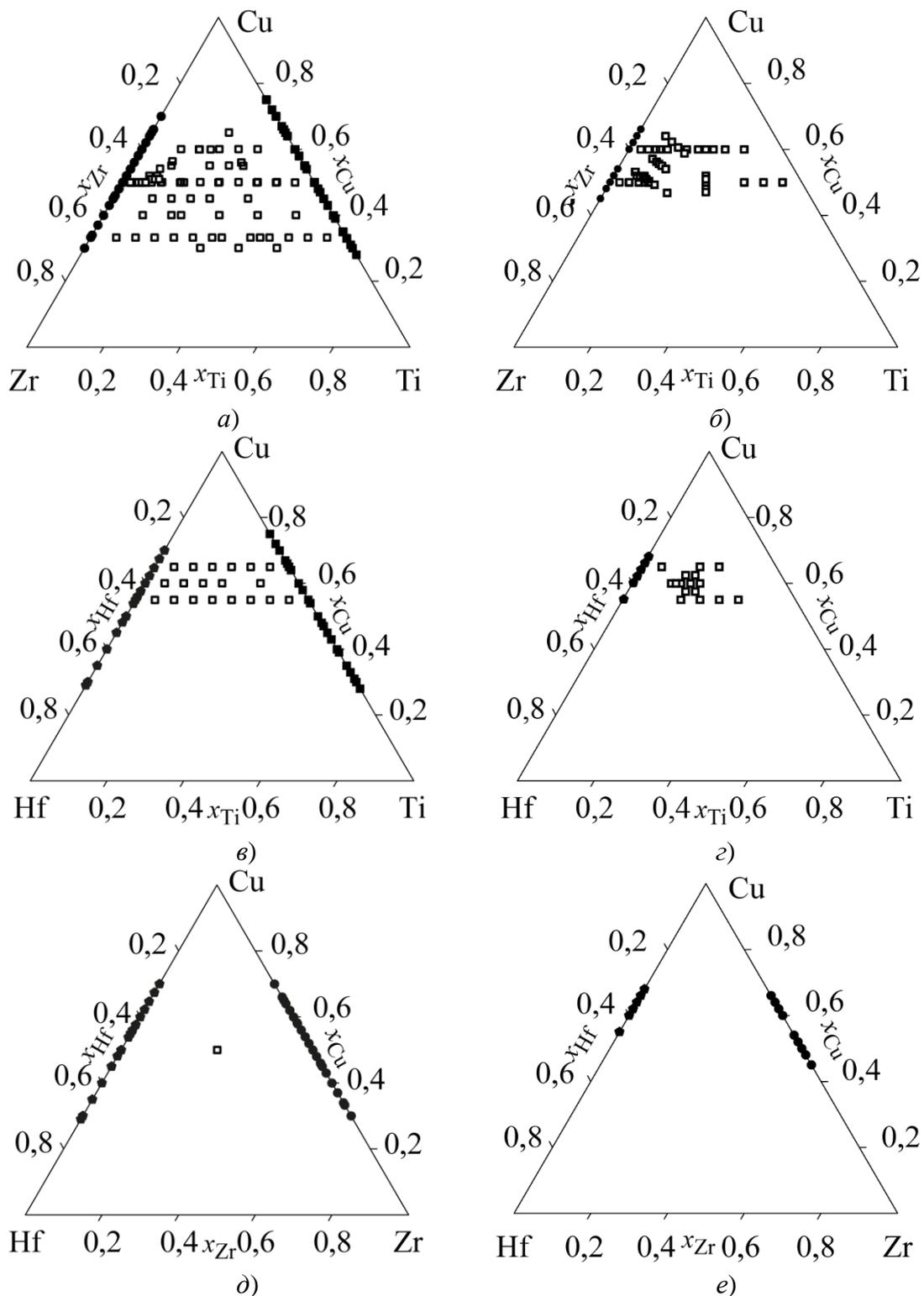


Рис. 1.15 – Склади аморфних сплавів: а) швидкозагартовані сплави Cu–Ti–Zr; б) об’ємні аморфні сплави Cu–Ti–Zr; в) швидкозагартовані сплави Cu–Ti–Hf; г) об’ємні аморфні сплави Cu–Ti–Hf; д) швидкозагартовані сплави Cu–Zr–Hf; е) об’ємні аморфні сплави Cu–Zr–Hf

В [118, 164, 178] методом спінінгування були отримані аморфні стрічки для сплавів системи Cu–Ti–Hf, склади яких наведено на рис. 1.15, в: $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_x\text{Ti}_{40-x}$ ($x = 5, 10, 15, 20, 30$ и 40) [118]; $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$ ($x = 5-45$) і $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35-x}\text{Ti}_x$ ($x = 5-35$) [178]; $\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{25}$ [164]. Інформація [118, 178, 179] про склади об'ємних аморфних сплавів системи Cu–Ti–Hf представлена на рис. 1.15, г. В [118] литтям в мідний кокіль були отримані об'ємні аморфні сплави системи Cu–Ti–Hf товщиною від 2 до 4 мм. Аморфний сплав найбільшої товщини (4 мм) мав склад $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$. В [178] методом всмоктування в мідний кокіль були отримані об'ємні аморфні сплави товщиною 2 мм для складів $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$ ($x = 15-30$) і $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35-x}\text{Ti}_x$ ($x = 5, 15$ і 20). Товщина окремих сплавів досягала 4 мм. В [179] методом лиття в мідний кокіль для сплавів $\text{Cu}_x\text{Hf}_y\text{Ti}_{100-x-y}$ ($x = 57,5-62,5$; $y = 22,5-28,75$) отримані об'ємні аморфні сплави товщиною від 2,4 до 4 мм, і товщиною 6 мм для складів $\text{Cu}_{57,5}\text{Hf}_{27,5}\text{Ti}_{15}$ та $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{27,5}\text{Ti}_{12,5}$.

В [164] методом спінінгування була отримана аморфна стрічка для сплаву $\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{25}\text{Zr}_{25}$, рис. 1.15, д. Літературні дані про можливість одержання об'ємних аморфних сплавів Cu–Zr–Hf наявні тільки для граничних бінарних систем Cu–Zr і Cu–Hf, рис. 1.15, е.

В [154, 180–183] методом спінінгування були отримані швидкозагартовані аморфні сплави Ni–Ti–Zr, рис. 1.16, а. В [154] отримані аморфні сплави складу $(\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{67})_{1-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0,05-0,25$). В [180] аморфні сплави одержані уздовж перерізу $\text{NiTi}_2\text{--NiZr}_2$. В [181] отримано два аморфних сплави складів $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{55}$ і $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{55}\text{Ti}_{25}$. В [182] отримано два сплави складів $\text{Ni}_{17}\text{Zr}_{41,5}\text{Ti}_{41,5}$ і $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{25}\text{Ti}_{25}$. В [183] отримані аморфні сплави складу $\text{Ni}_x\text{Zr}_{90-x}\text{Ti}_{10}$ ($x = 25-45$). Літературні дані про можливості утворення об'ємних аморфних сплавів Ni–Ti–Zr обмежуються даними [184], згідно з якими отримано сплав складу $\text{Ni}_{45}\text{Zr}_{35}\text{Ti}_{20}$, рис. 1.16, б.

В [182] методом спінінгування був отриманий аморфний сплав складу $\text{Ni}_{17}\text{Hf}_{41,5}\text{Ti}_{41,5}$ (рис. 1.16, в). Літературна інформація про можливості отримання об'ємних аморфних сплавів системи Ni–Ti–Hf відсутня.

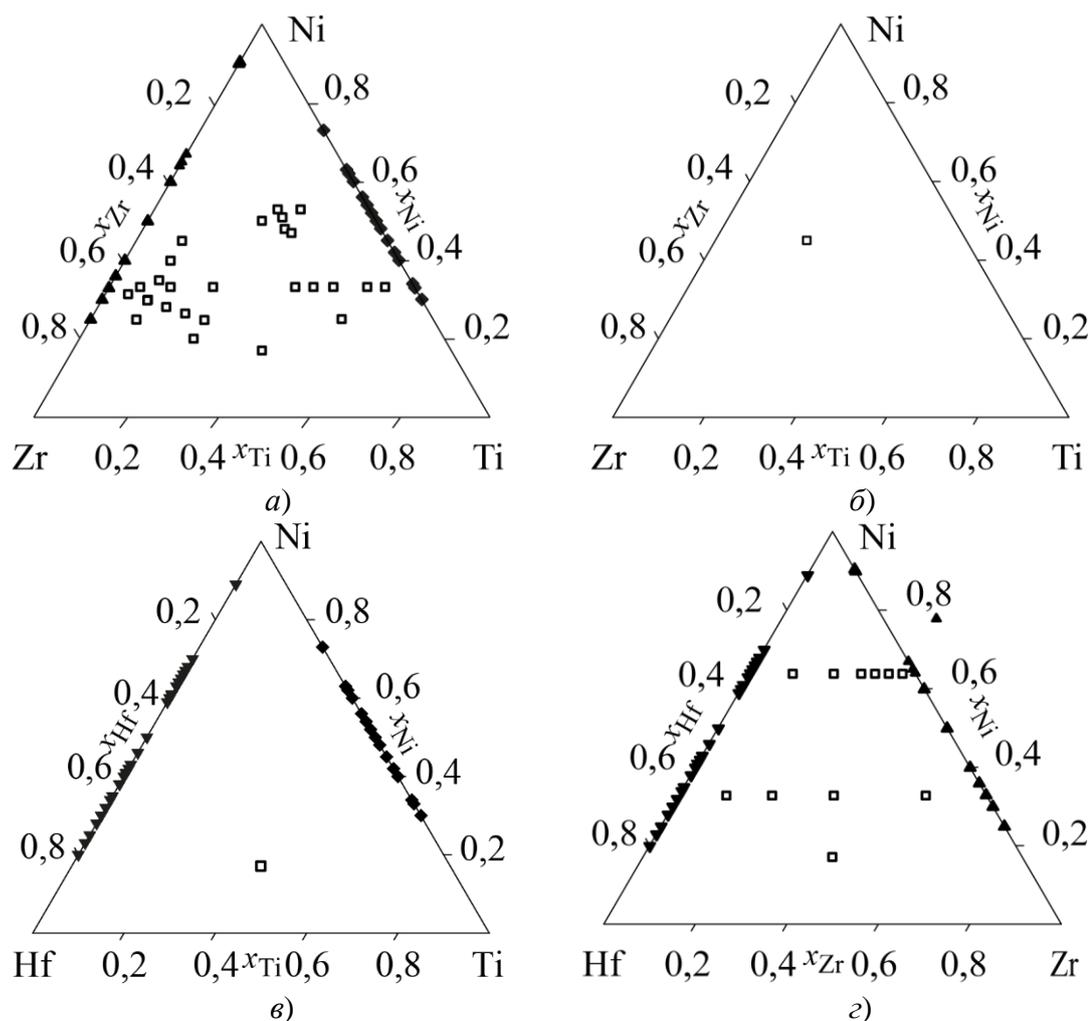


Рис. 1.16 – Склади аморфних сплавів: а) швидкозагартовані сплави Ni–Ti–Zr; б) об’ємні аморфні сплави Ni–Ti–Zr; в) швидкозагартовані сплави Ni–Ti–Hf; г) швидкозагартовані сплави Ni–Zr–Hf

Інформація про можливість одержання швидкозагартованих сплавів системи Ni–Zr–Hf наведена в роботах [185, 186], рис. 1.16, г. В [185] були одержані аморфні стрічки складів $\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{10,05}\text{Hf}_{56,95}$, $\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{20,1}\text{Hf}_{46,9}$, $\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{33,5}\text{Hf}_{33,5}$ і $\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{53,6}\text{Hf}_{13,4}$, а в [186] – $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{33}\text{Hf}_3$, $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{30}\text{Hf}_6$, $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{27}\text{Hf}_9$, $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{24}\text{Hf}_{12}$, $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{18}\text{Hf}_{18}$, $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_9\text{Hf}_{27}$. Літературні дані про утворення об’ємних аморфних сплавів системи Ni–Zr–Hf відсутні.

Таким чином, узагальнюючи розглянуту в цьому розділі інформацію, можна відзначити, що з точки зору термодинаміки розплавів і їх здатності до аморфізації розглянуті двокомпонентні системи є значно більш дослідженими у порівнянні з трикомпонентними системами. Термодинамічні властивості розплавів кожної із систем (Fe, Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf) були об’єктом

експериментального дослідження (хоча і не для кожної в достатній мірі) і тільки для трьох систем, а саме Co–Ti, Co–Hf і Fe–Ti, концентраційний інтервал аморфізації є недослідженим або дослідженим тільки частково.

Термодинамічні властивості розплавів розглянутих трикомпонентних систем не досліджені (за виключенням системи Cu–Ni–Zr).

Розглянуті трикомпонентні системи за станом дослідження концентраційних областей аморфізації розплавів можна умовно поділити на три групи. Першу групу складають системи, в яких такі концентраційні області досліджені детально: Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr. Для цих систем дані про склади двокомпонентних і трикомпонентних аморфних сплавів добре узгоджуються і взаємно доповнюють одне одного. Другу групу складають системи, в яких концентраційна область аморфізації досліджена частково: Co–Cu–Zr, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Ti–Hf і Ni–Zr–Hf. В таких системах відомі склади аморфних сплавів носять фрагментарний характер і потребують уточнення методами експерименту та/або наукового прогнозування. До третьої групи відносяться системи, в яких концентраційна область вивчена переважно для граничних двокомпонентних систем: Co–Cu–Ti, Co–Cu–Hf, Cu–Fe–Hf, Cu–Zr–Hf і Ni–Ti–Hf. В таких системах концентраційні області аморфізації розплавів потребують експериментального і теоретичного дослідження.

При цьому, експериментальні дані про термодинамічні властивості трикомпонентних розплавів розглянутих систем, як було зазначено вище, обмежуються тільки системою Cu–Ni–Zr і, тим самим, значно відстають від стану експериментальних досліджень їх здатності до аморфізації.

Таким чином, експериментальні дослідження і теоретичне моделювання термодинамічних властивостей аморфоутворюючих розплавів трикомпонентних систем металів другої половини 3d-ряду з IVB-металами є актуальним завданням сучасної фізико-хімічної теорії багатокомпонентних металевих розчинів. Вирішення цього завдання сприятиме поповненню існуючої інформації про термодинамічні властивості розплавів аморфоутворюючих систем і з'ясуванню закономірностей хімічної взаємодії металів в них.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДКИХ СПЛАВІВ І ФАЗОВИХ РІВНОВАГ

2.1 Методика калориметричного дослідження ентальпії змішування рідких сплавів

2.1.1 Конструкція високотемпературної ізопериметричної калориметричної установки

Ентальпії змішування двокомпонентних та трикомпонентних рідких сплавів були досліджені з використанням високотемпературного ізопериметричного калориметра, конструкція якого, методики проведення експерименту і обробки його результатів були детально описані раніше в [187, 188]. Калориметр виготовлено на базі високотемпературної вакуумної печі СШВЛ-0.6.2/16-М01. До складу установки входять: система вакуумування і напуску інертного газу, власне калориметр (рис. 2.1), система регулювання і автоматичного підтримання температури, вимірювальна система.

Перед початком експерименту камеру, що містить калориметр і нагрівач, вакуумують і заповнюють інертним газом. До складу системи вакуумування і напуску інертного газу входять: форвакуумний насос 2НВР-5ДМ, дифузійний насос Н-05, джерело інертного газу, мановакууметр і вакууметр ВИТ-3, вакуумний затвор і систему вакуумних кранів. Залишковий тиск у вакуумній камері після вакуумування не перевищував $5 \cdot 10^{-2}$ Па. Експерименти проводилися в атмосфері аргону при максимальному надлишковому тиску $5 \cdot 10^4$ Па.

На рис. 2.1 наведено схему центральної частини калориметра. Калориметрична комірка (1) зроблена з молібдену і містить змонтовану в ній вимірювальну диференціальну термобатарю (2) і тигель (3) з досліджуваною

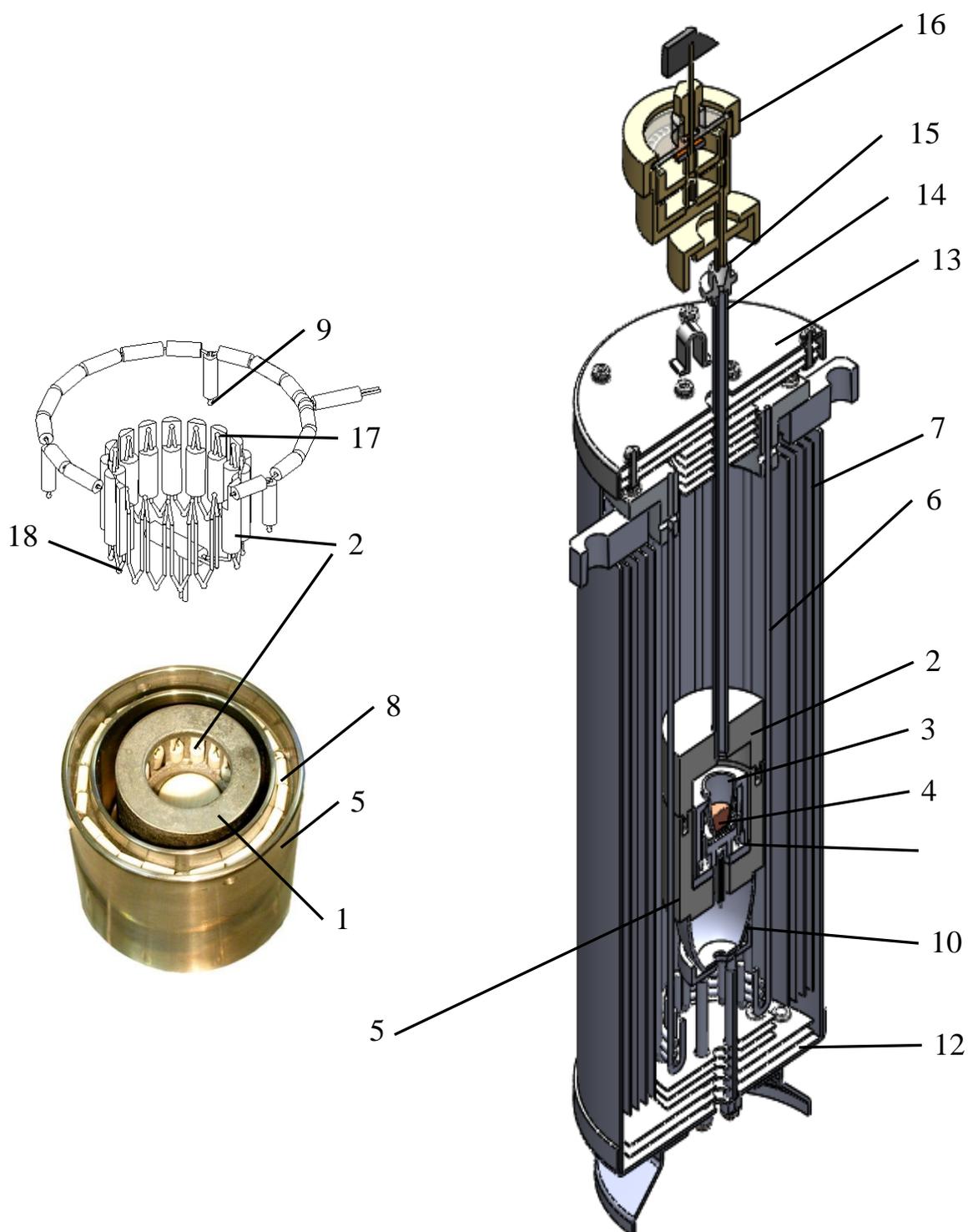


Рис. 2.1 – Основні конструктивні елементи калориметру (пояснення в тексті)

речовиною (4). Комірка (1) поміщена в порожнисту частину масивного молібденового блоку (5), встановленого всередині ізотермічної зони вольфрамового нагрівача (6), оточеного для зменшення тепловтрат блоком екранів (7) з тонких листів молібдену. Висока температура в калориметричній камері створюється розсіюванням великої потужності на U-образному нагрівачі (6). Висота нагрівача – 310 мм, внутрішній діаметр 80 мм. Для вимірювання з високою точністю температури експерименту, що дорівнює температурі блоку (5), в ньому змонтована батарея термопар (8), яка складається з трьох послідовно включених вольфрам-ренієвих термопар (9). Блок (5) виконує функції ізотермічної оболонки. Велика маса блоку (2,9 кг), і, отже, його велика теплоємність, сприяє згладжуванню коливань температури нагрівача, що, поряд з високою теплопровідністю матеріалу, призводить до утворення в порожнистій внутрішній частині блоку (5) простору, що характеризується однорідністю та безградієнтністю температурного поля ($\vec{\nabla}T \approx 10^{-2}$ К/мм).

Тигель, комірка і блок ізольовані один від одного прокладками і підставками з алунду (10) для поліпшення умов їх термостатування. Електроди (11) диференціальної термобатареї (2) виведені назовні через отвори в нижній частині молібденового блоку, прокладках з алунду (10) та нижній кришці блока екранів (12). У верхній частині блоку (5) та верхній кришці блока екранів (13) виконано отвір, через який встановлено трубку скидання (14) зразків в тигель (3). На верхній кінець трубки скидання (14) надівається спрямовуюча воронка (15), що служить одночасно для її центрування. Зразки потрапляють в воронку з двох'ярусного барабанного дозатора (16), встановленого на кришці печі. Розріз 3D-моделі центральної частини калориметра показано на рис. 2.2.

До складу вимірювальної системи входять термопарний датчик і дві паралельні системи реєстрації сигналу. Термопарний датчик складається з трьох послідовно включених вольфрам-ренієвих термопар (9), що служать для вимірювання температури блоку, яка дорівнює температурі експерименту, і

диференціальної батареї термопар (2). Тепловий потік, що виникає між верхніми (17) і нижніми (18) спаями диференціальної термобатареї, фіксується системами реєстрації сигналу. Чутливість диференціальної батареї термопар залежить від температури і змінюється від 0,04 мВ/Вт при температурі 1500 К до 0,02 мВ/Вт при температурі 1900 К. Частина сигналу компенсується на потенціометрі Р-363, а друга частина, посилюється і подається для реєстрації на самописний потенціометр КСП-4, де записується у вигляді кривих теплообміну (рис. 2.3 і 2.4).

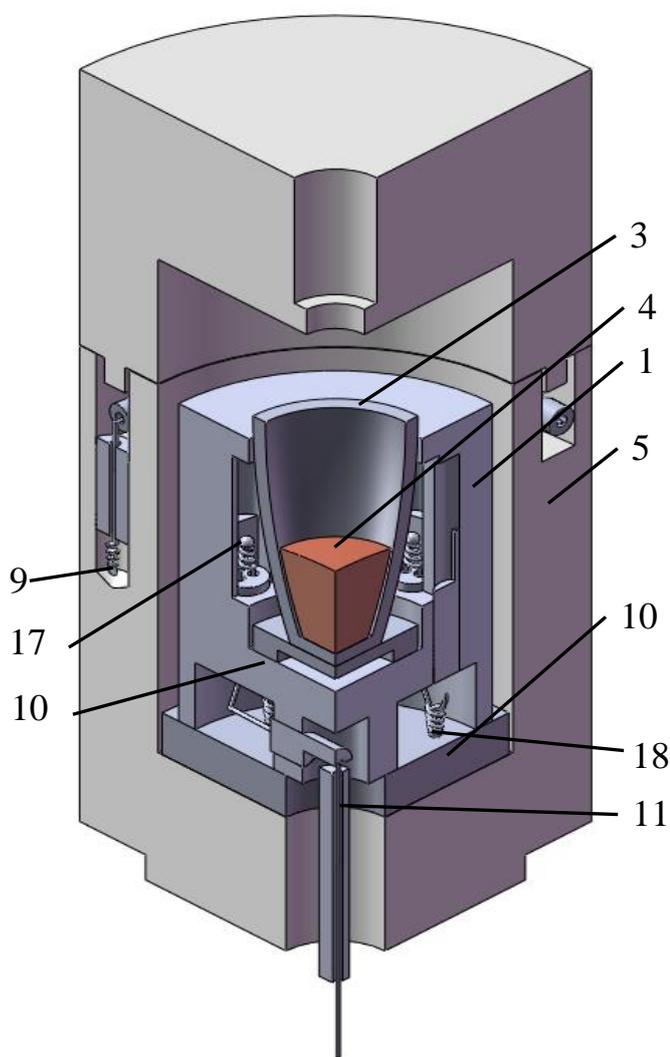


Рис. 2.2 – Розріз 3D-моделі центральної частини калориметру (пояснення в тексті)

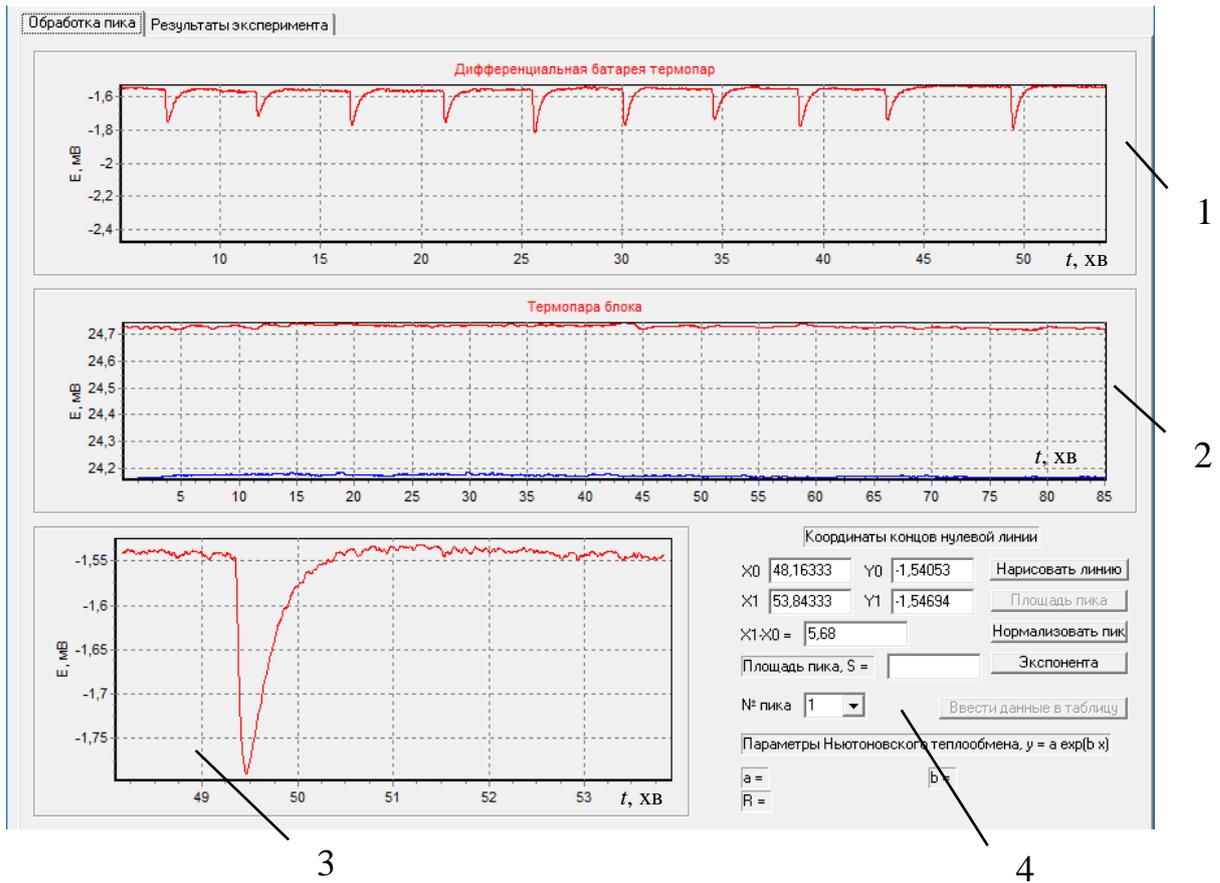


Рис. 2.3 – Интерфейс программы «Peak processing» (пояснения в тексте)

Паралельно сигнал з термопарного датчика реєструється багатофункціональною системою збору даних Е-270, укомплектованою двома субмодулями – вимірювачами напруги термопар з діапазоном вимірювань від -25 до $+75$ мВ, розрядністю 15 біт і похибкою оцифрування 4 мкВ (при частоті 5 Гц). Модуль підключено до USB-інтерфейсу комп'ютера, в якому працює спеціальне програмне забезпечення «Е-270win», що записує дані в пам'яті комп'ютера і забезпечує візуальний контроль за ходом експерименту. Надалі, за допомогою розробленої в лабораторії програми «Peak processing», відбувається обробка масиву експериментально отриманих даних, з метою розрахунку площ фігур теплообміну, записаних в ході експерименту. На рис. 2.3 представлений інтерфейс даної програми. У ньому можна виділити кілька функціональних вікон. Записані в ході експерименту фігури теплообміну виводяться у вікні № 1, збільшену ділянку якого, демонструє

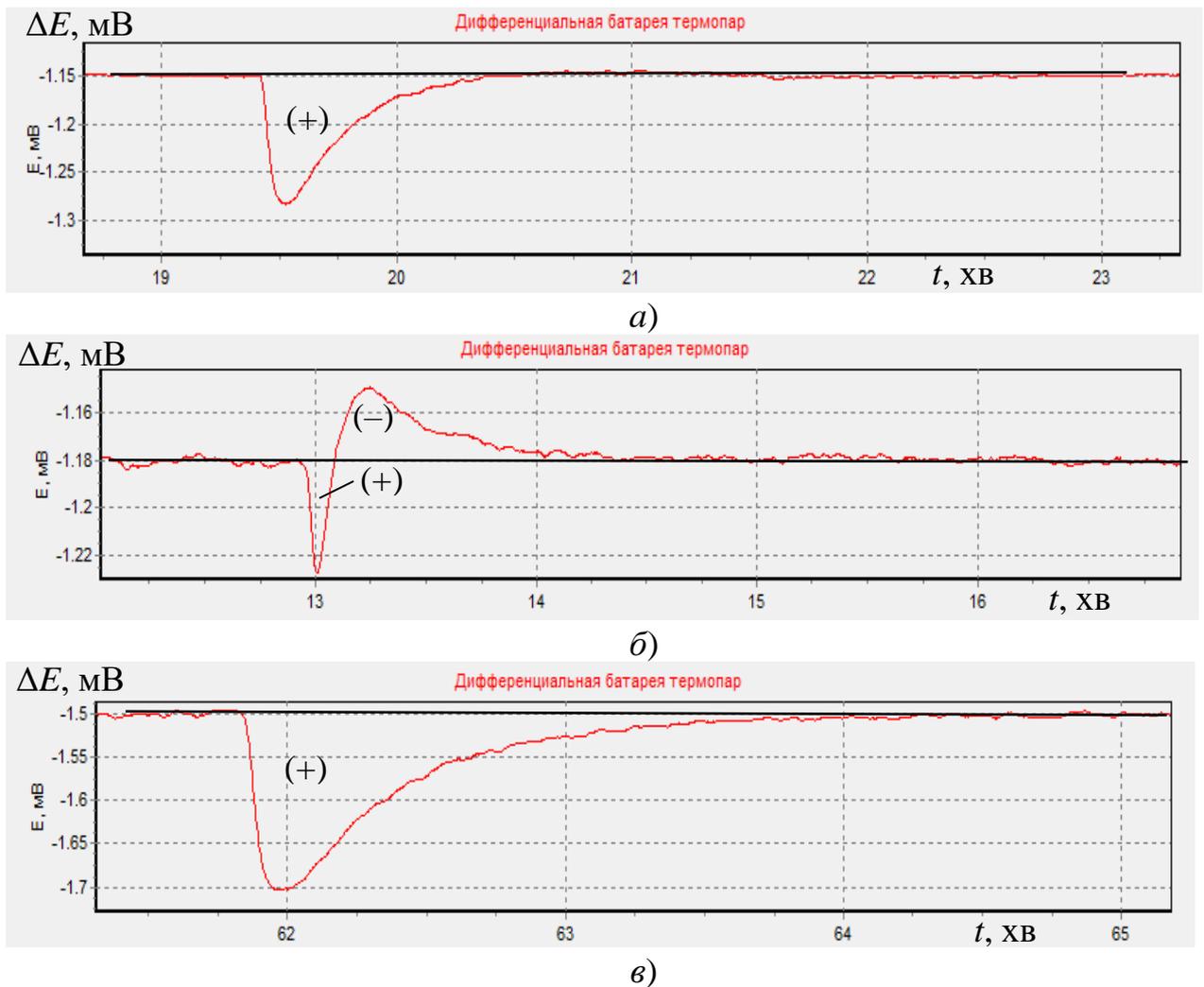


Рис. 2.4 – Типовий вид калориметричних піків при вивченні ентальпії змішування рідких сплавів системи Co–Cu–Zr: а) пік при калібруванні зразками кобальту; б) пік при розчиненні зразків цирконію; в) пік при калібруванні зразками вольфраму

вікно № 3. Зміна температури блоку і температури нагрівача в певний момент часу показана у вікні № 2. Розрахунки площ кривих теплообміну $\int \Delta T dt$ здійснюється у вікні № 4 шляхом визначення точки початку запису піка t_0 і точки, що відповідає моменту закінчення теплообміну t_∞ в результаті взаємодії введеного зразка металу-добавки в тигель з рідким розплавом. Після визначення координат цих точок розраховується площа фігури теплообміну, що відповідає тепловому ефекту взаємодії добавки з розплавом в тиглі. На рис. 2.4, в якості прикладу, наведені калориметричні піки, отримані при вивченні ентальпій змішування рідких сплавів системи Co–Cu–Zr.

Регулювання та підтримка температури здійснюється блоком БР прецизійного програмного терморегулятора РИФ-101, підключеного до первинної обмотки понижуючого трансформатора. Зі вторинної обмотки потужність подається на вольфрамовий нагрівач. Автоматична підтримка температури здійснюється в межах $\pm 0,2$ К в робочому інтервалі температур 1000–2000 К.

2.1.2 Методики проведення калориметричного експерименту і обробки його результатів

По ходу експерименту послідовно в розплав вводились добавки компонентів або еталонних речовин із розташованого на кришці печі барабанного дозатора і реєстрації відповідних кривих теплообміну.

Тепловий ефект процесу, що перебігає, оцінювали за площею під кривою теплообміну, яка відповідає значенню інтеграла $\int \Delta T dt$ (рис. 2.5). На осі часу цього рисунка t_0 – час початку теплообміну; t_∞ – час закінчення теплообміну розчину з оболонкою.

Для визначення коефіцієнта теплообміну K в кожному досліді проводилось калібрування калориметра шляхом скидання в тигель зразків металу розчинника на початку експерименту і зразків вольфраму в кінці досліді. Коефіцієнт теплообміну для i -го зразка розраховували за формулою:

$$K_i = -\frac{\Delta H_{298}^T n_i}{\int \Delta T dt}, \quad (2.1)$$

де ΔH_{298}^T – високотемпературна складова ентальпії еталонної речовини; n_i – число молей еталонної речовини. Розрахунок площі під кривою теплообміну $\int \Delta T dt$ здійснюється шляхом чисельного інтегрування від часу початку теплообміну t_0 до часу закінчення процесу теплообміну t_∞ . Розмірність коефіцієнту теплообміну – кДж/(мВ·с).

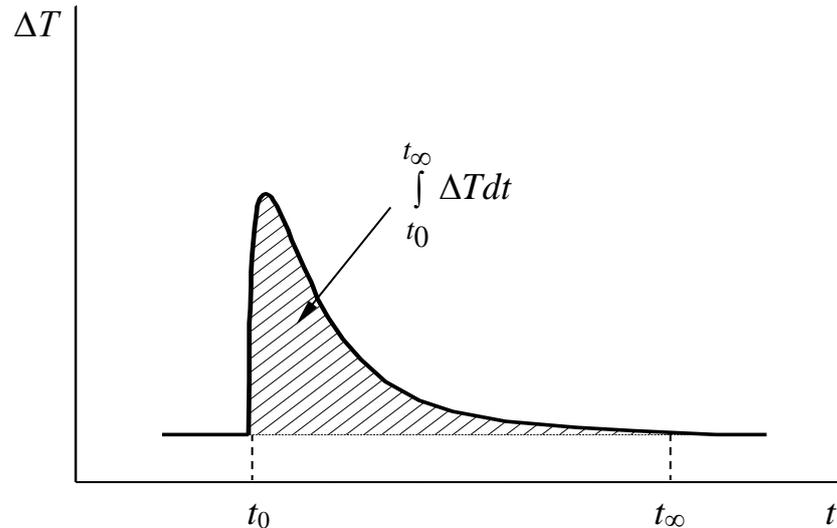


Рис. 2.5 – Крива теплообміну і пояснення до методики визначення теплових ефектів за площею калориметричного піка

При обробці результатів великої кількості експериментів (сотні незалежних досліджень) було встановлено, що коефіцієнт теплообміну калориметра в ході експерименту залишається незмінним або залежить лінійно від кількості речовини в тиглі. Така залежність може бути пов'язана з двома основними причинами: збільшенням сумарної теплоємності тигля з розплавом і збільшенням поверхні розплаву. Обидві причини призводять до змін умов теплообміну у калориметричній комірці. В такому випадку залежність коефіцієнта теплообміну калориметра від маси сплаву може бути описана наступним чином

$$K_i = at + b, \quad (2.2)$$

де a і b – коефіцієнти лінійної регресії, що визначаються за методом найменших квадратів; m – маса сплаву в тиглі, г. Приклади залежності коефіцієнта теплообміну калориметра в ході деяких експериментів показані на рис. 2.6.

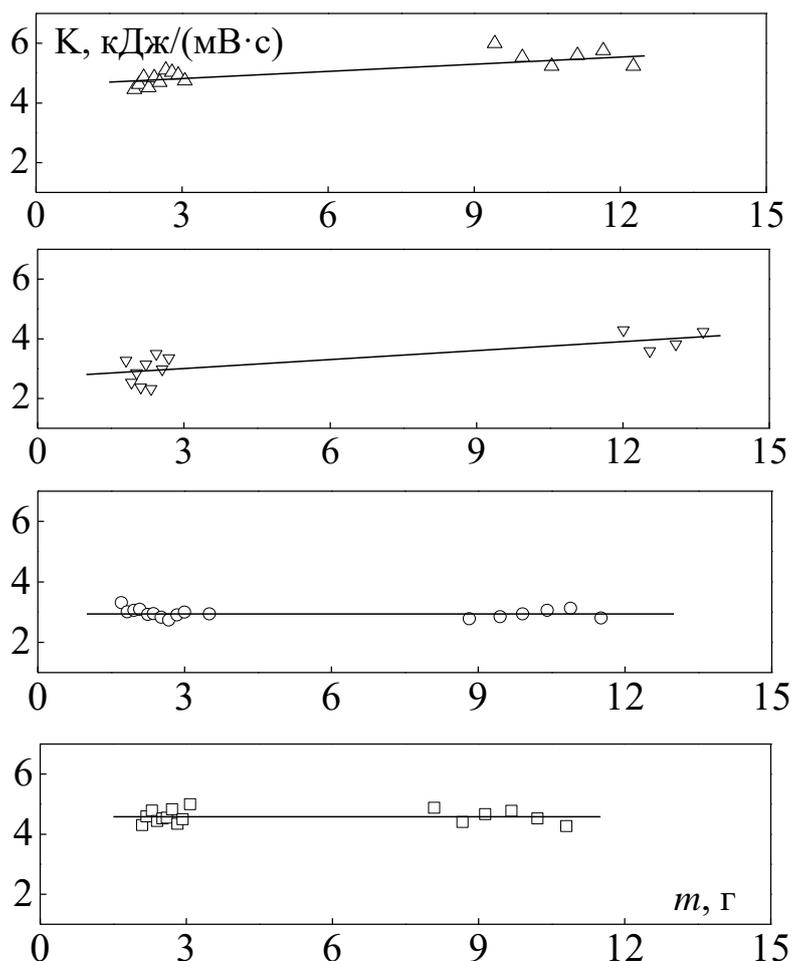


Рис. 2.6 – Приклади залежності коефіцієнту теплообміну калориметра від маси розплаву в тиглі

Знаючи, таким чином, коефіцієнт теплообміну калориметра, можна перейти до розрахунку теплового ефекту Q_1 , який супроводжує процес взаємодії добавки металу з розплавом в тиглі. Тепловий ефект Q_1 складається з теплового ефекту змішування добавки з розплавом $Q_{зм}$ і теплоти необхідної для нагріву добавки від 298 К до температури досліду T . Таким чином, з урахуванням того, що при позитивному тепловому ефекті в ядрі калориметра відбувається зменшення температури, рівняння теплового балансу має вигляд

$$Q_1 = -n_i \Delta H_{298}^T - Q_{зм}. \quad (2.3)$$

Визначивши з (2.3) $Q_{зм}$, отримаємо

$$Q_{зм} = -n_i \Delta H_{298}^T - Q_1. \quad (2.4)$$

Ця величина може бути використана як для розрахунку інтегральної ентальпії змішування розплавів [189, 190], так і для визначення парціальної ентальпії змішування компонента [53, 187, 188, 191–193].

Маси зразків добавки металу Me були підібрані таким чином, щоб при їх розчиненні склад розплаву змінювався не більше, ніж на $\Delta x_{Me} = 0,010\text{--}0,015$. Це дозволило за площею під кривою теплообміну розрахувати парціальну ентальпію змішування добавки Me

$$\Delta_m \bar{H}_{Me} = -\Delta H_{298}^T - \frac{K}{n_i} \int_{t_0}^{t_\infty} \Delta T dt. \quad (2.5)$$

У роботі були проведені експерименти по вивченню ентальпій змішування в двокомпонентних і трикомпонентних розплавах. У випадку бінарних розплавів схема проведення експерименту полягала у додаванні до рідкого розплаву металу-розчинника зразків еталонних речовин (на початку експерименту – зразків металу-розчинника, в кінці експерименту – вольфраму) і зразків другого компонента досліджуваного бінарного сплаву [194]. Схеми проведення експериментів у випадку дослідження трикомпонентних розплавів представлені на рис. 2.7. Згідно схеми, дослідження парціальної ентальпії змішування третього компонента С в рідких сплавах трикомпонентної системи А–В–С виконувалися вздовж розрізу з постійним відношенням x_A/x_B , стартуючи з двокомпонентних розплавів А–В [192, 193].

На початку кожного експерименту тигель містить початкову наважку металу–розчинника А. Калібрування калориметра здійснювали додаванням десяти зразків металу-розчинника А. Для отримання бінарного сплаву А–В необхідного складу в тигель з металом-розчинником вводилися добавки другого компонента В. Після тривалої витримки з метою вирівнювання хімічного складу розплаву А–В, в тигель вводилися добавки третього компонента С, парціальну ентальпію змішування якого розраховували з використанням рівняння (2.5). В кінці кожного експерименту в тигель з розплавом вводили шість калібрувальних зразків вольфраму.

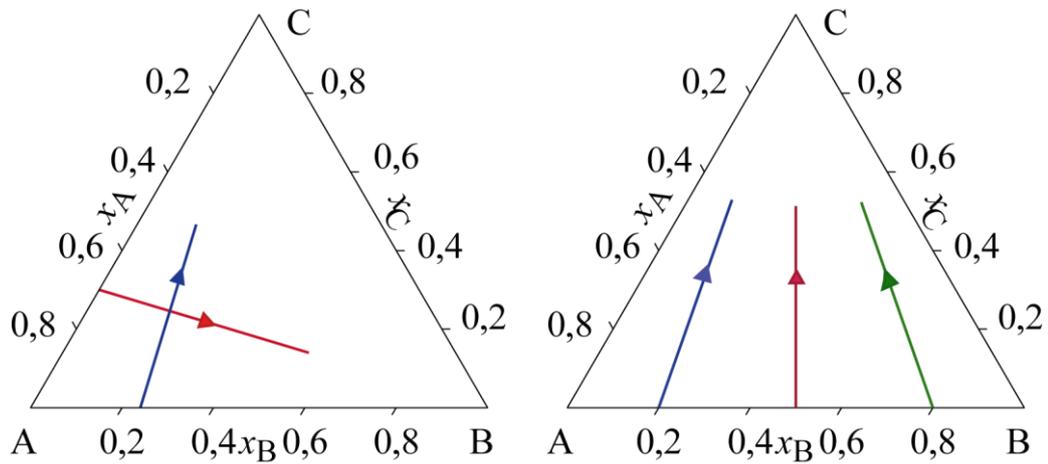


Рис. 2.7 – Схеми проведення експериментів з вивчення парціальних ентальпій змішування компонентів В і С в розплавах системи А–В–С

Достовірність отриманих на нашій калориметричній установці результатів була перевірена при дослідженні високотемпературних складових ентальпій чистих компонентів і тестових систем [187,195] (система Cu–Ge), [196] (система Cu–Zn), [197] (система Cu–Fe).

2.1.3 Методика апроксимації результатів експерименту

Результати вивчення парціальної ентальпії змішування металу В в бінарному розплаві системи А–В описувалися з використанням α_B -функції $\alpha_B = \Delta_m \bar{H}_B / (1 - x_B)^2$, концентраційну залежність якої представляли поліноміальними моделями по методу найменших квадратів за методикою [195]. Процедура апроксимації α_B -функції заснована на побудові лінійної щодо параметрів моделі

$$\eta(x) = \theta_0 \varphi_0(x) + \theta_1 \varphi_1(x) + \dots + \theta_r \varphi_r(x), \quad (2.6)$$

де $\varphi_0(x), \varphi_1(x), \dots, \varphi_r(x)$ – задані базисні функції, і знаходженні набору сталих коефіцієнтів $\{\theta_i\}$ з умови досягнення мінімуму суми квадратів похибок $\beta = \sum_i [\alpha_i - \eta(x_i)]^2$.

Найчастіше для апроксимації використовують моделі з простими

поліномами, які мають вигляд $\eta(x) = \theta_0 + \theta_1x + \dots + \theta_r x^r$. Однак при вирішенні задачі апроксимації така модель має ряд серйозних недоліків, основними з яких є сильна лінійна залежність коефіцієнтів і небезпека накопичення помилок округлення при роботі на ЕОМ, що призводять до принципової неможливості адекватного опису складних функціональних залежностей. Ці труднощі можуть бути подолані при використанні в якості базисних функцій ортогональних або ортонормованих поліномів [195]. Знаходження коефіцієнтів відповідних ортонормованих базисних функцій ми проводили рекурсивним методом Форсайта [198]. Надалі коефіцієнти моделей з ортонормованими поліномами перераховували в коефіцієнти моделей з простими поліномами. У підсумку функція парціальної ентальпії змішування металу В в розплаві, описується наступним виразом

$$\Delta_m \bar{H}_B(x_B) = (1 - x_B)^2 (b_0 + b_1 x_B + b_2 x_B^2 + \dots + b_j x_B^j). \quad (2.7)$$

де b_j – коефіцієнт відповідної моделі для α_B -функції парціальної ентальпії змішування металу В. Ми вважали, що експериментальні дані, які є функціями ряду безпосередньо вимірюваних величин (температури, площ під кривими фігур теплообміну, мас добавок металів) і табличних значень ентальпій чистих компонентів, несуть в собі інформацію про випадкові похибки вимірів. З метою визначення характеристик розсіювання всі отримані значення вважали незалежними і такими, що мають однакову точність.

Ступінь полінома, що адекватно описує дані, визначали за допомогою критерію Фішера при довірчій ймовірності 95%. Розрахунки проводили за програмою ONPFC [195]. Програма забезпечувала опис сукупності експериментально отриманих значень парціальних ентальпій моделлю з ортонормованими поліномами, розрахунок трьох ентальпій системи (двох парціальних і інтегральної) з довірчими інтервалами, що дорівнюють двом середньоквадратичним відхиленням описуваної функції, і розрахунок коефіцієнтів для лінійної моделі з простими поліномами, що описує концентраційну залежність вивченої термодинамічної властивості.

Інтегральна ентальпія змішування і парціальна властивість компонента А розраховували відповідно до рівняння Гіббса-Дюгема

$$\Delta_m H = (1 - x_B) \int_0^{x_B} \frac{\Delta_m \bar{H}_B}{(1 - x_B)^2} dx_B, \quad (2.8)$$

і були представлені моделями з простими поліномами

$$\Delta_m H(x_B) = x_B(1 - x_B) \sum_{i=0}^N q_i x_B^i, \quad \Delta_m \bar{H}_A(x_B) = x_B^2 \sum_{i=0}^N a_i x_B^i, \quad (2.9)$$

де q_j, a_j - коефіцієнти відповідних моделей для α -функції інтегральної ентальпії змішування і парціальної ентальпії змішування компонента А.

Коефіцієнти моделей (2.7)–(2.9) пов'язані між собою співвідношеннями

$$a_i = (i + 1)(q_i - q_{i+1}), \quad b_i = (i + 1)q_i, \quad a_i = b_i - b_{i+1}(i + 1)/(i + 2).$$

При вивченні парціальних ентальпій змішування компонентів трикомпонентних розплавів, отримані за однією із схем (рис. 2.7) і розраховані за рівнянням (2.5) дані про парціальну ентальпію змішування компонента С піддавали апроксимації, подібній до використаній для двокомпонентних систем. У підсумку функція парціальної ентальпії змішування компонента С уздовж дослідженого розрізу описувалася наступним виразом

$$\Delta_m \bar{H}_C(x_C) = (1 - x_C)^2 (b_0 + b_1 x_C + b_2 x_C^2 + \dots + b_j x_C^j), \quad (2.10)$$

де b_j – коефіцієнт відповідної моделі для α_C -функції парціальної ентальпії змішування компонента С.

Інтегральну ентальпію змішування трикомпонентних сплавів розраховували шляхом інтегрування рівняння Гіббса-Дюгема за формулою

$$\Delta_m H = (1 - x_C) \left[\Delta_m H_{x_C=0} + \int_0^{x_C} \frac{\Delta_m \bar{H}_C}{(1 - x_C)^2} dx_C \right]_{x_A/x_B}, \quad (2.11)$$

де $\Delta_m H$ – інтегральна ентальпія змішування уздовж розрізу з постійним відношенням молярних часток першого і другого компонентів x_A і x_B ; $\Delta_m \bar{H}_C$ – парціальна ентальпія змішування третього компонента С при його вмісті в розплаві x_C ; $\Delta_m H_{x_C=0}$ – інтегральна ентальпія змішування у вихідній бінарній системі А–В при співвідношенні концентрацій x_A/x_B . Розрахунки проводили за програмою TERNARY (програма розроблена в Київському Національному Університеті імені Тараса Шевченка). Програма забезпечує опис сукупності експериментально отриманих значень парціальних ентальпій у вигляді α_C -функції моделлю з ортонормованими поліномами, розрахунок двох ентальпій системи (парціальної ентальпії $\Delta_m \bar{H}_C$ і інтегральної $\Delta_m H$) з довірчими інтервалами, рівними двом середньоквадратичним відхиленням згладжуючої функції з урахуванням експериментальної похибки у визначенні $\Delta_m H_{x_C=0}$, і розрахунок коефіцієнтів для лінійної моделі з простими поліномами, що описує концентраційну залежність α_C -функції вивченої термодинамічної властивості.

Наступний етап полягав у описі концентраційної залежності ізотерми інтегральної ентальпії змішування трикомпонентної системи у всій концентраційній області. Для цього функція $\Delta_m H$ була представлена з використанням виразу Редліха-Кістера-Муджіану [199]

$$\Delta_m H = x_A x_B \sum_{i=0}^v (x_A - x_B)^i \cdot {}^i A_{A-B} + x_B x_C \sum_{i=0}^v (x_B - x_C)^i \cdot {}^i A_{B-C} + x_A x_C \sum_{i=0}^v (x_A - x_C)^i \cdot {}^i A_{A-C} + x_A x_B x_C (x_A A_A + x_B A_B + x_C A_C), \quad (2.12)$$

де ${}^i A_{A-B}$, ${}^i A_{B-C}$ та ${}^i A_{A-C}$ – параметри формули Редліха-Кістера, що описують ентальпію змішування у відповідній двокомпонентній системі; v – ступінь полінома Редліха-Кістера у відповідній бінарній системі;

A_A , A_B , і A_C – коефіцієнти моделі, що враховують внесок металу в потрібну взаємодію в системі А–В–С.

Параметри ${}^iA_{A-B}$, ${}^iA_{B-C}$, та ${}^iA_{A-C}$ приймали відповідно до моделі термодинамічних властивостей відповідної двокомпонентної системи. Коефіцієнти A_A , A_B , і A_C знаходили за методом найменших квадратів з використанням калориметричних даних, отриманих в даній роботі. Оптимізація цих параметрів була виконана з використанням програми «Thermo-Calc».

2.2 Методика опису температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів в рамках моделі асоційованого розчину

Температурно-концентраційна залежність термодинамічних властивостей розплавів двох-, трьох- і багатоконпонентних систем, що характеризуються від'ємними відхиленнями від ідеальності, можуть бути описана з використанням моделі асоційованого розчину (МАР). Основні положення моделі та її формалізм були наведені у фундаментальній роботі [200], а в застосуванні до термодинамічних функцій змішування розплавів перехідних металів в [99, 201, 202]. В рамках МАР передбачається, що для систем із сильною взаємодією компонентів температурно-концентраційна залежність термодинамічних властивостей розплаву може бути пов'язана з упорядкуванням в ньому частинок за принципом близького хімічного порядку (chemical short-range order), інакше кажучи, з утворенням асоціатів. Асоціати можна трактувати як відносно стійку конфігурацію групи частинок, час життя якої більше періоду міжчастинкових коливань [203]. Таким чином, в асоційованих розплавах від'ємні відхилення термодинамічних функцій змішування від закону Рауля можуть бути пов'язані з взаємодією, що призводить до утворення асоціатів [202]. Дана модель передбачає існування в

розплаві динамічної рівноваги між різносортними одноатомними частинками і асоціатами з них.

2.2.1 Двокомпонентні системи

В рамках моделі ідеального асоційованого розчину (МАР) реальний розчин А–В розглядають як ідеальну суміш мономерів (A_1 , B_1) і асоціатів $A_{i_n} B_{j_n}$, що утворюються з них, рівноважний склад якої характеризується протіканням N реакцій [99, 201, 202]



У наближенні ідеального асоційованого розчину всі його компоненти – мономери і асоціати – утворюють ідеальний розчин. Тому для коефіцієнтів активності компонентів асоційованого розчину можемо записати

$$\gamma_{A_1} = \gamma_{B_1} = \gamma_{A_{i_n} B_{j_n}} = 1.$$

Тоді рівноважний склад реакції (2.13) може бути розрахований на підставі відповідних N рівнянь закону діючих мас:

$$K_n = \frac{x_n}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}}, \quad (2.14)$$

де K_n – константа рівноваги реакції утворення n -ого асоціату $A_{i_n} B_{j_n}$;

x_n – молярна частка n -ого асоціату $A_{i_n} B_{j_n}$;

x_{A_1} , x_{B_1} – мольні доли мономерів в асоційованому розчині. Як форма подання

температурної залежності константи рівноваги відповідної реакції асоціації використовують її зв'язок з термодинамічними характеристиками асоціатів, що утворюються:

$$K_n = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_n}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_n}{RT}\right), \quad (2.15)$$

де $\Delta_{\text{assoc}} S_n$ – ентропія утворення n -ого асоціату $A_{i_n} B_{j_n}$;

$\Delta_{\text{assoc}}H_n$ – ентальпія утворення n -ого асоціату $A_{i_n}B_{j_n}$. У цьому випадку модель являє собою систему нелінійних рівнянь, параметрами якої є вибрані число N і склад асоціатів, а також параметри їх утворення $\Delta_{\text{assoc}}S_n$ і $\Delta_{\text{assoc}}H_n$:

$$x_n = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}}S_n}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}}H_n}{RT}\right)x_{A_1}^{i_n}x_{B_1}^{j_n}, \quad (2.16)$$

$$a_A = x_{A_1} = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N i_n x_n, \quad (2.17)$$

$$a_B = x_{B_1} = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N j_n x_n, \quad (2.18)$$

$$x_{A_1} + x_{B_1} + \sum_{n=1}^N x_n = 1, \quad (2.19)$$

$$\Delta_m H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta_{\text{assoc}}H_{A_{i_n}B_{j_n}} x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n}, \quad (2.20)$$

де $a_A \equiv x_{A_1}$, $a_B \equiv x_{B_1}$ – активності компонентів в розплаві, еквівалентні

мольним долям відповідних мономерів;

x_A , x_B – мольні долі компонентів;

$\Delta_m H$ – інтегральна ентальпія змішування. Фізична картина взаємодії в розплавах накладає на рішення системи рівнянь МАР ряд додаткових умов:

$$0 < a_A < 1; \quad (2.21)$$

$$0 < a_B < 1; \quad (2.22)$$

$$0 < x_n < 1; \quad (2.23)$$

$$\Delta_{\text{assoc}}H_n < 0; \quad (2.24)$$

$$\Delta_{\text{assoc}}S_n < 0. \quad (2.25)$$

2.2.2 Трикомпонентні системи

Для трикомпонентного рідкого сплаву системи А–В–С, в якому сильна взаємодія відбувається між атомами систем А–С і В–С, а в системі А–В така взаємодія відсутня, можуть бути записані рівняння реакцій асоціації типу



де A_1, B_1, C_1 – одноатомні неасоційовані компоненти асоційованого розчину (мономери);

$A_{a_j} C_{c_j}, B_{b_k} C_{c_k}$ – двокомпонентні асоціати, що утворилися з мономерів;

$a_j, c_j, b_k, i c_k$ – стехіометричні коефіцієнти відповідних двокомпонентних асоціатів.

Енергія Гіббса змішування трикомпонентного розплаву системи А–В–С може бути описана виразом

$$\Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, T) = RT \sum_{i=A,B,C} x_i \ln(x_i) + \Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_B, x_C, T), \quad (2.28)$$

де $\Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_B, x_C, T)$ – надлишкова складова енергії Гіббса змішування, яка може бути представлена за допомогою наступного виразу:

$$\begin{aligned} \Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_B, x_C, T) = & \Delta_m G_{A-C}^{\text{ex},L}(x_A, x_C, T) + \Delta_m G_{B-C}^{\text{ex},L}(x_B, x_C, T) + \\ & + \Delta_m G_{A-B}^{\text{ex},L}(x_A, x_B, T) + \Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},L}(x_A, x_B, x_C, T). \end{aligned} \quad (2.29)$$

В даному випадку складові $\Delta_m G_{A-C}^{\text{ex},L}(x_A, x_C, T)$ і $\Delta_m G_{B-C}^{\text{ex},L}(x_B, x_C, T)$ представляють надлишкову енергію Гіббса змішування рідких сплавів систем А–С і В–С. Ці складові можуть бути описані моделлю AP, параметрами якої є число асоціатів $N = J + K$ (J – число двокомпонентних асоціатів, утворення яких розглядається у розплавах системи А–С, K – у розплавах системи В–С),

їх склад $A_{aj}C_{cj}$, $B_{bk}C_{ck}$ ентальпії $\Delta_{\text{assoc}}H_{A_{aj}C_{cj}}$, $\Delta_{\text{assoc}}H_{B_{bk}C_{ck}}$ і ентропії $\Delta_{\text{assoc}}S_{A_{aj}C_{cj}}$, $\Delta_{\text{assoc}}S_{B_{bk}C_{ck}}$ їх утворення:

$$\Delta_m G_{A-C}^{\text{ex,L}}(x_A, x_C, T) = f(\Delta_{\text{assoc}}H_{A_{aj}C_{cj}}, \Delta_{\text{assoc}}S_{A_{aj}C_{cj}}) \quad (2.30)$$

$$\Delta_m G_{B-C}^{\text{ex,L}}(x_B, x_C, T) = f(\Delta_{\text{assoc}}H_{B_{bk}C_{ck}}, \Delta_{\text{assoc}}S_{B_{bk}C_{ck}}). \quad (2.31)$$

Складова $\Delta_m G_{A-B}^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, T)$ є надлишковою енергією Гіббса змішування розплаву системи А–В, яка може бути описана математичною моделлю на основі поліномів Редліха-Кістера

$$\Delta_m G_{A-B}^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, T) = x_A x_B \sum_{i=0}^m ({}^i A_{A-B}^L + {}^i B_{A-B}^L T + {}^i C_{A-B}^L T \ln T)(x_A - x_B)^i, \quad (2.32)$$

де m – ступінь полінома Редліха-Кістера;

${}^i A_{A-B}^L$, ${}^i B_{A-B}^L$ та ${}^i C_{A-B}^L$ – коефіцієнти моделі.

Розглянутий випадок передбачає, що в трикомпонентному розплаві не спостерігається сильна потрійна взаємодія, врахування якої вимагало би взяти до уваги утворення потрійних асоціатів, а незначний по абсолютній величині додатний або від'ємний внесок потрійної взаємодії може бути коректно врахований за допомогою виразу

$$\Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, x_C, T) = x_A x_B x_C (x_A L_A + x_B L_B + x_C L_C), \quad (2.33)$$

де L_A , L_B і L_C коефіцієнти моделі, що описують внесок відповідного компонента в потрійну взаємодію, кожен з яких може бути представлений як $L_{Me} = A_{Me} + B_{Me}T + C_{Me}T \ln T$.

Рівновага реакцій (2.26) і (2.27) підлягає дії закону діючих мас і визначається параметрами моделі. У наближенні ідеального асоційованого розчину всі його компоненти – мономери і асоціати – утворюють ідеальний розчин. Тому для коефіцієнтів активності компонентів асоційованого розчину можемо записати

$$\gamma_{A_1} = \gamma_{B_1} = \gamma_{C_1} = \gamma_{A_{aj}C_{cj}} = \gamma_{B_{bk}C_{ck}} = 1.$$

Тоді константи рівноваги відповідних реакцій асоціації можуть бути представлені наступним чином:

$$K_j = \frac{x_{A_{a_j} C_{c_j}}}{x_{A_1}^{a_j} x_{C_1}^{c_j}}, \quad (2.34)$$

$$K_k = \frac{x_{B_{b_k} C_{c_k}}}{x_{B_1}^{b_k} x_{C_1}^{c_k}}. \quad (2.35)$$

Як найбільш зручна форма подання температурної залежності константи рівноваги (2.34) реакції асоціації (2.26) може бути використаний її зв'язок з термодинамічними характеристиками утворення асоціатів:

$$K_j = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{a_j} C_{c_j}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{a_j} C_{c_j}}}{RT}\right), \quad (2.36)$$

де $\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{a_j} C_{c_j}}$ і $\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{a_j} C_{c_j}}$ – ентальпія і ентропії утворення асоціата $A_{a_j} C_{c_j}$, які в подальшому позначені як $\Delta_{\text{assoc}} H_j$ і $\Delta_{\text{assoc}} S_j$.

Для реакції (2.27) температурна залежність константи рівноваги (2.35) має вигляд

$$K_k = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{B_{b_k} C_{c_k}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{B_{b_k} C_{c_k}}}{RT}\right), \quad (2.36)$$

де $\Delta_{\text{assoc}} H_{B_{b_k} C_{c_k}}$ і $\Delta_{\text{assoc}} S_{B_{b_k} C_{c_k}}$ – ентальпія і ентропії утворення асоціата $B_{b_k} C_{c_k}$, які в подальшому позначені як $\Delta_{\text{assoc}} H_k$ і $\Delta_{\text{assoc}} S_k$.

Склад асоційованого розчину і його термодинамічні властивості можуть бути розраховані рішенням системи $N + 5 = J + K + 5$ нелінійних рівнянь (2.37)–(2.43):

$$x_j = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_j}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_j}{RT}\right) x_{A_1}^{a_j} x_{C_1}^{c_j}, \quad (2.37)$$

$$x_k = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_k}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_k}{RT}\right) x_{B_1}^{b_k} x_{C_1}^{c_k}, \quad (2.38)$$

$$x_A = x_{A_1} = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1) x_n\right] - \sum_{j=1}^J a_j x_j \quad (2.39)$$

$$a_B = x_{B_1} = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n \right] - \sum_{k=1}^K b_k x_k \quad (2.40)$$

$$a_C = x_{C_1} = x_C \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n \right] - \sum_{n=1}^{N=J+K} c_n x_n \quad (2.41)$$

$$x_{A_1} + x_{B_1} + x_{C_1} + \sum_{n=1}^{N=J+K} x_n = 1 \quad (2.42)$$

$$\Delta_m H = \frac{\sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}} H_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}} H_k x_k + \Delta_m H_{A-B} + \Delta_m H_{A-B-C}}{1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n}, \quad (2.43)$$

де x_{A_1} , x_{B_1} , x_{C_1} – мольні долі мономерів в асоційованому розчині;

x_A , x_B , x_C – мольні долі компонентів А, В і С в сплаві;

x_j , x_k і x_n – мольні долі асоціатів в асоційованому розчині;

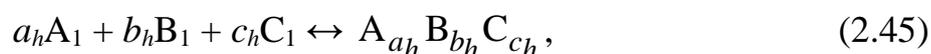
a_A , a_B і a_C – термодинамічні активності компонентів в розплаві;

$\Delta_m H$ – інтегральна ентальпія змішування розплаву;

$\Delta_m H_{A-B}$ – інтегральна ентальпія змішування в системі А–В і $\Delta_m H_{A-B-C}$ – внесок потрійної взаємодії в інтегральну ентальпію змішування. Внесок в ентальпію змішування, пов'язаний із взаємодією компонентів в системі А–В, може бути обчислений відповідно до (2.32) за формулою

$$\Delta_m H_{A-B} = x_A x_B \sum_{i=0}^v ({}^i A_{A-B} - {}^i C_{A-B} T) (x_A - x_B)^i. \quad (2.44)$$

При наявності значного від'ємного внеску потрійної взаємодії в ентальпію змішування розплаву можна припустити утворення в розплавах трикомпонентних асоціатів. У цьому випадку в доповнення до представлених вище $J + K$ реакцій утворення подвійних асоціатів (2.26) і (2.27) в розплаві може протікати N реакцій



де a_h , b_h і c_h – стехіометричні коефіцієнти потрійних асоціатів, утворення яких розглядається у розплавах А–В–С. При цьому передбачається, що $\gamma_{A_{a_h}B_{b_h}C_{c_h}} = 1$.

Константи рівноваги цих реакцій мають вигляд

$$K_h = \frac{x_{A_{a_h}B_{b_h}C_{c_h}}}{x_{A_1}^{a_h} x_{B_1}^{b_h} x_{C_1}^{c_h}}, \quad (2.46)$$

а їх температурна залежність –

$$K_h = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{a_h}B_{b_h}C_{c_h}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{a_h}B_{b_h}C_{c_h}}}{RT}\right) \quad (2.47)$$

де $\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{a_h}B_{b_h}C_{c_h}}$ та $\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{a_h}B_{b_h}C_{c_h}}$ – ентальпії і ентропії утворення потрійних асоціатів, які в подальшому позначені як $\Delta_{\text{assoc}} H_h$ и $\Delta_{\text{assoc}} S_h$.

В цьому випадку параметри моделі можуть бути знайдені рішенням системи $N + 6 = J + K + H + 6$ нелінійних рівнянь (2.48)–(2.55)

$$x_j = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_j}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_j}{RT}\right) x_{A_1}^{a_j} x_{C_1}^{c_j}, \quad (2.48)$$

$$x_k = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_k}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_k}{RT}\right) x_{B_1}^{b_k} x_{C_1}^{c_k}, \quad (2.49)$$

$$x_h = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_h}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_h}{RT}\right) x_{A_1}^{a_h} x_{B_1}^{b_h} x_{C_1}^{c_h}, \quad (2.50)$$

$$a_A = x_{A_1} = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_n + b_n + c_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^{N=J+H} a_n x_n \quad (2.51)$$

$$a_B = x_{B_1} = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_n + b_n + c_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^{N=K+H} b_n x_n \quad (2.52)$$

$$a_C = x_{C_1} = x_C \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_n + b_n + c_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^{N=J+K+H} c_n x_n \quad (2.53)$$

$$x_{A_1} + x_{B_1} + x_{C_1} + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} x_n = 1 \quad (2.54)$$

$$\Delta_m H = \frac{\left(\sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}} H_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}} H_k x_k + \sum_{h=1}^H \Delta_{\text{assoc}} H_h x_h + \Delta_m H_{A-B} \right)}{1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_n + b_n + c_n - 1) x_n} \quad (2.55)$$

Всі подальші розрахунки проводили в припущенні про незалежність прийнятих параметрів моделі від температури. Фізична картина взаємодії в розплавах накладає на рішення даної системи рівнянь, крім виконання умов (2.21)–(2.25), додаткову умову

$$0 < a_c < 1; \quad (2.56)$$

2.2.3 Процедура знаходження параметрів моделі асоційованого розчину

Параметри моделі ідеального асоційованого розчину – склад і число асоціатів N , ентальпії $\Delta_{\text{assoc}} H_n$ і ентропії $\Delta_{\text{assoc}} S_n$ їх утворення – можуть бути знайдені при їх оптимізації щодо експериментальних значень термодинамічних функцій розплавів – ентальпій змішування і термодинамічних активностей компонентів. Детально питання опису термодинамічних властивостей двокомпонентних розплавів були розглянуті в [202]. Найбільш суб'єктивним моментом при побудові моделі асоційованого розчину є вибір складу і числа утворюваних асоціатів. При цьому інформацією, яка служить для їх правильного вибору, є дані про морфологічні особливості діаграм стану систем і концентраційний хід термодинамічних функцій змішування розплавів. Як було показано в роботах [202,204], керуючись формальними ознаками, вдається підібрати оптимальні число і склад асоціатів, що дозволяють адекватно описати термодинамічні функції змішування розплавів.

Процедура опису термодинамічних властивостей трикомпонентних розплавів в рамках MAP складається з наступних операцій: 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.

Питання про необхідність використання в моделі асоційованого розчину трикомпонентного розплаву параметрів, які пов'язані з утворенням потрійних асоціатів, може бути вирішене на підставі аналізу концентраційного ходу відповідних термодинамічних функцій змішування, наявності, знаку і характеру концентраційної залежності потрійного внеску та інформації про морфологічні особливості діаграми стану трикомпонентної системи, в першу чергу, про утворення і характер плавлення її потрійних фаз.

Знаходження ентальпії і ентропії утворення потрійних асоціатів здійснювали за методом найменших квадратів при апроксимації термодинамічних функцій змішування трикомпонентних розплавів при фіксованих значеннях параметрів для відповідних граничних двокомпонентних систем. Подібний підхід має ряд переваг. По-перше, може бути створена база моделей асоційованого розчину розплавів граничних двокомпонентних систем. По-друге, така база може бути з успіхом використана для опису термодинамічних властивостей розплавів трикомпонентних систем, що мають суміжні двокомпонентні системи. По-третє, при подібному підході в рамках CALPHAD-методу [205,206] для знаходження параметрів потрійних асоціатів можуть бути використані не тільки дані про термодинамічні властивості трикомпонентних розплавів, а й інформація про фазові рівноваги за участю розплавів в трикомпонентній системі. По-четверте, подібний підхід може бути розширений для багатоконпонентних систем.

2.2.4 Багатоконпонентні системи

Для опису енергії Гіббса рідкого сплаву може бути прийняте наступне припущення: при описі термодинамічних властивостей багатоконпонентних

розплавів (втім, як і інших розчинних фаз) систем досить враховувати характерні для них парні і потрійні взаємодії компонентів. Дане припущення не є безпідставним, і ґрунтується на багатому практичному досвіді, накопиченому при розробці термодинамічних баз даних, що описують властивості фаз і фазові рівноваги в багатокомпонентних системах, базових для розробки сталей [207], сплавів на основі міді [208], нікелю [209], алюмінію [210] та ін. В подібних базах даних практично повністю відсутні параметри, що відповідають за четверні взаємодії компонентів в системах і за взаємодії більш високого порядку.

Для опису концентраційної і температурної залежності енергії Гіббса багатокомпонентного рідкого сплаву системи А–В–С–D–E– ... було використано вираз

$$G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = \sum_{i=A, \dots} x_i (\circ G_i^L(T) - H_i^{SER}) + \Delta_m G^L(x_A, \dots, T), \quad (2.57)$$

де $\circ G_i^L(T) - H_i^{SER}$ – енергія Гіббса чистого рідкого елементу $i = A, B, C, D, E, \dots$, що розраховується за параметрами бази даних SGTE [211]; $\Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T)$ – енергія Гіббса змішування, в яку входять ідеальна і надлишкова складові:

$$\Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = RT \sum_{i=A, \dots} x_i \ln x_i + \Delta_m G^{ex,L}(x_A, \dots, T). \quad (2.58)$$

В рамках прийнятої нами гіпотези термодинамічні функції змішування багатокомпонентного розчину можуть бути описані на основі врахування всіх актуальних парних і потрійних взаємодій у ньому:

$$\Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = RT \sum_{i=A, \dots} x_i \ln x_i + \Delta_m G^{ex,L}(x_A, \dots, T). \quad (2.60)$$

В рамках прийнятої нами гіпотези термодинамічні функції змішування багатокомпонентного розчину можуть бути описані на основі врахування всіх актуальних парних і потрійних взаємодій у ньому:

$$\begin{aligned}
\Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T) &= RT \sum_{i=A, \dots} x_i \ln x_i + \Delta_m G_{A-B}^{\text{ex}, L}(x_A, x_B, T) + \\
&+ \Delta_m G_{A-C}^{\text{ex}, L}(x_A, x_C, T) + \Delta_m G_{A-D}^{\text{ex}, L}(x_A, x_D, T) + \Delta_m G_{A-E}^{\text{ex}, L}(x_A, x_E, T) + \\
&+ \Delta_m G_{B-C}^{\text{ex}, L}(x_B, x_C, T) + \Delta_m G_{B-D}^{\text{ex}, L}(x_B, x_D, T) + \Delta_m G_{B-E}^{\text{ex}, L}(x_B, x_E, T) + \\
&+ \Delta_m G_{C-D}^{\text{ex}, L}(x_C, x_D, T) + \Delta_m G_{C-E}^{\text{ex}, L}(x_C, x_E, T) + \Delta_m G_{D-E}^{\text{ex}, L}(x_D, x_E, T) + \dots + \\
&+ \Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex}, L}(x_A, x_B, x_C, T) + \Delta_m G_{A-B-D}^{\text{ex}, L}(x_A, x_B, x_D, T) + \\
&+ \Delta_m G_{A-B-E}^{\text{ex}, L}(x_A, x_B, x_E, T) + \Delta_m G_{A-C-D}^{\text{ex}, L}(x_A, x_C, x_D, T) + \\
&+ \Delta_m G_{A-C-E}^{\text{ex}, L}(x_A, x_C, x_E, T) + \Delta_m G_{A-D-E}^{\text{ex}, L}(x_A, x_D, x_E, T) + \\
&+ \Delta_m G_{B-C-D}^{\text{ex}, L}(x_B, x_C, x_D, T) + \Delta_m G_{B-C-E}^{\text{ex}, L}(x_B, x_C, x_E, T) + \\
&+ \Delta_m G_{B-D-E}^{\text{ex}, L}(x_B, x_D, x_E, T) + \Delta_m G_{C-D-E}^{\text{ex}, L}(x_C, x_D, x_E, T) + \dots
\end{aligned}$$

В основу такого підходу покладено термодинамічний опис надлишкової складової енергії Гіббса $\Delta_m G^{\text{ex}, L}(x_A, x_B, x_C, T)$ трикомпонентного розчину, який представлено в пункті 2.2.2 за допомогою виразу (2.29).

2.3 Методика моделювання фазових рівноваг в рамках CALPHAD-методу

У даній роботі набір самоузгоджених параметрів термодинамічних моделей фаз двокомпонентних і трикомпонентних систем, що відповідає даним про їх рівноважні перетворення і про термодинамічні властивості, був отриманий з використанням CALPHAD-методу [205,206,212]. У CALPHAD-методі експериментальна інформація про систему конвертується в оптимізуемі параметри моделей енергії Гіббса відповідних фаз. Термін "термодинамічний опис" системи означає те, що параметри моделей отримані так, що можуть бути розраховані не тільки термодинамічні властивості фаз, але і фазова діаграма системи. Розрахунок фазових рівноваг в системі вимагає мінімізації суми значень енергії Гіббса всіх фаз, що входять до її складу

$$G = \sum_{\phi} n^{\phi} G^{\phi} = \min, \quad (2.61)$$

де n^{ϕ} – число молей фази ϕ ; G^{ϕ} – енергія Гіббса фази.

Тому термодинамічні властивості кожної фази, яка бере участь в рівновазі, повинні бути описані відповідними моделями, які для чистих речовин повинні враховувати температурну залежність, а для фаз, що мають область гомогенності, – температурно-концентраційну залежність енергії Гіббса.

2.3.1 Процедура термодинамічного опису систем

Розрахунок діаграм стану систем виконується з використанням математичного апарату CALPHAD-методу [205]. Для реалізації таких розрахунків створені спеціалізовані програмні пакети: Lukas program [213], Thermo-Calc [214], ChemSage [215], MTDATA [216], Pandat [217], OpenCalphad [218].

В рамках CALPHAD-методу виконується наступна послідовність основних операцій [206,214,219]. На першому етапі термодинамічного опису системи проводять збір експериментальної інформації про термодинамічні властивості фаз і фазові рівноваги в системі. Зібрана інформація критично оцінюється, визначаються чистота проведених експериментів і величини залучених у вимірювання похибок, виключаються суперечливі і помилкові експериментальні дані. Велике значення на даному етапі відіграє перевірка відповідності первинної експериментальної інформації існуючим теоретичним концепціям

Наступний етап термодинамічного опису системи пов'язаний з розробкою термодинамічних моделей енергії Гіббса кожної з фаз. За своєю структурою модель повинна бути адекватна наявній експериментальній інформації, як про термодинамічні властивості фази, так і про характер

фазових перетворень за її участю.

На третьому етапі виконується пошук оптимальних значень параметрів моделей енергії Гіббса фаз. Оптимізація параметрів моделей є найбільш складним завданням при проведенні термодинамічного опису системи. Оптимізацію параметрів моделей необхідно починати з мінімального набору експериментальної інформації. У разі виконання термодинамічного опису двокомпонентної системи в якості вихідних даних досить використовувати інформацію про нонваріантні перетворення в системі, температури і склади точок конгруентного плавлення, а також даних про термодинамічні властивості фаз двокомпонентної системи. Залучення решти відібраної експериментальної інформації відбувається в той момент, коли є робочий варіант термодинамічного опису, параметри моделей енергії Гіббса фаз якого дозволяють не тільки якісно відобразити особливості характеру взаємодії між компонентами системи, а й кількісно підтвердити правильність обраних для опису моделей і напрямків оптимізації їх параметрів. Оптимізація параметрів моделей є ітераційною процедурою.

При термодинамічному описі трикомпонентної системи спочатку фіксуються параметри моделей для граничних двокомпонентних систем, а потім оптимізуються значення параметрів моделей потрібних фаз відповідно до описаної вище процедури. Фіксування параметрів моделей термодинамічних властивостей фаз системи при переході до системи з більшим числом компонентів є необхідною умовою створення бази даних. При проведенні термодинамічного опису системи такі операції, як уточнення структури моделей фаз, уточнення значень їх параметрів і виконання перевірочних розрахунків термодинамічних властивостей і фазових рівноваг, як правило, багаторазово повторюються до досягнення оптимальних результатів.

Отриманий термодинамічний опис системи може бути використаний для розрахунку термодинамічних властивостей фаз, стабільних фазових рівноваг і метастабільних фазових перетворень. Набір параметрів, що

описують енергію Гіббса фаз, може бути використаний для формування термодинамічних баз даних і може бути покладений в основу термодинамічного опису системи більш високого рівня.

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 та можливостей проекту OpenCalphad.

2.3.2 Моделювання енергії Гіббса чистих елементів

У даній роботі для опису енергії Гіббса чистих елементів використана база самоузгоджених термодинамічних даних [211] Європейської Наукової Групи по Термодинамічних Даних SGTE. У цій базі даних енергія Гіббса для кожної фази, яку може утворювати даний елемент в стабільних і метастабільних умовах, а також для кожної фази, яку він може утворювати, розчиняючись або взаємодіючи з іншими елементами, представлені у формі ступеневого ряду по температурі

$${}^{\circ}G - H^{\text{SER}} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 + gT^9 + hT^7 + kT^4, \quad (2.62)$$

де ${}^{\circ}G - H^{\text{SER}}$ – енергія Гіббса по відношенню до ентальпії елемента в стандартному стані (SER – the Stable Element Reference state), в якості якого вибирається фаза, стабільна при тиску 10^5 Па і температурі 298,15 К; a, b, c, d, e, f, g, h и k – коефіцієнти. З цього виразу для енергії Гіббса можуть бути оцінені інші термодинамічні властивості:

високотемпературна складова ентальпії –

$$H_T - H^{\circ}_{298} = a - cT - dT^2 + 2eT^{-1} - 2fT^3 + 10gT^9 - 6hT^7 - 3kT^4; \quad (2.63)$$

ентропія –

$$S_T = -b - c - c \ln(T) - 2dT + eT^{-2} - 3fT^2 + 9gT^{10} - 7hT^6 - 4kT^3; \quad (2.64)$$

теплоємність –

$$C_p = -c - 2dT - 2eT^{-2} - 6fT^2 - 90gT^{10} - 42hT^6 - 12kT^3. \quad (2.65)$$

Рівняння (2.62), що містять дані коефіцієнти, описують енергію Гіббса в стандартному стані металів, позначеному індексом SER (ГЩУ – для Co, Ti, Zr, Hf, ГЦК – для Cu і Ni, ОЦК – для Fe), в стані, стабільному аж до температури плавлення (ОЦК – для Ti, Zr і Hf, ГЦК – для Co), в рідкому стані елементів і в метастабільних станах елементів (ОЦК – для Co і Cu, ГЦК – для Ti, Zr, Hf, ГЩУ – для Cu, Ni, Fe).

2.3.3 Моделювання енергії Гіббса фаз двокомпонентних систем

Температурно-концентраційна залежність енергії Гіббса рідкої або твердої розчинної фази ϕ була описана виразом

$$G^\phi(x_A, x_B, T) = x_A (\circ G_A^\phi(T) - H_A^{\text{SER}}) + x_B (\circ G_B^\phi(T) - H_B^{\text{SER}}) + \\ + RT \sum_{j=A,B} x_j \ln(x_j) + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T) + \Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, T) \quad (2.66)$$

де x_A , x_B – мольні долі компонентів А і В;

$\circ G_A^\phi(T) - H_A^{\text{SER}}$, $\circ G_B^\phi(T) - H_B^{\text{SER}}$ – енергія Гіббса чистих елементів А і В, які перебувають у відповідному стані [211];

$\Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T)$ – надлишкова складова енергії Гіббса фази ϕ ;

$\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, T)$ – внесок в енергію Гіббса, пов'язаний з магнітним упорядкуванням в твердому розчині.

Для опису $\Delta_m G^{\text{ex},L}$ розплавів систем (Co, Cu, Fe, Ni)–(Ti, Zr, Hf), що характеризуються сильною міжчастинковою взаємодією компонентів, була використана МАР, методика застосування якої наведена в підрозділі 2.2. В цьому випадку надлишкові термодинамічні функції змішування розчину визначаються параметрами МАР – числом асоціатів, їх складом, ентальпіями і ентропіями утворення

$$\Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_B, T) = f(\Delta_{\text{assoc}} H_n, \Delta_{\text{assoc}} S_n), \quad (2.67)$$

де $\Delta_{\text{assoc}} H_n$ і $\Delta_{\text{assoc}} S_n$ – ентальпії і ентропії утворення асоціатів n-ого типу.

Для опису надлишкової складової енергії Гіббса твердих розчинів фаз всіх бінарних систем, а також рідкої фази систем Co–Fe, Co–Ni, Co–Cu, Cu–Fe, Cu–Ni, Fe–Ni, Hf–Ti, Hf–Zr і Ti–Zr, була використана математична модель на основі поліномів Редліха-Кістера:

$$\begin{aligned} \Delta_m G_{A-B}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T) &= x_A x_B \sum_{i=0}^v {}^i L_{A-B}^{\phi} (x_A - x_B)^i = \\ &= x_A x_B \sum_{i=0}^v ({}^i A_{A-B}^{\phi} + {}^i B_{A-B}^{\phi} T + {}^i C_{A-B}^{\phi} T \ln T + {}^i D_{A-B}^{\phi} T^{-1})(x_A - x_B)^i, \end{aligned} \quad (2.68)$$

де v – ступінь полінома Редліха-Кістера;

${}^i L_{A-B}^{\phi}$ – комплексний параметр для фази ϕ ;

${}^i A_{A-B}^{\phi}$, ${}^i B_{A-B}^{\phi}$, ${}^i C_{A-B}^{\phi}$, ${}^i D_{A-B}^{\phi}$ – коефіцієнти моделі для фази ϕ .

Для твердих розчинів магнітний внесок в енергію Гіббса розраховується за методикою [220]:

$$\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, T) = RT(\ln B_0^{\phi}(x_A, x_B) + 1) g(T / T_{\text{cr}}^{\phi}(x_A, x_B)), \quad (2.69)$$

де $T_{\text{cr}}^{\phi}(x_A, x_B)$ – температура Кюрі твердого розчину;

$B_0^{\phi}(x_A, x_B)$ – середній магнітний момент, який припадає на один атом твердого розчину. Концентраційна залежність температури Кюрі $T_{\text{cr}}^{\phi}(x_A, x_B)$ і середнього магнітного моменту $B_0^{\phi}(x_A, x_B)$ розрахована за наступними виразами:

$$T_{\text{cr}}^{\phi}(x_A, x_B) = x_A {}^{\circ} T_{\text{cr}A}^{\phi} + x_B {}^{\circ} T_{\text{cr}B}^{\phi} + x_A x_B T_{\text{cr}A-B}^{\phi}, \quad (2.70)$$

$$B_0^{\phi}(x_A, x_B) = x_A {}^{\circ} B_{0A}^{\phi} + x_B {}^{\circ} B_{0B}^{\phi} + x_A x_B B_{\text{cr}A-B}^{\phi}, \quad (2.71)$$

де ${}^{\circ} T_{\text{cr}A}^{\phi}$, ${}^{\circ} T_{\text{cr}B}^{\phi}$ – температура Кюрі чистих елементів А і В, [211];

${}^{\circ} B_{0A}^{\phi}$, ${}^{\circ} B_{0B}^{\phi}$ – середній магнітний момент для чистих елементів А і В, [211];

T_{crA-B}^{ϕ} – параметр, що описує концентраційну залежність температури Кюрі для твердого розчину ϕ системи А–В;

B_{crA-B}^{ϕ} – параметр, що описує концентраційну залежність середнього магнітного моменту для твердого розчину ϕ системи А–В.

Для інтерметалічної сполуки A_kB_l , що не має області гомогенності температурна залежність енергії Гіббса в розрахунку на один моль атомів була описана моделлю

$$G^{A_kB_l}(T) = \frac{k}{k+l} ({}^{\circ}G_A^{SER} - H_A^{SER}) + \frac{l}{k+l} ({}^{\circ}G_B^{SER} - H_B^{SER}) + \Delta_f H^{A_kB_l} - \Delta_f S^{A_kB_l} T + c T \ln(T) + d T^2 + e T^{-1}. \quad (2.72)$$

де $\Delta_f H^{A_kB_l}$, $\Delta_f S^{A_kB_l}$ – ентальпія і ентропія утворення сполуки при температурі 298 К; c , d , e – коефіцієнти, що описують температурну залежність її теплоємності. В розглянутих системах подібна модель була використана для опису термодинамічних властивостей інтерметалічних сполук Cu_2Ti , Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , $CuTi_2$, Cu_5Zr , $Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_8Zr_3 , $Cu_{10}Zr_7$, $CuZr_2$, $CuZr$, Cu_5Hf , $Cu_{51}Hf_{14}$, Cu_8Hf_3 , $Cu_{10}Hf_7$, $CuHf_2$.

У даній роботі для моделювання термодинамічних властивостей інтерметалічних фаз з областю гомогенності був використаний Compound Energy Formalism (CEF) [206,221]. Для опису області гомогенності такої сполуки може бути використана підґраткова формула $(\underline{A}, \underline{B})_k : (\underline{A}, \underline{B})_l$. У цій формулі першою підґраткою прийнята підґратка елемента А, а другою – підґратка елемента В. Підкреслений головний компонент у відповідній підґратці. В рамках CEF температурно-концентраційна залежність енергії Гіббса такої сполуки A_kB_l в розрахунку на один моль атомів, описується виразом [206,221]

$$G^{A_kB_l}(x_B, T) = {}^1y_A {}^2y_A G_{\underline{A}:\underline{A}}^{A_kB_l} + {}^1y_A {}^2y_B G_{\underline{A}:\underline{B}}^{A_kB_l} + {}^1y_B {}^2y_A G_{\underline{B}:\underline{A}}^{A_kB_l} + {}^1y_B {}^2y_B G_{\underline{B}:\underline{B}}^{A_kB_l} + RT \left[\frac{k}{k+l} ({}^1y_A \ln {}^1y_A + {}^1y_B \ln {}^1y_B) + \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{l}{k+l} ({}^2y_A \ln {}^2y_A + {}^2y_B \ln {}^2y_B) + {}^1y_A {}^1y_B [{}^2y_A L_{A,B:A}^{A_k B_l} + {}^2y_B L_{A,B:B}^{A_k B_l}] + \\
& \quad + {}^2y_A {}^2y_B [{}^1y_A L_{A:A,B}^{A_k B_l} + {}^1y_B L_{B:A,B}^{A_k B_l}] \quad (2.73)
\end{aligned}$$

де ${}^s y_A, {}^s y_B$ – частка компонентів в підґратці s ; $G_{A:A}^{A_k B_l}, G_{A:B}^{A_k B_l}, G_{B:A}^{A_k B_l}$ і $G_{B:B}^{A_k B_l}$ – енергії Гіббса утворення гіпотетичних сполук з аналогічною структурою, в яких кожна з підґраток зайнята атомами компонентів, зазначених у нижньому індексі; $L_{A,B:A}^{A_k B_l}, L_{A,B:B}^{A_k B_l}, L_{A:A,B}^{A_k B_l}$ і $L_{B:A,B}^{A_k B_l}$ – параметри, що характеризують взаємодію компонентів в підґратках. Частки компонентів А і В в підґратці s розраховуються згідно з наступними виразами:

$${}^s y_A = \frac{{}^s n_A}{{}^s N}; \quad {}^s y_B = \frac{{}^s n_B}{{}^s N},$$

де ${}^s n_A, {}^s n_B$ – число місць, які займають атоми компонентів в даній підґратці; ${}^s N$ – загальне число місць в даній підґратці. Мольні долі компонентів сплава пов'язані з мольними частками компонентів в підґратках наступними виразами:

$$x_A = \frac{\sum_{s=1}^2 {}^s N {}^s y_A}{\sum_s {}^s N}, \quad x_B = \frac{\sum_{s=1}^2 {}^s N {}^s y_B}{\sum_s {}^s N}.$$

Для сполуки $A_k B_l$ з вузькою областю гомогенності енергія Гіббса утворення гіпотетичних сполук $G_{A:A}^{A_k B_l}, G_{A:B}^{A_k B_l}, G_{B:A}^{A_k B_l}$ і $G_{B:B}^{A_k B_l}$ описується виразами [222]:

$$G_{A:A}^{A_k B_l} = [({}^\circ G_A^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + F], \quad (2.74)$$

$$\begin{aligned}
G_{A:B}^{A_k B_l} = & \frac{k}{k+l} ({}^\circ G_A^{\text{SER}} - H_A^{\text{SER}}) + \frac{l}{k+l} ({}^\circ G_B^{\text{SER}} - H_B^{\text{SER}}) + \\
& + \Delta_f G^{A_k B_l}(T), \quad (2.75)
\end{aligned}$$

$$G_{B:B}^{A_k B_l} = [({}^\circ G_B^{\text{SER}} - H_B^{\text{SER}}) + F], \quad (2.76)$$

$$G_{B:A}^{A_k B_l} = G_{A:A}^{A_k B_l} + G_{B:B}^{A_k B_l} - G_{A:B}^{A_k B_l}. \quad (2.77)$$

де $\Delta_f G^{A_k B_l}(T)$ – енергія Гіббса утворення сполуки;

F – параметр, що враховує енергію Гіббса утворення сполуки з антиструктурними атомами.

Параметри, що характеризують взаємодію компонентів в підґратках, описуються за допомогою поліномів Редліха-Кістера [222]:

$$L_{A,B:A}^{A_k B_l} = \sum_{v=0}^n ({}^1A^v + {}^1B^v T) ({}^1y_A - {}^1y_B)^v, \quad (2.78)$$

$$L_{A,B:B}^{A_k B_l} = \sum_{v=0}^n ({}^1A^v + {}^1B^v T) ({}^1y_A - {}^1y_B)^v, \quad (2.79)$$

$$L_{A:A,B}^{A_k B_l} = \sum_{v=0}^n ({}^2A^v + {}^2B^v T) ({}^2y_A - {}^2y_B)^v, \quad (2.80)$$

$$L_{B:A,B}^{A_k B_l} = \sum_{v=0}^n ({}^2A^v + {}^2B^v T) ({}^2y_A - {}^2y_B)^v, \quad (2.81)$$

де ${}^sA^v$, ${}^sB^v$ – параметри, що описують надлишкову складову енергії Гіббса в підґратці s . Дана модель була використана для опису енергії Гіббса фаз Cu_4Ti , CuTi .

З виразу (2.73) з урахуванням обмежень ${}^1y_A=1$, ${}^1y_B=0$, ${}^2y_A=0$ і ${}^2y_B=1$ можна отримати вираз для енергії Гіббса інтерметалічної сполуки $A_k B_l$, що не має області гомогенності (2.72).

2.3.4 Моделювання енергії Гіббса фаз трикомпонентних систем

Для опису концентраційної і температурної залежностей енергії Гіббса трикомпонентного рідкого або твердого розчину ϕ було використано вираз

$$G^\phi(x_A, x_B, x_C, T) = \sum_{i=A,B,C} x_i ({}^\circ G_i^\phi(T) - H_i^{\text{SER}}) + RT \sum_{i=A,B,C} x_i \ln(x_i) +$$

$$+\Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) + \Delta_m G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, x_C, T), \quad (2.82)$$

де ${}^\circ G_i^\phi(T) - H_i^{\text{SER}}$ – енергія Гіббса чистого елемента $i = A, B, C$ зі структурою ϕ ;

$\Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$ – надлишкова складова енергії Гіббса розчину ϕ , яка була описана за допомогою рівняння Редліха-Кістера-Муджіану [199]

$$\begin{aligned} \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) = & \Delta_m G_{A-B}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T) + \Delta_m G_{A-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_C, T) + \\ & + \Delta_m G_{B-C}^{\text{ex},\phi}(x_B, x_C, T) + \Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T). \end{aligned} \quad (2.83)$$

де $\Delta_m G_{A-B}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T)$, $\Delta_m G_{A-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_C, T)$, $\Delta_m G_{B-C}^{\text{ex},\phi}(x_B, x_C, T)$ – надлишкова енергія Гіббса розчину ϕ в бінарних системах А–В, А–С і В–С;

$\Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$ – внесок від потрійної взаємодії компонентів А, В і С;

$\Delta_m G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$ – внесок, пов'язаний з впливом потрійної взаємодії компонентів та магнітним упорядкуванням в твердому розчині. У бінарних системах для опису їх надлишкової енергії можуть бути використані вирази (2.67) і (2.68). Для розчинів внесок від потрійної взаємодії компонентів А, В і С визначається виразом

$$\Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) = x_A x_B x_C (x_A L_A^\phi + x_B L_B^\phi + x_C L_C^\phi), \quad (2.84)$$

де L_A^ϕ , L_B^ϕ і L_C^ϕ – параметри моделі, що описують потрійну взаємодію і можуть бути представлені виразом $L_{\text{Me}}^\phi = A_{\text{Me}}^\phi + B_{\text{Me}}^\phi T$, де A_{Me}^ϕ , B_{Me}^ϕ – коефіцієнти моделі для розчину.

Для твердих розчинів внесок $\Delta_m G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$ описується формулою, подібної до рівняння (2.69)

$$\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) = RT(\ln B_0^\phi(x_A, x_B, x_C) + 1) g(T / T_{\text{cr}}^\phi(x_A, x_B, x_C)). \quad (2.85)$$

Концентраційна залежність температури Кюрі $T_{\text{cr}}^\phi(x_A, x_B, x_C)$ і середнього магнітного моменту $B_0^\phi(x_A, x_B, x_C)$ представлена наступними виразами:

$$T_{cr}^{\phi}(x_A, x_B, x_C) = x_A \circ T_{crA}^{\phi} + x_B \circ T_{crB}^{\phi} + x_C \circ T_{crC}^{\phi} + x_A x_B T_{crA-B}^{\phi} + x_A x_C T_{crA-C}^{\phi} + x_B x_C T_{crB-C}^{\phi} + x_A x_B x_C (x_A T_{cr}^{\phi,A} + x_B T_{cr}^{\phi,B} + x_C T_{cr}^{\phi,C}), \quad (2.86)$$

$$B_0^{\phi}(x_A, x_B, x_C) = x_A \circ B_{0A}^{\phi} + x_B \circ B_{0B}^{\phi} + x_C \circ B_{0C}^{\phi} + x_A x_B B_{0A-B}^{\phi} + x_A x_C B_{0A-C}^{\phi} + x_B x_C B_{0B-C}^{\phi} + x_A x_B x_C (x_A B_0^{\phi,A} + x_B B_0^{\phi,B} + x_C B_0^{\phi,C}), \quad (2.87)$$

де $\circ T_{crA}^{\phi}$, $\circ T_{crB}^{\phi}$, $\circ T_{crC}^{\phi}$ – температура Кюрі чистих елементів А, В і С, [211];

$\circ B_{0A}^{\phi}$, $\circ B_{0B}^{\phi}$, $\circ B_{0C}^{\phi}$ – середній магнітний момент для чистих елементів А, В і С, [211];

T_{crA-B}^{ϕ} , T_{crA-C}^{ϕ} , T_{crB-C}^{ϕ} – параметри, що описують концентраційну залежність температури Кюрі для твердих розчинів ϕ двокомпонентних систем А–В, А–С і В–С;

B_{crA-B}^{ϕ} , B_{0A-C}^{ϕ} , B_{0B-C}^{ϕ} – параметри, що описують концентраційну залежність середнього магнітного моменту для твердих розчинів ϕ двокомпонентних систем А–В, А–С і В–С;

$T_{cr}^{\phi,A}$, $T_{cr}^{\phi,B}$, $T_{cr}^{\phi,C}$ – параметри, що описують вплив потрійної взаємодії компонентів сплаву на температуру Кюрі;

$B_0^{\phi,A}$, $B_0^{\phi,B}$, $B_0^{\phi,C}$ – параметри, що описують вплив потрійної взаємодії компонентів сплаву на середній магнітний момент.

Для рідких сплавів трикомпонентних систем із сильною міжчастинковою взаємодією компонентів енергія Гіббса змішування трикомпонентного розплаву описується відповідно до методики, наведеної в підрозділі 2.2.

Розглянемо в рамках СЕФ модель термодинамічних властивостей сполуки $A_k Me_l$, що має область гомогенності в двокомпонентних і трикомпонентних системах. Для опису області гомогенності такої сполуки може бути використана підґраткова формула $(\underline{A}, \underline{B})_k : (\underline{A}, \underline{B}, \underline{C})_l$. У цій формулі

першою підграткою прийнята підгратках елемента А, а другою – підгратка елемента В. Підкреслений головний компонент у відповідній підгратці. Згідно СЕФ температурно-концентраційна залежність енергії Гіббса сполуки A_kMe_l , в розрахунку на один моль атомів, описується виразом:

$$\begin{aligned}
 G^{A_kB_l} = & {}^1y_A {}^2y_A G_{A:A}^{A_kB_l} + {}^1y_A {}^2y_B G_{A:B}^{A_kB_l} + {}^1y_A {}^2y_C G_{A:C}^{A_kB_l} + \\
 & + {}^1y_B {}^2y_A G_{B:A}^{A_kB_l} + {}^1y_B {}^2y_B G_{B:B}^{A_kB_l} + {}^1y_B {}^2y_C G_{B:C}^{A_kB_l} + RT \left[\frac{k}{k+1} \times \right. \\
 & \times ({}^1y_A \ln {}^1y_A + {}^1y_B \ln {}^1y_B) + \frac{1}{k+1} ({}^2y_A \ln {}^2y_A + {}^2y_B \ln {}^2y_B + \\
 & \left. + {}^2y_C \ln {}^2y_C) \right] + {}^1y_A {}^1y_B [{}^2y_A L_{A,B:A}^{A_kB_l} + {}^2y_B L_{A,B:B}^{A_kB_l} + {}^2y_C L_{A,B:C}^{A_kB_l}] + \\
 & + {}^2y_A {}^2y_B [{}^1y_A L_{A:A,B}^{A_kB_l} + {}^1y_B L_{B:A,B}^{A_kB_l}] + {}^2y_A {}^2y_C [{}^1y_A L_{A:A,C}^{A_kB_l} + \\
 & + {}^1y_B L_{B:A,C}^{A_kB_l}] + {}^2y_B {}^2y_C [{}^1y_A L_{A:B,C}^{A_kB_l} + {}^1y_B L_{B:B,C}^{A_kB_l}] \quad (2.88)
 \end{aligned}$$

де 1y_A , 1y_B , 2y_A , 2y_B і 2y_C – частки компонентів у першій і другій підгратках;

$G_{A:A}^{A_kB_l}$, $G_{A:B}^{A_kB_l}$, $G_{A:C}^{A_kB_l}$, $G_{B:A}^{A_kB_l}$, $G_{B:B}^{A_kB_l}$ і $G_{B:C}^{A_kB_l}$ – енергії Гіббса утворення гіпотетичних сполук, в яких підгратки зайняті атомами елементів, зазначених внизу;

$$L_{A,B:B}^{A_kB_l}, \quad L_{A,B:B}^{A_kB_l}, \quad L_{A,B:C}^{A_kB_l}, \quad L_{A:B,C}^{A_kB_l}, \quad L_{A:A,B}^{A_kB_l}, \quad L_{B:A,B}^{A_kB_l}, \quad L_{A:A,C}^{A_kB_l},$$

$$L_{B:A,C}^{A_kB_l}, \quad L_{A:B,C}^{A_kB_l} \quad \text{і} \quad L_{B:B,C}^{A_kB_l} \quad \text{– параметри, що характеризують взаємодію}$$

компонентів в підгратках. Дана модель була використана для опису термодинамічних властивостей інтерметалічної сполуки $CuTi$ в системах $Cu-Nf-Ti$ та $Cu-Ti-Zr$.

Для сполуки A_kB_l , яка не має області гомогенності в двокомпонентній системі і демонструє обмежену розчинність третього компонента в ній або повну взаємну розчинність двох елементів у випадку ізоструктурних сполук A_kB_l , і A_kC_l , можна записати узагальнену підграткову формулу $(\underline{A})_k:(\underline{B}, \underline{C})_l$. Енергія Гіббса такої сполуки може описуватися виразом, який отримано з (2.88):

$$G^{A_kMe_l} = 2y_B G_{A:B}^{A_kMe_l} + 2y_C G_{A:C}^{A_kMe_l} + \frac{l}{k+l} RT(2y_B \ln^2 y_B + 2y_C \ln^2 y_C) + 2y_B 2y_C L_{A:B,C}^{A_kMe_l}, \quad (2.89)$$

де $2y_B$ і $2y_C$ – частка компонентів у другій підґратці;

$G_{A:B}^{A_kMe_l}$ і $G_{A:C}^{A_kMe_l}$ – енергія Гіббса подвійних сполук A_kB_l і A_kC_l , в яких друга підґратка повністю зайнята елементом В або С;

$L_{A:B,C}^{A_kMe_l}$ – параметр, що характеризує взаємодію В і С у другій підґратці. Така модель була використана для опису термодинамічних властивостей інтерметалічних сполук: Cu_5Hf , $Cu_{51}Hf_{14}$, $Cu_{10}Zr_7$, Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , γ в системі $Cu-Hf-Ti$; $Cu_{51}Zr_{14}$, $Cu_{10}Zr_7$, $CuZr$, γ в системі $Cu-Ti-Zr$.

Для точкової сполуки $A_kB_lC_m$ трикомпонентної системи температурна залежність енергії Гіббса в розрахунку на один моль атомів розраховується за виразом

$$G^{A_kB_lC_m}(T) = \frac{k}{k+l+m} ({}^\circ G_A^{SER} - H_A^{SER}) + \frac{l}{k+l+m} ({}^\circ G_B^{SER} - H_B^{SER}) + \frac{m}{k+l+m} ({}^\circ G_C^{SER} - H_C^{SER}) + \Delta_f H^{A_kB_lC_m} - \Delta_f S^{A_kB_lC_m} T, \quad (2.90)$$

де $\Delta_f H^{A_kB_lC_m}$, $\Delta_f S^{A_kB_lC_m}$ – ентальпія і ентропія утворення сполуки.

Для опису в рамках CEF сполуки $A_kB_lC_m$, що має область гомогенності в трикомпонентній системі, можна застосувати підґраткову формулу загального вигляду $(\underline{A}, \underline{C})_k : (\underline{A}, \underline{B})_l : (\underline{B}, \underline{C})_m$ [222]. Тоді енергія Гіббса потрібної сполуки для одного моля атомів може бути розрахована з використанням виразу:

$$G^{A_kB_lC_m}(x_B, x_C, T) = \sum_{p=A,C} \sum_{q=A,B} \sum_{r=B,C} {}^1y_p {}^2y_q {}^3y_r G_{p:q:r}^{A_kB_lC_m} + RT \left[\frac{k}{k+l+m} \cdot \sum_{p=A,C} {}^1y_p \ln {}^1y_p + \frac{l}{k+l+m} \cdot \sum_{q=A,B} {}^2y_q \ln {}^2y_q + \frac{m}{k+l+m} \cdot \sum_{r=B,C} {}^3y_r \ln {}^3y_r \right] + {}^1y_A {}^1y_C \sum_{q=A,B} {}^2y_q \sum_{r=B,C} {}^3y_r L_{A,C;q:r}^{A_kB_lC_m} +$$

$$\begin{aligned}
& + {}^2y_A {}^2y_B \sum_{p=A,C} {}^1y_p \sum_{r=B,C} {}^3y_r L_{p:A,B:r}^{A_k B_l C_m} + \\
& + {}^3y_B {}^3y_C \sum_{p=A,C} {}^1y_p \sum_{q=A,B} {}^2y_q L_{p:q:B,C}^{A_k B_l C_m}
\end{aligned} \tag{2.91}$$

де ${}^s y_A$, ${}^s y_B$ і ${}^s y_C$ – частки компонентів у підгрупці s ($s = 1, 2, 3$);

$G_{p:q:r}^{A_k B_l C_m}$ – енергії Гіббса гіпотетичних сполук з аналогічною структурою, в яких кожна з підгрупок зайнята атомами компонентів, зазначених в нижньому індексі;

$L_{A,C;q:r}^{A_k B_l C_m}$, $L_{p:A,B:r}^{A_k B_l C_m}$ і $L_{p:q:B,C}^{A_k B_l C_m}$ – параметри, що характеризують парну взаємодію компонентів в підгрупках. Така модель була використана для опису термодинамічних властивостей інтерметалічної сполуки τ_1 в системі Cu–Ti–Zr.

Розглянуті в цьому розділі методи експериментальних і теоретичних досліджень складають основу для реалізації термодинамічного підходу до розгляду феномену аморфізації багатоконцентних розплавів перехідних металів. При цьому одержані калориметричною методикою експериментальні дані про термодинамічні властивості розплавів використовуються для моделювання температурно-концентраційної залежності надлишкових термодинамічних функцій змішування в рамках моделі асоційованого розчину, основні положення якої гармонійно поєднуються з уявленнями про аморфоутворюючі розплави, як про систему сильно взаємодіючих часток. З використанням отриманих моделей асоційованого розчину в рамках CALPHAD-методу виконується моделювання стабільних та метастабільних фазових перетворень за участю рідких сплавів.

РОЗДІЛ 3

ЕНТАЛЬПІЇ ЗМІШУВАННЯ ДВОКОМПОНЕНТНИХ Fe–(Ti, Zr, Hf) І
ТРИКОМПОНЕНТНИХ Co–Cu–(Ti, Zr), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Hf),
(Cu, Ni)–Ti–(Zr, Hf) РІДКИХ СПЛАВІВ

У цьому 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, Ni–Ti–Hf. В двокомпонентних системах було уточнено концентраційну залежність ентальпії змішування. В трикомпонентних розплавах ця функція була досліджена вперше.

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 з стабілізованого діоксиду цирконію діаметром 20 мм і об'ємом 5 см³. Всі експерименти проводилися в атмосфері аргону високої чистоти 99,993 % (об.).

У даній роботі при обробці результатів калориметричних досліджень в якості стандартного стану для заліза, кобальту, нікелю і міді були прийняті чисті рідкі метали. Для гафнію, цирконію і титану, температура плавлення яких була вища за температуру експерименту, в якості стандартного стану було обрано рідкий переохолоджений до температури експерименту метал. Для вольфраму, який використовувався в експериментах як інертний калібрувальний матеріал, в якості стандартного стану був прийнятий чистий твердий вольфрам. Довідкові дані про значення високотемпературної складової металів і їх температур плавлення згідно [211] представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Довідкові дані про температури плавлення металів $T_{пл}$ і високотемпературні складові їх ентальпії при температурі експерименту T [211]

Метал	$T_{пл}, K$	T, K	$\Delta H_{298}^T, \text{кДж/моль}$
Fe	1811	1873	75,32
	–	1923	77,62
Co	1768	1873	75,01
Ni	1728	1873	71,18
Cu	1358	1873	58,73
Ti*	1941	1873	66,82
Zr*	2128	1873	70,89
	–	1923	72,91
Hf*	2506	1873	79,07
W	3695	1873	41,61
	–	1923	42,96

* Стандартний стан – рідкий переохолоджений метал

3.1 Результати калориметричного дослідження ентальпії змішування рідких сплавів систем Fe–(Ti, Zr, Hf)

3.1.1 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Fe–Ti

Парціальні ентальпії змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ в розплавах Fe–Ti були досліджені в ході двох експериментів при 1873 К в інтервалі складів $x_{Ti} = 0–0,55$ [194,223]. Отримані значення функції представлені на рис. 3.1, на якому вони показані різними символами. Як видно з рисунку, результати двох незалежних експериментів добре узгоджуються один з одним.

Парціальна ентальпія змішування титану в дослідженому інтервалі складів була описана виразом

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2 (-68,4 - 58,6x_{Ti}) \text{ кДж/моль.} \quad (3.1)$$

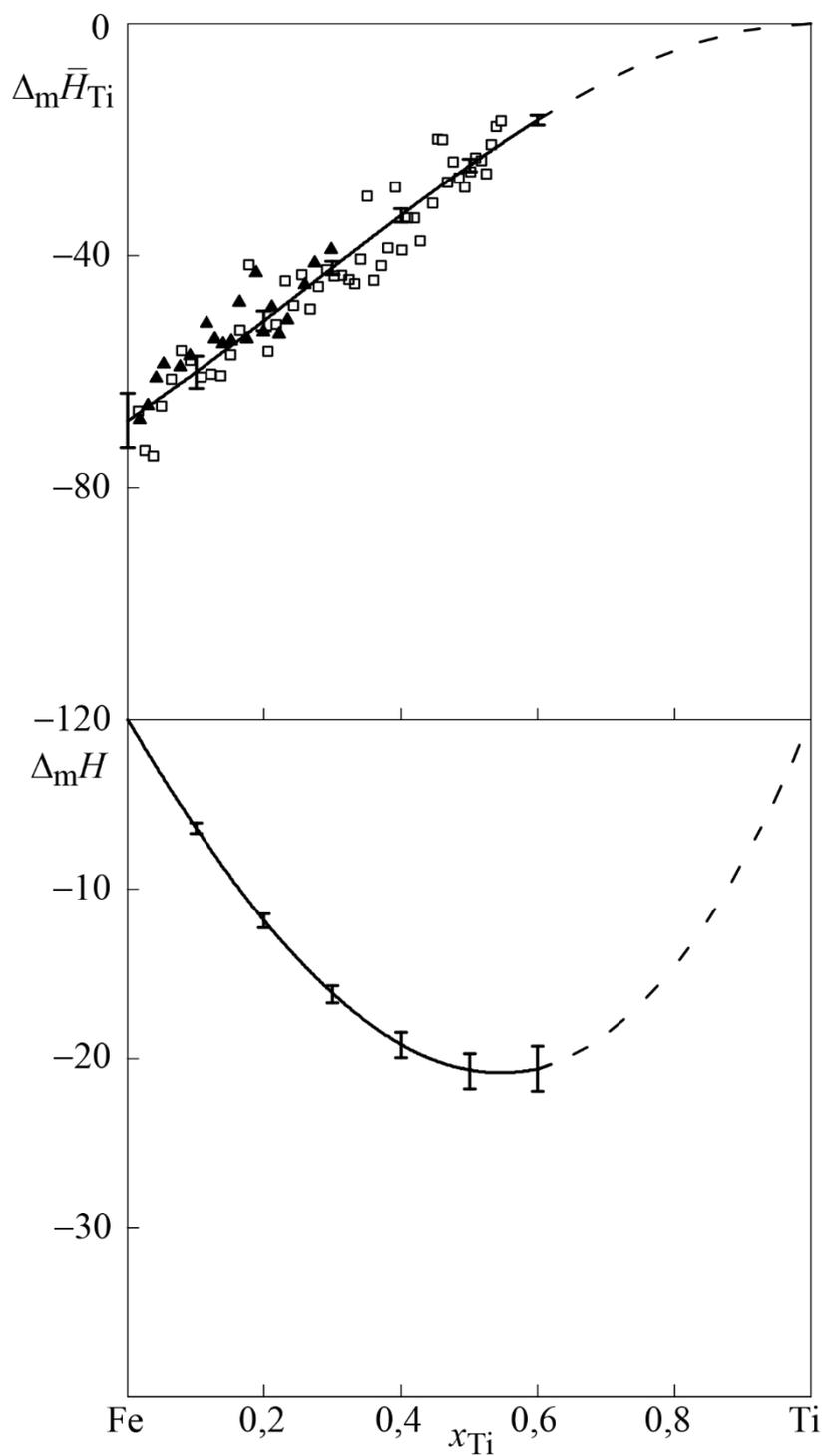


Рис. 3.1 – Парціальна ентальпія змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ (кДж/моль) і інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) рідких сплавів системи Fe–Ti при 1873 К [194,223]

Таблиця 3.2

Ентальпії змішування компонентів системи Fe–Ti при 1873 К, кДж/моль

x_{Ti}	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Fe} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
0,0	-68 ± 5	0	0
0,1	-60 ± 3	$-0,40 \pm 0,03$	$-6,4 \pm 0,3$
0,2	-51 ± 2	$-2,0 \pm 0,1$	$-11,9 \pm 0,4$
0,3	-42 ± 1	$-5,1 \pm 0,2$	-16 ± 1
0,4	-33 ± 1	-10 ± 1	-19 ± 1
0,5	-24 ± 1	-17 ± 1	-21 ± 1
0,6	-17 ± 1	-27 ± 2	-21 ± 1

Її значення при нескінченному розведенні становить $\Delta_m \bar{H}_{Ti}^{\infty} = -68 \pm 5$ кДж/моль. Розрахована відповідно до (3.1) функція $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ показана на рис. 3.1 безперервною лінією в дослідженій концентраційній області і штриховою лінією в області екстраполяції. Її значення також представлені в табл. 3.2.

Концентраційна залежність функції $\Delta_m H$ при 1873 К в інтервалі складів $x_{Ti} = 0-0,55$ була описана рівнянням

$$\Delta_m H = x_{Ti} (1-x_{Ti})(-68,4 - 29,3 \cdot x_{Ti}) \text{ кДж/моль.} \quad (3.2)$$

Екстраполяція цієї залежності на недосліджений концентраційний інтервал дає величину мінімуму функції $\Delta_m H = -21 \pm 1$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,55$, рис. 3.1. З огляду на похибку визначення, можна зробити висновок про те, що для неї є характерним концентраційний хід, близький до симетричного щодо еквіатомного складу. У табл. 3.2 наведені значення повного набору ентальпій змішування розплавів Fe–Ti при 1873 К разом з довірчими інтервалами. Від’ємні значення парціальних та інтегральної ентальпій свідчать про інтенсивну взаємодію компонентів.

3.1.2 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Fe–Zr

Парціальна ентальпія змішування цирконію в рідких сплавах залізо–цирконій була вивчена в інтервалі складів $x_{Zr} = 0-0,29$ [204,223] в ході

чотирьох незалежних експериментів при 1923 К, результати яких різними символами показані на рис. 3.2. Отримані значення були описані рівнянням концентраційної залежності

$$\Delta_m \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-87,1 + 40,4x_{Zr}) \text{ кДж/моль.} \quad (3.3)$$

Перша ентальпія змішування цирконію склала -87 ± 4 кДж/моль. Розраховані відповідно до (3.3) на всьому концентраційному відрізку значення функції $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ показані на рис. 3.2 лінією, штрихова частина якої відповідає області екстраполяції.

Концентраційна залежність інтегральної ентальпії змішування системи була представлена виразом

$$\Delta_m H = x_{Zr}(1 - x_{Zr})(-87,1 + 20,2 \cdot x_{Zr}) \text{ кДж/моль.} \quad (3.4)$$

За результатами дослідження дана функція демонструє від'ємні значення, які свідчать про інтенсивну взаємодію компонентів в рідких сплавах. Мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування, знайдене екстраполяцією рівняння (3.4) на недосліджену концентраційну область, склало -19 ± 2 кДж/моль при $x_{Zr} = 0,45$, рис. 3.2. Величини трьох ентальпій змішування компонентів рідких сплавів системи разом із довірчими інтервалами наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Ентальпії змішування компонентів системи Fe–Zr при 1923 К, кДж/моль

x_{Zr}	$\Delta_m \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Fe} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
0,0	-87 ± 4	0	0
0,1	-67 ± 2	$-1,00 \pm 0,03$	$-7,7 \pm 0,2$
0,2	-51 ± 2	$-4,0 \pm 0,1$	$-13,3 \pm 0,5$
0,3	-37 ± 2	$-8,6 \pm 0,4$	-17 ± 1

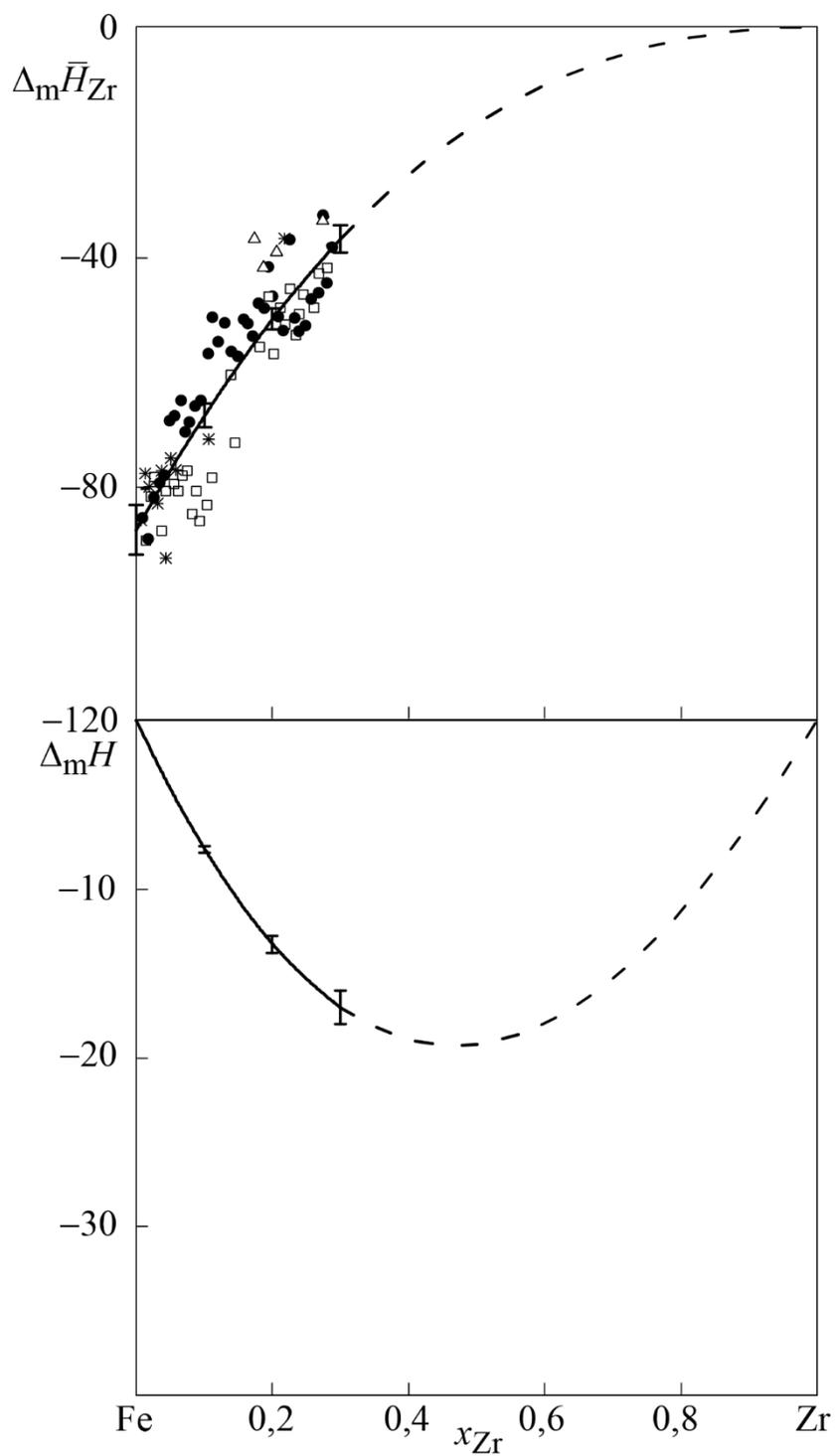


Рис. 3.2 – Парціальна ентальпія змішування цирконію $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ і інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) рідких сплавів системи Fe–Zr при 1923 К [204,223]

3.1.3 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Fe–Hf

Дослідження парціальної ентальпії змішування гафнію $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ в розплавах системи Fe–Hf було виконано в ході двох експериментів при 1873 К [223,224] в концентраційному інтервалі $x_{\text{Hf}} = 0\text{--}0,15$. Одержані значення характеризується помітним розкидом, який свідчить про нестабільність розчинення твердих зразків гафнію в рідкому залізі за таких умов. При перевищенні концентрації $x_{\text{Hf}} = 0,06$ розкид експериментальних значень стає сильнішим, а на поверхні сплаву залишаються нерозчинені тверді зразки гафнію. З цієї причини дані, отримані для рідких сплавів з $x_{\text{Hf}} > 0,06$, не були використані при подальшій апроксимації. Отримані значення $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ в розплавах системи залізо–гафній при 1873 К та $x_{\text{Hf}} = 0\text{--}0,06$ показані різними символами на рис. 3.3. Як видно з рисунку, результати двох експериментів, не зважаючи на значний розкид значень, задовільно узгоджуються один з одним.

Парціальна ентальпія змішування гафнію демонструє від’ємні значення, які в інтервалі складів $x_{\text{Hf}} = 0\text{--}0,10$ були описана виразом

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} = -128(1 - x_{\text{Hf}})^2, \text{ кДж/моль.} \quad (3.5)$$

Перша ентальпія змішування гафнію із залізом складала $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}^\infty = -128 \pm 3$ кДж/моль.

Інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів системи при 1873 К і $x_{\text{Hf}} = 0\text{--}0,10$ була представлена рівнянням

$$\Delta_m H = -128 x_{\text{Hf}} (1 - x_{\text{Hf}}) \text{ кДж/моль.} \quad (3.6)$$

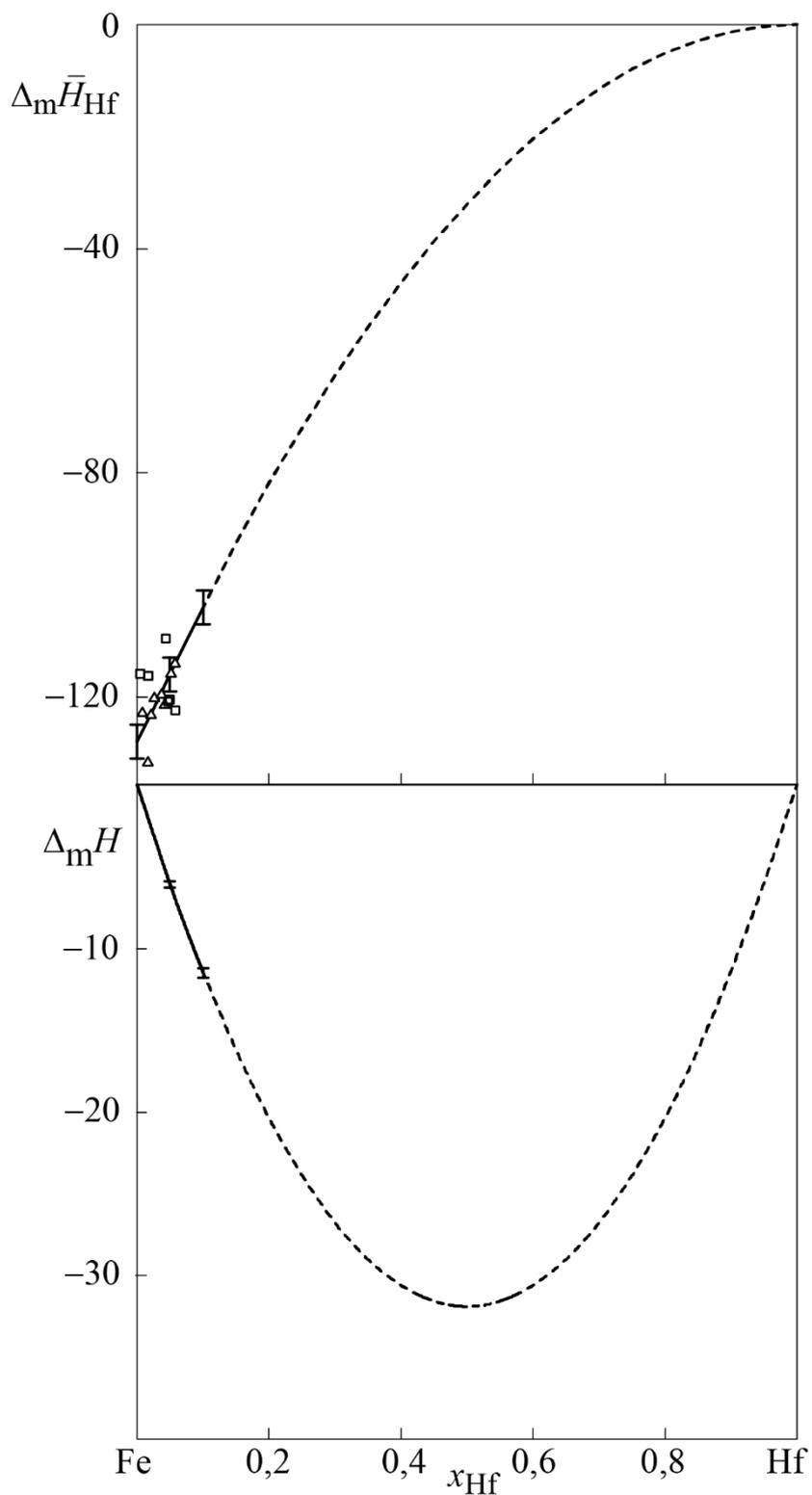


Рис. 3.3 – Парціальна ентальпія змішування гафнію $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ (кДж/моль) і інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) рідких сплавів системи Fe–Hf при 1873 К [223,224]

Таблиця 3.4

Ентальпії змішування компонентів в системі Fe–Hf при 1873 К, кДж/моль

x_{Hf}	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Fe}} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
0,0	-128 ± 3	0	0
0,025	-122 ± 3	$-0,08 \pm 0,02$	$-3,1 \pm 0,1$
0,050	-116 ± 3	$-0,3 \pm 0,1$	$-6,1 \pm 0,2$
0,075	-110 ± 3	$-0,7 \pm 0,2$	$-8,9 \pm 0,2$
0,100	-104 ± 3	$-1,2 \pm 0,3$	$-11,5 \pm 0,3$

Екстраполяція цієї залежності на недосліджений концентраційний інтервал дає орієнтовне значення мінімуму функції -32 кДж/моль при еквіатомному складі. В табл. 3.4 наведені значення функцій $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$, $\Delta_m \bar{H}_{\text{Fe}}$ и $\Delta_m H$ разом з довірчими інтервалами.

3.2 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Co–Cu–Ti

В цій роботі парціальні ентальпії змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}$ в рідких сплавах системи Co–Cu–Ti були досліджені [225,226] при 1873 К в інтервалі складів $x_{\text{Ti}} = 0-0,62$ для перерізів $x_{\text{Co}}/x_{\text{Cu}} = 3$ і $x_{\text{Co}}/x_{\text{Cu}} = 1/3$ і $x_{\text{Ti}} = 0-0,54$ для перерізу $x_{\text{Co}}/x_{\text{Cu}} = 1$. Експериментальні значення парціальної ентальпії змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}$ показані символами на рис. 3.4, а. Для перерізу $x_{\text{Co}}/x_{\text{Cu}} = 1$ були виконані два незалежні дослідження, результати яких показані різними символами та свідчать про добру відтворюваність результатів вимірювань.

Концентраційна залежність функції $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}$ була описана наступними виразами:

уздовж перерізу $x_{\text{Co}}/x_{\text{Cu}} = 3 -$

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}} = (1 - x_{\text{Ti}})^2 (-127,5 - 218,2x_{\text{Ti}} + 652,5x_{\text{Ti}}^2) \text{ кДж/моль}; \quad (3.7)$$

уздовж перерізу $x_{\text{Co}}/x_{\text{Cu}} = 1 -$

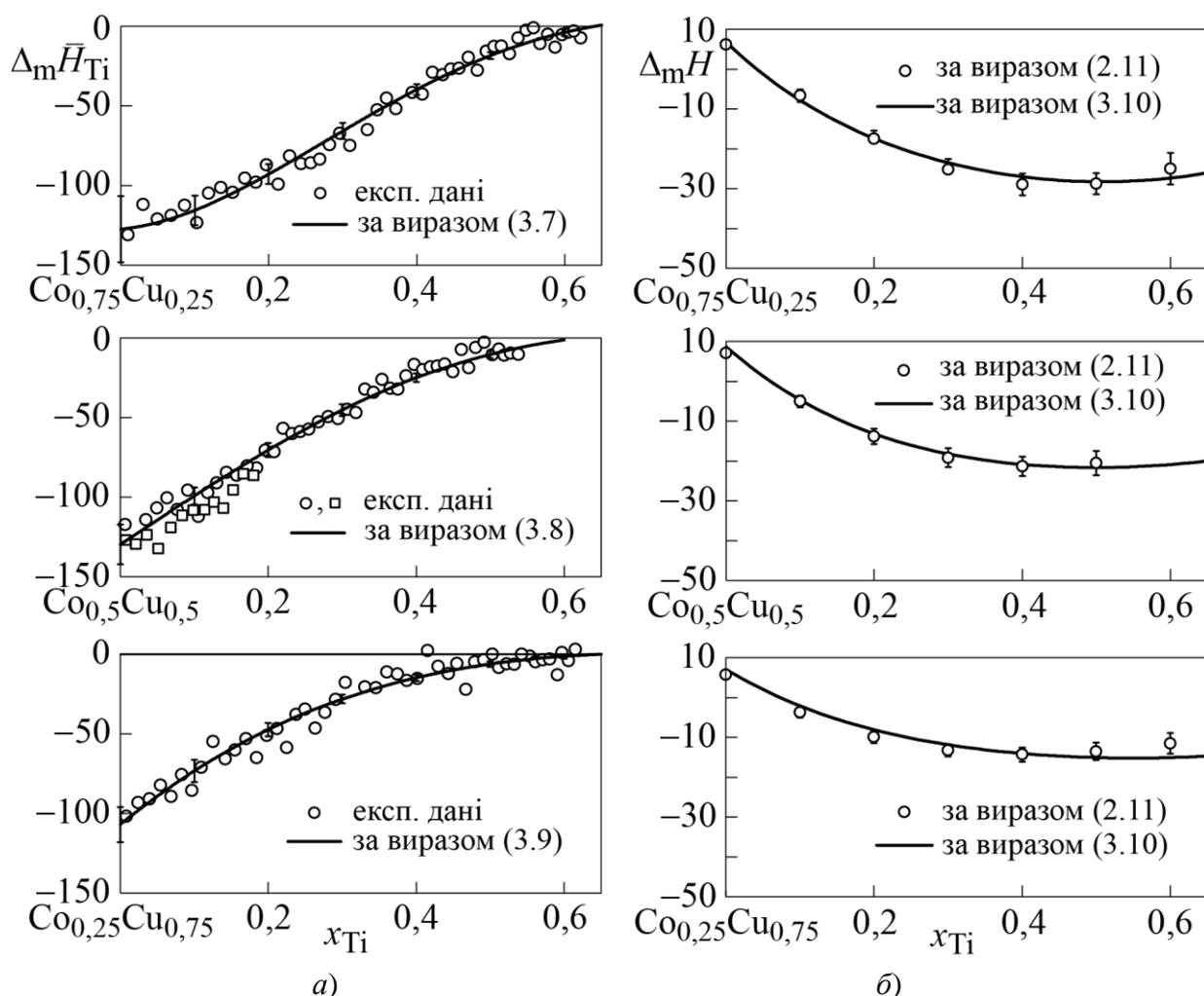


Рис. 3.4 – Парціальна ентальпія змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ (а) та інтегральна $\Delta_m H$ (б) ентальпія змішування рідких сплавів системи Co–Cu–Ti при 1873 К, кДж/моль [225,226]

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2 (-129,7 + 46,7x_{Ti} + 259,7x_{Ti}^2) \text{ кДж/моль}; \quad (3.8)$$

уздовж перерізу $x_{Co}/x_{Cu} = 1/3$ –

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2 (-106,9 + 165,1x_{Ti}) \text{ кДж/моль}. \quad (3.9)$$

Розраховані відповідно до рівнянь (3.7)–(3.9) значення парціальної ентальпії змішування титану представлені в табл. 3.5 з довірчими інтервалами, рівними двом середньоквадратичним відхиленням згладжуючої функції. Вони також показані на рис. 3.4, а безперервними лініями.

Результати калориметричних досліджень показали, що парціальна ентальпія змішування титану є від’ємною практично у всьому дослідженому

інтервалі складів, що свідчить про сильну міжчастинкову взаємодію компонентів розплавів Со–Cu–Ті. Для всіх перерізів найбільші за абсолютною величиною ентальпії змішування досягаються при нескінченному розведенні і складають $\Delta_m \bar{H}_{Ti}^\infty = -128 \pm 21$ кДж/моль (переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 3$), $\Delta_m \bar{H}_{Ti}^\infty = -130 \pm 12$ кДж/моль (переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 1$) і $\Delta_m \bar{H}_{Ti}^\infty = -107 \pm 11$ кДж/моль (переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 1/3$). Уздовж всіх вивчених перерізів функція $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ демонструє монотонне зменшення від'ємних відхилень від ідеальності з ростом вмісту титану в розплаві. У дослідженій області складів зі збільшенням вмісту кобальту значення парціальної ентальпії змішування титану поступово зменшуються від величин, характерних для бінарної системи Cu–Ті [46], до значень, що спостерігаються в системі Со–Ті [20].

Таблиця 3.5

Парціальна ентальпія змішування титану і інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Со–Cu–Ті при 1873 К, розраховані при округлених складах, кДж/моль

x_{Ti}	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
	Переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 3$		Переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 1$		Переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 1/3$	
0	-128 ± 21	6 ± 1	-130 ± 12	7 ± 1	-107 ± 11	6 ± 1
0,1	-116 ± 9	-7 ± 2	-99 ± 5	-5 ± 2	-73 ± 7	-4 ± 1
0,2	-93 ± 6	-18 ± 2	-71 ± 5	-14 ± 2	-47 ± 4	-10 ± 2
0,3	-66 ± 5	-25 ± 3	-45 ± 4	-19 ± 3	-28 ± 3	-13 ± 2
0,4	-40 ± 4	-29 ± 3	-25 ± 3	-22 ± 3	-15 ± 2	-14 ± 2
0,5	-18 ± 2	-29 ± 3	-10 ± 2	-21 ± 3	-6 ± 2	-14 ± 2
0,6	-4 ± 2	-25 ± 4	-1 ± 3	-18 ± 5	-1 ± 2	-12 ± 3
0,65	1 ± 3	-22 ± 5	1 ± 2	-15 ± 6	1 ± 1	-10 ± 3

Значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів в системі Со–Cu–Ті уздовж досліджених перерізів були розраховані за формулою (2.11). Необхідна для розрахунків інформація про інтегральну ентальпію змішування в двокомпонентній системі Со–Cu була прийнята відповідно до [12]. Результати розрахунку $\Delta_m H$ трикомпонентних розплавів з довірчими

інтервалами наведені в табл. 3.5 і показані на рис. 3.4, б символами.

Як видно з даних табл. 3.5 і рис. 3.4, б, в дослідженій концентраційній області функція $\Delta_m H$ трикомпонентних рідких сплавів є знаковмінною: додатні значення при низькому вмісті титану змінюються від'ємними з його зростанням. Для кожного з досліджених перерізів на ізотермі функції $\Delta_m H$ можна відзначити мінімум, який становить: $\Delta_m H = -30 \pm 3$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,45$ (переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 3$), $\Delta_m H = -22 \pm 3$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,43$ (переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 1$) і $\Delta_m H = -14 \pm 2$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,40$ (переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 1/3$).

Концентраційна залежність інтегральної ентальпії змішування в усій області складів була описана згідно (2.12). У даній роботі параметри моделей, що враховують подвійні взаємодії в бінарних системах Co–Ti, Cu–Ti і Co–Cu, були прийняті відповідно до [20], [46] і [13]. Оптимізація параметрів, які враховують потрібну взаємодію в системі, була виконана з використанням даних про інтегральну ентальпію, одержаних в цій роботі. Отриманий вираз має вигляд

$$\begin{aligned} \Delta_m H = & x_{Co}x_{Cu}(34709,9 - 1164,9(x_{Cu} - x_{Co}) + 9639,0(x_{Cu} - x_{Co})^2) + \\ & + x_{Co}x_{Ti}(-133546 + 22711(x_{Co} - x_{Ti}) + 4656(x_{Co} - x_{Ti})^2 - 29641(x_{Co} - \\ & - x_{Ti})^3) + x_{Cu}x_{Ti}(-39412,5 + 23495(x_{Cu} - x_{Ti}) - 9850(x_{Cu} - x_{Ti})^2) + \\ & + x_{Co}x_{Cu}x_{Ti}(-361381x_{Co} - 188606x_{Cu} + 240821x_{Ti}) \text{ Дж/моль.} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів Co–Cu–Ti при 1873 К, розрахована відповідно до (3.10), показана безперервними лініями на рис. 3.4, б і у вигляді набору ізоентальпійних ліній на рис. 3.5. Функція $\Delta_m H$ набуває від'ємних значень практично у всьому концентраційному трикутнику. Додатні значення властиві лише для вузької концентраційної області, що примикає до двокомпонентної системи Co–Cu. Мінімальне значення відповідає бінарній системі Co–Ti і складає $\Delta_m H = -33$ кДж/моль при $x_{Ti} \approx 0,55$ відповідно до

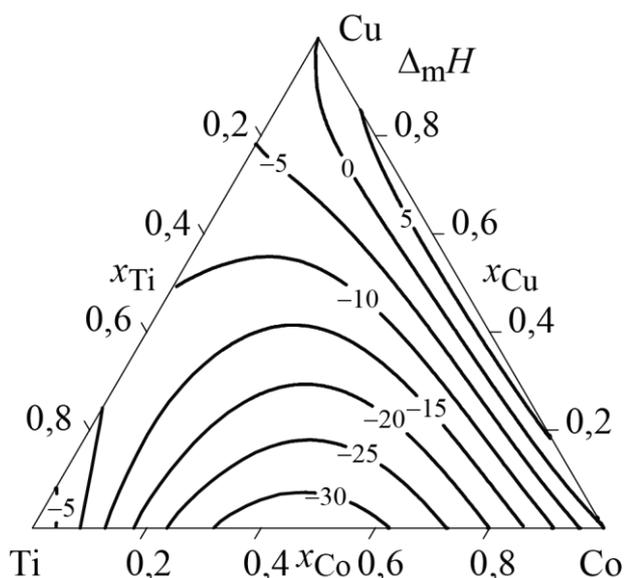


Рис. 3.5 – Ізотерма інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Co–Cu–Ti при 1873 К

[20]. Максимальне значення спостерігається в двокомпонентній системі Co–Cu і складає 9 кДж/моль при $x_{Co} \approx 0,49$ відповідно до [13]. Від'ємні значення функції $\Delta_m H$ трикомпонентних розплавів обумовлені характером відхилень від ідеальності в системах Co–Ti і Cu–Ti, що дає змогу говорити про домінуючу роль відповідних парних взаємодій CoTi і CuTi в енергетиці утворення рідких сплавів Co–Cu–Ti.

3.3 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Co–Cu–Zr

Дослідження парціальних ентальпій змішування цирконію $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ в рідких сплавах системи Co–Cu–Zr виконувалося при 1873 К. Парціальні властивості цирконію $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ були вивчені в інтервалі складів $x_{Zr} = 0–0,55$ уздовж перерізів $x_{Co}/x_{Cu} = 3, 1, 1/3$ [227,228]. Експериментальні значення функції $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ для досліджених перерізів показані символами на рис. 3.6, а.

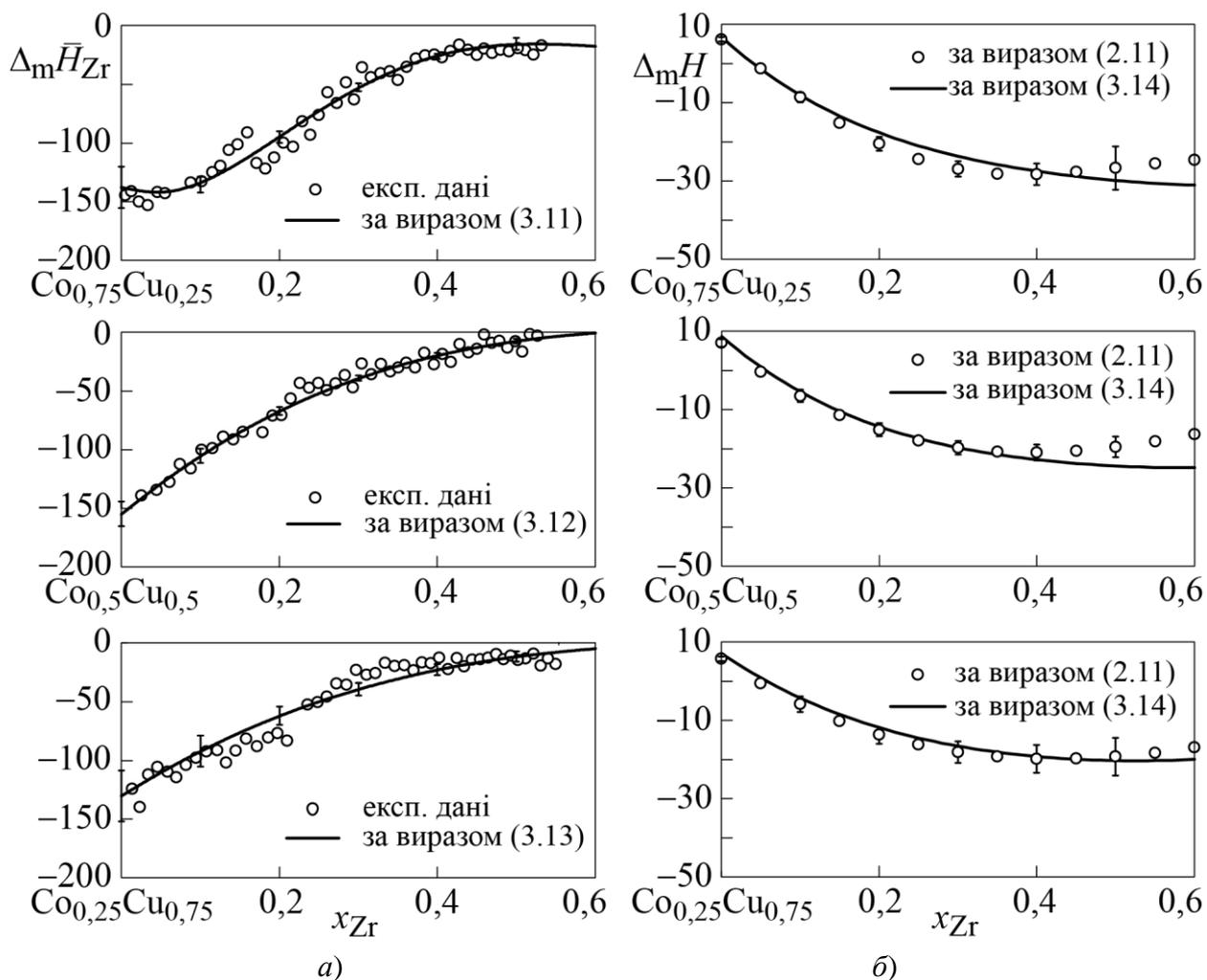


Рис. 3.6 – Парціальна ентальпія змішування $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ (а) та інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (б) рідких сплавів системи Co–Cu–Zr при 1873 К, кДж/моль, [227,228]

Концентраційна залежність парціальної ентальпії змішування цирконію була описана наступними виразами:

уздовж перерізу $x_{Co}/x_{Cu} = 3$

$$\Delta_m \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-137,9 - 619,9x_{Zr} + 3707,6x_{Zr}^2 - 4329,0x_{Zr}^3) \text{ кДж/моль}; \quad (3.11)$$

уздовж перерізу $x_{Co}/x_{Cu} = 1$ –

$$\Delta_m \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-155,1 + 250,9x_{Zr}) \text{ кДж/моль}; \quad (3.12)$$

уздовж перерізу $x_{Co}/x_{Cu} = 1/3$ –

$$\Delta_m \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-130,4 + 167,6x_{Zr}) \text{ кДж/моль}. \quad (3.13)$$

Розраховані відповідно до рівнянь (3.11)–(3.13) значення функції $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ представлені в табл. 3.6 і на рис. 3.6, а з довірчими інтервалами, рівними двом середньоквадратичним відхиленням функції. Визначені значення парціальної ентальпії змішування цирконію є від’ємними, що вказує на сильну міжчастинкову взаємодію компонентів розплавів Co–Cu–Zr. Для перерізів $x_{Co}/x_{Cu} = 1, 1/3$ найбільші за абсолютною величиною ентальпії змішування досягаються при нескінченному розведенні і складають $\Delta_m \bar{H}_{Zr}^\infty = -155 \pm 10$ кДж/моль і $\Delta_m \bar{H}_{Zr}^\infty = -130 \pm 22$ кДж/моль, відповідно. Уздовж цих перерізів функція $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ демонструє монотонне зменшення від’ємних відхилень від ідеальності зі зростанням вмісту цирконію в розплаві. Уздовж перерізу $x_{Co}/x_{Cu} = 3$ функція $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ проходить через мінімум -145 ± 10 кДж/моль при $x_{Zr} = 0,04$ і надалі зростає.

Таблиця 3.6

Парціальна ентальпія змішування цирконію і інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Co–Cu–Zr при 1873 К, розраховані при округлених складах, кДж/моль

x_{Zr}	$\Delta_m \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
	Переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 3$		Переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 1$		$x_{Co}/x_{Cu} = 1/3$	
0	-138 ± 18	6 ± 1	-155 ± 10	7 ± 1	-130 ± 22	6 ± 1
0,1	-135 ± 7	-9 ± 1	-105 ± 6	-7 ± 2	-92 ± 13	-6 ± 2
0,2	-95 ± 5	-21 ± 2	-67 ± 3	-15 ± 2	-62 ± 8	-14 ± 2
0,3	-52 ± 4	-27 ± 2	-39 ± 2	-20 ± 2	-39 ± 5	-18 ± 3
0,4	-25 ± 3	-28 ± 3	-20 ± 2	-21 ± 2	-23 ± 5	-20 ± 4
0,5	-16 ± 5	-27 ± 6	-7 ± 2	-20 ± 3	-12 ± 4	-19 ± 5
0,55	-16 ± 7	-26 ± 9	-3 ± 2	-18 ± 3	-8 ± 4	-18 ± 5

Значення функції $\Delta_m H$ рідких сплавів Co–Cu–Zr уздовж досліджених перерізів були розраховані за формулою (2.11). Для цього були використана інформація про інтегральну ентальпію змішування в двокомпонентній системі Co–Cu відповідно до [12]. Результати розрахунку $\Delta_m H$ трикомпонентних

розплавів разом з довірчими інтервалами наведені в табл. 3.6, а також показані на рис. 3.6, б символами. В дослідженій концентраційній області функція $\Delta_m H$ трикомпонентних рідких сплавів є знаковмінною. Для кожного з перерізів можна відзначити мінімуми $\Delta_m H$, які становлять: $\Delta_m H = -28 \pm 3$ кДж/моль при $x_{Zr} = 0,38$ (переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 3$), $\Delta_m H = -21 \pm 2$ кДж/моль при $x_{Zr} = 0,39$ (переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 1$) і $\Delta_m H = -20 \pm 3$ кДж/моль при $x_{Zr} = 0,40$ (переріз $x_{Co}/x_{Cu} = 1/3$). Таким чином, зі збільшенням вмісту кобальту можна відзначити зростання інтенсивності взаємодії компонентів розплавів.

Концентраційна залежність функції $\Delta_m H$ у всій області складів була описана згідно (2.12). Параметри моделей, що враховують подвійні взаємодії в бінарних системах Co–Cu, Co–Zr і Cu–Zr, були прийняті відповідно до [13], [20] і [54]. Оптимізація параметрів, які враховують потрібну взаємодію в системі, була виконана з використанням наведених вище експериментальних даних про інтегральну ентальпію. Отриманий вираз має вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta_m H = & x_{Co}x_{Cu}(34709,9 - 1164,9(x_{Cu} - x_{Co}) + 9639,0(x_{Cu} - x_{Co})^2) + \\ & + x_{Co}x_{Zr}(-145330 + 47190(x_{Co} - x_{Zr}) - 72680(x_{Co} - x_{Zr})^2 + 21070(x_{Co} - x_{Zr})^3) + \\ & + x_{Cu}x_{Zr}(-69220 - 5075 \cdot (x_{Cu} - x_{Zr}) + 12820 \cdot (x_{Cu} - x_{Zr})^2) + \\ & + x_{Co}x_{Cu}x_{Zr}(-239249x_{Co} - 187104x_{Cu} + 357057x_{Zr}) \text{ Дж/моль.} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Як видно з рис. 3.6, б, на якому результати розрахунків відповідно до (3.14) показані безперервними лініями, в цілому була досягнута задовільна точність апроксимації результатів експериментальних досліджень. Розбіжність між розрахованими і експериментальними значеннями перевищує експериментальну похибку тільки в області складів з $x_{Zr} > 0,45$ для перерізів $x_{Co}/x_{Cu} = 3$ і $x_{Co}/x_{Cu} = 1$.

На рис. 3.7 топологія поверхні інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів Co–Cu–Zr при 1873 К відповідно до (3.14) представлена на концентраційному трикутнику у вигляді набору ізоентальпійних ліній.

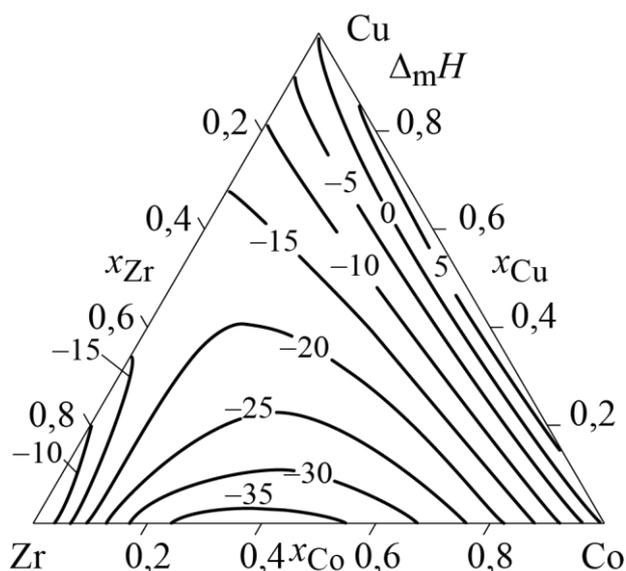


Рис. 3.7 – Ізотерма інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) рідких сплавів системи Co–Cu–Zr при 1873 К

Функція $\Delta_m H$ набуває від'ємних значень практично у всьому концентраційному трикутнику. Додатні значення властиві для вузької концентраційної області, що примикає до двокомпонентної системи Co–Cu. Мінімальне значення даної термодинамічної функції відповідає бінарній системі Co–Zr і складає $\Delta_m H = -38$ кДж/моль при $x_{Zr} \approx 0,64$ згідно з [20]. Максимальне значення спостерігається в двокомпонентній системі Co–Cu і складає 9 кДж/моль при $x_{Co} \approx 0,49$ відповідно до [13]. Від'ємні значення функції $\Delta_m H$ трикомпонентних розплавів обумовлені характером відхилень від ідеальності даної функції в системах Co–Zr і Cu–Zr, що вказує на домінування відповідних парних взаємодій в енергетиці утворення рідких сплавів Co–Cu–Zr.

3.4 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Fe–Ti

Парціальна ентальпія змішування титану в системі Cu–Fe–Ti була досліджена [229,230] при 1873 К уздовж трьох променевих перерізів з постійним відношенням $x_{Fe}/x_{Cu} = 1/3, 1$ і 3 в наступних концентраційних інтервалах: $x_{Ti} = 0-0,60$ (переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$), $x_{Ti} = 0-0,55$ (переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$) і

$x_{Ti} = 0-0,53$ (переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$), рис. 3.8, а. Її концентраційна залежність була описана наступним рівнянням:

уздовж перерізу з постійним відношенням $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2(-49,2 - 51,4 \cdot x_{Ti} + 164,1 \cdot x_{Ti}^2) \text{ кДж/моль}, \quad (3.15)$$

уздовж перерізу $x_{Cu}/x_{Fe} = 1 -$

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2(-59,1 - 47,4 \cdot x_{Ti} + 236,8 \cdot x_{Ti}^2) \text{ кДж/моль}, \quad (3.16)$$

уздовж перерізу $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3 -$

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2(-57,2 - 100,9 \cdot x_{Ti} + 399,9 \cdot x_{Ti}^2) \text{ кДж/моль}. \quad (3.17)$$

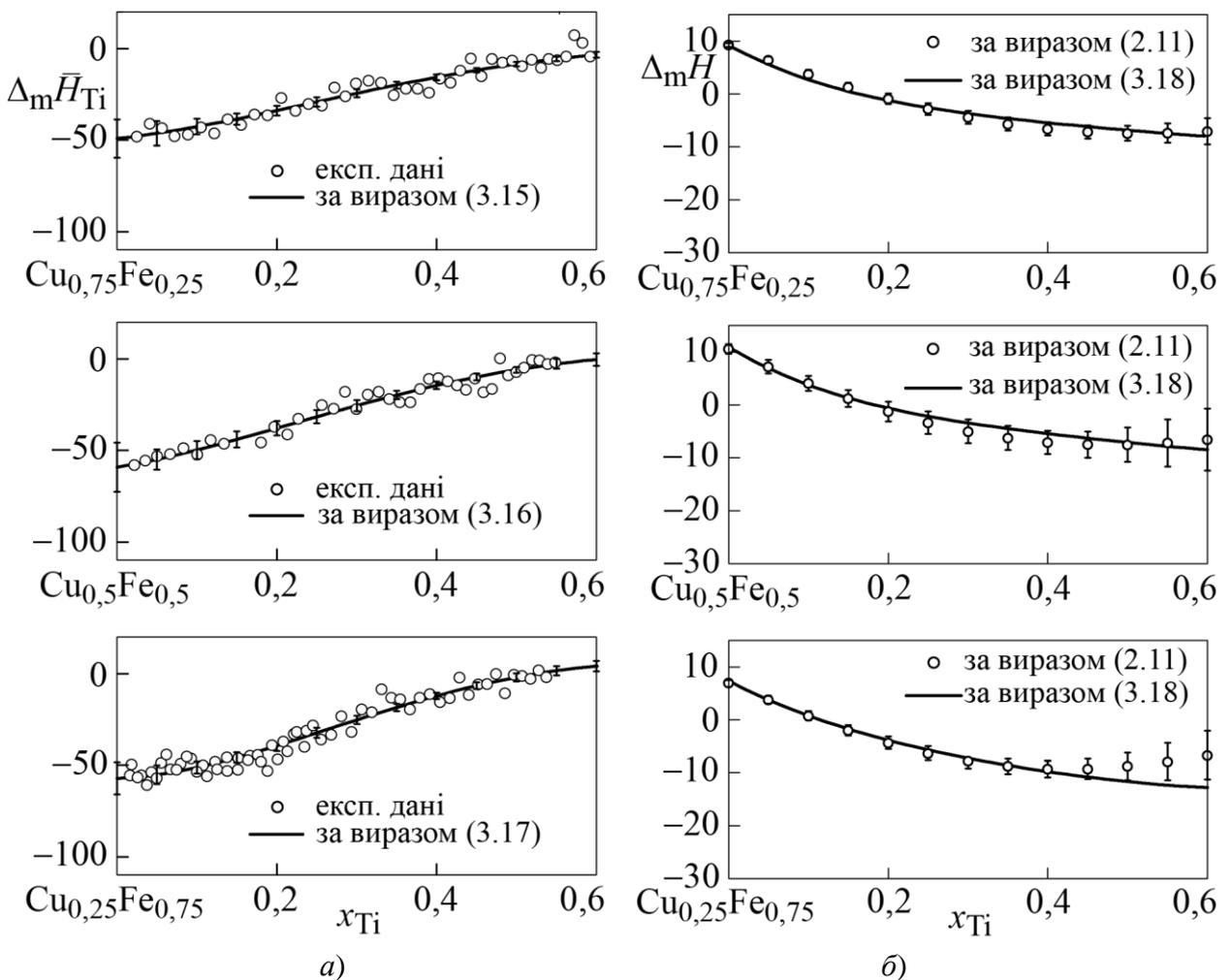


Рис. 3.8 – Парціальна ентальпія змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ (а) та інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (б) рідких сплавів системи Cu–Fe–Ti при 1873 К, кДж/моль, [229,230]

Для парціальної ентальпії змішування титану при нескінченному розведенні були отримані значення $\Delta_m \bar{H}_{Ti}^\infty = -49,2 \pm 10,4$ кДж/моль (переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$), $\Delta_m \bar{H}_{Ti}^\infty = -59,1 \pm 13,4$ кДж/моль (переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$) и $\Delta_m \bar{H}_{Ti}^\infty = -57,2 \pm 8,6$ кДж/моль (переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$). Зменшення від'ємних значень функції $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ зі збільшенням вмісту титану спостерігається для всіх перерізів і при $x_{Ti} = 0,5$ вона досягає значень, близьких до нуля. Значення ентальпій змішування трикомпонентних розплавів, розраховані при округлених складах, представлені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Парціальна ентальпія змішування титану і інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Cu–Fe–Ti при 1873 К, розраховані при округлених складах, кДж/моль

x_{Ti}	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
	Переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$		Переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$		$x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$	
0	-49 ± 10	$9,3 \pm 0,4$	-59 ± 13	$10,7 \pm 0,6$	-57 ± 9	$7,0 \pm 0,5$
0,1	-43 ± 4	4 ± 1	-50 ± 5	4 ± 1	-51 ± 3	$0,8 \pm 0,9$
0,2	-34 ± 3	-1 ± 1	-38 ± 5	-1 ± 2	-39 ± 3	-4 ± 1
0,3	-24 ± 2	-4 ± 1	-26 ± 4	-5 ± 2	-25 ± 2	-8 ± 2
0,4	-16 ± 2	-7 ± 1	-15 ± 2	-7 ± 2	-12 ± 2	-9 ± 2
0,5	-9 ± 1	-7 ± 1	-6 ± 3	-7 ± 3	-2 ± 2	-9 ± 3
0,6	-3 ± 2	-7 ± 3	$-0,4 \pm 3,5$	-7 ± 6	4 ± 3	-7 ± 5

Інтегральна ентальпія змішування трикомпонентних рідких сплавів системи Cu–Fe–Ti уздовж досліджених променевих перерізів була розрахована інтегруванням рівняння Гіббса-Дюгема за формулою (2.11). Для цього були використані дані про парціальні ентальпії змішування титану, отримані уздовж відповідних перерізів, а також дані про інтегральну ентальпію змішування в граничній системі мідь–залізо при $x_{Fe} = 0,25, 0,5$ и $0,75$ [30]. На рис. 3.8, б символами з довірчими інтервалами показані розраховані значення функції $\Delta_m H$ рідких сплавів системи Cu–Fe–Ti уздовж досліджених променевих.

Ізотерма інтегральної ентальпії змішування трикомпонентних розплавів системи Cu–Fe–Ti при 1873 К була описана на всьому усьому концентраційному трикутнику в рамках моделі Редліха-Кістера-Муджіану (2.12). Для цього була використана наступна інформація: результати дослідження ентальпії змішування в двокомпонентних граничних системах Cu–Ti [46], Fe–Ti [194,223] і Cu–Fe [30], а також результати дослідження ентальпії змішування системи Cu–Fe–Ti, отримані в даній роботі. Значення коефіцієнтів, що описують потрійну взаємодію в системі, були знайдені за методом найменших квадратів. Рівняння для ізотерми інтегральної ентальпії змішування розплавів системи Cu–Fe–Ti при 1873 К має вигляд

$$\begin{aligned} \Delta_m H = & x_{\text{Cu}}x_{\text{Ti}}(-39,41 + 23,50 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Ti}}) - 9,85 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Ti}})^2) + \\ & + x_{\text{Fe}}x_{\text{Ti}}(-83,07 + 14,65 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Ti}})) + x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}(43,69 + \\ & + 9,10 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Fe}}) + 2,43 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Fe}})^2 - 0,23 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Fe}})^3) + \\ & + x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}x_{\text{Ti}}(-176,043 \cdot x_{\text{Cu}} + 55,675 \cdot x_{\text{Fe}} + 498,01 \cdot x_{\text{Ti}}) \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (3.18)$$

На рис. 3.9 представлена топологія інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Fe–Ti відповідно до (3.18). Додатні значення інтегральної ентальпії змішування спостерігаються в області з $x_{\text{Ti}} < 0,17$. Це пов'язано з додатним внеском від двокомпонентної системи мідь–залізо. Тому

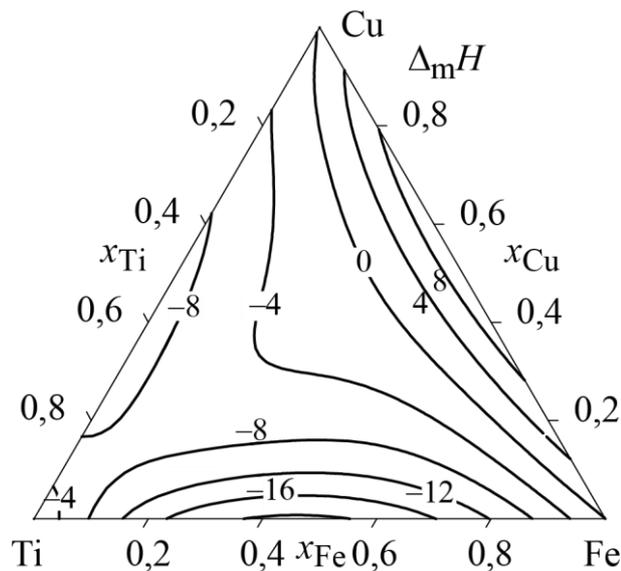


Рис. 3.9 – Ізотерма інтегральної ентальпії змішування (кДж/моль) розплавів системи Cu–Fe–Ti при 1873 К

функція $\Delta_m H$ має максимальне значення 10,8 кДж/моль при еквіатомному складі граничної двокомпонентної системи Cu–Fe. Мінімальне значення $\Delta_m H$ трикомпонентних розплавів $-20,9$ кДж/моль пов'язано з граничною системою Fe–Ti і також знаходиться поблизу її еквіатомного складу.

3.5 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Fe–Zr

Дослідження парціальних ентальпій змішування цирконію $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ в рідких сплавах системи Cu–Fe–Zr виконувалося при 1873 К [230,231] уздовж перерізів з постійним співвідношенням $x_{Cu}/x_{Fe} = 3, 1, 1/3$ в наступних інтервалах складів: $x_{Zr} = 0-0,52$ (переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$), $x_{Zr} = 0-0,51$ (переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$) і $x_{Zr} = 0-0,53$ (переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$). Експериментальні значення функцій $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ для досліджених перерізів показані символами на рис. 3.10, а.

Концентраційна залежність парціальної ентальпії змішування титану була описана виразом:

уздовж перерізу $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$

$$\Delta_m \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-91,8 + 118,7 x_{Zr}) \text{ кДж/моль}; \quad (3.19)$$

уздовж перерізу $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$ –

$$\Delta_m \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-94,1 + 157,3 x_{Zr} - 193,0 x_{Zr}^2) \text{ кДж/моль}; \quad (3.20)$$

уздовж перерізу $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$ –

$$\Delta_m \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-107,3 + 235,0 x_{Zr}) \text{ кДж/моль}. \quad (3.21)$$

Розраховані відповідно до рівнянь (3.19)–(3.21) значення функції $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ представлена в табл. 3.8. Згладжуючі криві показані на рис. 3.10, а.

Результати калориметричних досліджень показали, що парціальна ентальпія змішування цирконію є від'ємною. Для усіх перерізів найбільші за абсолютною величиною ентальпії змішування досягаються при нескінченному розведенні і складають: $\Delta_m \bar{H}_{Zr}^\infty = -92 \pm 8$ кДж/моль (переріз

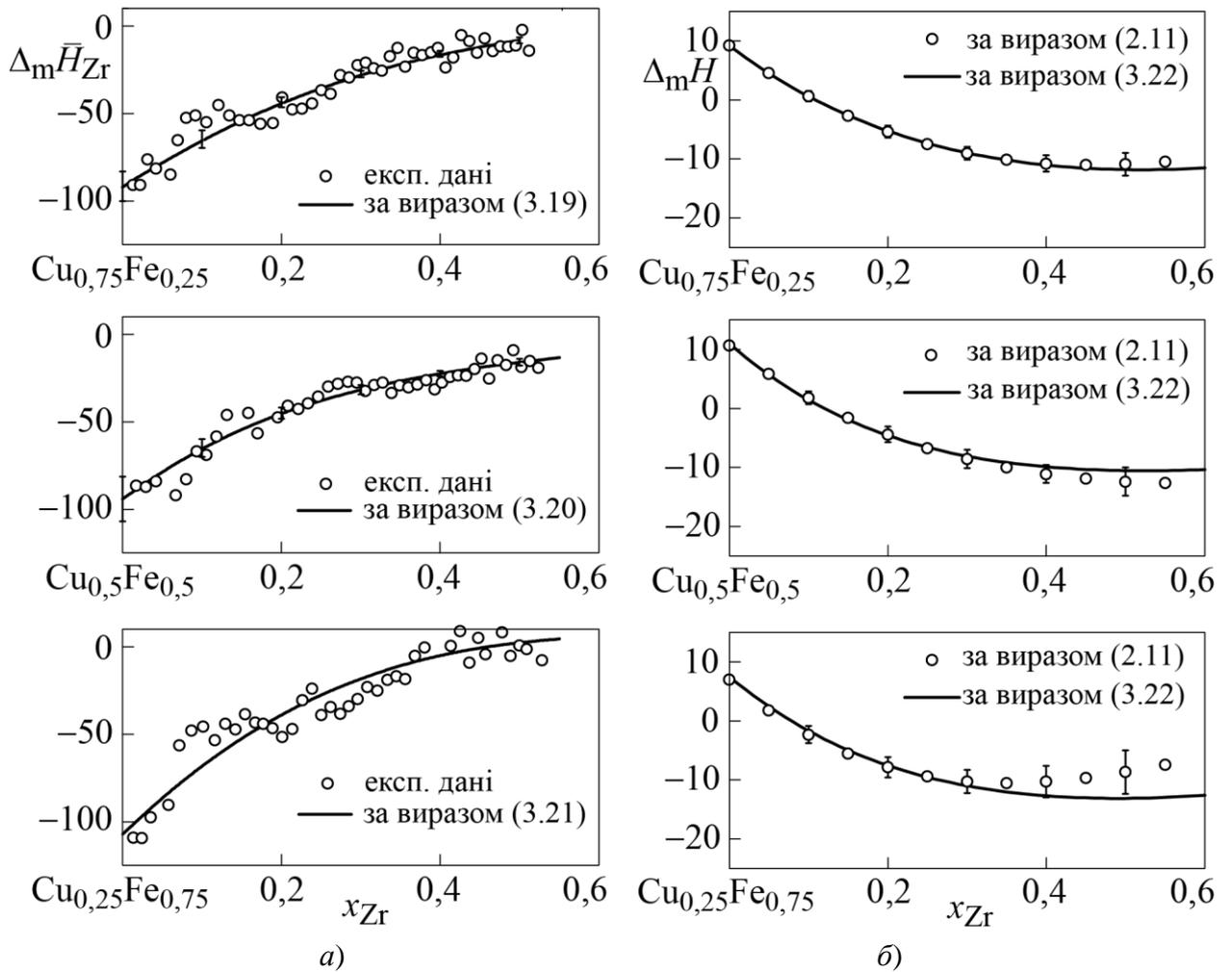


Рис. 3.10 – Парціальна ентальпія змішування $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ (а) та інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (б) рідких сплавів системи Cu–Fe–Zr при 1873 К, кДж/моль, [230,231]

Таблиця 3.8

Парціальна ентальпія змішування цирконію і інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Cu–Fe–Zr при 1873 К, кДж/моль

x_{Zr}	$\Delta_m \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
	Переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$		Переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$		Переріз $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$	
0	-92 ± 8	$9 \pm 0,3$	-94 ± 13	11 ± 1	-107 ± 16	$7 \pm 0,4$
0,1	-65 ± 5	1 ± 1	-65 ± 5	2 ± 1	-68 ± 9	-2 ± 1
0,2	-44 ± 3	-5 ± 1	-45 ± 3	-4 ± 1	-39 ± 5	-8 ± 2
0,3	-28 ± 2	-9 ± 1	-32 ± 3	-9 ± 2	-18 ± 4	-10 ± 2
0,4	-16 ± 2	-11 ± 1	-22 ± 2	-11 ± 2	-5 ± 4	-10 ± 3
0,5	-8 ± 2	-11 ± 2	-16 ± 2	-12 ± 2	3 ± 3	-9 ± 4
0,55	-5 ± 2	-11 ± 2	-13 ± 2	-13 ± 3	4 ± 3	-7 ± 4

$x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$), $\Delta_m \bar{H}_{\text{Zr}}^\infty = -94 \pm 13$ кДж/моль (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$) і $\Delta_m \bar{H}_{\text{Zr}}^\infty = -107 \pm 16$ кДж/моль (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$). Уздовж усіх перерізів функція $\Delta_m \bar{H}_{\text{Zr}}$ демонструє монотонне зменшення від'ємних відхилень від ідеальності зі зростанням вмісту цирконію в розплаві.

Значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів в системі Cu–Fe–Zr уздовж досліджених перерізів були розраховані за формулою (2.11). Інтегральна ентальпія змішування в двокомпонентній системі Cu–Fe була прийнята відповідно до [12]. Результати розрахунку $\Delta_m H$ трикомпонентних розплавів разом з довірчими інтервалами наведені в табл. 3.8 і на рис. 3.10, б. В дослідженій концентраційній області функція $\Delta_m H$ трикомпонентних рідких сплавів є знакозмінною. Для кожного з досліджених перерізів вона приймає додатні значення поблизу бінарної системи Cu–Fe і демонструє від'ємні значення для трикомпонентних сплавів з $x_{\text{Zr}} > 0,11$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$), $x_{\text{Zr}} > 0,12$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$) і $x_{\text{Zr}} > 0,07$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$). Для перерізів $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3, 1/3$ на ізотермі інтегральної ентальпії змішування можна відмітити мінімум, який складає: $\Delta_m H = -11 \pm 2$ кДж/моль при $x_{\text{Zr}} = 0,46$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$) і $\Delta_m H = -11 \pm 4$ кДж/моль при $x_{\text{Zr}} = 0,35$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$).

Концентраційна залежність функції $\Delta_m H$ на концентраційному трикутнику була описана згідно (2.12). У даній роботі параметри моделей, що враховують подвійні взаємодії в бінарних системах Cu–Fe, Cu–Zr і Fe–Zr були прийняті відповідно до [31], [54] і [204]. Оптимізація параметрів потрібної взаємодії в системі, була виконана з використанням представлених вище даних про інтегральну ентальпію змішування. Отриманий вираз має вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta_m H = & x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}(73316,72 - 15,82T + 9100,15(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}}) + 2428,96(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^2 - \\ & - 233,62(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^3) + x_{\text{Cu}}x_{\text{Zr}}(-69220 - 5075 \cdot (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Zr}}) + 12815 \cdot (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Zr}})^2) + \\ & + x_{\text{Fe}}x_{\text{Zr}}(-76970 + 10090(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Zr}})) + \\ & + x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}x_{\text{Zr}}(-62304x_{\text{Cu}} - 94839x_{\text{Fe}} + 361087x_{\text{Zr}}). \end{aligned} \quad (3.22)$$

На рис. 3.11 інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів Cu–Fe–Zr при 1873 К, розрахована відповідно до (3.22), приведена у вигляді набору ізотермальних ліній. Функція $\Delta_m H$ набуває від'ємних значень практично у всьому концентраційному трикутнику. Мінімальне значення даної функції відповідає бінарній системі Fe–Zr і складає $\Delta_m H = -19$ кДж/моль при $x_{\text{Fe}} \approx 0,55$ згідно з [204]. Максимальне значення спостерігається в двокомпонентній системі Cu–Fe і складає 11 кДж/моль при $x_{\text{Cu}} \approx 0,55$ [31]. Як видно з топології функції $\Delta_m H$, її від'ємні значення обумовлені характером відхилень від ідеальності в системах Cu–Zr і Fe–Zr.

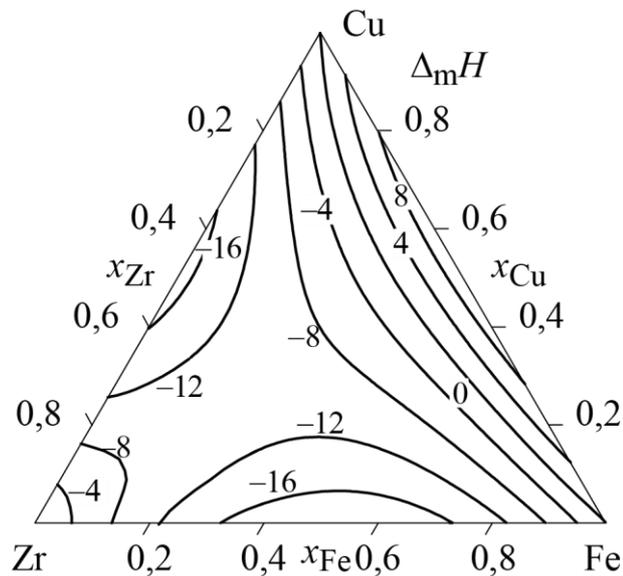


Рис. 3.11 – Ізотерма інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Cu–Fe–Zr при 1873 К

3.6 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Fe–Hf

Парціальна ентальпія змішування гафнію $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ в рідких сплавах системи Cu–Fe–Hf при 1873 К досліджена уздовж перерізів з постійним відношенням $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3, 1, 1/3$ [192,230,232]. Дана парціальна властивість була вивчена в інтервалі складів $x_{\text{Hf}} = 0-0,47$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$), $x_{\text{Hf}} = 0-0,41$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$) і $x_{\text{Hf}} = 0-0,13$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$). В останньому

вивченому перерізі розчинення зразків гафнію проходило успішно аж до вмісту гафнію $x_{\text{Hf}} = 0,13$. При досягненні цієї концентрації гафнію характер процесів розчинення твердих зразків гафнію змінився, про що свідчить значний розкид експериментальних значень. З цієї причини, дані, отримані для рідких сплавів з $x_{\text{Hf}} > 0,13$, не були використані для подальшої обробки. Тверді зразки, додані в тигель з розплавом для досягнення більш високих концентрацій гафнію, були знайдені на поверхні злитка нерозчиненими. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що при 1873 К і вмісті гафнію $x_{\text{Hf}} \approx 0,13$ досягаються умови рівноваги розплаву з інтерметалічною сполукою, імовірно Fe_2Hf . З цієї причини концентраційний інтервал дослідження $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ для перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$ був обмежений цим вмістом гафнію. Експериментальні значення парціальної ентальпії змішування гафнію системи Cu-Fe-Hf для досліджених перерізів показані символами на рис. 3.12, *a*.

Концентраційна залежність парціальної ентальпії змішування гафнію була описана наступними виразами:

переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3 -$

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2 (-122,2 + 165,5x_{\text{Zr}}) \text{ кДж/моль}; \quad (3.23)$$

переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1 -$

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2 (-105,8 + 76,4x_{\text{Hf}}) \text{ кДж/моль}; \quad (3.24)$$

переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3 -$

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2 (-105) \text{ кДж/моль}. \quad (3.25)$$

Розраховані відповідно до рівнянь (3.23)–(3.25) значення парціальної ентальпії змішування гафнію представлені в табл. 3.7. Криві, що апроксимують первинний набір даних, показані на рис. 3.12, *a* безперервними лініями.

Результати калориметричних досліджень показали, що парціальна ентальпія змішування гафнію є від'ємною, що свідчить про сильну міжчастинкову взаємодію компонентів розплавів Cu-Fe-Hf . Для усіх перерізів найбільші за абсолютною величиною ентальпії змішування досягаються при

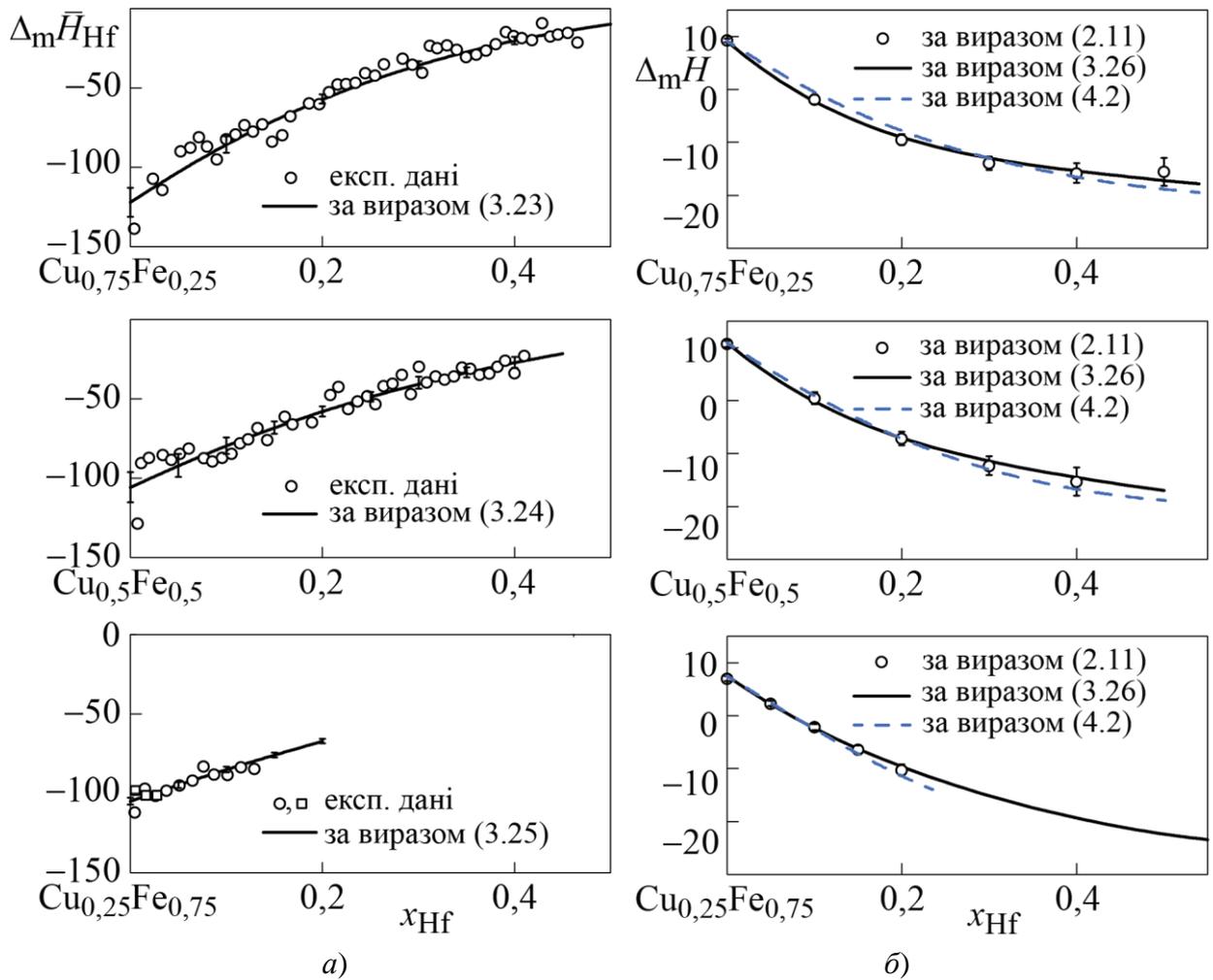


Рис. 3.12 – Парціальна ентальпія змішування гафнію $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ (а) та інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (б) рідких сплавів системи Cu–Fe–Hf при 1873 К, кДж/моль, [192,230,232]

нескінченному розведенні, і складають $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}^\infty = -122 \pm 9$ кДж/моль (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$), $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}^\infty = -106 \pm 10$ кДж/моль (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$) і $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}^\infty = -105 \pm 2$ кДж/моль (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$). Уздовж усіх перерізів функція $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ демонструє монотонне зменшення від'ємних відхилень від ідеальності зі зростанням вмісту гафнію в розплаві.

Значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів в системі Cu–Fe–Hf уздовж досліджених перерізів були розраховані за формулою (2.11). Значення інтегральної ентальпії змішування в двокомпонентній системі Cu–Fe були прийняті відповідно до [31]. Результати розрахунку $\Delta_m H$

трикомпонентних розплавів з довірчими інтервалами наведені в табл. 3.9 і на рис. 3.12, б. Як впливає з даних табл. 3.9 і на рис. 3.12, б, у дослідженій концентраційній області функція $\Delta_m H$ трикомпонентних рідких сплавів є знаковмінною. Для кожного з досліджених перерізів функція $\Delta_m H$ приймає додатні значення поблизу бінарної системи Cu–Fe і демонструє від’ємні значення для потрійних сплавів з $x_{\text{Hf}} > 0,07$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$), $x_{\text{Hf}} > 0,1$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$) і $x_{\text{Hf}} > 0,07$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$). Для перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$ на ізотермі інтегральної ентальпії змішування можна відмітити мінімум, який складає: $\Delta_m H = -16 \pm 1$ кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0,4$.

Таблиця 3.9

Парціальна ентальпія змішування гафнію і інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Cu–Fe–Hf при 1873 К, розраховані при округлених складах, кДж/моль

x_{ZnHf}	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
	Переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$		Переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$		Переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$	
0	-122 ± 9	$9 \pm 0,3$	-106 ± 10	11 ± 1	-105 ± 2	$7,0 \pm 0,4$
0,1	-86 ± 5	-2 ± 1	-80 ± 5	1 ± 1	-85 ± 2	$-3,2 \pm 0,6$
0,2	-57 ± 3	-10 ± 1	-58 ± 3	-7 ± 1	-67 ± 1	-11 ± 1
0,3	-36 ± 2	-14 ± 1	-41 ± 3	-12 ± 2	–	–
0,4	-20 ± 2	-16 ± 1	-27 ± 3	-15 ± 3	–	–
0,45	-14 ± 3	-16 ± 2	-22 ± 3	-16 ± 3	–	–
0,5	-10 ± 2	-16 ± 3	–	–	–	–

Концентраційна залежність функції $\Delta_m H$ в усій області складів була описана згідно (2.12). У даній роботі параметри моделей, що враховують подвійні взаємодії в бінарних системах Cu–Fe, Cu–Hf і Fe–Hf були прийняті відповідно до [31], [52] і [224]. Оптимізація параметрів, які враховують потрійну взаємодію в системі, була виконана з використанням даних про інтегральну ентальпію, що були одержані у цій роботі. Отриманий вираз має вигляд:

$$\Delta_m H = x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}(73316,72 - 15,82T + 9100,15(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}}) + 2428,96(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^2 - 233,62(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^3) + x_{\text{Cu}}x_{\text{Hf}}(-79794 + 34884(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Hf}}) - 45914(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Hf}})^2 +$$

$$\begin{aligned}
 & + 29326(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Hf}})^3) + x_{\text{Fe}}x_{\text{Hf}}(-128000) + \\
 & + x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}x_{\text{Hf}}(-339806x_{\text{Cu}} + 224002x_{\text{Fe}} + 718983x_{\text{Hf}}). \quad (3.26)
 \end{aligned}$$

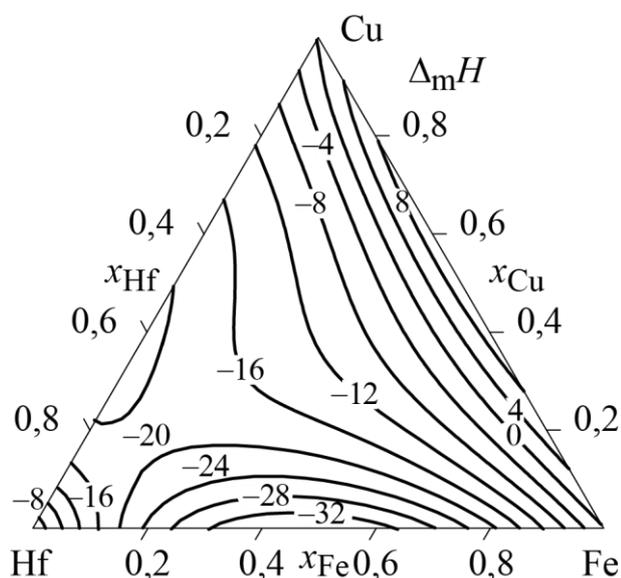


Рис. 3.13 – Ізотерма інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Cu–Fe–Hf при 1873 К

Розрахована відповідно до (3.26) поверхня інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів Cu–Fe–Hf при 1873 К наведена на рис. 3.13 у вигляді набору ізоентальпійних ліній. Функція $\Delta_m H$ набуває від'ємних значень практично у всьому концентраційному трикутнику. Мінімальне значення даної термодинамічної функції відповідає бінарній системі Fe–Hf і складає $\Delta_m H = -32$ кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0,50$ [224]. Максимальне значення спостерігається в двокомпонентній системі Cu–Fe і складає 11 кДж/моль при $x_{\text{Cu}} \approx 0,55$ [31]. Від'ємні значення функції $\Delta_m H$ трикомпонентних розплавів обумовлені характером відхилень від ідеальності даної функції в системах Cu–Hf і Fe–Hf.

3.7 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti

Парціальна ентальпія змішування титану в розплавах системи Cu–Ni–Ti була досліджена при 1873 К уздовж трьох променевих перерізів з постійним

відношенням $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1/3$, 1 і 3 [233] в інтервалі складів $x_{\text{Ti}} = 0-0,60$, рис. 3.14, а. Її концентраційна залежність описана виразами:

уздовж перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3$

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}} = (1 - x_{\text{Ti}})^2 (-131,9 + 450,4x_{\text{Ti}} - 487x_{\text{Ti}}^2) \text{ кДж/моль}; \quad (3.27)$$

уздовж перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1$

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}} = (1 - x_{\text{Ti}})^2 (-191,4 + 633,8x_{\text{Ti}} - 2710,4x_{\text{Ti}}^2 + 9615,2x_{\text{Ti}}^3 - 10664,3x_{\text{Ti}}^4) \text{ кДж/моль}; \quad (3.28)$$

уздовж перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1/3$

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}} = (1 - x_{\text{Ti}})^2 (-173,9 - 392,3x_{\text{Ti}} + 2849,2x_{\text{Ti}}^2 - 3284,7x_{\text{Ti}}^3) \text{ кДж/моль}. \quad (3.29)$$

Експериментальні значення парціальної ентальпії змішування титану при 1873 К уздовж перерізів і криві, що їх згладжують, представлені на рис. 3.14, а суцільними лініями. У табл. 3.10 наведені її значення разом з довірчими інтервалами.

Значення $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}$ є від'ємними, що свідчить про сильну міжчастинкову взаємодію компонентів рідких сплавів Cu–Ni–Ti. Уздовж всіх перерізів дана функція демонструє монотонне зростання з ростом вмісту титану в розплаві. Ентальпії змішування титану при нескінченному розведенні складають $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}^\infty = -131,9 \pm 9,2$ кДж/моль (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3$), $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}^\infty = -191 \pm 15$ кДж/моль (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1$) і $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}^\infty = -174 \pm 10$ кДж/моль (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1/3$). При збільшенні вмісту нікелю в трикомпонентних розплавах Cu–Ni–Ti значення функція $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}$ наближаються до величин, характерних для рідких сплавів Ni–Ti [85].

Значення інтегральної ентальпії змішування трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti уздовж досліджених перерізів були розраховані шляхом інтегрування рівняння Гіббса-Дюгема за формулою (2.11). Для цього були використані дані про парціальну ентальпію змішування титану, отримані

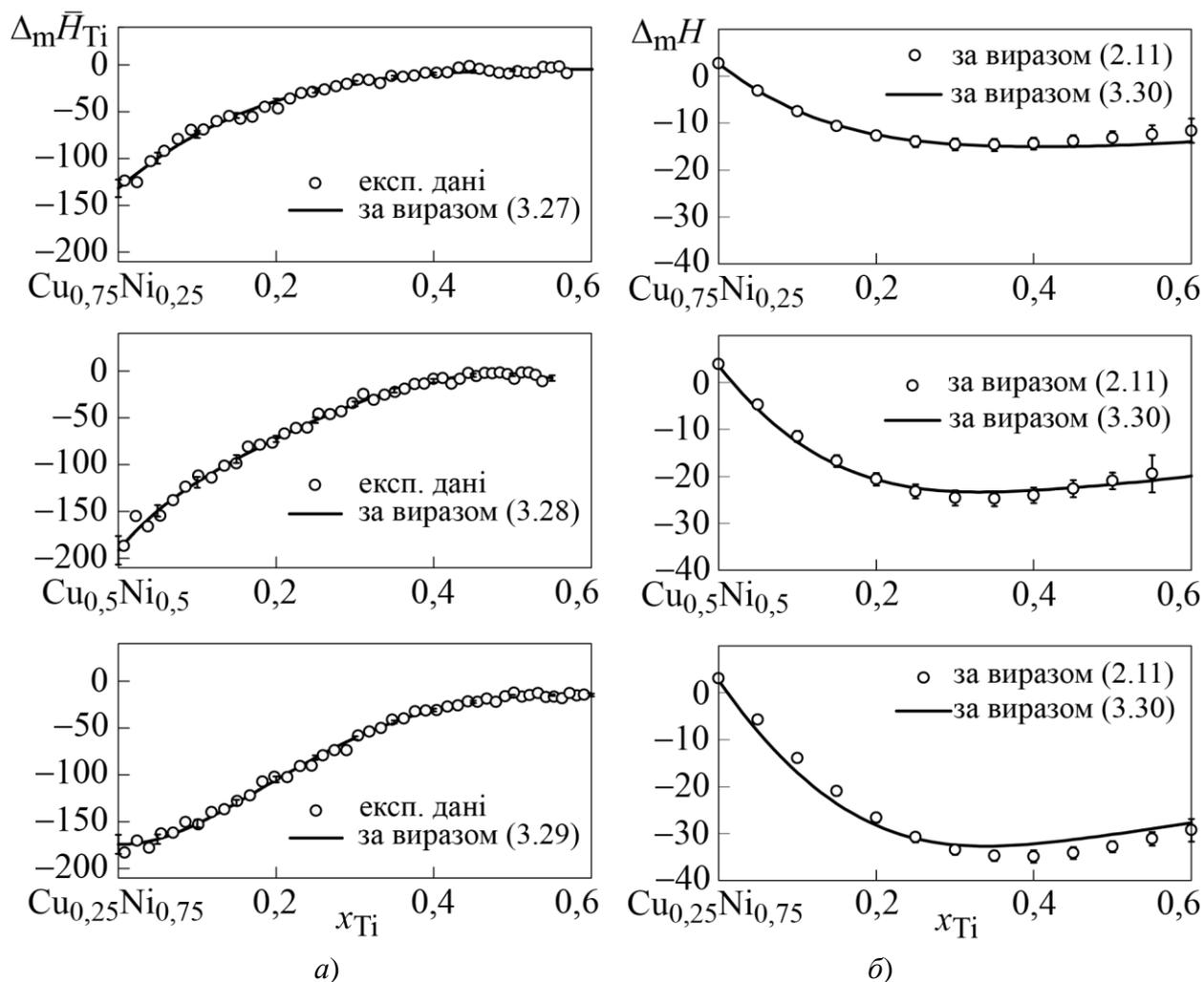


Рис. 3.14 – Парціальна ентальпія змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ (а) та інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (б) рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti при 1873 К, кДж/моль, [233]

уздовж відповідних перерізів, а також дані про інтегральну ентальпію змішування в граничній системі мідь–нікель при $x_{Ni} = 0,25, 0,5$ і $0,75$ [44]. Результати розрахунку $\Delta_m H$ рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti уздовж променевих перерізів з постійним відношенням $x_{Cu}/x_{Ni} = 1/3, 1$ і 3 представлено на рис. 3.14, б символами.

Функція $\Delta_m H$ системи Cu–Ni–Ti на всьому концентраційному трикутнику була описана з використанням виразу Редліха-Кістера-Муджіану (2.12). Для математичного опису інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti були використані дані про інтегральну ентальпію

Таблиця 3.10

Парціальна ентальпія змішування титану і інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Cu–Ni–Ti при 1873 К, розраховані при округлених складах, кДж/моль

x_{Ti}	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
	Переріз $x_{Cu}/x_{Ni} = 3$		Переріз $x_{Cu}/x_{Ni} = 1$		Переріз $x_{Cu}/x_{Ni} = 1/3$	
0	-132 ± 9	3 ± 1	-191 ± 15	4 ± 1	-174 ± 10	$3 \pm 0,4$
0,1	-74 ± 4	-8 ± 1	-119 ± 6	-12 ± 1	-152 ± 4	-14 ± 1
0,2	-39 ± 3	-13 ± 1	-73 ± 3	-21 ± 1	-105 ± 3	-27 ± 1
0,3	-19 ± 2	-15 ± 1	-35 ± 3	-25 ± 2	-61 ± 2	-34 ± 1
0,4	-10 ± 1	-14 ± 1	-11 ± 2	-24 ± 2	-31 ± 2	-35 ± 1
0,5	-6 ± 1	-13 ± 2	-4 ± 1	-21 ± 2	-17 ± 1	-33 ± 1
0,6	-5 ± 2	-12 ± 3	-15 ± 6	-19 ± 10	-15 ± 1	-29 ± 2

змішування в двокомпонентних граничних системах Cu–Ti [46], Ni–Ti [85], Cu–Ni [44] та представлені вище дані про інтегральну ентальпію змішування трикомпонентних розплавів систем Cu–Ni–Ti. Рівняння, яке описує інтегральну ентальпію змішування трикомпонентних розплавів при 1873 К, має вигляд

$$\begin{aligned} \Delta_m H = & x_{Cu}x_{Ti}(-39,41 + 23,50 \cdot (x_{Cu} - x_{Ti}) - 9,85 \cdot (x_{Cu} - x_{Ti})^2) + \\ & + 14,26 \cdot x_{Cu}x_{Ni} + x_{Ni}x_{Ti}(-157,54 - 61,06 \cdot (x_{Ni} - x_{Ti}) - 113,54 \cdot (x_{Ni} - \\ & - x_{Ti})^2 + 68,46 \cdot (x_{Ni} - x_{Ti})^3 + 220,80 \cdot (x_{Ni} - x_{Ti})^4 - 153,00 \cdot (x_{Ni} - \\ & - x_{Ti})^5) + x_{Cu}x_{Ni}x_{Ti}(-301,4 \cdot x_{Cu} - 422,1 \cdot x_{Ni} + 495,5 \cdot x_{Ti}) \text{ кДж/моль.} \quad (3.30) \end{aligned}$$

Розрахована за рівнянням (3.30) ізотерма інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів Cu–Ni–Ti при 1873 К показана на рис. 3.15. Як, видно, з рисунка, функція інтегральної ентальпії змішування практично у всій концентраційній області демонструє від'ємні значення. Додатні значення ентальпії змішування потрійних розплавів пов'язані з додатними значеннями функції $\Delta_m H$ в граничній системі Cu–Ni, в якій вона досягає максимуму $\Delta_m H = 3,9 \pm 0,6$ кДж/моль при еквіатомному складі. Збільшення вмісту титану в розплавах міді з нікелем призводить до інтенсивного зростання абсолютної величини від'ємних значень інтегральної ентальпії змішування, мінімум якої

знаходиться в граничній бінарній системі Ni–Ti і складає $-41,7$ кДж/моль при $x_{\text{Ti}} = 0,38$.

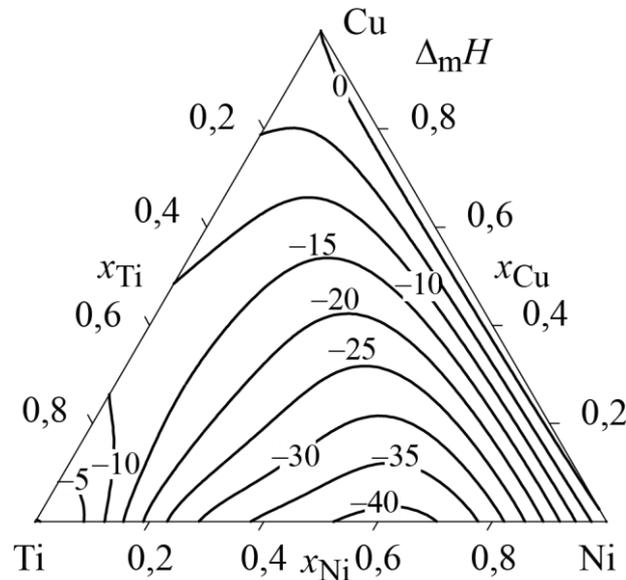


Рис. 3.15 – Ізотерма інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Cu–Ni–Ti при 1873 К

3.8 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Ni–Hf

Парціальна ентальпія змішування гафнію в рідких сплавах Cu–Ni–Hf була досліджена [234–236] при 1873 К уздовж перерізів $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3$ та $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1/3$ в інтервалі складів $x_{\text{Hf}} = 0-0,48$ та $x_{\text{Hf}} = 0-0,45$ відповідно, і уздовж перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1$ в інтервалі складів $x_{\text{Hf}} = 0-0,40$. Експериментальні значення парціальної ентальпії змішування гафнію $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ показані символами на рис. 3.16, а. Концентраційна залежність функції $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ була описана наступними виразами:

уздовж перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3$ –

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2 (-158 + 54,3x_{\text{Hf}} + 1453x_{\text{Hf}}^2 - 2027,3x_{\text{Hf}}^3) \text{ кДж/моль}; \quad (3.31)$$

уздовж перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1$ –

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2 (-213,3 + 130,5x_{\text{Hf}} + 905,9x_{\text{Hf}}^2) \text{ кДж/моль}; \quad (3.32)$$

уздовж перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1/3$ –

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} = (1 - x_{\text{Hf}})^2 (-229,3 - 294,5x_{\text{Hf}} + 2729,9x_{\text{Hf}}^2 - 2751x_{\text{Hf}}^3) \text{ кДж/моль. (3.33)}$$

Розраховані відповідно до рівнянь (3.31)–(3.33) значення парціальної ентальпії змішування гафнію представлені в табл. 3.11 з довірчими інтервалами, рівними двом середньоквадратичним відхиленням. Згладжуючі криві показані на рис. 3.22, *a* суцільними лініями.

Згідно з даними експериментальних досліджень функція $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ має від'ємні значення, що свідчить про сильну міжчастинкову взаємодію компонентів рідких сплавів Cu–Ni–Hf. Уздовж всіх перерізів значення даної функції зменшуються за абсолютною величиною зі збільшенням концентрації гафнію. Найменші значення парціальної функції змішування гафнію спостерігаються при нескінченному розведенні і складають $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}^\infty = -158 \pm 13$ кДж/моль (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3$), $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}^\infty = -213 \pm 11$ кДж/моль (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1$) і $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}^\infty = -229 \pm 11$ кДж/моль (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1/3$).

Значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів в системі Cu–Ni–Hf уздовж досліджених перерізів були розраховані за формулою (2.11). Дані про інтегральну ентальпію змішування в двокомпонентній системі Cu–Ni були прийняті відповідно до [44]. Результати розрахунку $\Delta_m H$ з довірчими інтервалами наведені в табл. 3.11 і на рис. 3.16, *б*.

В дослідженій концентраційній області функція $\Delta_m H$ трикомпонентних рідких сплавів приймає як додатні, так і від'ємні значення. Уздовж кожного перерізу зі збільшенням вмісту гафнію значення функції $\Delta_m H$ зменшуються від позитивних значень, поступово досягаючи мінімальної від'ємної величини, а потім зростають. Координати мінімумів складають: $\Delta_m H = -24 \pm 2$ кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0,30$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3$), $\Delta_m H = -32 \pm 2$ кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0,33$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1$) і $\Delta_m H = -44 \pm 2$ кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0,35$ (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1/3$).

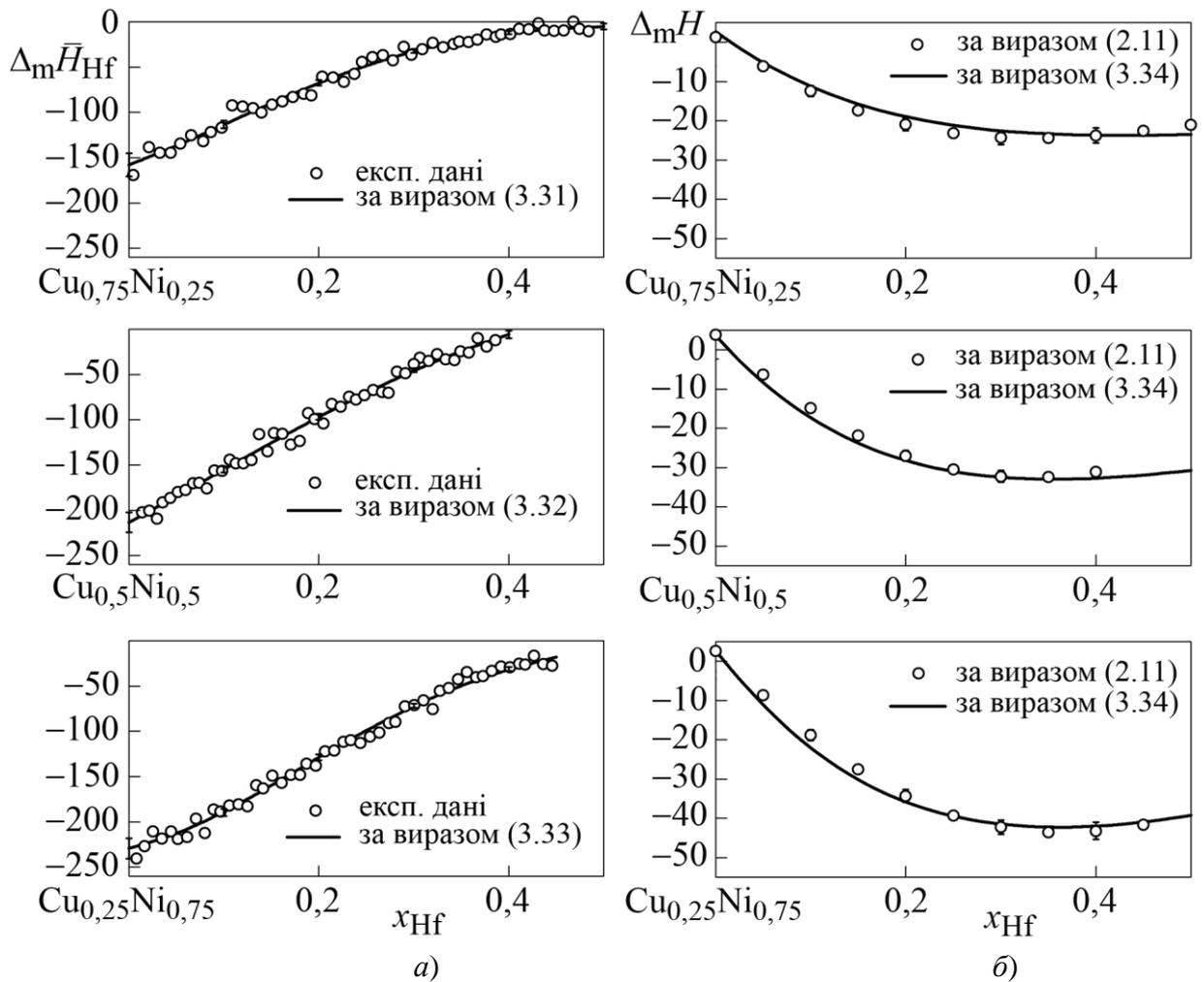


Рис. 3.16 – Парціальна ентальпія змішування гафнію $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ (а) та інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (б) рідких сплавів системи Cu–Ni–Hf при 1873 К, кДж/моль, [234–236]

Таблиця 3.11

Парціальна ентальпія змішування гафнію і інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Cu–Ni–Hf при 1873 К, розраховані при округлених складах, кДж/моль

x_{Hf}	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
	Переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3$		Переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1$		Переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1/3$	
0	-158 ± 13	3 ± 1	-213 ± 11	4 ± 1	-229 ± 11	3 ± 1
0,1	-114 ± 4	-11 ± 1	-155 ± 4	-15 ± 1	-190 ± 4	-19 ± 1
0,2	-67 ± 3	-20 ± 2	-97 ± 3	-27 ± 1	-129 ± 3	-34 ± 2
0,3	-32 ± 2	-24 ± 2	-45 ± 2	-32 ± 2	-72 ± 2	-42 ± 2
0,4	-12 ± 2	-24 ± 2	-6 ± 4	-31 ± 3	-31 ± 2	-43 ± 2
0,45	-7 ± 2	-23 ± 2	–	–	-18 ± 2	-42 ± 3
0,5	-5 ± 3	-21 ± 4	–	–		

Для опису концентраційної залежності функції $\Delta_m H$ на всьому концентраційному трикутнику було використано вираз (2.12). Параметри моделей, що враховують взаємодії в розплавах двокомпонентних систем прийняти згідно до літературних даних: система Cu–Ni – [44], система Cu–Hf – [64], система Ni–Hf – [85]. В результаті оптимізації параметрів потрібної взаємодії було отримано вираз:

$$\begin{aligned} \Delta_m H = & 14259x_{Cu}x_{Ni} + x_{Cu}x_{Hf}(-79794 + 34884(x_{Cu} - x_{Hf}) - 45914(x_{Cu} - \\ & - x_{Hf})^2 + 29326(x_{Cu} - x_{Hf})^3) + x_{Ni}x_{Hf}(-188151 + 104530(x_{Ni} - x_{Hf}) + \\ & + 5805(x_{Ni} - x_{Hf})^2 - 36581(x_{Ni} - x_{Hf})^3) + \\ & + x_{Cu}x_{Ni}x_{Hf}(-289506x_{Cu} + 519849x_{Ni} - 623783x_{Hf}) \text{ Дж/моль.} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Результати розрахунків, показані на рис. 3.22, б суцільною лінією, задовільно узгоджуються з експериментальними даними (символи). Поверхня інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів Cu–Ni–Hf при 1873 К, розрахована відповідно до (3.34), наведена у вигляді набору ізоентальпійних ліній на рис. 3.17. Функція $\Delta_m H$ набуває від'ємних значень практично у всьому концентраційному трикутнику за винятком вузької концентраційної області, що примикає до двокомпонентної системи Cu–Ni. Мінімальне значення даної термодинамічної функції відповідає бінарній системі Ni–Hf і складає $\Delta_m H = -50$ кДж/моль при $x_{Hf} = 0,4$ [85]. Максимальне значення спостерігається в двокомпонентній системі Cu–Ni і складає 4 кДж/моль при $x_{Cu} = 0,5$ [44]. Переважно від'ємні значення функції $\Delta_m H$ обумовлені характером відхилень від ідеальності в системах Cu–Hf і Ni–Hf. Значний від'ємний внесок взаємодії між гафнієм і нікелем призводить до того, що в широкій області складів функція $\Delta_m H$ рідких трикомпонентних сплавів за своїми значеннями виявляється близькою до даної властивості в двокомпонентній системі Ni–Hf. В цілому можна говорити про переважаючий вплив парних взаємодій CuHf і NiHf в енергетику утворення рідких сплавів системи Cu–Ni–Hf.

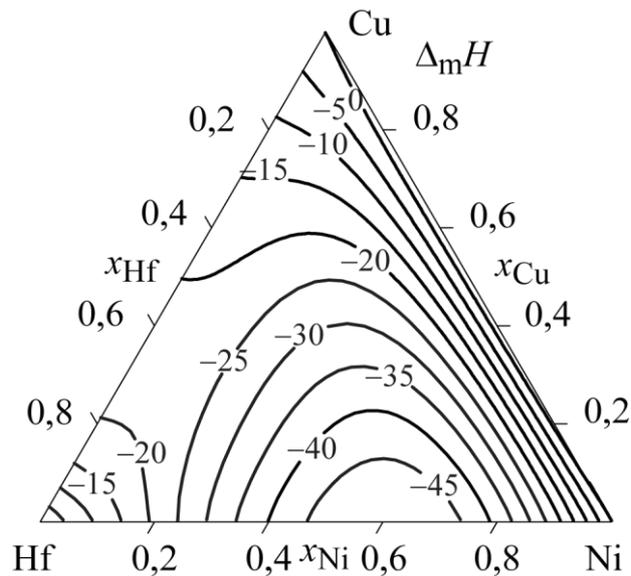


Рис. 3.17 – Ізотерма інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) рідких сплавів системи Cu–Ni–Hf при 1873 К

3.9 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Ti–Zr

Ентальпії змішування рідких сплавів цієї системи були вивчені при 1873 К вздовж двох променевих перерізів $x_{Cu}/x_{Ti} = 7/3$ в інтервалі складів $x_{Zr} = 0-0,4$ і $x_{Cu}/x_{Zr} = 7/3$ в інтервалі складів $x_{Ti} = 0-0,4$ [237,238]. Отримані сукупності експериментальних значень парціальних ентальпій змішування титану і цирконію уздовж вибраних перетинів представлені символами на рис. 3.18, а. Приклад протоколу калориметричного експерименту наведено у Додатку Г.

Концентраційна залежність парціальної ентальпії змішування титану уздовж перерізу $x_{Cu}/x_{Zr} = 7/3$ була описана рівнянням

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2(-5,6 + 80,1 \cdot x_{Ti}) \text{ кДж/моль.} \quad (3.35)$$

Для перерізу $x_{Cu}/x_{Zr} = 7/3$ дана функція демонструє незначну відмінність від нульових значень. Перша ентальпія змішування титану становить $\Delta_m \bar{H}_{Ti}^\infty = -6 \pm 4$ кДж/моль. З рис. 3.18, а видно, що для функції $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ характерний знакозмінний концентраційний хід, і вона приймає нульове значення при

$x_{Ti} = 0,07$. Як видно з рисунка, в дослідженому концентраційному інтервалі парціальна ентальпія змішування титану проходить через максимум $\Delta_m \bar{H}_{Ti} = 10 \pm 2$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,38$.

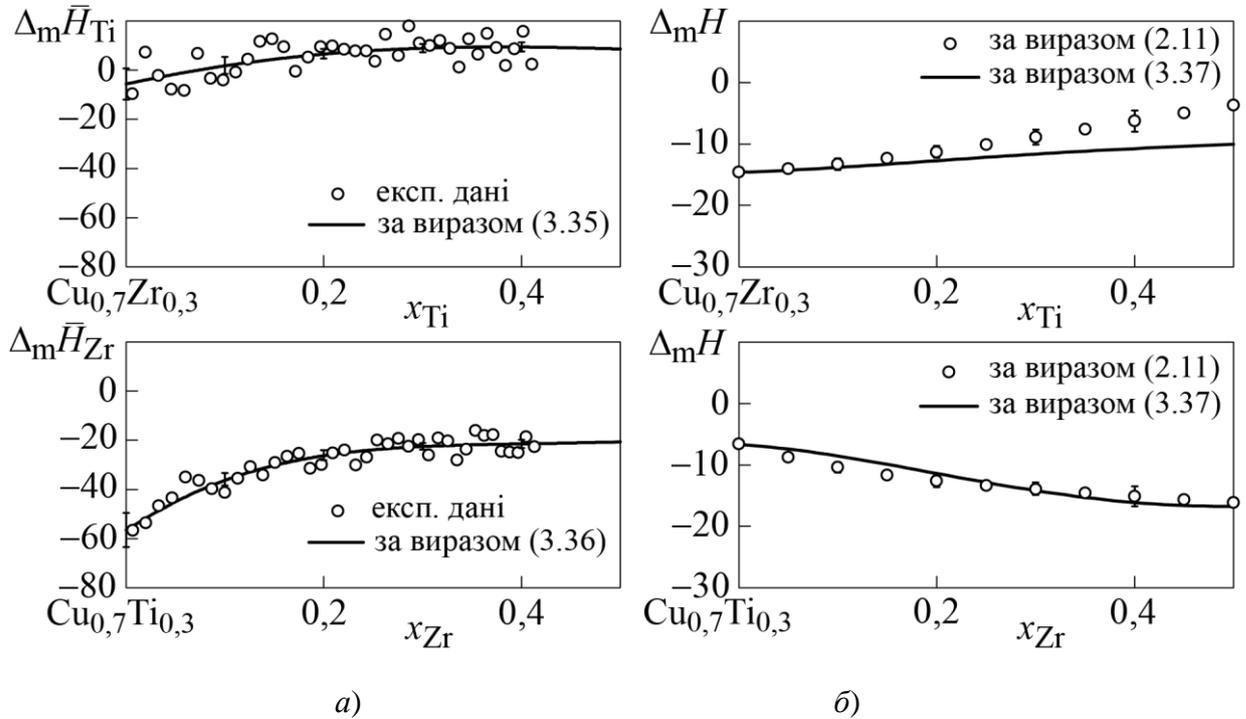


Рис. 3.18 – Парціальні ентальпії змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ і цирконію $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ (а) та інтегральні ентальпії змішування $\Delta_m H$ (б) рідких сплавів системи Cu–Ti–Zr при 1873 К

Для перерізу з постійним відношенням $x_{Cu}/x_{Ti} = 7/3$ характерні значні від’ємні значення парціальної ентальпії змішування цирконію, яка досягає при нескінченному розведенні $\Delta_m \bar{H}_{Zr}^{\infty} = -57 \pm 7$ кДж/моль (рис. 3.18, а). Концентраційна залежність парціальної ентальпії змішування цирконію в дослідженому інтервалі складів може бути представлена рівнянням

$$\Delta_m \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-56,5 + 166,4 \cdot x_{Zr} - 435,9 \cdot x_{Zr}^2) \text{ кДж/моль.} \quad (3.36)$$

Ця функція демонструє монотонне зменшення від’ємності зі збільшенням вмісту цирконію, змінюючись в межах, характерних для варіювання $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ в двокомпонентній системі Cu–Zr [60] (рис. 3.18, а).

Значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів в системі Cu–Ti–Zr вздовж променевих перерізів з постійним відношенням $x_{Cu}/x_{Zr} = 7/3$

і $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 7/3$ були розраховані шляхом інтегрування рівняння Гіббса-Дюгема за формулою (2.11). Необхідна для цих розрахунків інформація про інтегральну ентальпію змішування в двокомпонентних граничних системах Cu–Ti і Cu–Zr була взята з робіт [46] і [60] відповідно. На рис. 3.18, б представлені результати розрахунку інтегральної ентальпії змішування розплавів системи уздовж відповідних перерізів. У табл. 3.12 представлені парціальні ентальпії змішування титану і цирконію, а також інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Ti–Zr. Всі величини наведені з довірчими інтервалами, рівними двом середньоквадратичним відхиленням.

Таблиця 3.12 – Парціальні ентальпії змішування титану та цирконію, інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Cu–Ti–Zr при 1873 К, розраховані при округлених складах, кДж/моль

x_{Ti}	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	x_{Zr}	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Zr}} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
Переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Zr}} = 7/3$			Переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 7/3$		
0	-6 ± 4	-15 ± 1	0	-57 ± 7	-7 ± 1
0,1	2 ± 4	-13 ± 1	0,1	-36 ± 3	-10 ± 1
0,2	7 ± 2	-11 ± 1	0,2	-26 ± 2	-13 ± 1
0,3	9 ± 2	-9 ± 1	0,3	-22 ± 1	-14 ± 1
0,4	10 ± 2	-6 ± 2	0,4	-22 ± 2	-15 ± 2

Для опису концентраційної залежності ізотерми інтегральної ентальпії змішування трикомпонентних розплавів системи у всьому інтервалі складів була використана наступна інформація: літературні дані про ентальпії змішування двокомпонентних розплавів Ti–Zr [96], Cu–Zr [60], Cu–Ti [46] і результати дослідження ентальпії змішування трикомпонентних розплавів системи Cu–Ti–Zr, наведені вище. Результуюче рівняння, що описує ізотерму інтегральної ентальпії змішування розплавів трикомпонентної системи при 1873 К має вигляд

$$\begin{aligned} \Delta_m H = & x_{\text{Cu}}x_{\text{Ti}}(-39,41 + 23,50 \cdot (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ti}}) - 9,85 \cdot (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ti}})^2) + x_{\text{Cu}}x_{\text{Zr}}(- \\ & - 69,22 - 5,08 \cdot (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Zr}}) - 12,82 \cdot (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Zr}})^2) + x_{\text{Ti}}x_{\text{Zr}}(-21,7) + \\ & + x_{\text{Cu}}x_{\text{Ti}}x_{\text{Zr}}(127,0 \cdot x_{\text{Cu}} + 198,0 \cdot x_{\text{Ti}} - 256,0 \cdot x_{\text{Zr}}) \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (3.37)$$

На рис. 3.19 представлена топологія функції інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Ti–Zr у вигляді набору ізоентальпійних кривих, побудованих з використанням рівняння (3.37). Ізоентальпійні криві демонструють складний концентраційний хід в середній частині і в області сплавів багатих міддю. Утворення рідких сплавів у всьому концентраційному трикутнику характеризується від’ємними значеннями функції $\Delta_m H$. Мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування в трикомпонентній системі -17 ± 1 кДж/моль належить до еквіатомного складу двокомпонентної системи Cu–Zr, що вказує на більш інтенсивну міжчастинкову взаємодію міді і цирконію серед інших парних взаємодій.

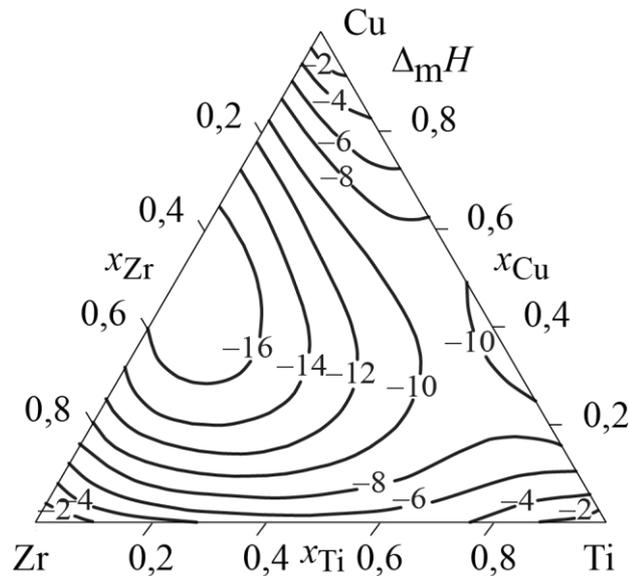


Рис. 3.19 – Ізотерма інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Cu–Ti–Zr при 1873 К

Рис. 3.19, а точніше топологія представленої на ньому функції $\Delta_m H$, дозволяє надати відповідь на питання, чому в системі Cu–Ti–Zr з сильною взаємодією компонентів функція $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ уздовж розрізу $x_{Cu}/x_{Zr} = 7/3$ має значення, близькі до нульових. Відповідь полягає в тому, що геометричний напрямок цього перерізу співпадає з концентраційним ходом ізоентальпійних ліній інтегральної ентальпії змішування. Приймаючи до уваги те, що

парціальна властивість компонента $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ є першою похідною по його концентрації x_{Ti} від інтегральної функції $\Delta_m H$, стає зрозумілим, що значення такої похідної вздовж ізоентальпійних ліній не можуть значно відрізнятись від нуля. Цей висновок має важливий методичний момент, адже вказує на те, що результати вимірювання надлишкових термодинамічних функцій в багатокомпонентних системах з сильною взаємодією не завжди мають давати великі за абсолютним значенням величини.

3.10 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Ti–Hf

Дослідження парціальних ентальпій змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ і гафнію $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ в рідких сплавах системи Cu–Ti–Hf було проведене при 1873 К уздовж перерізів з постійним відношенням $x_{Cu}/x_{Hf} = 3/1$ і $x_{Cu}/x_{Ti} = 3/1$, відповідно [239]. Дані парціальні властивості були вивчені в інтервалі складів $x_{Ti} = 0-0,25$ (переріз $x_{Cu}/x_{Hf} = 3/1$) і $x_{Hf} = 0-0,5$ (переріз $x_{Cu}/x_{Ti} = 3/1$). Експериментальні значення функцій $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ і $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ показані символами на рис. 3.20, *a*. Концентраційна залежність парціальної ентальпії змішування титану уздовж перерізу $x_{Cu}/x_{Hf} = 3/1$ була описана виразом

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = 2(1-x_{Ti})^2 \text{ кДж/моль.} \quad (3.38)$$

Концентраційна залежність парціальної ентальпії змішування гафнію уздовж перерізу $x_{Cu}/x_{Ti} = 3/1$ була описана виразом

$$\Delta_m \bar{H}_{Hf} = (1 - x_{Hf})^2(-43 + 28,4x_{Hf}) \text{ кДж/моль.} \quad (3.39)$$

Розраховані відповідно до рівнянь (3.38) і (3.39) значення функцій $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ і $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ представлені в табл. 3.13 з довірчими інтервалами, рівними двом середньоквадратичним відхиленням. Криві, що згладжують значення функції, показані на рис. 3.20, *a* безперервними лініями.

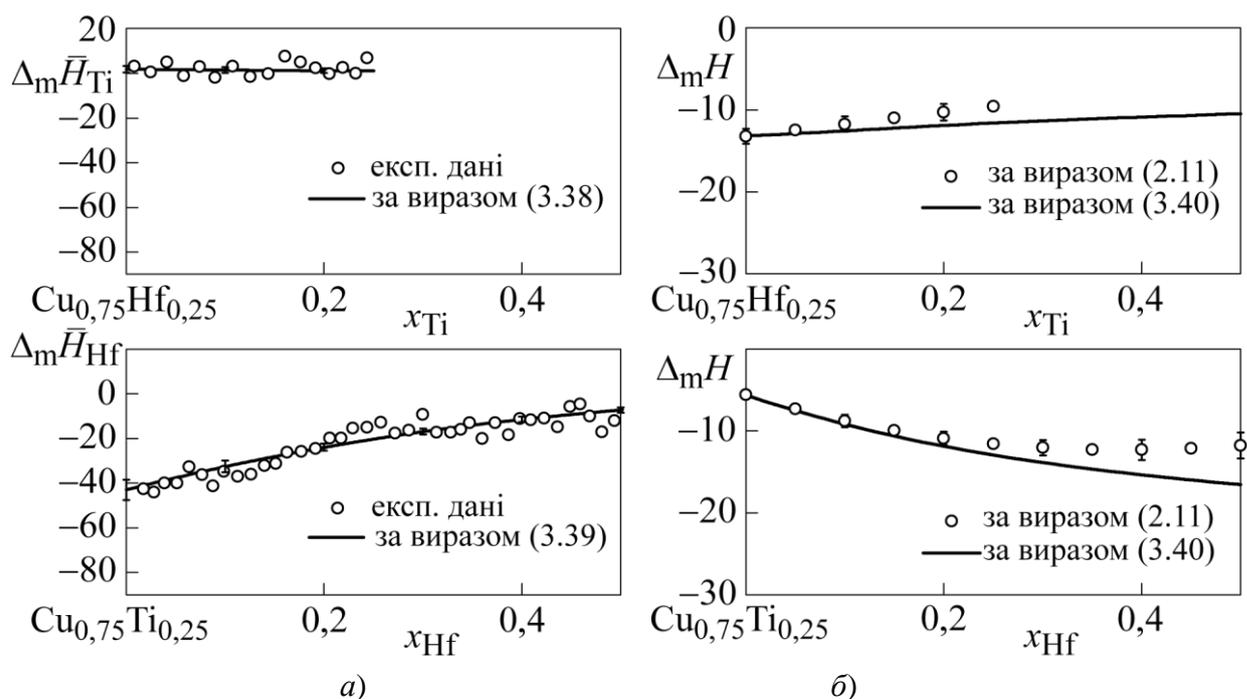


Рис. 3.20 – Парціальні ентальпії змішування титану і гафнію (а) та інтегральні ентальпії змішування $\Delta_m H$ (б) рідких сплавів системи Cu–Ti–Hf при 1873 К, кДж/моль, [239]

Уздовж дослідженого перерізу функція $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ демонструє незначні додатні значення. З ростом вмісту титану в розплаві значення функції $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ незначно зменшуються від $\Delta_m \bar{H}_{Ti}^\infty = 2 \pm 2$ кДж/моль при нескінченному розведенні до 1 ± 1 кДж/моль при $x_{Ti} = 0,3$.

Згідно з результатами калориметричного дослідження, функція $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ є від'ємною, що вказує на сильну взаємодію гафнію з компонентами розплавів Cu–Ti–Hf. Найбільше за абсолютною величиною значення функції $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ на перерізі $x_{Cu}/x_{Ti} = 3$ спостерігається при нескінченному розведенні і становить -43 ± 5 кДж/моль. Уздовж перерізу функція $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ демонструє монотонне зменшення від'ємних відхилень від ідеальності зі зростанням вмісту гафнію в розплаві.

Значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів в системі Cu–Ti–Hf уздовж досліджених перерізів були розраховані за формулою (2.11). Значення інтегральної ентальпії змішування в двокомпонентних системах Cu–

Ti, Cu–Hf були прийняті відповідно до [46,64]. Результати розрахунку $\Delta_m H$ з довірчими інтервалами при округлених складах розплавів наведені в табл. 3.13 і показані на рис. 3.20, б безперервною лінією.

Таблиця 3.13

Парціальні ентальпії змішування гафнію і титану, інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Cu–Ti–Hf при 1873 К, розраховані при округлених складах, кДж/моль

x_{Ti}	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	x_{Hf}	$\Delta_m \bar{H}_{Hf} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
Переріз $x_{Cu}/x_{Hf} = 3/1$			Переріз $x_{Cu}/x_{Ti} = 3/1$		
0	2 ± 2	-13 ± 1	0	-43 ± 5	-6 ± 1
0,1	2 ± 1	-12 ± 1	0,1	-33 ± 3	-9 ± 1
0,2	1 ± 1	-10 ± 1	0,2	-24 ± 2	-11 ± 1
0,3	1 ± 1	-9 ± 1	0,3	-17 ± 1	-12 ± 1
–	–	–	0,4	-11 ± 1	-12 ± 1
–	–	–	0,5	-7 ± 1	-12 ± 2

Як впливає з даних табл. 3.13 і рис. 3.20, у всій дослідженій концентраційної області функція $\Delta_m H$ трикомпонентних рідких сплавів демонструє від’ємні значення. Її концентраційна залежність у всій області складів була описана з використанням виразу (2.12). У даній роботі параметри моделей, що враховують подвійні взаємодії в бінарних системах Cu–Ti, Cu–Hf і Ti–Hf були прийняті відповідно до [46,64] і [97]. Оптимізація параметрів, які враховують потрібну взаємодію в системі, була виконана з використанням отриманих у цій роботі даних про інтегральні ентальпії змішування. Отриманий вираз має вигляд

$$\begin{aligned} \Delta_m H = & -4,9x_{Ti}x_{Hf} + x_{Cu}x_{Ti}(-39,4 + 23,5(x_{Cu} - x_{Ti}) - 9,9(x_{Cu} - x_{Ti})^2) + \\ & + x_{Cu}x_{Hf}(-79,8 + 34,9(x_{Cu} - x_{Hf}) - 45,9(x_{Cu} - x_{Hf})^2 + 29,3(x_{Cu} - x_{Hf})^3) - \\ & - x_{Cu}x_{Hf}x_{Ti}(-20x_{Cu} + 100x_{Hf} + 100x_{Ti}) \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (3.40)$$

На рис. 3.21 поверхня інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів Cu–Ti–Hf при 1873 К розрахована відповідно до (3.40) і наведена у вигляді набору ізотермальних ліній. Цей рисунок демонструє від’ємні значення функції на всьому концентраційному трикутнику. Мінімальне значення $\Delta_m H$ спостерігається в граничній бінарній системі Cu–Hf і становить $-21,7$ кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0,67$. Від’ємні значення функції $\Delta_m H$, обумовлені переважним чином характером відхилень від ідеальності даної функції в системах Cu–Hf і Cu–Ti, дозволяють говорити про домінуючу роль парних взаємодій CuHf і CuTi в енергетиці утворення рідких сплавів Cu–Ti–Hf.

Як і в системі Cu–Ti–Zr, близькість парціальної ентальпії титану уздовж перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Hf}} = 3/1$ до нульових значень пов’язана із співпадінням його геометричного напрямку з концентраційним ходом ізотермальних ліній $\Delta_m H$.

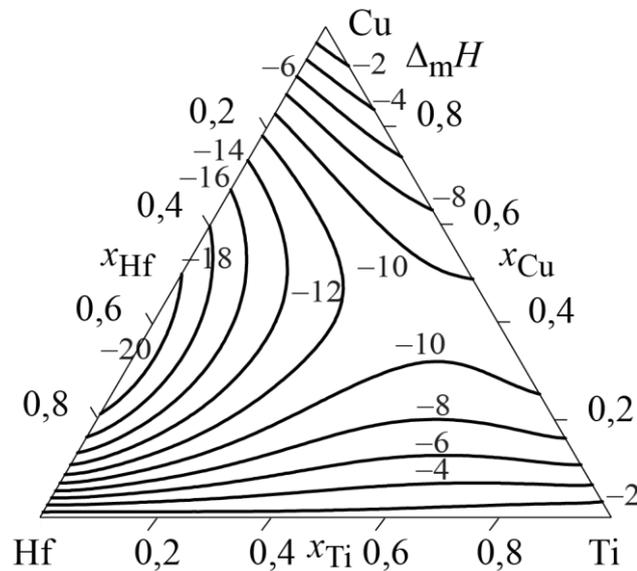


Рис. 3.21 – Ізотерма інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) рідких сплавів системи Cu–Ti–Hf при 1873 К

3.11 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Ni–Ti–Zr

Дослідження парціальних ентальпій змішування цирконію $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ і титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ в рідких сплавах системи Ni–Ti–Zr виконувалося [193] при 1873 К уздовж перерізів з постійним відношенням $x_{Ni}/x_{Ti} = 4/1$ і $x_{Ni}/x_{Zr} = 4/1$ відповідно. Парціальні властивості були вивчені в інтервалі складів $x_{Zr} = 0$ –0,41 для перерізу $x_{Ni}/x_{Ti} = 4/1$ і $x_{Ti} = 0$ –0,48 для перерізу $x_{Ni}/x_{Zr} = 4/1$. Експериментальні значення функцій $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ і $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ показані символами на рис. 3.22, а.

Концентраційна залежність функції $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ уздовж перерізу $x_{Ni}/x_{Ti} = 4/1$ була описана рівнянням

$$\Delta_m \bar{H}_{Zr} = (1 - x_{Zr})^2 (-191,6 + 506,4x_{Zr} - 568,5x_{Zr}^2) \text{ кДж/моль.} \quad (3.41)$$

Для опису концентраційної залежності функції $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ було отримано рівняння

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2 (-129,7 + 129,4x_{Ti} + 995,8x_{Ti}^2 - 1640,4x_{Ti}^3) \text{ кДж/моль.} \quad (3.42)$$

Розраховані відповідно до рівнянь (3.41–3.42) значення функцій $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ і $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ представлені в табл. 3.14 з довірчими інтервалами, рівними двом середньоквадратичним відхиленням. Згладжуючі криві показані на рис. 3.22, а безперервними лініями.

Згідно з результатами дослідження, функції $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ і $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ є від'ємними, що вказує на сильну міжчастинкову взаємодію компонентів розплавів Ni–Ti–Zr. З ростом змісту цирконію в розплаві значення функції $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ зростають від $\Delta_m \bar{H}_{Zr}^\infty = -192 \pm 8$ кДж/моль до $\Delta_m \bar{H}_{Zr} = -24 \pm 2$ кДж/моль при $x_{Zr} = 0,45$. Найбільше за абсолютною величиною значення функції $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ уздовж перерізу $x_{Ni}/x_{Zr} = 4/1$ складає -130 ± 12 кДж/моль при нескінченному розведенні. Уздовж дослідженого перерізу функція $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ демонструє монотонне зменшення від'ємних відхилень від ідеальності з ростом вмісту титану в розплаві.

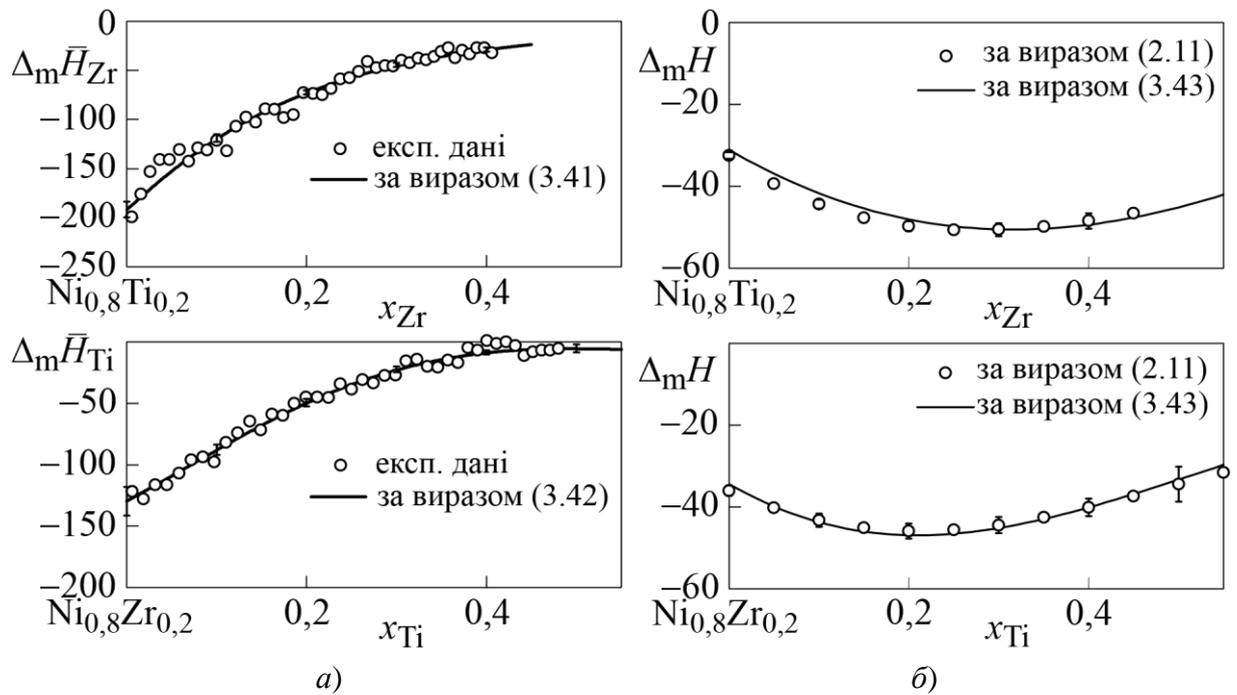


Рис. 3.22 – Парціальні ентальпії змішування цирконію $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ та титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ (а) і інтегральні ентальпії змішування $\Delta_m H$ (б) рідких сплавів системи Ni–Ti–Zr уздовж досліджених перерізів при 1873 К, кДж/моль, [193]

Таблиця 3.14

Парціальні ентальпії змішування цирконію і титану, інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Ni–Ti–Zr при 1873 К, кДж/моль

x_{Zr}	$\Delta_m \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	x_{Ti}	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
Переріз $x_{Ni}/x_{Ti} = 4/1$			Переріз $x_{Ni}/x_{Zr} = 4/1$		
0	-192 ± 8	-32 ± 1	0	-130 ± 12	-36 ± 1
0,1	-119 ± 4	-44 ± 1	0,1	-88 ± 4	-43 ± 2
0,2	-72 ± 2	-50 ± 2	0,2	-49 ± 3	-46 ± 2
0,3	-45 ± 2	-51 ± 2	0,3	-22 ± 2	-44 ± 2
0,4	-29 ± 2	-49 ± 2	0,4	-8 ± 2	-40 ± 2
0,45	-24 ± 2	-47 ± 2	0,45	-6 ± 2	-37 ± 3
–	–	–	0,5	-5 ± 3	-34 ± 4

Значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів в системі Ni–Ti–Zr вздовж досліджених перерізів, розраховані за формулою (2.11), показані безперервними лініями на рис. 3.22, б символами. Інформація про інтегральну

ентальпію змішування в двокомпонентних системах Ni–Ti та Ni–Zr була прийнята відповідно до [85]. Результати розрахунку $\Delta_m H$ разом з довірчими інтервалами наведені в табл. 3.14 і показані суцільними лініями на рис. 3.22, б. Як випливає з даних табл. 3.14 та рис. 3.22, б, в усій дослідженій концентраційній області функція $\Delta_m H$ трикомпонентних рідких сплавів демонструє від’ємні значення. Для перерізів $x_{Ni}/x_{Ti} = 4/1$ і $x_{Ni}/x_{Zr} = 4/1$ на ізотермі функції $\Delta_m H$ можна відзначити мінімуми, які становлять -51 ± 2 кДж/моль при $x_{Zr} = 0,25$ і -46 ± 2 кДж/моль при $x_{Ti} = 0,2$.

Концентраційна залежність функції $\Delta_m H$ у всій області складів була описана згідно (2.12). У даній роботі параметри моделей, що враховують подвійні взаємодії в бінарних системах Ni–Ti та Ni–Zr, були прийняті відповідно до [193], в системі Ti–Zr – [60]. Оптимізація параметрів, які враховують потрібну взаємодію компонентів системи, була виконана з використанням даних про інтегральні ентальпії, які містяться у цій роботі. Отриманий вираз має вигляд

$$\begin{aligned} \Delta_m H = & -21,7x_{Ti}x_{Zr} + x_{Ni}x_{Zr}(-185,285 - 59,538(x_{Ni} - x_{Zr}) + \\ & + 16,999(x_{Ni} - x_{Zr})^2 + 681,4(x_{Ni} - x_{Zr})^3) + x_{Ni}x_{Ti}(-153,707 - \\ & - 81,825(x_{Ni} - x_{Ti}) + 40(x_{Ni} - x_{Ti})^3) + \\ & + x_{Ni}x_{Ti}x_{Zr}(-281,767x_{Ni} + 724,54x_{Ti} - 40,852x_{Zr}) \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (3.43)$$

На рис. 3.23 поверхня інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів Ni–Ti–Zr при 1873 К розрахована відповідно до (3.43), наведена у вигляді набору ізоентальпійних ліній. Даний рисунок показує, що для функції $\Delta_m H$ характерні від’ємні значення на всьому концентраційному трикутнику. Мінімальне значення даної термодинамічної функції становить -50 кДж/моль для складу $Ni_{0,575}Ti_{0,100}Zr_{0,325}$. Від’ємні значення функції $\Delta_m H$, обумовлені характером відхилень від ідеальності даної функції в системах Ni–Zr і Ni–Ti, дозволяють говорити про домінуючу роль парних взаємодій NiZr і NiTi в енергетиці утворення рідких сплавів Ni–Ti–Zr. Їх приблизна рівність, разом з

наявністю потрійного внеску в ентальпію змішування, визначають положення мінімуму функції в трикомпонентній області

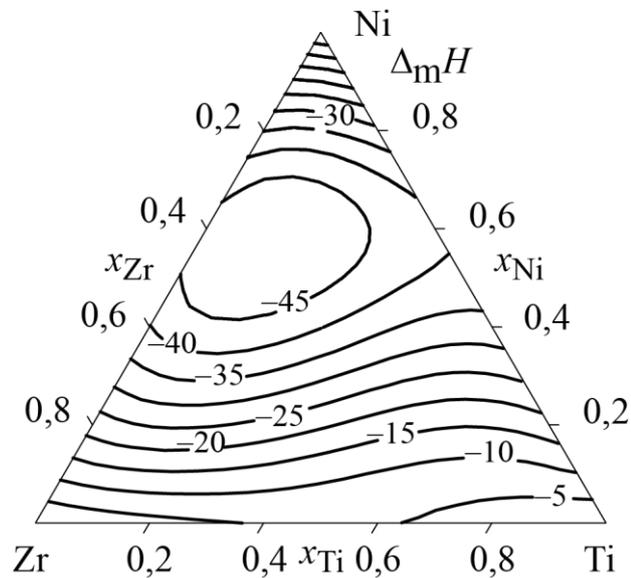


Рис. 3.23 – Ізотерма інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) рідких сплавів системи Ni–Ti–Zr при 1873 К

3.12 Ентальпії змішування рідких сплавів системи Ni–Ti–Hf

Парціальні ентальпії змішування титану і гафнію в розплавах Ni–Ti–Hf досліджувалися при 1873 К уздовж перерізів з постійним відношенням $x_{Ni}/x_{Hf} = 3$ (в інтервалі складів $x_{Ti} = 0-0,64$) і $x_{Ni}/x_{Ti} = 3$ (в інтервалі складів $x_{Hf} = 0-0,57$) [240]. Експериментальні значення функцій $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ і $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ для досліджених перерізів показані символами на рис. 3.24, а. Рівняння концентраційної залежності парціальної ентальпії змішування титану уздовж перерізу $x_{Ni}/x_{Hf} = 3/1$ має наступний вигляд

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1-x_{Ti})^2(-91,62 + 439,93x_{Ti} - 483,26x_{Ti}^2), \text{ кДж/моль.} \quad (3.44)$$

Концентраційна залежність парціальної ентальпії змішування гафнію уздовж перерізу $x_{Ni}/x_{Ti} = 3/1$ була описана рівнянням

$$\Delta_m \bar{H}_{Hf} = (1 - x_{Hf})^2(-163,1 + 531,2x_{Hf} - 525x_{Hf}^2), \text{ кДж/моль;} \quad (3.45)$$

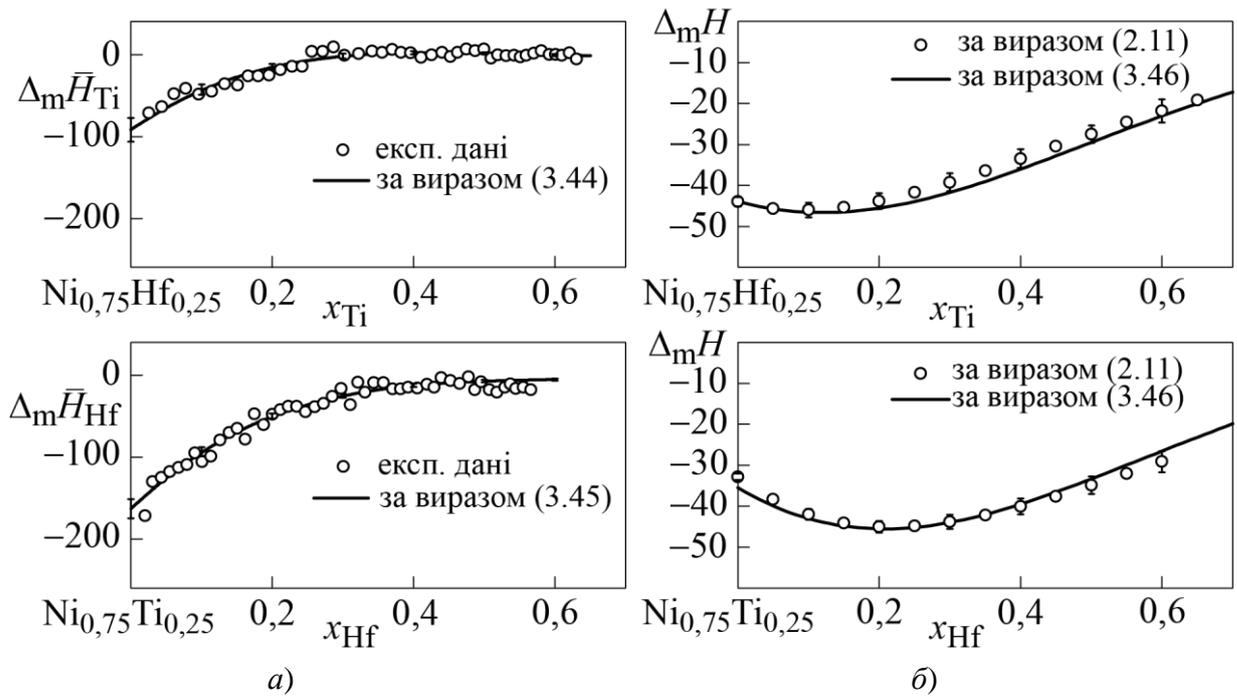


Рис. 3.24 – Парціальні ентальпії змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}$ та гафнію $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ (а) і інтегральні ентальпії змішування $\Delta_m H$ (б) рідких сплавів системи Ni–Ti–Hf уздовж досліджених перерізів при 1873 К, кДж/моль, [240]

Розраховані відповідно до (3.44) і (3.45) значення функцій $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}$ і $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ представлені в табл. 3.15 з довірчими інтервалами, що дорівнюють двом середньоквадратичним відхиленням апроксимуючої функції. Криві, що їх згладжують, показані на рис. 3.24, а суцільними лініями. Відповідно до отриманих нами результатів, значення функції $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}$ і $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ є від’ємними, що вказує на сильну міжчастинкову взаємодію компонентів розплавів Ni–Ti–Hf.

З ростом вмісту титану в розплаві значення функції $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}$ зростають від -92 ± 15 кДж/моль при нескінченному розведенні до 3 ± 2 кДж/моль при $x_{\text{Ti}} = 0,45$. Найбільше по абсолютній величині значення функції $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ досягається при нескінченному розведенні і становить -163 ± 12 кДж/моль. Уздовж дослідженого перерізу функція $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ демонструє монотонне зменшення від’ємних відхилень від ідеальності зі зростанням вмісту гафнію в розплаві.

Таблиця 3.15

Парціальні ентальпії змішування гафнію і титану, інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Ni–Ti–Hf при 1873 К, розраховані при округлених складах, кДж/моль

x_{Ti}	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	x_{Hf}	$\Delta_m \bar{H}_{Hf} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
Переріз $x_{Ni}/x_{Hf} = 3/1$			Переріз $x_{Ni}/x_{Ti} = 3/1$		
0	-92 ± 15	-44 ± 1	0	-163 ± 12	-34 ± 1
0,1	-43 ± 6	-47 ± 2	0,1	-93 ± 5	-42 ± 1
0,2	-15 ± 4	-44 ± 2	0,2	-50 ± 3	-45 ± 1
0,3	-2 ± 3	-39 ± 2	0,3	-25 ± 2	-44 ± 2
0,4	3 ± 2	-34 ± 2	0,4	-13 ± 2	-40 ± 2
0,5	2 ± 1	-28 ± 2	0,5	-7 ± 2	-35 ± 2
0,6	$-0,3 \pm 1,3$	-22 ± 3	0,6	-5 ± 1	-29 ± 3
0,65	-1 ± 1	-19 ± 4			

Значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів в системі Ni–Ti–Hf уздовж досліджених перерізів були розраховані за формулою (2.11). Необхідна для розрахунків інформація про інтегральну ентальпію змішування в двокомпонентних системах Ni–Ti і Ni–Hf були прийняті відповідно до [85]. Розрахована функція $\Delta_m H$ з довірчими інтервалами наведена в табл. 3.15 і на рис. 3.24, б. У всій дослідженій концентраційній області функція $\Delta_m H$ трикомпонентних рідких сплавів демонструє від'ємні значення. Для перерізу $x_{Ni}/x_{Hf} = 3$ на ізотермі функції $\Delta_m H$ можна відмітити мінімум, який становить $\Delta_m H = -46,7 \pm 1,8$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,10$. Для перерізу $x_{Ni}/x_{Ti} = 3/1$ характерне проходження функції $\Delta_m H$ через мінімум, який становить $-45 \pm 1,4$ кДж/моль при $x_{Hf} = 0,20$.

При описі концентраційної залежності функції $\Delta_m H$ у всій області складів відповідно до (2.12), параметри моделей, що враховують подвійні взаємодії в бінарних системах Ni–Ti, Ni–Hf і Ti–Hf, були прийняті відповідно до [193], [85] і [97]. Оптимізація параметрів, що враховують потрійну взаємодію в системі, була виконана з використанням даних про інтегральні ентальпії, одержані у цій роботі. Рівняння для концентраційної залежності функції $\Delta_m H$ має такий вигляд:

$$\Delta_m H = -4,9335x_{Ti}x_{Hf} + x_{Ni}x_{Ti}(-153,707 - 81,825(x_{Ni} - x_{Ti})) +$$

$$\begin{aligned}
& + 40(x_{\text{Ni}} - x_{\text{Ti}})^3) + x_{\text{Ni}}x_{\text{Hf}}(-188,151 + 104,503(x_{\text{Hf}} - x_{\text{Ni}}) + \\
& \quad + 5,805(x_{\text{Hf}} - x_{\text{Ni}})^2 - 36,581(x_{\text{Hf}} - x_{\text{Ni}})^3) + \\
& + x_{\text{Ni}}x_{\text{Hf}}x_{\text{Ti}}(627,6x_{\text{Hf}} - 140,8x_{\text{Ni}} + 607x_{\text{Ti}}) \text{ кДж/моль}. \quad (3.46)
\end{aligned}$$

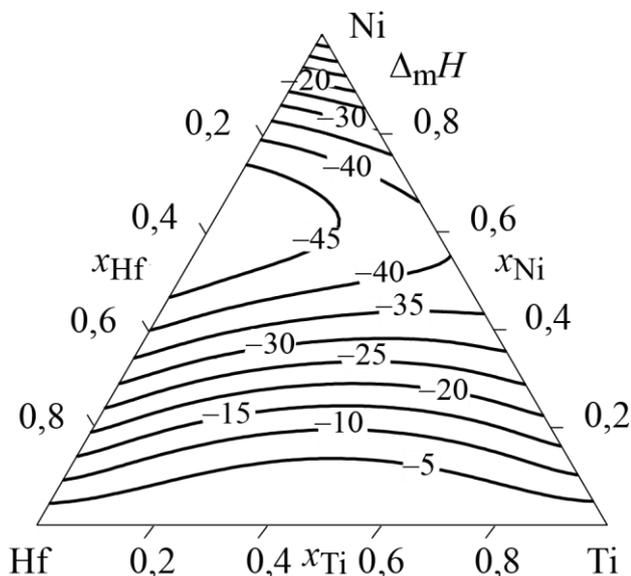


Рис. 3.25 – Ізотерма інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) рідких сплавів системи Ni–Ti–Hf при 1873 К

Топологія поверхні інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів Ni–Ti–Hf при 1873 К, розрахована відповідно до (3.46), наведена у вигляді набору ізоентальпійних ліній на рис. 3.25. Цей рисунок показує, що для функції $\Delta_m H$ характерні від’ємні значення у всьому концентраційному трикутнику. Мінімальне значення даної термодинамічної функції досягається в граничній бінарній системі Ni–Hf і становить -50 кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0,40$.

3.13 Закономірності зміни ентальпій змішування трикомпонентних розплавів за результатами калориметричних досліджень

3.13.1 Парціальні ентальпії змішування титану, цирконію і гафнію

Проведені калориметричні дослідження парціальної ентальпії змішування компонентів систем дозволяють зробити деякі висновки про

характер зміни даних властивостей, ґрунтуючись безпосередньо на результатах експериментальних вимірювань.

Парціальні ентальпії змішування титану, цирконію і гафнію в досліджених перерізах трикомпонентних систем мають від'ємні значення. З підвищенням концентрації зазначених металів їх парціальні ентальпії змішування зменшуються за абсолютною величиною. Причому у всіх випадках, крім одного, це зменшення є монотонним. Тільки для перерізу $\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{-Zr}$ системи Co-Cu-Zr мінімум функції $\Delta_m \bar{H}_{\text{Zr}}$ спостерігається при $x_{\text{Zr}} = 0,04$. Можливо, це пов'язано з тим, що розплав $\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}$ має специфічні акцепторні властивості по відношенню до валентних електронів металів IVB-групи. Таким чином, можна відзначити, що найбільш інтенсивна взаємодія титану, цирконію і гафнію в більшості систем відбувається з двокомпонентним розплавом.

Рис. 3.26–3.28 дозволяють зіставити концентраційний хід функцій $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}$, $\Delta_m \bar{H}_{\text{Zr}}$ і $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$, уздовж досліджених перерізів трикомпонентних систем і у відповідних двокомпонентних системах. Для концентраційного ходу парціальних ентальпій змішування металів уздовж більшості перерізів характерна наявність інтервалу складів, в яких вони займають проміжне положення щодо відповідних парціальних властивостей в двокомпонентних системах.

Для більшості з досліджених перерізів при певній концентрації Ti, Zr або Hf парціальна ентальпія змішування металу стає меншою за абсолютною величиною, ніж у відповідних двокомпонентних системах. Для різних перерізів ця концентрація змінюється в межах $x_{\text{Me}} = 0,1 \dots 0,4$.

Таким чином, результати калориметричного дослідження парціальних ентальпій змішування компонентів в розплавах систем показують, що в трикомпонентних системах при відносно низьких концентраціях IVB-металів характер взаємодії компонентів і його інтенсивність близькі до таких в граничних бінарних системах. З ростом концентрації IVB-металу інтенсивність взаємодії компонентів в трикомпонентній системі стає менше,

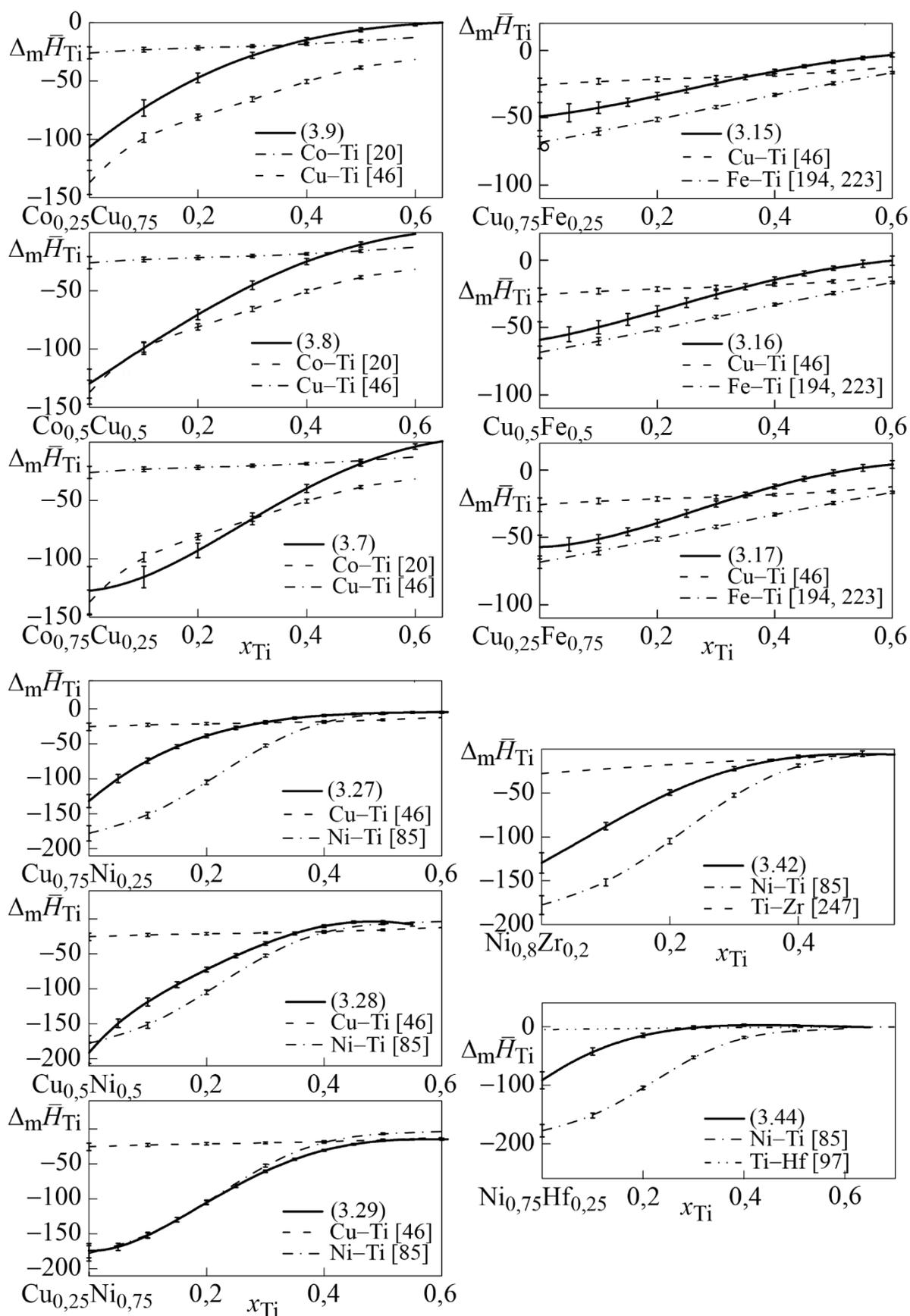


Рис. 3.26 – Парціальні ентальпії змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ (кДж/моль) в рідких сплавах Cu–Co–Ti, Cu–Fe–Ti, Cu–Ni–Ti, Ni–Ti–Zr, Ni–Ti–Hf і граничних двокомпонентних системах при 1873 К

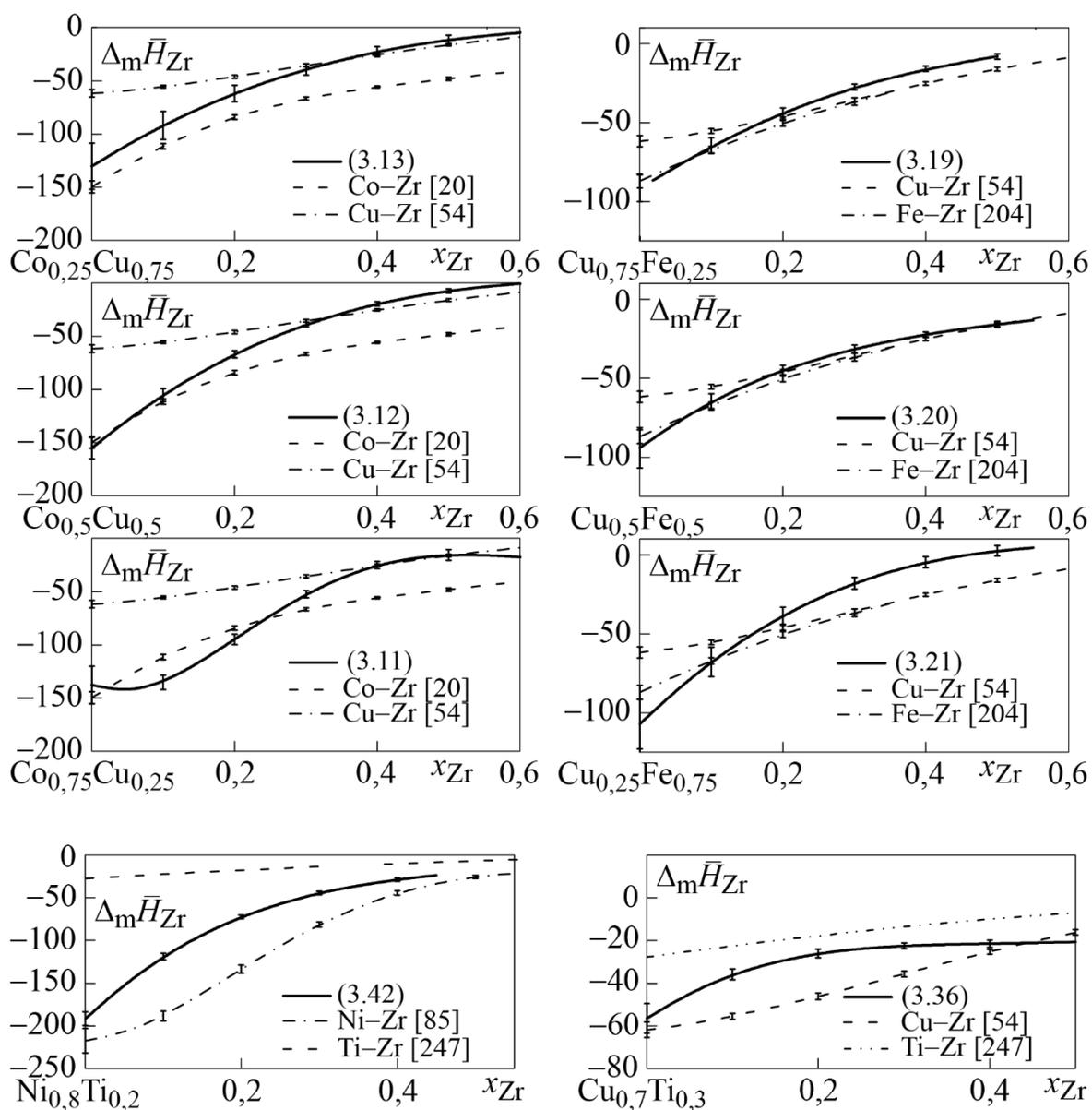


Рис. 3.27 – Парціальні ентальпії змішування цирконію $\Delta_m \bar{H}_{Zr}$ (кДж/моль) в рідких сплавах Cu–Co–Zr, Cu–Fe–Zr, Cu–Ti–Zr, Ni–Ti–Zr і граничних двокомпонентних системах при 1873 К

ніж у відповідних двокомпонентних. З ростом концентрації металу, що є найбільш сильним акцептором електронів, в трикомпонентній системі парціальні ентальпії змішування IVB-металу збільшуються по абсолютній величині. При цьому вони, як правило, наближаються до спектру значень парціальної ентальпії змішування у відповідній двокомпонентній системі.

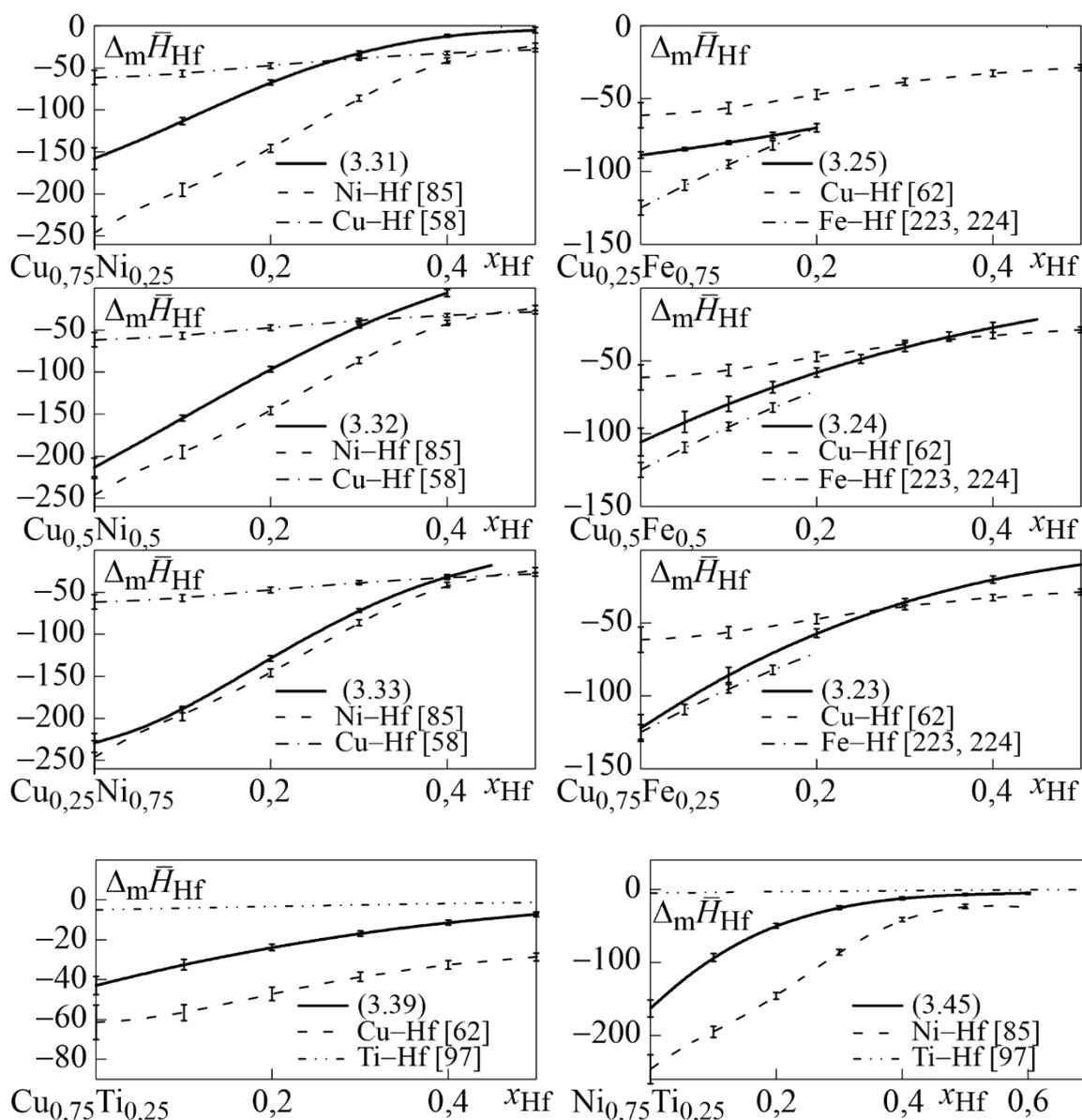


Рис. 3.28 – Парціальні ентальпії змішування цирконію $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ (кДж/моль) в рідких сплавах Cu–Ni–Hf, Cu–Fe–Hf, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf і граничних двокомпонентних системах при 1873 К

3.13.2 Інтегральні ентальпії змішування компонентів

В основу аналізу, представленого в цьому пункті, покладено результати опису ентальпій змішування в рамках рівняння Редліха–Кістера–Муджіану (2.12) на основі даних про ентальпій змішування в розплавах граничних двокомпонентних систем, представлених в розділі 1, експериментальних даних, отриманих в даній роботі (розділи 3.2–3.12) і в роботі [91]. Слід

зазначити, що побудовані на основі такої інформації ізотерми $\Delta_m H$ не є просто «оптимістичним прогнозом», а є результатом проведення апроксимаційної процедури, заснованої на інформації про те, як змінюється функція на 3/4 площі концентраційного трикутника і, як правило, на точному знанні про залежність ентальпії змішування на всьому концентраційному відрізку для кожної граничної двокомпонентної системи. Результати таких розрахунків представлені на рис. 3.29–3.30.

Як видно з рисунків, функція $\Delta_m H$ в розплавах трикомпонентних систем від'ємна або знакозмінна з переважанням від'ємних значень. Такий характер взаємодії компонентів відповідно до сучасних поглядів [2,6] є характерним для аморфоутворюючих розплавів.

Знакозмінний характер функції пов'язаний з різницею знаків $\Delta_m H$ в розплавах граничних двокомпонентних систем. Додатні ентальпії змішування в системах Cu–Ni, Cu–Fe і Co–Cu є причиною зміни знаку у восьми з дванадцяти розглянутих систем. Область додатних значень інтегральної ентальпії змішування примикає до відповідної сторони концентраційного трикутника. Те, наскільки глибоко область позитивних значень проникає в нього, залежить від двох обставин: інтенсивності додатних відхилень від ідеальності в цій двокомпонентній системі і інтенсивності взаємодії компонентів в двох інших бінарних системах з від'ємними відхиленнями від ідеальності. Розглянемо це положення на прикладах.

В ряду систем Cu–Fe–Ti→Cu–Co–Ti→Cu–Ni–Ti (ліва колонка на рис. 3.29) інтенсивність взаємодії, що призводить до позитивних відхилень від ідеальності, зменшується в ряду Cu–Fe→Cu–Co→Cu–Ni, а інтенсивність взаємодії, що веде до від'ємних відхилень від ідеальності, збільшується в ряду Fe–Ti→Co–Ti→Ni–Ti. Як наслідок, ізоентальпійна лінія $\Delta_m H = 0$ кДж/моль, яка проникла в потрійну область до $x_{Ti} = 0,19$ для системи Cu–Fe–Ti, виявляється зміщеною до $x_{Ti} = 0,03$ в системі Cu–Ni–Ti (рис. 3.29). В результаті, для систем Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Co–Cu–Ti і Co–Cu–Zr спостерігається помітна область концентраційного трикутника, обмежена

ізоентальпійної лінією $\Delta_m H = 0$ кДж/моль. У той час як для систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr і Cu–Ni–Hf ця область виявляється дуже вузькою.

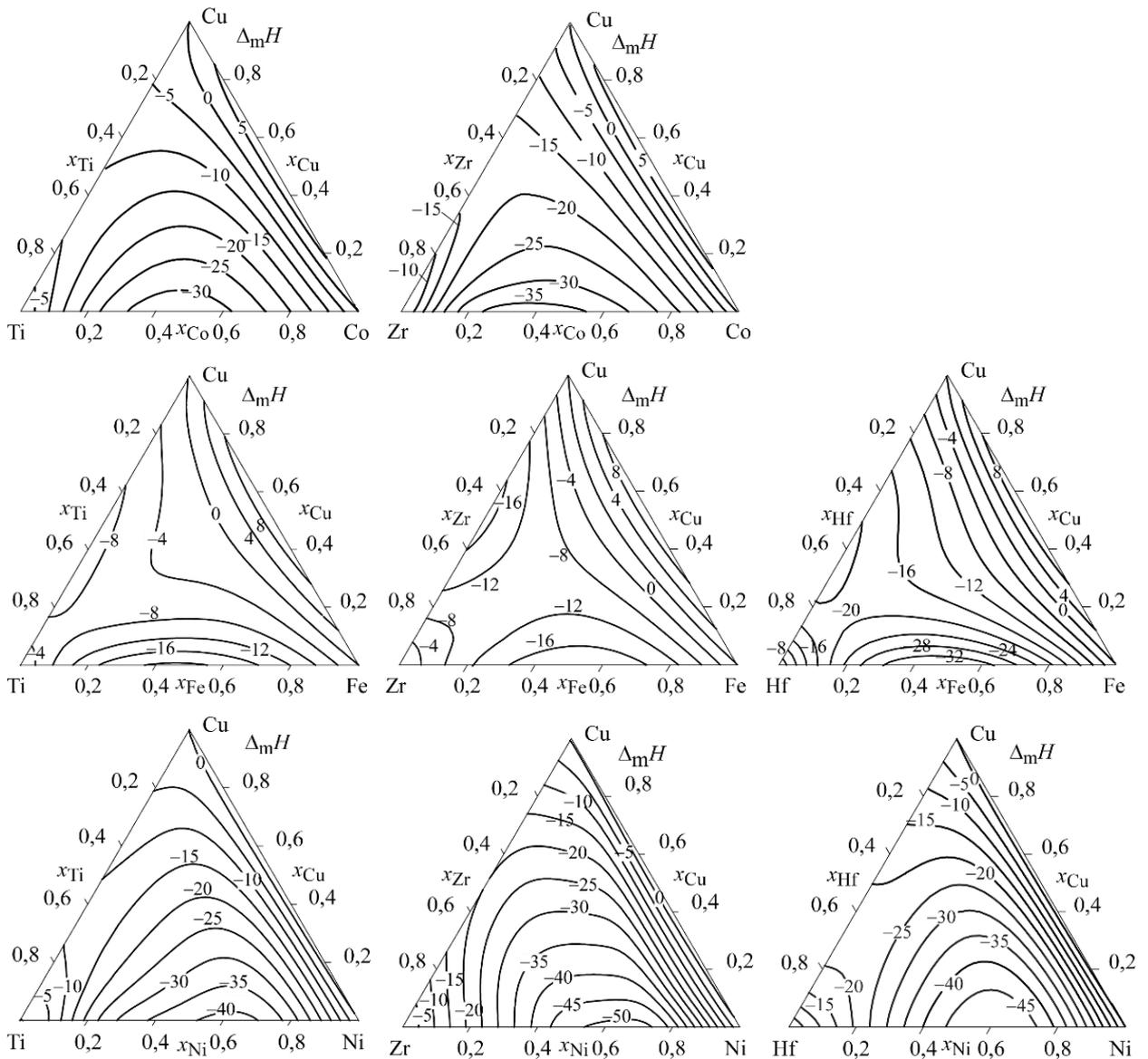


Рис. 3.29 – Інтегральні ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) рідких сплавів систем Co–Cu–(Ti, Zr), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) і Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf) при 1873 К, отриманих в даній роботі (розділи 3.2–3.12) і в роботі [91]

На відміну від розглянутих вище, розплави систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Zr і Ni–Ti–Hf характеризуються виключно від’ємними ентальпіями змішування, рис. 3.30. Це пов’язано з тим, що розплави кожної з обмежуючих двокомпонентних систем характеризуються негативними відхиленнями від закону Рауля.

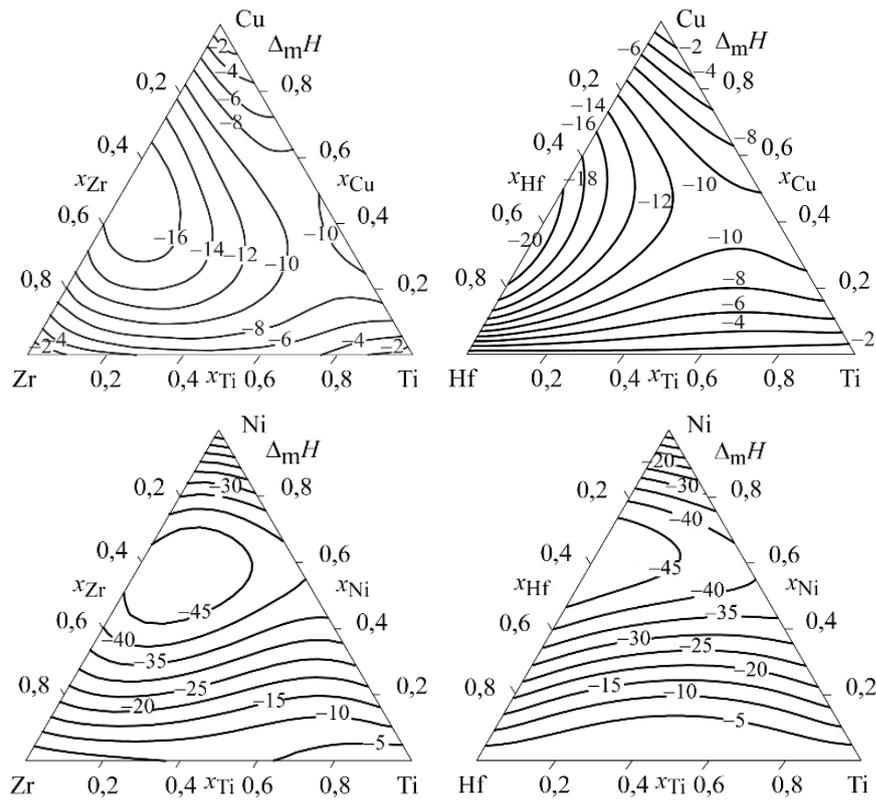


Рис. 3.30 – Інтегральні ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) рідких сплавів систем Cu–Ti–(Zr, Hf) і Ni–Ti–(Zr, Hf) при 1873 К

Аналізуючи концентраційних хід функції $\Delta_m H$ на трикутнику складів можна відзначити випадки систем з домінуючою подвійною взаємодією і системи з сідловиною. Особливості таких систем можна розглянути на основі аналізу концентраційного ходу ізоентальпійних ліній.

При наявності домінуючої подвійної взаємодії більшість ізоентальпійних ліній, проходячи через трикутник, замикається на відповідній двокомпонентній системі. Серед розглянутих трикомпонентних систем такими є Cu–Ni–Ti (Ni–Ti), Cu–Ni–Zr (Ni–Zr), Cu–Ni–Hf (Ni–Hf), Co–Cu–Ti (Co–Ti), Co–Cu–Zr (Co–Zr). В наведеному переліку двокомпонентна система, яка відповідає домінуючій подвійній взаємодії, указана в дужках. Для формування подібної топології функції $\Delta_m H$ необхідно, щоб ентальпія змішування в домінуючій системі була набагато більш від’ємною, ніж в інших системах. Мінімальне значення функції в цій двокомпонентній системі є мінімумом $\Delta_m H$ в трикомпонентній системі. Як правило, домінуюча взаємодія

спостерігається в системі, утвореній IVB-металом і сильним акцептором. Такими акцепторами серед металів, що входять до складу систем, що розглядаються, є нікель і кобальт. Залізо і мідь, що володіють слабкими акцепторними властивостями, не утворюють з IVB-металами системи з домінуючою подвійною взаємодією. На прикладі ряду систем $\text{Cu-Ni-Ti} \rightarrow \text{Co-Cu-Ti} \rightarrow \text{Cu-Fe-Ti}$ видно (рис. 3.29), що заміна нікелю і кобальту, які забезпечують топологію з домінуючою двокомпонентною системою, на залізо призводить до утворення системи з сідловиною на ізотермі $\Delta_m H$. Серед розглянутих розплавів, сідловина на ізотермі $\Delta_m H$ спостерігається у випадку систем Cu-Fe-Ti , Cu-Fe-Zr , Cu-Fe-Hf , Cu-Ti-Zr , Cu-Ti-Hf . Легко помітити, що ці системи утворені слабкими акцепторами електронів – залізом і міддю.

Особливий для розгляду випадок представляють системи Cu-Ti-Zr та Cu-Ti-Hf і Ni-Ti-Zr та Ni-Ti-Hf , утворені двома IVB-металами. Очевидно, акцепторної здатності міді недостатньо для утворення провідної пари з титаном, цирконієм або гафнієм в системах Cu-Ti-Zr і Cu-Ti-Hf . Як наслідок, на ізотермі $\Delta_m H$ утворюються сідловина. Її зміщення в бік системи Cu-Ti свідчить все-таки про деяке переважання парних взаємодій CuZr і CuHf в цих трикомпонентних системах. Слід зазначити, що в системах, утворених сильним акцептором – нікелем – з близькими по донорним властивостями металами – титаном і цирконієм (система Ni-Ti-Zr) і титаном і гафнієм (система Ni-Ti-Hf) – формується топологія поверхні $\Delta_m H$, при якій більшість ізоентальпійних ліній починається на одній з двокомпонентних систем і замикається на іншій. В таких системах можна говорити про одночасний і сумарний вклад двох парних взаємодій в енергетику сплавоутворення.

Спільною рисою більшості розглянутих трикомпонентних систем є знаходження мінімуму $\Delta_m H$ у двокомпонентній системі. Особливий випадок представляє система Ni-Ti-Zr , для якої глобальний мінімум $\Delta_m H = -50$ кДж/моль встановлений для трикомпонентного складу $\text{Ni}_{0,57}\text{Ti}_{0,15}\text{Zr}_{0,28}$.

Для трикомпонентних систем з домінуючою подвійною взаємодією глобальний мінімум $\Delta_m H$ знаходиться у відповідній двокомпонентній системі.

Для трикомпонентних систем з сідловиною він знаходиться в двокомпонентній системі, утвореної IVB-металом з найбільш сильним акцептором з наявних (Fe–Ti для Cu–Fe–Ti, Fe–Zr для Cu–Fe–Zr і, Fe–Hf для Cu–Fe–Hf) або наявним акцептором з найбільш інтенсивним донором валентних електронів (Cu–Zr для Cu–Ti–Zr і Cu–Hf для Cu–Ti–Hf).

Таким чином встановлені в ході калориметричних досліджень особливості зміни парціальних і інтегральних ентальпій змішування компонентів розплавів, 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.

РОЗДІЛ 4

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФУНКЦІЇ ЗМІШУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ РОЗПЛАВІВ В РАМКАХ МОДЕЛІ АСОЦІЙОВАНОГО РОЗЧИНУ

На прикладі широкого кола двокомпонентних і трикомпонентних систем з сильною взаємодією компонентів було показано [46,55,99,194,202,223,241–250], що МАР зручна для апроксимації термодинамічних властивостей розплавів, їх екстраполяції на недосліджену область складів, прогнозування повного набору термодинамічних функцій змішування по обмежених експериментальних даних та прогнозування їх температурної залежності. Остання можливість особливо важлива для термодинамічного розгляду процесу аморфізації загартуванням з рідини, який перебігає в широкому температурному інтервалі.

Основні положення моделі асоційованого розчину викладені в підрозділі 2.2. У даній роботі розрахунки в рамках МАР для дво- і трикомпонентних розплавів проводилися з використанням програми ThermoCalc for Academic Use та демо-версії програми Pandat, а для багатоконпонентних систем – OpenCalphad.

4.1 Термодинамічні функції змішування розплавів двокомпонентних систем Fe–IVB-метал

Як було показано раніше в пункті 1.1.5 та підрозділі 3.1, для термодинамічних функцій змішування розплавів двокомпонентних систем Fe–Ti (рис. 1.5, *a, б* та рис. 3.1), Fe–Zr (рис. 1.5, *в, г* та рис. 3.2) і Fe–Hf (рис. 1.5, *д* та рис. 3.3) характерні значні від’ємні відхилення від ідеальності, які полягають в тому, що інтегральні ентальпії змішування компонентів демонструють від’ємні значення і термодинамічні активності компонентів

рідких сплавів Fe–Ti і Fe–Zr також характеризуються значними від’ємними відхиленнями від закону Рауля, рис. 1.5, б та рис. 1.5, з.

Для двокомпонентних систем Fe–(Ti, Zr, Hf), як і для більшості аморфоутворюючих систем, характерна сильна міжчастинкова взаємодія компонентів не тільки в рідкому, але і в твердому стані. Про інтенсивну взаємодію цих елементів в кристалічному стані свідчить вид діаграм стану, для яких характерне утворення інтерметалічних сполук [251]. В даних системах, найбільшу температуру плавлення демонструють проміжні фази, що відповідають складу Fe_2Me і мають структуру фаз Лавеса: $Fe_2Ti - T_{пл} = 1427^\circ C$, структурний тип $MgZn_2$; $Fe_2Zr - T_{пл} = 1673^\circ C$, структурний тип $MgCu_2$; $Fe_2Hf - T_{пл} = 1820^\circ C$, структурний тип $MgZn_2$. Як видно з наведених даних, термічна стабільність сполук в ряду $Fe_2Ti \rightarrow Fe_2Zr \rightarrow Fe_2Hf$ збільшується, що свідчить про зростання інтенсивності взаємодії компонентів в цьому ряду.

Всі зазначені в розділах 1 і 3 особливості взаємодії заліза з титаном, цирконієм і гафнієм в рідкому стані вказують на сильну міжчастинкову взаємодію різносортних атомів і можливість локалізації хімічного зв’язку в розплавах. Це дозволяє зробити припущення про утворення в них асоціатів різносортних атомів типу хімічної сполуки і використати модель асоційованого розчину для опису термодинамічних функцій змішування. Як було зазначено вище, дана модель пов’язує від’ємні відхилення властивостей розплавів від ідеальності з наявністю в них, крім атомів чистих компонентів, асоціатів певного складу. Параметрами MAP є число N і склад асоціатів, ентальпії $\Delta_{assoc}H_n$ і ентропії $\Delta_{assoc}S_n$ їх утворення. Методика знаходження параметрів MAP докладно описана в підрозділі 2.2 і в роботах [202,249,252].

Вибір складу асоціатів при моделюванні термодинамічних властивостей розплавів систем Fe–Me був заснований на аналізі особливостей діаграми стану, концентраційних залежностей ізотерм ентальпій змішування і термодинамічних активностей компонентів. Розташування мінімуму інтегральної ентальпії змішування поблизу еквіатомних складів вказує на можливість утворення в розплавах асоціатів складу $FeMe$. Наявність на діаграмі стану тугоплавких інтерметалічних сполук Fe_2Me дозволяє

припустити також існування в асоційованому розчині часток аналогічного складу.

Параметри МАР для розплавів Fe–Ti були визначені нами на основі отриманих в даній роботі (див. пункт 3.1.1) і наведених в літературі даних [65–68] про ентальпії змішування і термодинамічні активності компонентів [69,70]. Отримані параметри МАР наведені в табл. 4.1. Результати розрахунків ізотерм термодинамічних функцій змішування показані на рис. 4.1 безперервними лініями. Як видно з рисунка, отримана нами модель добре описує набір експериментальних даних. Мінімум інтегральної ентальпії змішування при 1873 К складає $-21,2$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,49$, що добре узгоджується з отриманим нами експериментальним значенням (-21 ± 1 кДж/моль при $x_{Ti} = 0,55$). Разом з тим можна відзначити, що модельні величини a_{Fe} в концентраційному інтервалі $x_{Ti} = 0,1-0,4$ виявляються незначно завищеними. Спроби поліпшити опис термодинамічних активностей компонентів призводять до погіршення моделювання ентальпії змішування: збільшення її абсолютних значень і зміщення мінімуму в область сплавів, багатих на залізо.

Експериментальні дані про ентальпії змішування рідких сплавів системи Fe–Zr, отримані в даній роботі (пункт 3.1.2) і в [72,253], разом з експериментальними даними [76] про термодинамічну активність заліза стали підставою для оптимізації параметрів моделі, які наведені в табл. 4.1.

Розраховані ізотерми термодинамічних функцій змішування заліза з цирконієм наведені на рис. 4.2 безперервними лініями. Отримано задовільне узгодження між результатами розрахунків і експериментальними даними.

Розраховані за МАР координати мінімуму функції $\Delta_m H$ складають при 1923 К $-20,0$ кДж/моль і $x_{Zr} = 0,44$, що добре узгоджується з відповідним значенням -19 ± 2 кДж/моль при $x_{Zr} = 0,45$, одержаними нами екстраполяцією експериментально встановленої залежності (3.4). Враховуючи помітний розкид експериментальних даних з ентальпії змішування, треба відзначити, що розрахована функція з $\Delta_m H$ певним чином усереднює їх.

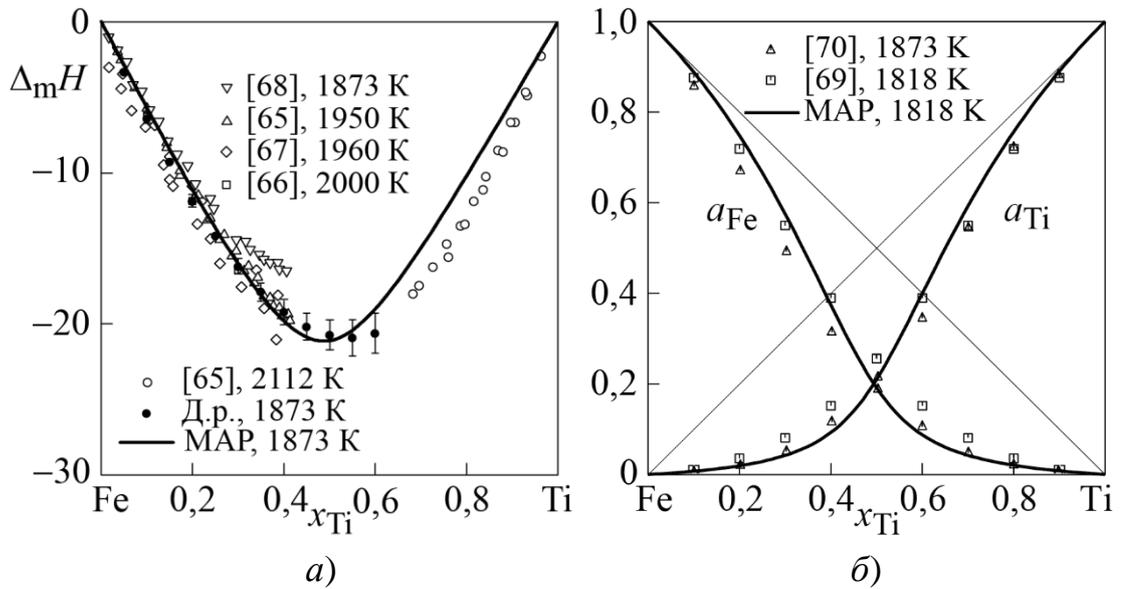


Рис. 4.1 – Експериментально вивчені і описані з використанням МАР інтегральні ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) (а) і термодинамічні активності (б) компонентів рідких сплавів системи Fe–Ti. Символами показані експериментальні дані, безперервними лініями – розраховані [194,223] в рамках МАР ізотерми термодинамічних властивостей

Таблиця 4.1

Параметри моделі асоційованого розчину $\Delta_{\text{assoc}} H_n$ (кДж/моль) та

$\Delta_{\text{assoc}} S_n$ (Дж/(моль·К))

Система	Fe ₂ Me		FeMe	
	$\Delta_{\text{assoc}} H_n$	$\Delta_{\text{assoc}} S_n$	$\Delta_{\text{assoc}} H_n$	$\Delta_{\text{assoc}} S_n$
Fe–Ti	-97,617	-45,14	-55,787	-7,53
Fe–Zr	-129,49	-57,72	-53,63	-11,6
Fe–Hf	-154,58	-60	-75,33	-22,44

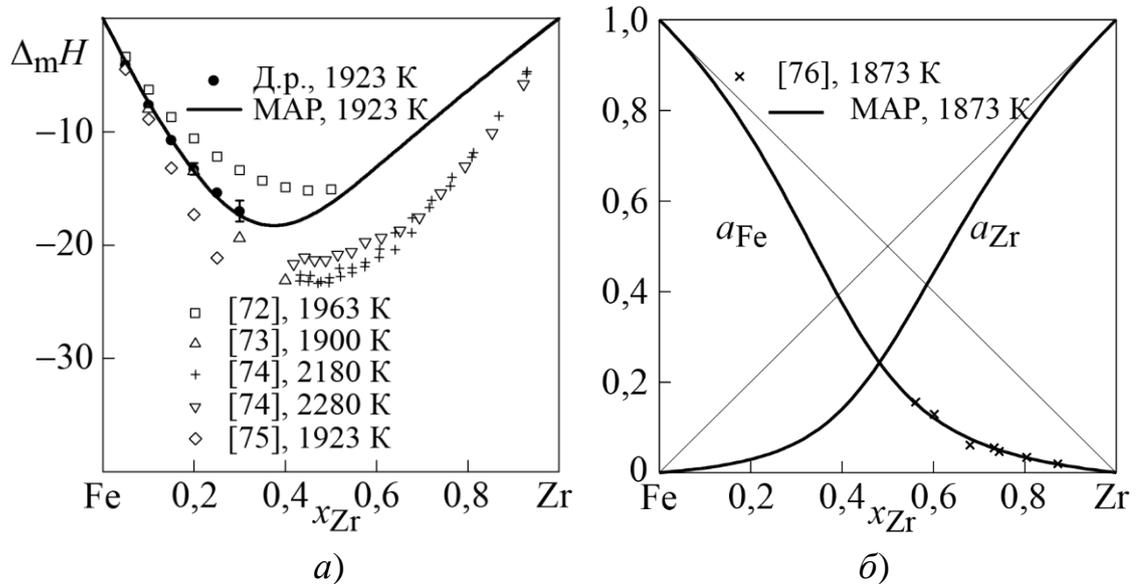


Рис. 4.2 – Експериментально вивчені і описані [223] з використанням МАР інтегральні ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) (а) і термодинамічні активності (б) компонентів рідких сплавів системи Fe–Zr

У даній роботі опис термодинамічних властивостей розплавів Fe–Hf в рамках МАР виконано з використанням даних про інтегральну ентальпію змішування, представлених в пункті 3.1.3 та [78]. З огляду на схожість характеру міжчастинкової взаємодії компонентів розплавів Fe–Hf і Fe–(Ti, Zr) (а саме, подібність морфології діаграм стану систем, близькість металохімічних властивостей IVB-металів і їх незначну, але послідовну зміну в ряду Ti → Zr → Hf), для опису термодинамічних властивостей рідких сплавів заліза і гафнію по аналогії з двома іншими системами був використаний набір асоціатів Fe_2Hf і $FeHf$. Оптимізовані значення параметрів їх утворення наведені в табл. 4.1. Розраховані з їх використанням термодинамічні функції змішування при 1873 К наведені на рис. 4.3 безперервними лініями. Розраховані відповідно до МАР координати мінімуму функції $\Delta_m H$ для розплавів Fe–Hf становлять $-32,7$ кДж/моль і $x_{Hf} = 0,40$. На нашу думку, представлені на рис. 4.3, а значення інтегральної ентальпії змішування більшою мірою відповідають характеру взаємодії компонентів розплавів, ніж значення, розраховані за рівнянням (3.6), в якому, за браком експериментальних даних, було визначено тільки один коефіцієнт.

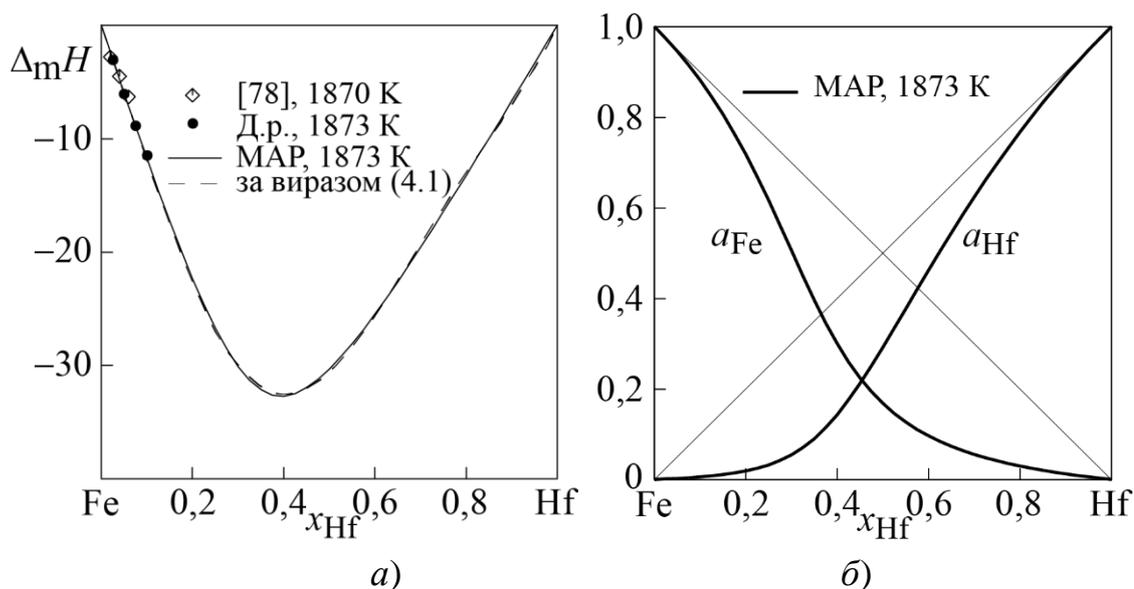


Рис. 4.3 – Експериментально вивчені і описані [223] з використанням МАР інтегральні ентальпії змішування (а) і термодинамічні активності (б) компонентів рідких сплавів системи Fe–Hf

Для подальшого використання в розрахунках отримані по МАР значення $\Delta_m H$ були описані математичною моделлю (2.44), і було одержано рівняння концентраційної залежності цієї функції при 1873 К

$$\Delta_m H = x_{\text{Hf}} (1-x_{\text{Hf}}) (-122,527 - 75,3 \cdot (x_{\text{Fe}} - x_{\text{Hf}}) + 29,69 \cdot (x_{\text{Fe}} - x_{\text{Hf}})^2 + 67,351 \cdot (x_{\text{Fe}} - x_{\text{Hf}})^3) \text{ кДж/моль.} \quad (4.1)$$

Результати розрахунку $\Delta_m H$ при 1873 К за рівнянням (4.1) і параметрами МАР настільки близькі один до одного, що для їх роздільного представлення на рис. 4.3, а довелось використати більш тонкі лінії. Таким чином, при проведенні цього перерахунку нами були прийняті до уваги всі відомі експериментальні данні про ентальпію змішування розплавів системи Fe–Hf і особливості взаємодії компонентів в гомологічному ряду систем Fe–IVB-метал.

Представлені в табл. 4.1 параметри МАР були використані для розрахунків при відповідних температурах повного набору термодинамічних функцій змішування розплавів двокомпонентних систем. Результати таких

розрахунків, скомбіновані з експериментальними даними про ентальпії змішування, представлені в табл. 4.2. і показані для $\Delta_m H$ і термодинамічних активностей компонентів на рис. 4.1–4.3 безперервними лініями.

Параметри MAP також були використані для розрахунку термодинамічних властивостей розплавів Fe–IVB-метал в широкому інтервалі температур 800–2500 K, що включає існування рівноважних і переохолоджених розплавів. Результати моделювання представлені на рис. 4.4. Для температурної залежності термодинамічних функцій змішування розплавів Fe–Ti, Fe–Zr і Fe–Hf характерні наступні особливості. Інтегральна ентальпія змішування розплавів в розглянутому інтервалі температур демонструє від’ємні значення, які монотонно збільшуються за абсолютною величиною з пониженням температури. Ізотерми $\Delta_m H$ системи Fe–Ti во всьому температурному інтервалі характеризуються плавним концентраційним ходом, який є близьким до симетричного відносно еквіатомного складу. В системах Fe–Zr і Fe–Hf при значних переохолодженнях ізотерми $\Delta_m H$ демонструють гострі мінімуми, які зміщуються за складом в область сплавів, багатих на залізо. Близький характер температурно-концентраційної залежності демонструє надлишкова енергія Гіббса змішування розплавів $\Delta_m G$. Від’ємні значення цієї функції вказують на значний внесок взаємодії компонентів в термодинамічну стабільність рідких сплавів, який збільшується зі зниженням температури.

Відповідно до температурної залежності функції $\Delta_m H$, надлишкова теплоємність рідких сплавів $\Delta_m C_P^{\text{ex}}$ у всьому інтервалі температур і концентрацій є додатною величиною. Для неї характерна складна температурно-концентраційна залежність. З рис. 4.4 видно, що ізотерми $\Delta_m C_P^{\text{ex}}$ в системах Fe–Ti, Fe–Zr та Fe–Hf досягають максимальних значень в концентраційних інтервалах, що відповідають складам асоціатів FeMe і Fe₂Me, що природно, адже теплоємність є структурно-чутливою властивістю. При сильному переохолодженні максимумами на ізотермах $\Delta_m C_P^{\text{ex}}$ стають гострішими і зміщуються до складу, що відповідає асоціату Fe₂Me.

Таблиця 4.2

Термодинамічні властивості розплавів систем Fe–IVB-метал

x_{Me}	a_{Fe}	a_{Me}	$\Delta_m G^{\text{ex}}$	$\Delta_m H$	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Fe}}$	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Me}}$	$\Delta_m S^{\text{ex}}$	$\Delta_m C_P^{\text{ex}}$
			кДж/моль				Дж/(моль·К)	
Система Fe–Ti, $T = 1873$ К								
0	1	0	0	0	0	-68 ± 5	0	0
0,1	0,89	0,01	-4,3	$-6,4 \pm 0,3$	$-0,40 \pm 0,03$	-60 ± 3	-0,8	1,4
0,2	0,75	0,03	-8,1	$-11,9 \pm 0,4$	$-2,0 \pm 0,1$	-51 ± 2	-1,6	2,8
0,3	0,59	0,06	-11,3	-16 ± 1	$-5,1 \pm 0,2$	-42 ± 1	-2,5	4,2
0,4	0,41	0,12	-13,5	-19 ± 1	-10 ± 1	-33 ± 1	-3,4	5,8
0,5	0,24	0,24	-14,3	-21 ± 1	-17 ± 1	-24 ± 1	-3,4	6,4
0,6	0,12	0,41	-13,3	-21 ± 1	-27 ± 2	-17 ± 1	-3,1	4,7
0,7	0,06	0,59	-11,0	-15,0	-46,7	-1,4	-2,1	2,9
0,8	0,03	0,75	-7,8	-10,2	-49,8	-0,3	-1,3	1,6
0,9	0,01	0,89	-4,1	-5,2	-51,3	-0,1	-0,6	0,7
1	0	1	0	0	-52,2	0	0	0
Система Fe–Zr, $T = 1923$ К								
0	1	0	0	0	0	-87 ± 4	0	0
0,1	0,89	0,01	-3,7	$-7,7 \pm 0,2$	$-1,00 \pm 0,03$	-67 ± 2	-1,6	5,1
0,2	0,74	0,03	-6,8	$-13,3 \pm 0,5$	$-4,0 \pm 0,1$	-51 ± 2	-3,1	9,6
0,3	0,57	0,07	-9,2	-17 ± 1	$-8,6 \pm 0,4$	-37 ± 2	-4,2	12,7
0,4	0,39	0,15	-10,7	-19,8	-15,3	-26,4	-4,7	12,9
0,5	0,23	0,28	-11,0	-19,5	-27,1	-11,9	-4,4	10,3
0,6	0,13	0,44	-10,2	-17,0	-36,3	-4,2	-3,6	7,0
0,7	0,07	0,61	-8,4	-13,4	-41,5	-1,3	-2,6	4,4
0,8	0,04	0,76	-6,0	-9,2	-44,4	-0,4	-1,6	2,5
0,9	0,02	0,89	-3,2	-4,7	-46,0	-0,1	-0,8	1,1
1	0	1	0	0	-47,0	0	0	0
Система Fe–Hf, $T = 1873$ К								
0	1	0	0	0	0	-128 ± 3	0	0
0,1	0,88	0,01	-4,7	$-11,5 \pm 0,3$	$-1,2 \pm 0,3$	-104 ± 3	-3,8	7,3
0,2	0,72	0,02	-8,7	-22,3	-3,2	-98,9	-7,3	15,4
0,3	0,50	0,05	-11,5	-30,1	-13,5	-68,9	-9,9	22,4
0,4	0,30	0,14	-12,9	-32,7	-33,9	-31,0	-10,6	22,0
0,5	0,17	0,29	-12,7	-30,3	-50,3	-10,4	-9,4	16,1
0,6	0,10	0,46	-11,3	-25,5	-58,6	-3,4	-7,6	10,9
0,7	0,06	0,62	-9,2	-11,3	-62,8	-1,1	-5,6	7,1
0,8	0,03	0,77	-6,5	-9,2	-65,8	-0,3	-3,6	4,3
0,9	0,01	0,89	-3,4	-3,4	-66,5	-0,1	-1,8	2,0
1	0	1	0	0	-67,4	0	0	0

Примітка: з довірчими інтервалами показані результати калориметричних експериментів, без них – результати розрахунків за MAP.

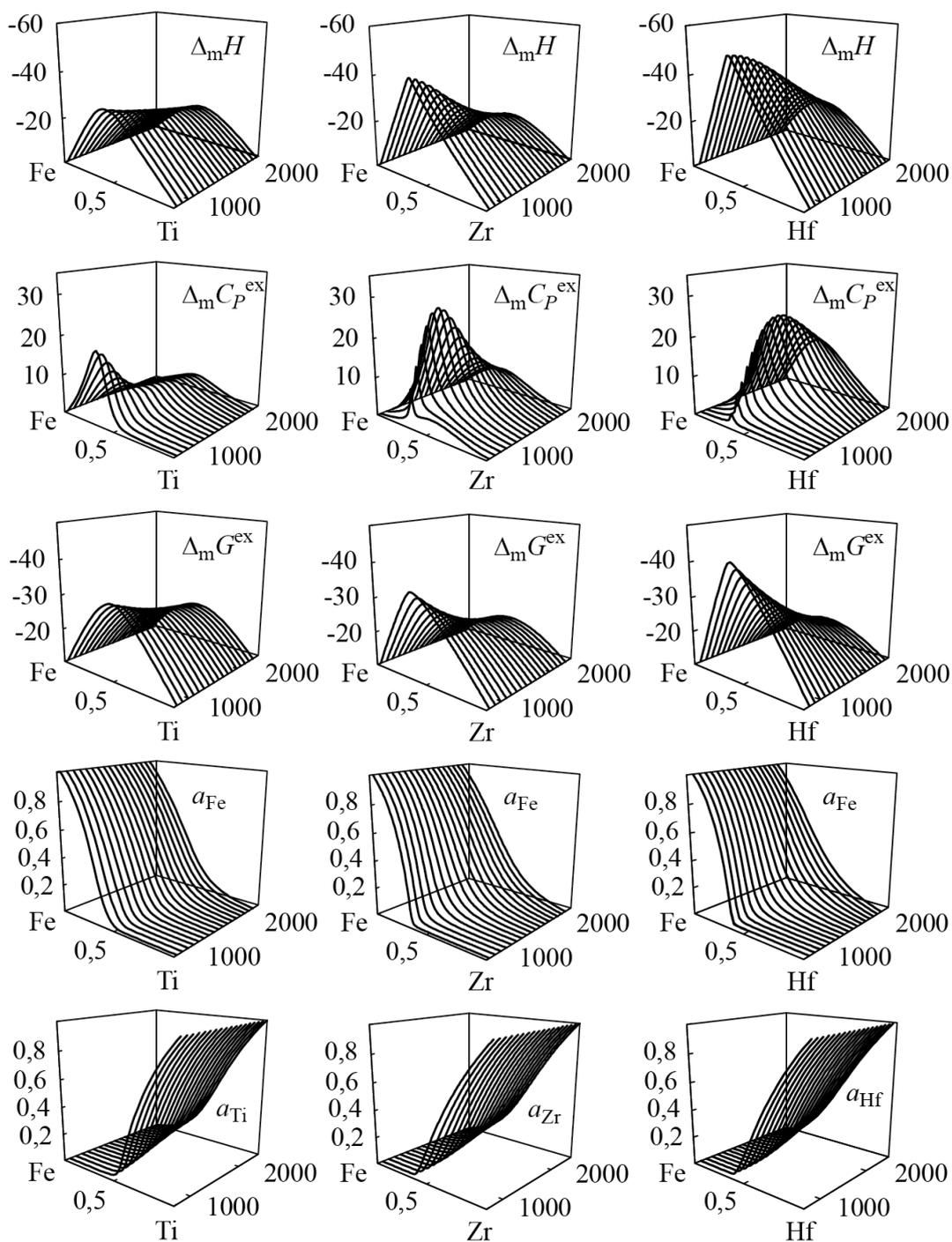


Рис. 4.4 – Температурно-концентраційні залежності інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль), надлишкової теплоємності $\Delta_m C_P^{ex}$ (Дж/(моль·К)), надлишкової енергії Гіббса $\Delta_m G^{ex}$ змішування (кДж/моль), а також активностей компонентів a_{Fe} і a_{Me} в рідких сплавах систем Fe–Ti, Fe–Zr та Fe–Hf

Надлишкова теплоємність змішування демонструє наступну температурну залежність: при зниженні температури з області рівноважного існування рідких сплавів до області переохолодження (аж до температур аморфізації) $\Delta_m C_P^{ex}$ проходить через максимум у випадку систем Fe–Zr та Fe–Hf або знаходиться на шляху до досягнення такого максимуму у випадку системи Fe–Ti. Максимальні значення функції для систем Fe–Zr та Fe–Hf складають 27,4 Дж/(моль·К) при 1400 К і $x_{Zr}=0,32$ та 24,1 Дж/(моль·К) при 1600 К і $x_{Hf}=0,35$.

Термодинамічні активності заліза і IVB-металу в розплавах вивчених систем демонструють збільшення від'ємних відхилень від ідеальності зі зниженням температури. При значних переохолодженнях в широких концентраційних інтервалах значення термодинамічних активностей компонентів розплавів мало відрізняються від нуля. В рамках прийнятих модельних уявлень така ситуація відповідає випадку, коли переважна частина атомів компонента бере участь в утворенні асоціатів.

Аналізуючи представлений на рис. 4.4 характер температурної і концентраційної залежностей термодинамічних функцій змішування розплавів систем Fe–Ti, Fe–Zr і Fe–Hf, слід відзначити їх повну відповідність температурно-концентраційному ходу функцій змішування розплавів інших аморфоутворюючих систем, прикладом яких можуть бути двокомпонентні системи Cu–(Ti, Zr, Hf) [46,55,246,247,254], Ni–(Ti, Zr, Hf) [55,87,202], Co–(Ti, Zr, Hf) [252], див. підрозділ 1.3. Також слід відзначити, що спільною рисою температурної залежності термодинамічних властивостей розплавів аморфоутворюючих систем є збільшення від'ємних відхилень від ідеальності зі зниженням температури і зростання внеску взаємодії компонентів в термодинамічну стабільність переохолоджених розплавів. З наведеної інформації можна зробити висновок, що такий характер температурної залежності термодинамічних властивостей є загальним для двокомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем.

4.2 Термодинамічні функції змішування розплавів трикомпонентних систем

4.2.1 Результати опису інтегральної ентальпії змішування

Система Со–Cu–Ti. При знаходженні параметрів моделі AP для опису ентальпії змішування рідких сплавів системи Со–Cu–Ti були використані дані, отримані в цій роботі [225,226] і представлені в підрозділі 3.2. Враховуючи те, що розплави систем Со–Ti і Cu–Ti демонструють сильну взаємодію компонентів, і їх термодинамічні функції змішування були описані в рамках моделі AP, знайдені в [249] і [48] параметри утворення двокомпонентних асоціатів стали вихідною точкою для проведення розрахунків. Відповідно до [249] асоціати Co_2Ti , CoTi и CoTi_2 мали такі параметри: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Co}_2\text{Ti}} = -123,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Co}_2\text{Ti}} = -50,5$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoTi}} = -115,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoTi}} = -51,6$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoTi}_2} = -123,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoTi}_2} = -50,5$ Дж/(моль·К). Для асоціатів CuTi , CuTi_2 були прийняті параметри: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}} = -29,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}} = -10$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}_2} = -67,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}_2} = -23,7$ Дж/(моль·К) [48]. Параметри моделі, яка описує термодинамічні властивості розплавів системи Со–Cu, були прийняті відповідно до [13].

У ході оптимізації параметрів було встановлено, що для найкращого опису ентальпії змішування розплавів системи Со–Cu–Ti не потрібно врахування утворення потрійного асоціату будь-якого складу, як і параметрів потрійної взаємодії A_{Me} . Результат розрахунку інтегральної ентальпії змішування трикомпонентних розплавів з використанням тільки зазначених вище параметрів для двокомпонентних систем представлений на рис. 4.5 безперервними лініями. З рисунку видно, що розрахована функція узгоджується з експериментальними даними, показаними штриховими лініями відповідно до рівняння (3.10).

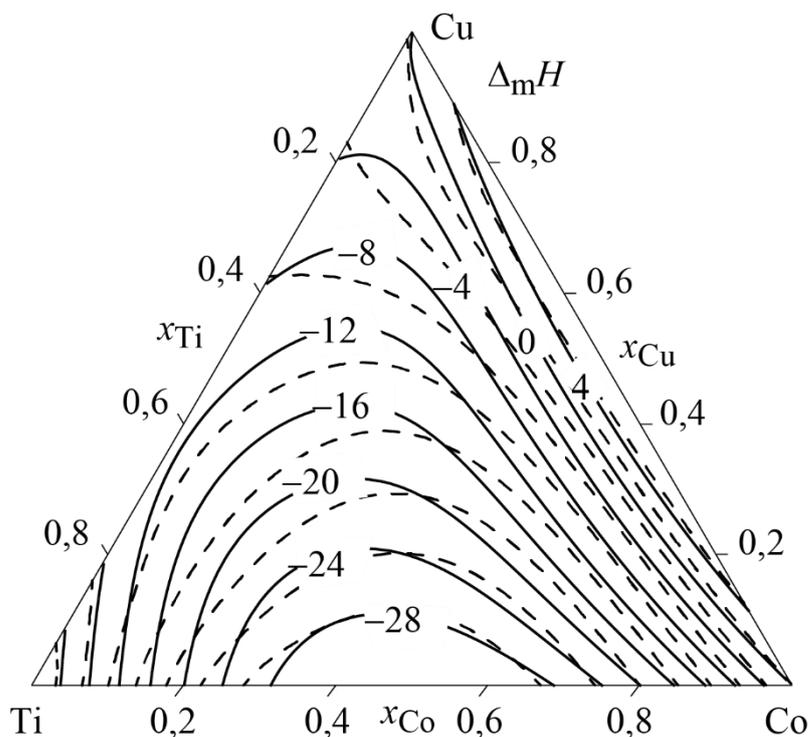


Рис. 4.5 – Інтегральна ентальпія змішування розплавів системи $\Delta_m H$ (кДж/моль) Co–Cu–Ti при 1873 К, розрахована в рамках МАР (безперервні лінії) і відповідно до рівняння (3.10) (штрихові лінії)

Система Co–Cu–Zr. Для опису інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів системи Co–Cu–Zr в якості опорних точок були використані отримані нами дані з ентальпії змішування [227,228], представлені в підрозділі 3.3. Параметри утворення двокомпонентних асоціатів в розплавах Co–Zr були прийняті відповідно до [249]: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Co}_3\text{Zr}} = -161,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Co}_3\text{Zr}} = -70,7$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoZr}} = -104,3$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoZr}} = -42,8$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoZr}_2} = -168,7$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoZr}_2} = -68,3$ Дж/(моль·К). Для асоціатів Cu_2Zr , CuZr и CuZr_2 були прийняті параметри $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = -66,6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = -21,3$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuZr}} = -70,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuZr}} = -31,9$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuZr}_2} = -63,6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuZr}_2} = -16,6$ Дж/(моль·К) згідно з [60]. Ентальпійний внесок двокомпонентних розплавів системи Co–Cu було враховано з використанням моделі [13].

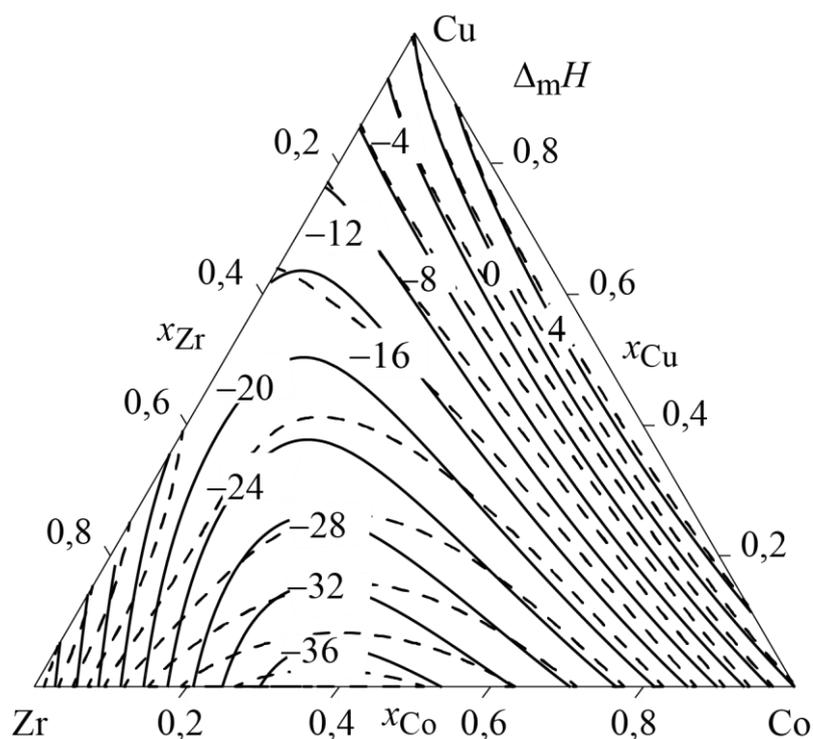


Рис. 4.6 – Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Co–Cu–Zr при 1873 К, розрахована в рамках МАР (безперервні лінії) і відповідно до рівняння (3.14) (штрихові лінії)

Як і у випадку системи Co–Cu–Ti, в ході оптимізації параметрів, які відповідають за потрібну взаємодію в розплавах Co–Cu–Zr, було встановлено, що найкращі результати модельних розрахунків можуть бути досягнуті при їх нульових значеннях. Результат розрахунку інтегральної ентальпії змішування трикомпонентних розплавів виходячи з параметрів граничних двокомпонентних систем представлений на рис. 4.6 безперервними лініями. За характером концентраційної залежності ізоентальпійні лінії, розраховані в рамках МАР, близькі до експериментальних значень, приведених відповідно до рівняння (3.14). Можливість коректного опису ентальпії змішування трикомпонентних розплавів виходячи з параметрів моделей двокомпонентних систем вказує на виключно важливу роль парних взаємодій в них.

Система Cu–Fe–Ti. При описі ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Fe–Ti в якості вихідної інформації використовували значення $\Delta_m H$ трикомпонентних розплавів, представлені в підрозділі 3.4 [229,230], і

параметри моделей, що описують термодинамічні властивості граничних бінарних розплавів. Ентальпія змішування розплавів системи Fe–Ti були описані з використанням параметрів моделі AP $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Fe}_2\text{Ti}} = -97,6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Fe}_2\text{Ti}} = -45,1$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{FeTi}} = -55,8$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{FeTi}} = -7,5$ Дж/(моль·К), визначених в підрозділі 4.1 [194,223]. Для опису $\Delta_m H$ розплавів системи Cu–Ti була використана модель AP з параметрами $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}} = -29,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}} = -10$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}_2} = -67,5$ кДж/моль; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}_2} = -23,7$ Дж/(моль·К) [48]. Теплота утворення рідких сплавів системи Cu–Fe була змодельована відповідно до параметрів моделі з поліномами Редліха-Кістера, представлених в роботі [30].

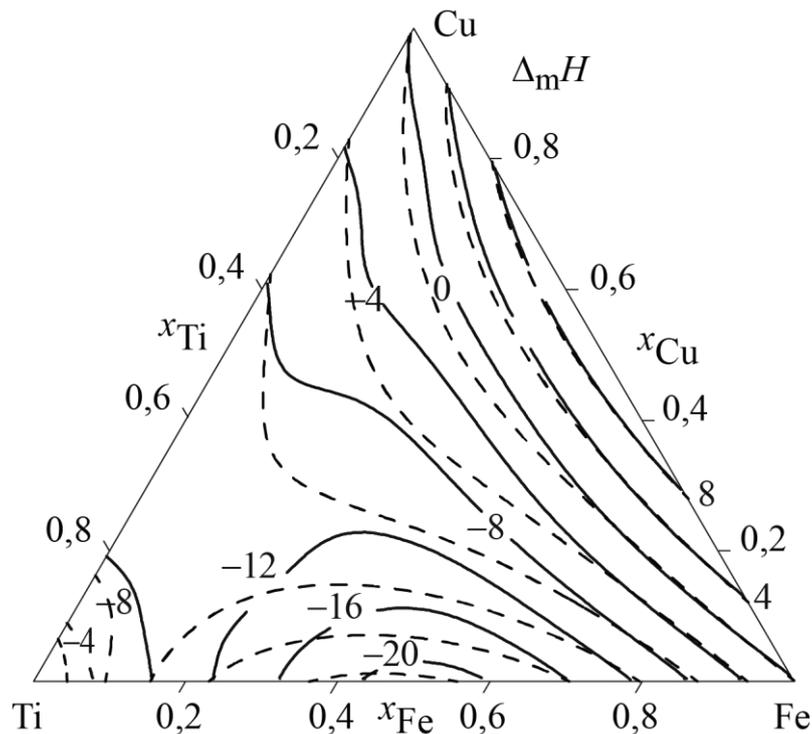


Рис. 4.7 – Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Cu–Fe–Ti при 1873 К, розрахована в рамках моделі AP (безпервні лінії) та згідно рівняння (3.18) (штрихові лінії)

В результаті проведеної оптимізації були визначені параметри, що відповідають за потрібну взаємодію компонентів в розплавах: $A_{\text{Cu}} = -408,3$ кДж/моль, $A_{\text{Fe}} = -400,1$ кДж/моль, $A_{\text{Ti}} = -530,8$ кДж/моль. Результат розрахунку функції $\Delta_m H$ з використанням отриманих параметрів представлений на рис. 4.7 у вигляді безперервних ізоентальпійних ліній. На цьому ж рисунку штриховими лініями показана топологія поверхні $\Delta_m H$ згідно з результатами експерименту [255]. Розраховані відповідно МАР величини задовільно узгоджуються з експериментальними даними і відтворюють таку особливість поверхні $\Delta_m H$ системи Cu–Fe–Ti, як наявність сідловини.

Система Cu–Fe–Zr. Параметри моделей, що враховують потрібний внесок в ентальпію змішування розплавів Cu–Fe–Zr були оптимізовані відносно даних, представлених в підрозділі 3.5 [230,231]. Ентальпії змішування рідких сплавів двокомпонентних систем Cu–Zr і Fe–Zr були описані відповідними моделями AP: $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{Cu2Zr}} = -66,6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{Cu2Zr}} = -21,3$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuZr}} = -70,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{CuZr}} = -31,9$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuZr2}} = -63,6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuZr2}} = -16,6$ Дж/(моль·К) згідно з [60] та $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{Fe2Zr}} = -179,3$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{Fe2Zr}} = -100,3$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{FeZr}} = -176,8$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{FeZr}} = -98,5$ Дж/(моль·К) згідно з результатами розрахунків в підрозділі 4.1 [223]. Для опису термодинамічних властивостей розплавів системи Cu–Fe були використані параметри з роботи [30]. Оптимізація параметрів відносно експериментальних даних $\Delta_m H$ привела нас до значень: $A_{\text{Cu}} = -40,1$ кДж/моль, $A_{\text{Fe}} = -74,1$ кДж/моль, $A_{\text{Zr}} = -826,9$ кДж/моль. Відповідні результати розрахунку інтегральної ентальпії змішування розплавів Cu–Fe–Zr при температурі 1873 К представлено на рис. 4.8 безперервними лініями. Штриховими лініями представлені експериментальні результати згідно з рівнянням (3.22). Як видно з рис. 4.8, розрахована за МАР ентальпія змішування розплавів Cu–Fe–Zr узгоджується з результатами експериментальних вимірювань.

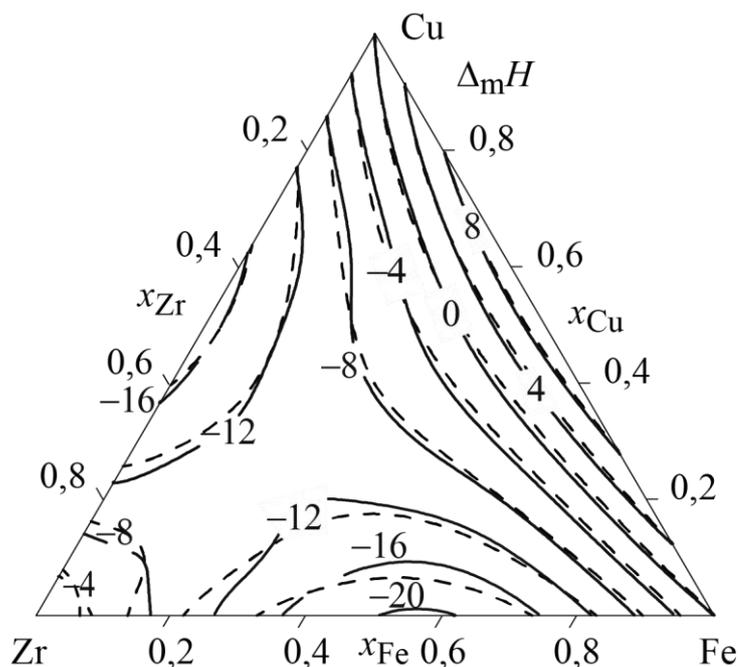


Рис. 4.8 – Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) при 1873 К розплавів системи Cu–Fe–Zr, розрахована в рамках моделі AP (безперервні лінії) і відповідно до рівняння (3.22) (штрихові лінії)

Система Cu–Fe–Hf. Для моделювання термодинамічних функцій змішування рідких сплавів системи Cu–Fe–Hf були використані отримані в даній роботі і представлені підрозділі 3.6 дані з $\Delta_m H$ [192,230,232]. Модель AP термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Cu–Hf містила параметри $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuHf}} = -60,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{CuHf}} = -20,2$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuHf}_3} = -127,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{CuHf}_3} = -46,0$ Дж/(моль·К) відповідно до [64]. Для системи Fe–Hf параметри моделі AP були визначені в даній роботі в підрозділі 4.1: $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{Fe}_2\text{Hf}} = -154,8$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{Fe}_2\text{Hf}} = -60$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{FeHf}} = -75,3$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{FeHf}} = -22,4$ Дж/(моль·К) [223]. Термодинамічні властивості розплавів системи Cu–Fe були описані з використанням результатів [30].

Рівняння РКМ (3.26), представлене в підрозділі 3.6, було модифіковано з урахуванням виразу (4.1). Результуюче рівняння концентраційної залежності інтегральної ентальпії змішування при 1873 К має вигляд

$$\begin{aligned} \Delta_m H = & x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}(73316,72 - 15,82T + 9100,15(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}}) + 2428,96(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^2 - \\ & - 233,62(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^3) + x_{\text{Cu}}x_{\text{Hf}}(-79794 + 34884(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Hf}}) - 45914(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Hf}})^2 + \\ & + 29326(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Hf}})^3) + x_{\text{Fe}}x_{\text{Hf}}(-122527 - 75300 \cdot (x_{\text{Fe}} - x_{\text{Hf}}) + 29690 \cdot (x_{\text{Fe}} - x_{\text{Hf}})^2 + \\ & + 67351 \cdot (x_{\text{Fe}} - x_{\text{Hf}})^3) + x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}x_{\text{Hf}}(-141536x_{\text{Cu}} + 297178x_{\text{Fe}} + 95141x_{\text{Hf}}). \quad (4.2) \end{aligned}$$

Топологія функції $\Delta_m H$, відповідно до результатів експериментальних досліджень, показана на рис. 4.9 у вигляді набору штрихових ізотермальних ліній. Проведені нами розрахунки в рамках моделі AP показали, що задовільний

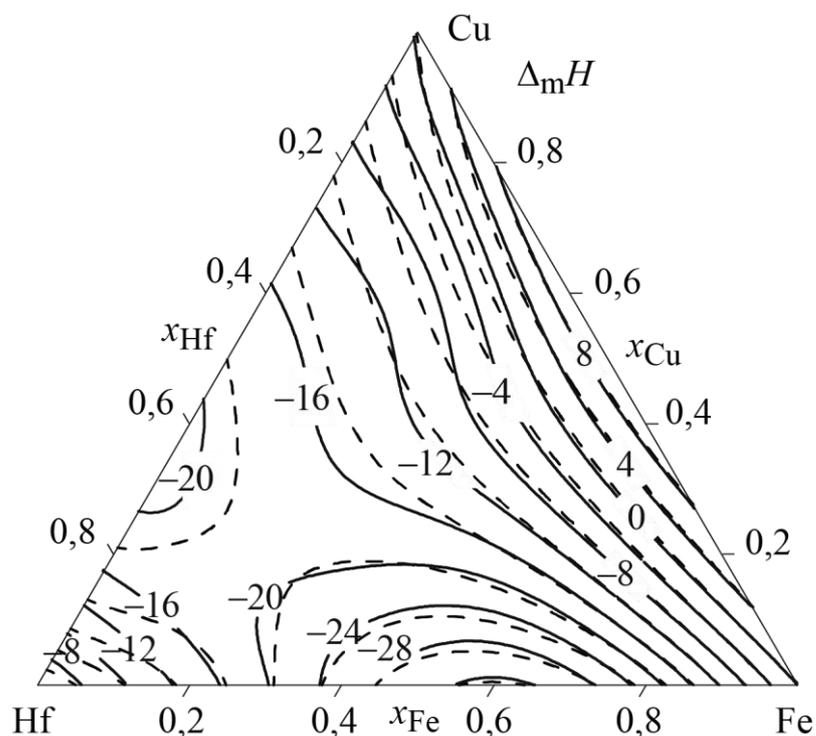


Рис. 4.9 – Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Cu–Fe–Hf при 1873 К, розрахована в рамках моделі AP (безпервні лінії) і відповідно до рівняння РКМ (4.2) (штрихові лінії)

опис експериментальних даних про інтегральну ентальпію змішування трикомпонентних розплавів може бути отримано без врахування утворення потрійного асоціату, приймаючи до уваги параметри потрійної взаємодії:

$A_{\text{Cu}} = -2,8$ кДж/моль, $A_{\text{Fe}} = -370,6$ кДж/моль, $A_{\text{Hf}} = -453,2$ кДж/моль. Результати розрахунку інтегральної ентальпії змішування трикомпонентних розплавів в рамках MAP представлені на рис. 4.9 безперервними лініями. Як видно з рисунка, вони добре узгоджуються з експериментальними результатами відповідно до (4.2), що дозволяє використати розроблену модель AP в подальшому для розрахунку набору термодинамічних функцій змішування розплавів системи Cu–Fe–Hf.

Система Cu–Ni–Ti. Для опису термодинамічних властивостей розплавів Cu–Ni–Ti, були використані одержані в даній роботі [233], підрозділ 3.7 значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів. Вихідною точкою для проведення розрахунків стали параметри моделей, що описують термодинамічні функції змішування розплавів двокомпонентних граничних систем: Cu–Ti [48], Ni–Ti [87] і Cu–Ni [44]. В системі Ni–Ti термодинамічні функції змішування були описані в рамках моделі AP з використанням набору параметрів $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = -207,3$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = -71,17$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{NiTi}} = -95,568$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{NiTi}} = -24,16$ Дж/(моль·К) [87]. Для системи Cu–Ti була прийнята модель [48] з набором параметрів $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}} = -29,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}} = -10$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}_2} = -67,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}_2} = -23,7$ Дж/(моль·К).

Проведені розрахунки показали, що найкращий опис експериментальних значень інтегральної ентальпії змішування розплавів системи може бути досягнутий не тільки без залучення уявлень про утворення в них потрійних асоціатів, але й без урахування будь яких параметрів потрійної взаємодії компонентів. На рис. 4.10 ізолінії $\Delta_m H$ розплавів Cu–Ni–Ti, розраховані при 1873 К в рамках MAP, наведені у порівнянні з експериментальними результатами відповідно до (3.30). Як видно з рисунку, спостерігається задовільне узгодження представлених на ньому результатів. Це свідчить про виключно важливу роль подвійних взаємодій компонентів в енергетиці утворення розплавів Cu–Ni–Ti.

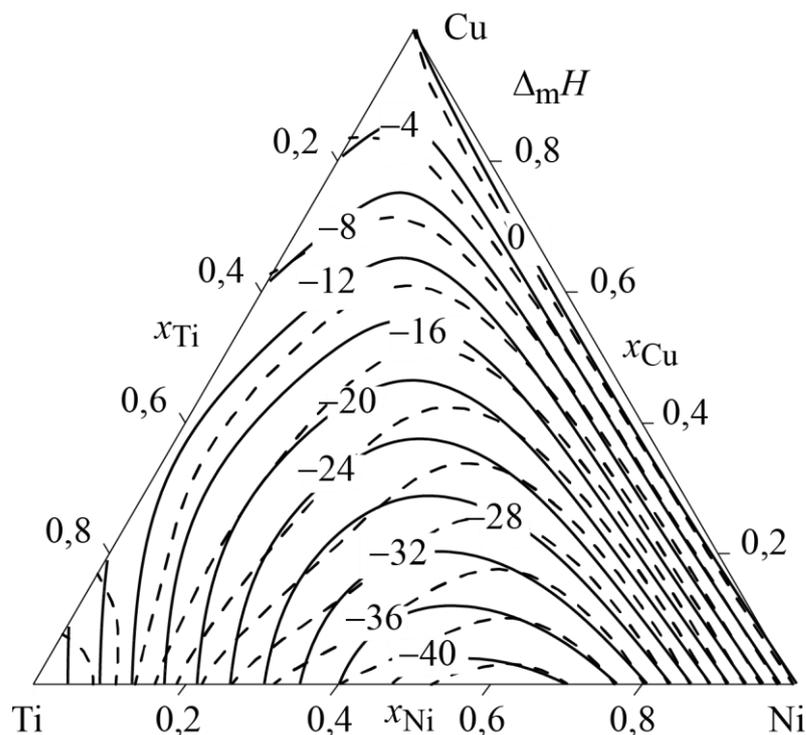


Рис. 4.10 – Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Cu–Ni–Ti при 1873 К, розрахована в рамках МАFL (безперервні лінії) і відповідно до рівняння РКМ (3.30) (штрихові лінії)

Система Cu–Ni–Zr. Для опису термодинамічних властивостей розплавів системи Cu–Ni–Zr були використані літературні дані про ентальпії змішування трикомпонентних сплавів, отримані в [91], і параметри термодинамічних моделей, що описують властивості розплавів граничних двокомпонентних систем.

Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Ni–Zr були описані моделлю AP з параметрами $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{Ni3Zr}} = -234,9$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{Ni3Zr}} = -85,6$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{NiZr}} = -107,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{NiZr}} = -29,6$ Дж/(моль·К) [85]. Модельні параметри для розплавів системи Cu–Zr відповідно до [60] і системи Cu–Ni згідно з [44] вже були представлені вище. При виборі складу потрібного асоціату для опису потрібного внеску в функцію $\Delta_m H$ трикомпонентних розплавів були перевірені гіпотези про

утворення в розплаві асоціатів, що мають в складі більше атомів нікелю. Найкращий результат був отриманий при використанні асоціату, що має склад CuNi_3Zr . Параметри його утворення склали $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuNi}_3\text{Zr}} = -188,2$ кДж/моль и $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuNi}_3\text{Zr}} = -33,9$ Дж/(моль·К). На рис. 4.11 безперервними лініями представлені результати розрахунку ентальпії змішування трикомпонентних розплавів в рамках моделі AP при 1565 К.

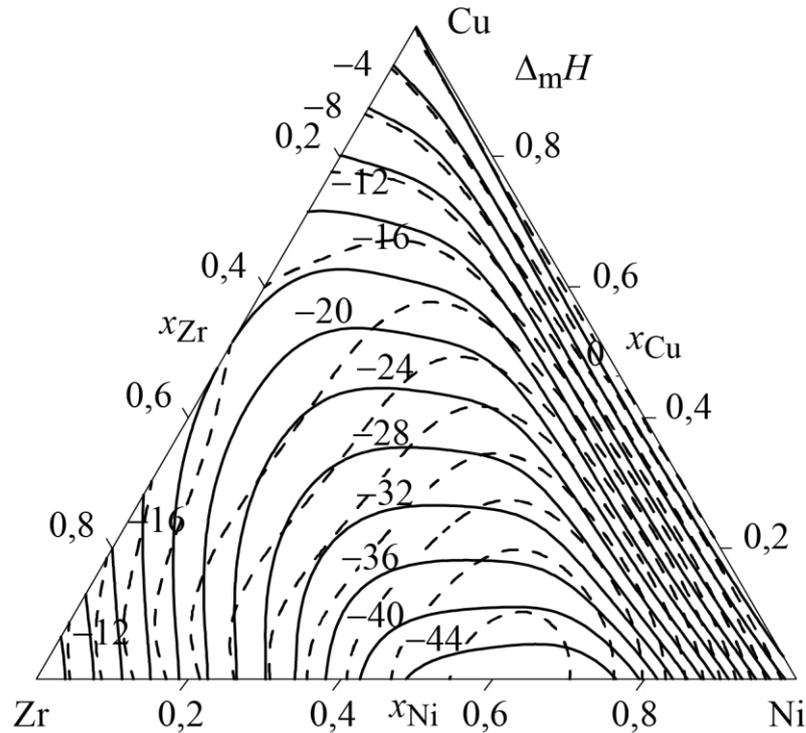


Рис. 4.11 – Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Cu–Ni–Zr при 1565 К, розрахована в рамках MAP (безперервні лінії) і відповідно до [91] (штрихові лінії)

Як видно з рисунку, спостерігається задовільне узгодження між результатом опису функції $\Delta_m H$ відповідно [91] і результатом розрахунків в рамках MAP.

Система Cu–Ni–Hf. При описі ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Hf–Ni в рамках MAP були використані експериментальні дані, отримані в даній роботі [234–236] і представлені в підрозділі 3.8, та відомі з літератури параметри термодинамічних моделей, що описують властивості розплавів граничних двокомпонентних систем. Для системи Cu–Hf

термодинамічні функції змішування були описані МАР з набором параметрів $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuHf}} = -60,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuHf}} = -20,2$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuHf3}} = -127,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}S_{\text{CuHf3}}} = -46,0$ Дж/(моль·К) [48]. Для системи Ni–Hf термодинамічні функції змішування були описані моделлю AP з параметрами $\Delta_{\text{assoc}H_{\text{Ni3Hf}}} = -282,6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}S_{\text{Ni3Hf}}} = -127,2$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}H_{\text{NiHf}}} = -133,8$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}S_{\text{NiHf}}} = -53,9$ Дж/(моль·К) [256]. Термодинамічні властивості розплавів системи Cu–Ni були описані відповідно до [44].

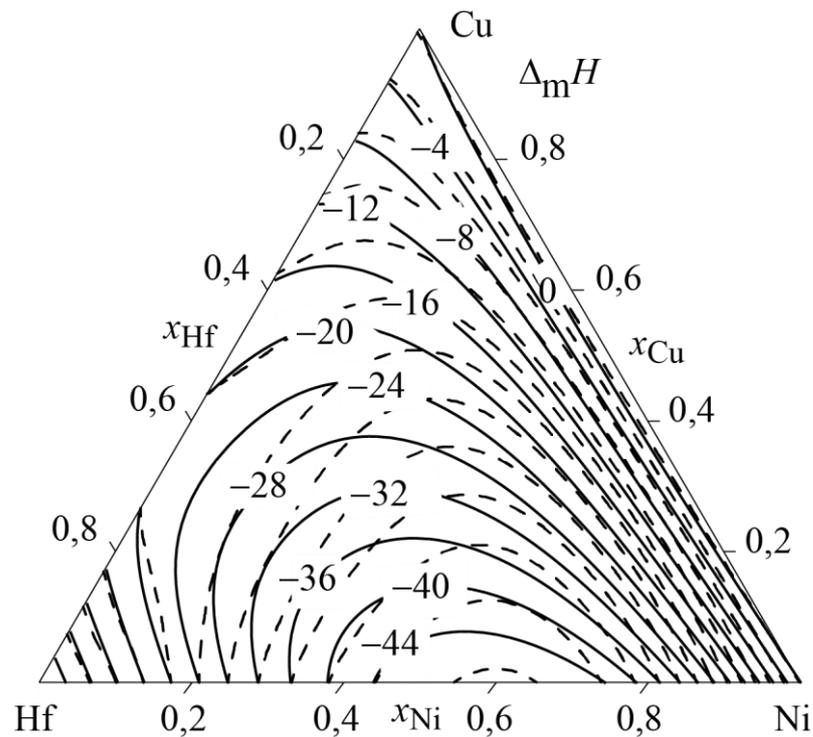


Рис. 4.12 – Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Cu–Ni–Hf при 1873 К, розрахована в рамках МАР (безперервні лінії) і відповідно до рівняння (3.34) (штрихові лінії)

При оптимізації параметрів відносно експериментальних даних про ентальпії змішування трикомпонентних розплавів було встановлено, що найкращим чином функція $\Delta_m H$ може бути описана виходячи з параметрів,

властивих двокомпонентним розплавам. Результати розрахунку ентальпії змішування потрійних розплавів в рамках такої моделі AP представлені на рис. 4.12 безперервними лініями. Штриховими лініями представлені експериментальні результати відповідно до рівняння (3.34). Рисунок демонструє задовільну відповідність результатів розрахунків в рамках MAP та експериментальними даними.

Система Cu–Ti–Zr. Для моделювання термодинамічних властивостей розплавів системи Cu–Ti–Zr в рамках моделі AP були використані експериментальні дані про ентальпії змішування трикомпонентних сплавів, див. підрозділ 3.9 [237,238], і параметри отриманих раніше термодинамічних моделей, що описують термодинамічні властивості розплавів граничних двокомпонентних систем. Термодинамічні функції змішування в системі Cu–Ti були описані моделлю AP з набором асоціатів CuTi і CuTi₂, що мають такі параметри: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}} = -29,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}} = -10,0$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}_2} = -67,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}_2} = -23,7$ Дж/(моль·К) [48]. В системі Cu–Zr для опису термодинамічних властивостей рідких сплавів була використана модель AP з асоціатами Cu₂Zr, CuZr і CuZr₂, що мають параметри: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = -66,6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = -21,3$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuZr}} = -70,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuZr}} = -31,9$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuZr}_2} = -63,6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuZr}_2} = -16,6$ Дж/(моль·К) [60]. Ентальпії змішування Ti–Zr були описані відповідно до результатів [60].

Як показали проведені розрахунки, саме зазначений вище набір параметрів для двокомпонентних систем є найкращим для опису ентальпії змішування трикомпонентних розплавів Cu–Ti–Zr. Розраховані в рамках моделі AP ізолінії $\Delta_m H$ представлені на рис. 4.13 разом з експериментальними результатами відповідно до (3.37). Рисунок свідчить про те що функція $\Delta_m H$ з задовільною точністю була описана в рамках припущення про рівність нулю параметрів потрійної взаємодії.

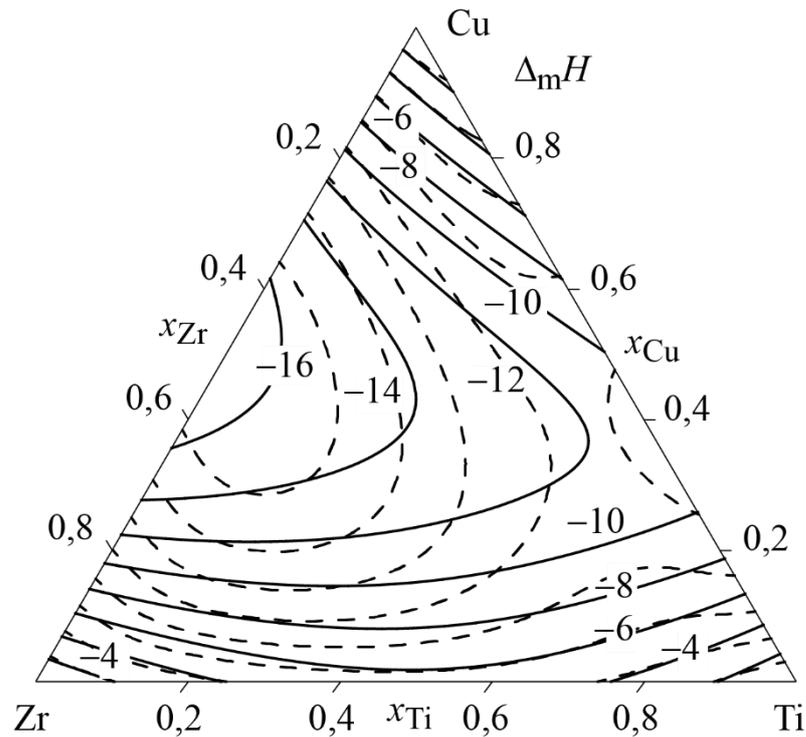


Рис. 4.13 – Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Cu–Ti–Zr при 1873 К, розрахована в рамках МАР (безперервні лінії) і відповідно до рівняння (3.37) (штрихові лінії)

Система Cu–Ti–Hf. Для опису ентальпій змішування рідких сплавів системи Cu–Ti–Hf в рамках МАР в якості опорних значень були використані експериментальні дані про ентальпію змішування потрійних розплавів [239], представлені в підрозділі 3.10 даної роботи, і параметри термодинамічних моделей, що описують властивості розплавів граничних двокомпонентних систем. Для системи Cu–Ti прийнята модель [48] з набором асоціатів CuTi , CuTi_2 : $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuTi}} = -29,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{CuTi}} = -10$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuTi}_2} = -67,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{CuTi}_2} = -23,7$ Дж/(моль·К). Для системи Cu–Hf термодинамічні функції змішування були описані моделлю з набором асоціатів CuHf і CuHf_3 , що мають такі параметри $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuHf}} = -60,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{CuHf}} = -20,2$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuHf}_3} = -127,2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{CuHf}_3} = -46,0$ Дж/(моль·К) [64]. Для опису ентальпії змішування розплавів системи Ti–Hf був використаний параметр, представлений в [97].

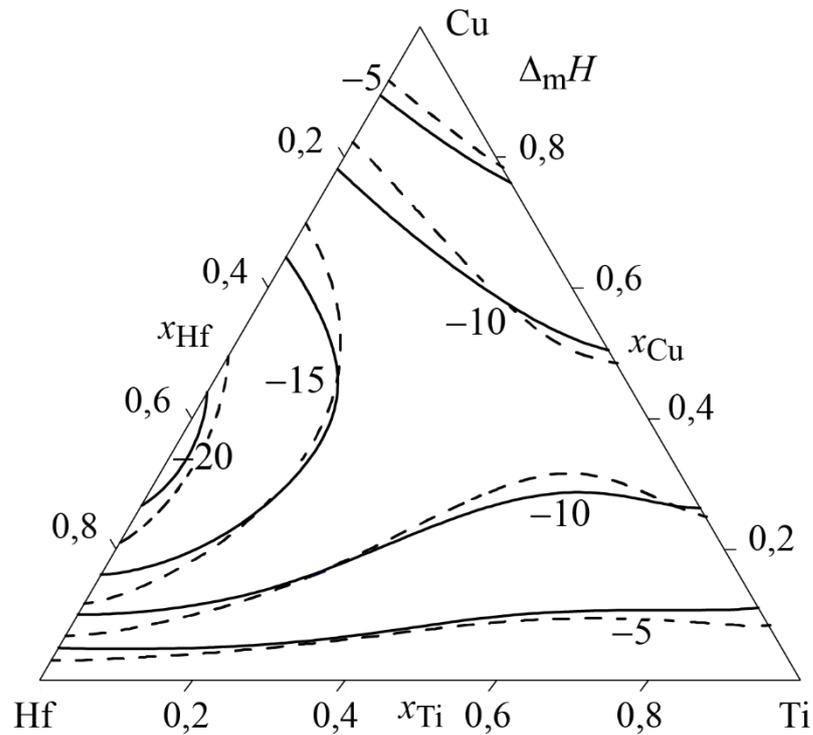


Рис. 4.14 – Інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Cu–Ti–Hf $\Delta_m H$ (кДж/моль) при 1873 К, розрахована в рамках МАР (безперервні лінії) і відповідно до рівняння (3.40) (штрихові лінії)

Результати розрахунків показали, що задовільний опис експериментальних даних про інтегральну ентальпію змішування трикомпонентних розплавів може бути досягнутий без використання потрібних асоціатів і параметрів потрібної взаємодії компонентів. Результати розрахунку ентальпії змішування трикомпонентних розплавів в рамках моделі АР представлені на рис. 4.14 безперервними лініями. Штриховими лініями представлені експериментальні результати, описані рівнянням (3.40).

Система Ni–Ti–Zr. Для опису ентальпії змішування розплавів системи Ni–Ti–Zr були використані представлені в підрозділі 3.11 експериментальні дані. Для опису ентальпії змішування рідких сплавів систем Ni–Ti і Ni–Zr була використана модель АР з параметрами: $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = -207,3$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = -71,17$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{NiTi}} = -98,568$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{NiTi}} = -24,16$ Дж/(моль·К) [87] і $\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{Ni}_3\text{Zr}} = -234,9$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{Ni}_3\text{Zr}} = -85,6$

Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{NiZr}} = -107,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{NiZr}} = -29,6$ Дж/(моль·К) [249]. Ентальпія змішування розплавів системи Ti–Zr була врахована з використанням параметра, представленого в роботі [60].

Згідно з результатами експериментальних досліджень, мінімум інтегральної ентальпії змішування системи знаходиться у трикомпонентній області і становить -50 кДж/моль для сплаву $\text{Ni}_{0,57}\text{Ti}_{0,15}\text{Zr}_{0,28}$. Це дозволило нам розглянути обґрунтовану гіпотезу про утворення в розплавах потрійного асоціату. Так як мінімум $\Delta_m H$ знаходиться в області сплавів, багатих на нікель, доцільно припустити, що такий асоціат включає в себе більше атомів нікелю. Перевірка різних гіпотез показала, що найкращих результатів при моделюванні функції $\Delta_m H$ можна досягти в разі припущення про утворення потрійного асоціату Ni_3TiZr . В результаті опису функції інтегральної ентальпії змішування в трикомпонентній системі Ni–Ti–Zr були отримані наступні параметри його утворення: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{TiZr}} = -336,1$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{TiZr}} = -105$ Дж/(моль·К). Розрахунковий мінімум інтегральної ентальпії змішування склав -50 кДж/моль для сплаву складу $\text{Ni}_{0,6}\text{Ti}_{0,15}\text{Zr}_{0,25}$. На рис. 4.15 безперервними лініями представлені результати розрахунку $\Delta_m H$ в рамках моделі AP при 1873 К в усьому концентраційному інтервалі. Спостерігається задовільне узгодження з експериментальними даними відповідно до (3.43).

Система Ni–Ti–Hf. Для моделювання термодинамічних функцій змішування рідких сплавів системи Ni–Ti–Hf були використані отримані в даній роботі [240] дані з ентальпії змішування, представлені в підрозділі 3.12.

Для опису термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Ni–Ti була використана модель з асоціатами Ni_3Ti і NiTi , що мають параметри: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = -207,3$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = -71,17$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{NiTi}} = -98,6$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{NiTi}} = -24,16$ Дж/(моль·К) [87]. Для системи Ni–Hf термодинамічні властивості рідких сплавів були описані моделлю з асоціатами Ni_3Hf і NiHf , що мають параметри утворення: $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{Hf}} = -282,6$

кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni3Hf}} = -127,1$ Дж/(моль·К), $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{NiHf}} = -133,8$ кДж/моль, $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni3Hf}} = -53,9$ Дж/(моль·К) [256]. Ентальпія змішування розплавів системи Ti–Hf була описана з використанням параметра регулярності, наведеного в [97].

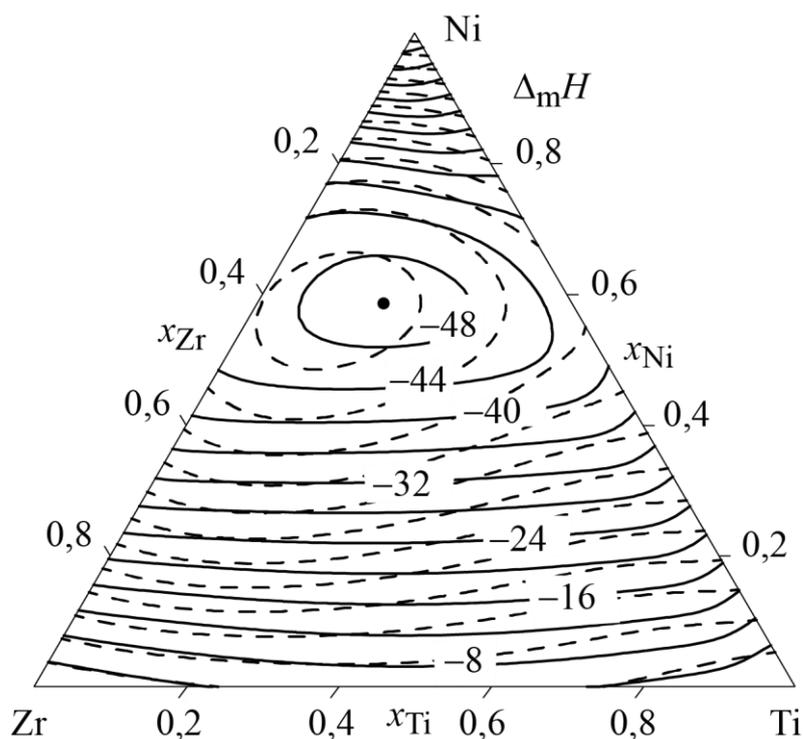


Рис. 4.15 – Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Ni–Ti–Zr при 1873 К, розрахована в рамках MAP (безперервні лінії) і відповідно до рівняння (3.43) (штрихові лінії)

Результати розрахунків показали, що задовільний опис експериментальних даних про інтегральну ентальпію змішування трикомпонентних розплавів може бути отриманий в рамках моделі без залучення уявлень про утворення в розплаві потрійного асоціату. Потрійна взаємодія компонентів може бути врахована з використанням параметрів $A_{\text{Ni}} = -203,6$ кДж/моль, $A_{\text{Ti}} = 450,7$ кДж/моль та $A_{\text{Hf}} = -850$ кДж/моль.

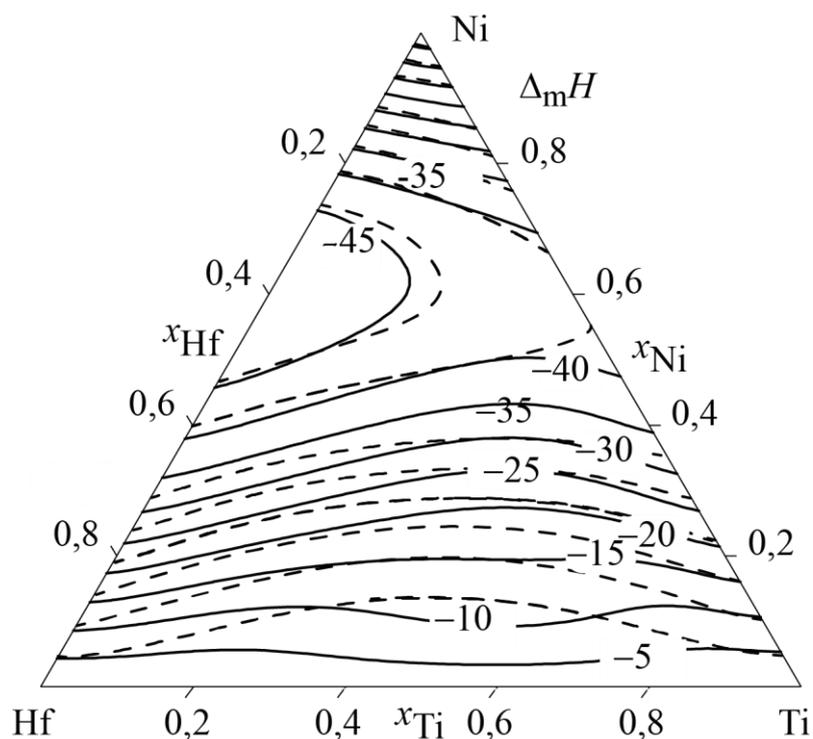


Рис. 4.16 – Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Ni–Ti–Hf при 1873 К, розрахована в рамках МАР (безперервні лінії) і відповідно до рівняння (3.46) (штрихові лінії)

Результати розрахунку ентальпії змішування трикомпонентних розплавів в рамках МАР показані на рис. 4.16 безперервними лініями. На цьому ж рисунку штриховими лініями показані експериментальні результати, описані в рамках рівняння (3.46). Як видно з рис. 4.16, розрахована за МАР ентальпія змішування добре узгоджується з результатами експериментів. Це дозволяє використовувати параметри моделі для подальшого розрахунку термодинамічних функцій змішування розплавів системи Ni–Ti–Hf.

Результати опису в рамках моделі АР ентальпії змішування рідких сплавів трикомпонентних аморфоутворюючих систем узагальнені на рис. 4.17. На цьому рисунку і на рис. 4.18–4.22 на концентраційних трикутниках чорними точками також показано розташування мінімальних значень $\Delta_m H$, $\Delta_m G^{\text{ex}}$, $\Delta_m S^{\text{ex}}$ та $\Delta_m G$, і максимального значення $\Delta_m C_P^{\text{ex}}$ для ізотерми термодинамічної функції змішування. Якщо така точка міститься в полі

трикутника, екстремальне значення приходиться на трикомпонентну область. Якщо точка знаходиться на стороні трикутника, таке значення відноситься до складу відповідної двокомпонентної системи.

Як видно з рис. 4.17, в усіх трикомпонентних системах результати розрахунків за МАР добре 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 у потрібну 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 лише термодинамічні моделі, що описують енергію Гіббса в граничних двокомпонентних системах. Цей результат має особливу цінність, тому що з певною надійністю дозволяє використати параметри МАР двокомпонентних систем для прогнозування експериментально не вивчених термодинамічних властивостей трикомпонентних систем. Такий прогноз нами було виконано для ентальпії змішування розплавів систем Co–Cu–Hf, Cu–Zr–Hf та Ni–Zr–Hf і його результати представлені на рис. 4.17.

Для чотирнадцяти з п'ятнадцяти представлених на рисунку систем, мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування, яке свідчить про найбільш інтенсивну взаємодію компонентів розплавів, приходиться на одну з двокомпонентних систем. Виключення становить система Ni–Ti–Zr, для якої мінімальне значення -50 кДж/моль розташоване в трикомпонентній області при складі $\text{Ni}_{0,60}\text{Ti}_{0,15}\text{Zr}_{0,25}$. Це дозволяє ще раз підкреслити виключно важливу роль парних взаємодій в енергетиці сплавоутворення розглянутих систем.

4.2.2 Результати моделювання концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування

Представлені вище параметри моделей були використані для розрахунку термодинамічних функцій змішування розплавів трикомпонентних систем.

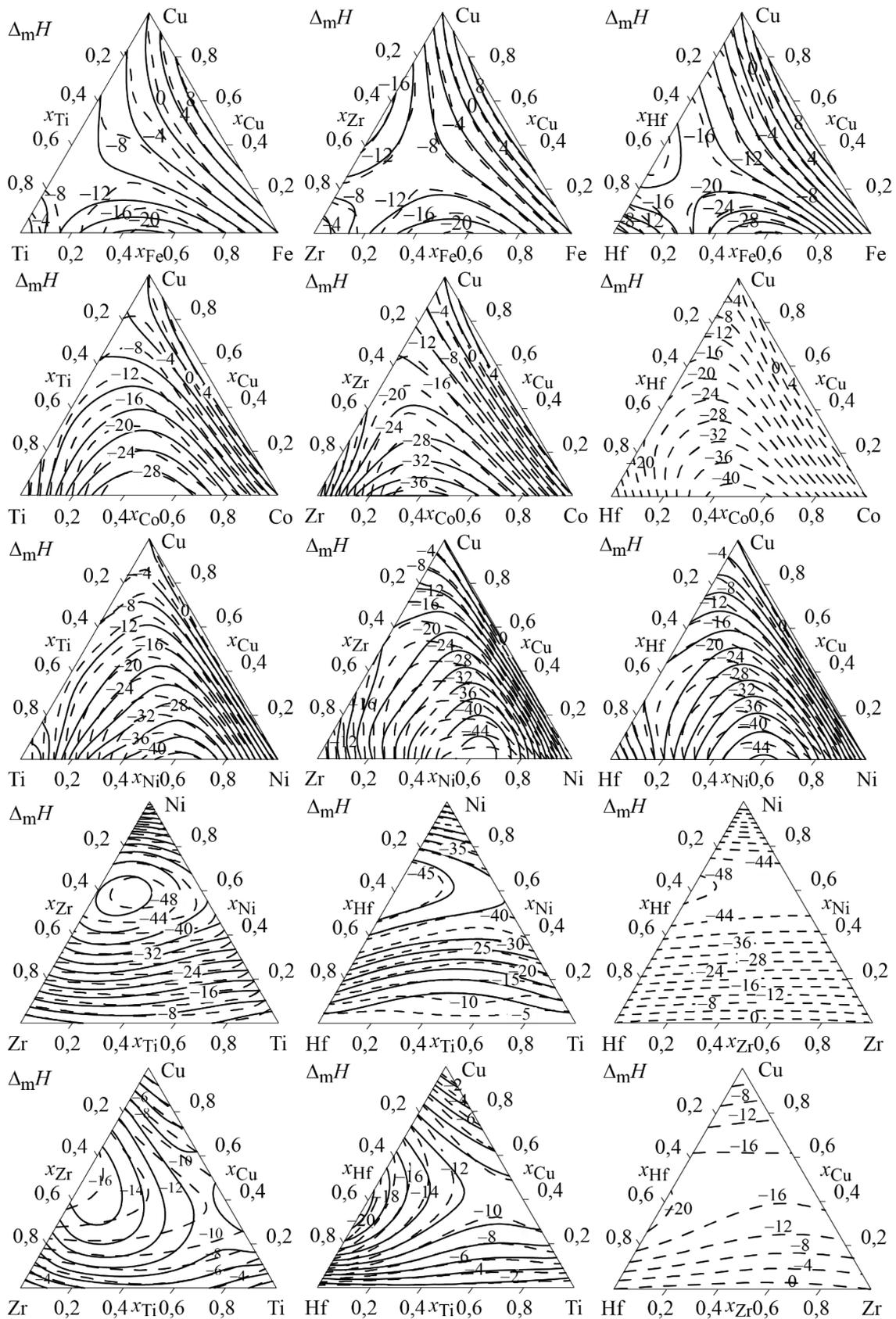


Рис. 4.17 – Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) трикомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем, розраховані в рамках МАР (штрихові лінії) і відповідно до результатів експериментів (безперервні лінії)

Приклад моделювання концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування розплавів Cu–Ti–Hf при температурі 1873 К показаний на рис. 4.18.

Надлишкова теплоємність розплавів системи Cu–Ti–Hf (рис. 4.18, б) додатна. Максимальне значення даної функції знаходиться в двокомпонентній системі Cu–Hf і складає 13 Дж/(моль·К) при $x_{\text{Hf}} = 0,73$. Додатні значення $\Delta_m C_p^{\text{ex}}$ свідчать про те, що зі зниженням температури розплавів від'ємні відхилення термодинамічних функцій від ідеальності зростають.

Розрахована надлишкова ентропія змішування розплавів системи Cu–Ti–Hf за 1873 К показана на рис. 4.18, в. Від'ємні значення $\Delta_m S^{\text{ex}}$ в рамках МАР можуть бути пояснені упорядкуванням в розплавах при утворенні асоціатив. Мінімум функції $\Delta_m S^{\text{ex}}$ пов'язаний з двокомпонентною системою Cu–Hf і становить $-6,4$ Дж/(моль·К) для складу $\text{Cu}_{0,30}\text{Hf}_{0,70}$.

Від'ємні значення функції $\Delta_m G^{\text{ex}}$ свідчать про стабілізацію рідкої фази при її утворенні з чистих компонентів. Мінімальне значення функції становить $-9,0$ кДж/моль для сплаву $\text{Cu}_{0,40}\text{Hf}_{0,60}$, рис. 4.18, г.

Мінімальне значення функції $\Delta_m G$, рис. 4.18, д, знаходиться в області трикомпонентних сплавів і досягає $-24,7$ кДж/моль при складі $\text{Cu}_{0,35}\text{Ti}_{0,30}\text{Hf}_{0,35}$. Зміщення мінімального значення функції в область трикомпонентних розплавів свідчить про істотний внесок конфігураційної складової ентропії ($-17,1$ кДж/моль при 1873 К і еквіатомному складі) в сумарну термодинамічну стабільність фази.

Топологія поверхонь надлишкової ентропії $\Delta_m S^{\text{ex}}$ (рис. 4.18, в) та надлишкової енергії Гіббса $\Delta_m G^{\text{ex}}$ (рис. 4.18, г) подібна до представленої на рис. 4.18, а топології інтегральної ентальпії $\Delta_m H$, що вказує на переважну роль парної взаємодії міді і гафнію в даній системі.

Представлений вище набір параметрів був використаний для розрахунку термодинамічних функцій змішування розплавів п'ятнадцяти трикомпонентних аморфоутворюючих 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.

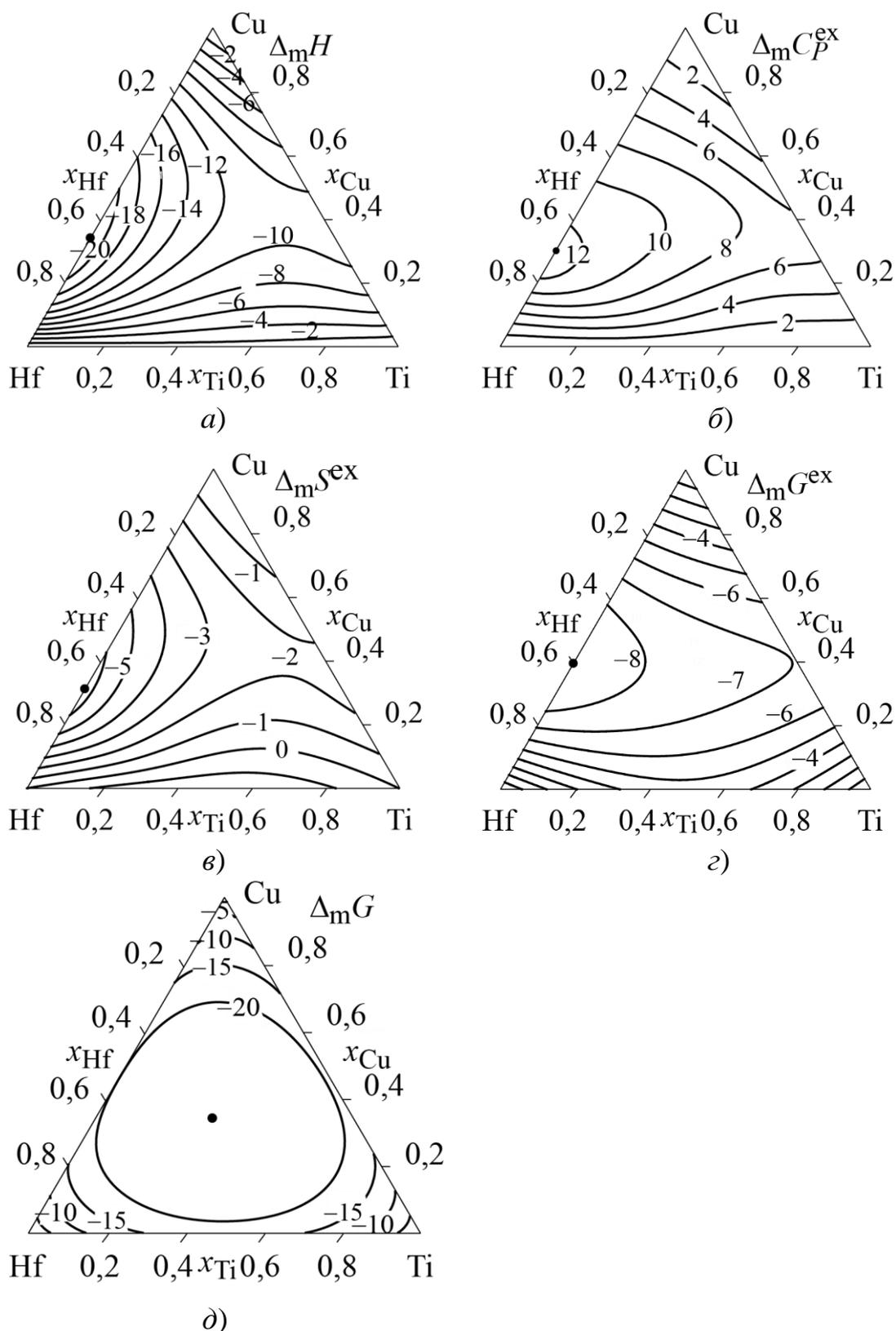


Рис. 4.18 – Термодинамічні функції змішування розплавів системи Cu–Ti–Hf, розраховані в рамках МАР при 1873 К:
 а) $\Delta_m H$ (кДж/моль); б) $\Delta_m C_P^{ex}$, Дж/(моль·К); в) $\Delta_m S^{ex}$, Дж/(моль·К);
 г) $\Delta_m G^{ex}$, кДж/моль; д) $\Delta_m G$, кДж/моль

Результати розрахунків концентраційної залежності функцій $\Delta_m H$, $\Delta_m S^{\text{ex}}$, $\Delta_m G^{\text{ex}}$, і $\Delta_m G$ при 1873 К в рамках МАР представлені на рис. 4.17–4.22 безперервними лініями.

Надлишкова теплоємність $\Delta_m C_P^{\text{ex}}$ трикомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем при 1873 К демонструє переважно додатні значення, рис. 4.19. Від'ємні значення спостерігаються тільки в розплавах систем Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf) і характерні для сплавів, що належать до концентраційних областей, які межують з бінарною системою Cu–Fe. Для переважної більшості з представлених на рисунку трикомпонентних систем максимальні значення функції $\Delta_m C_P^{\text{ex}}$ перебувають в одній з граничних двокомпонентних систем, сформованих перехідними металами, що взаємодіють найбільш сильно. Така картина спостерігається для дванадцяти трикомпонентних систем, в тому числі і для системи Ni–Ti–Zr, в якій максимум $\Delta_m C_P^{\text{ex}}$ знаходиться в двокомпонентній системі Ni–Zr, не дивлячись на те, що мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування належить до трикомпонентної області. Для систем Cu–Fe–(Zr, Hf) максимум надлишкової теплоємності припадає на трикомпонентну область.

Для надлишкової ентропії змішування $\Delta_m S^{\text{ex}}$, рис. 4.20, спостерігаються від'ємні значення в більшій частині концентраційного трикутника. Мінімальні значення функції знаходяться в граничних бінарних системах, утворених перехідними металами, що найбільш інтенсивно взаємодіють. Додатні значення відмічені лише у вузьких концентраційних областях, що межують з бінарними системами Co–Cu, Cu–Fe, Hf–Ti та Hf–Zr, для розплавів яких властиві додатні відхилення від закону Рауля. Єдиним виключенням, як і у випадку інтегральної ентальпії змішування, є система Ni–Ti–Zr, мінімум $\Delta_m S^{\text{ex}}$ якої знаходиться в трикомпонентній області.

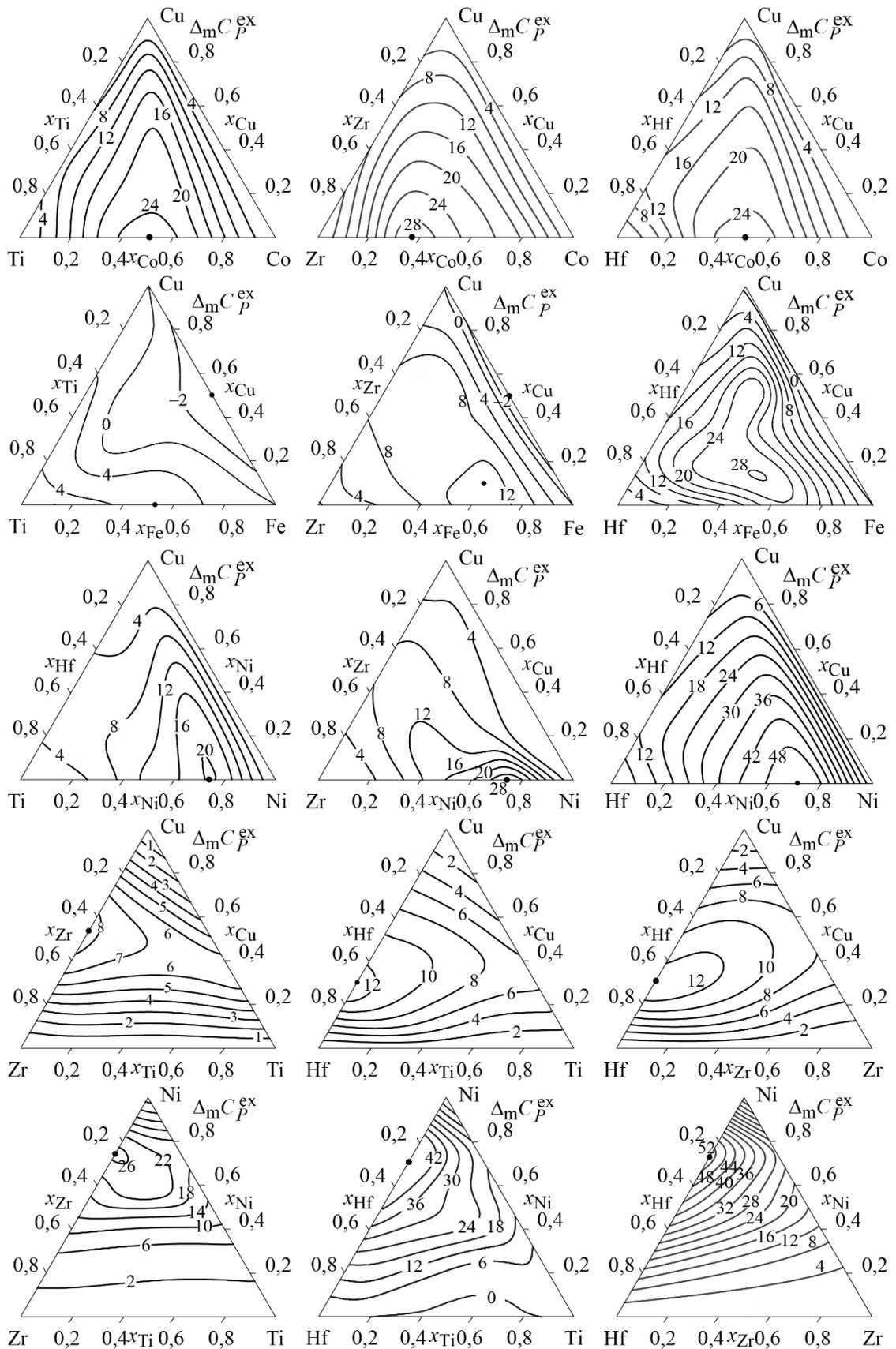


Рис. 4.19 – Надлишкова теплоємність $\Delta_m C_P^{ex}$ (Дж/(моль·К))

трикомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем при 1873 К

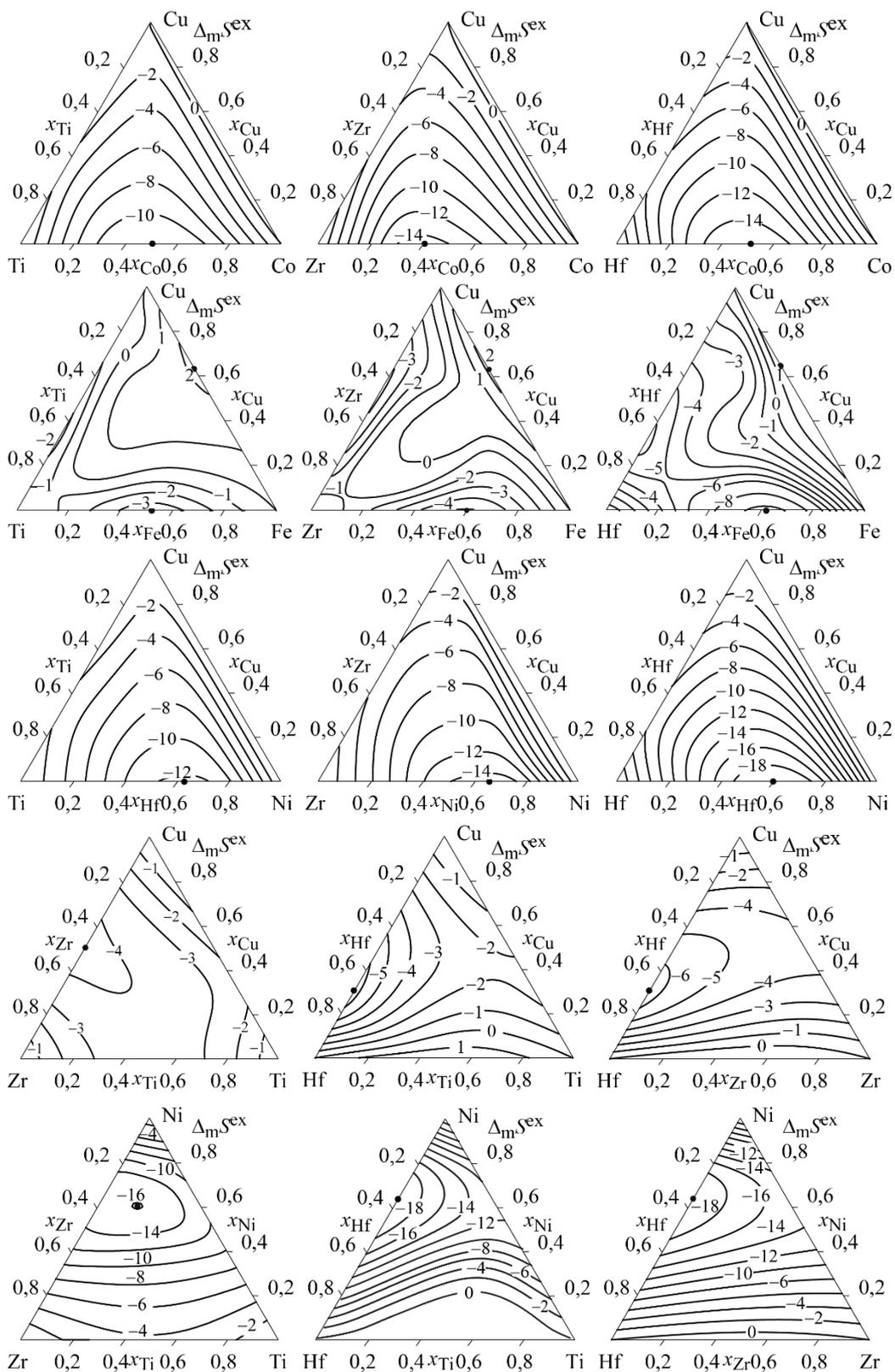


Рис. 4.20 – Надлишкова ентропія змішування Δ_m^{sex} (Дж/(моль·К)) трикомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем при 1873 К

Для надлишкової енергії Гіббса змішування $\Delta_m G^{\text{ex}}$ розплавів аморфоутворюючих систем при 1873 К, рис. 4.21, характерні такі ж риси концентраційної залежності, які раніше були відмічені для інтегральної ентальпії змішування, а саме: від'ємні значення властиві сплавам в більшій частині концентраційного трикутника; глобальні мінімуми $\Delta_m G^{\text{ex}}$ знаходяться в одній з граничних двокомпонентних систем, додатні значення спостерігаються лише у вузьких концентраційних областях, що межують з бінарними системами Co–Cu, Cu–Fe, Cu–Ni та Ti–Zr. Певні відмінності в топології функцій $\Delta_m H$ та $\Delta_m G^{\text{ex}}$ спостерігаються лише для систем Cu–Fe–Zr, Cu–Hf–Zr, Ni–Ti–Hf та Ni–Zr–Hf. Мінімум функції $\Delta_m G^{\text{ex}}$ в системі Cu–Fe–Zr потрапляє в трикомпонентну область (для функції $\Delta_m H$ мінімум знаходиться в граничній системи Fe–Zr), в системі Cu–Hf–Zr знаходиться в системі Cu–Zr (для $\Delta_m H$ в Cu–Hf), а в системах Ni–Ti–Hf та Ni–Zr–Hf знаходиться в Ni–Ti та Ni–Zr (для $\Delta_m H$ в Ni–Hf). В цих системах зміщення мінімуму функції $\Delta_m G^{\text{ex}}$ в трикомпонентну область (система Cu–Fe–Zr) або зміну напрямку проходження ізоліній (системи Cu–Hf–Zr, Ni–Ti–Hf та Ni–Zr–Hf) можна пояснити спільною дією ентальпійної і ентропійної складових.

Для топології енергії Гіббса змішування $\Delta_m G$ рідких сплавів трикомпонентних аморфоутворюючих систем, рис. 4.22, розрахованої за МАР при 1873 К, характерною рисою є положення мінімуму функції всередині концентраційного трикутника. Це пояснюється значним внеском ідеальної складової в енергію Гіббса змішування.

Таким чином, як показали розрахунки в рамках МАР, основні особливості концентраційної залежності інтегральних термодинамічних функцій змішування трикомпонентних розплавів можуть бути пояснені в термінах переважних парних взаємодій компонентів. Помітним є вплив лише потрійного внеску ідеальної складової енергії Гіббса змішування, який визначає особливості концентраційної залежності енергії Гіббса змішування.

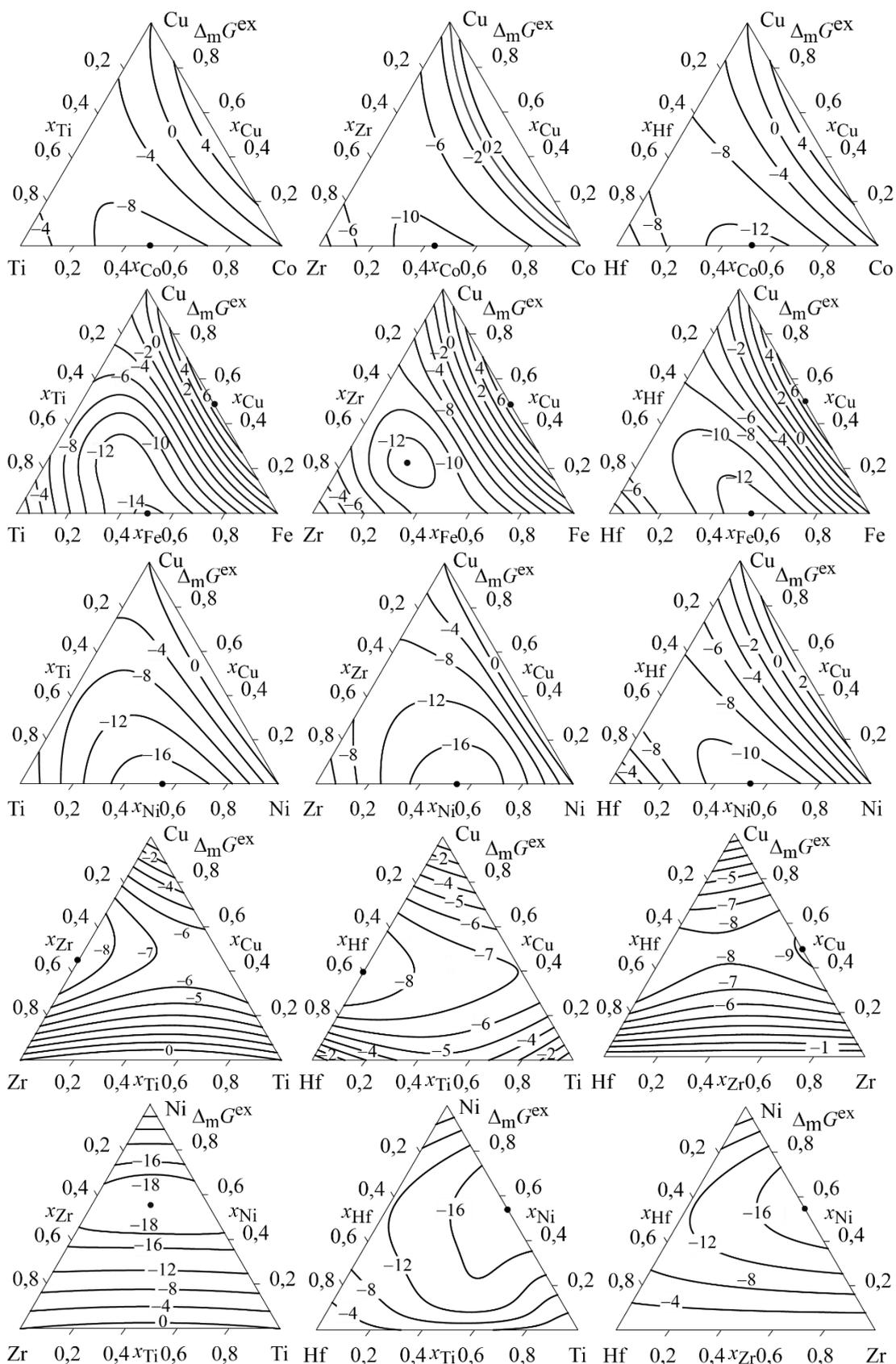


Рис. 4.21 – Надлишкова енергія Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex}$ (кДж/моль) трикомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем при 1873 К

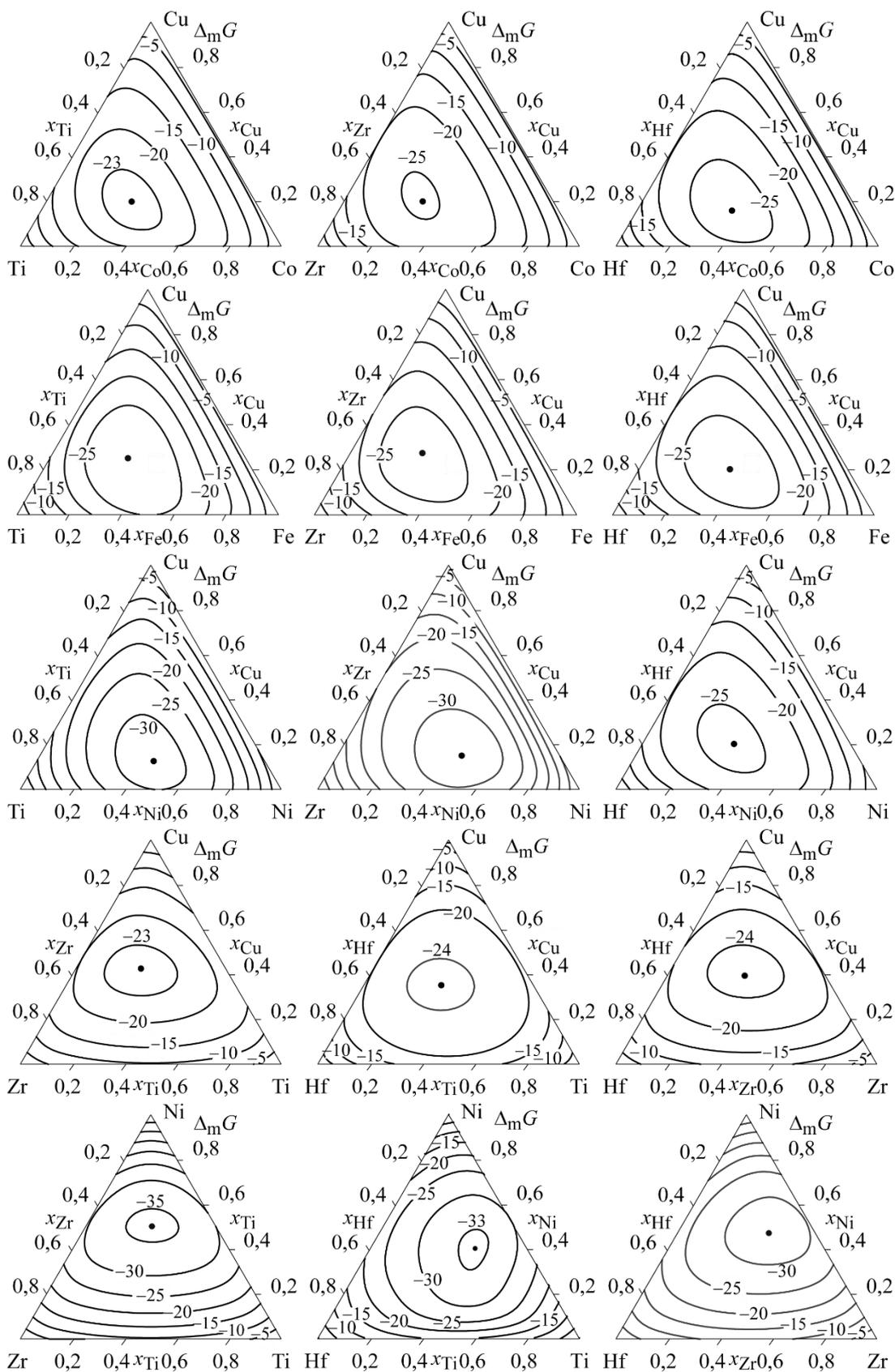


Рис. 4.22 – Енергія Гіббса змішування $\Delta_m G$ (кДж/моль) трикомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем при 1873 К

4.2.3 Результати моделювання температурної залежності термодинамічних функцій змішування

При аналізі термодинамічних властивостей розплавів, з яких загартуванням можуть бути отримані аморфні сплави, важливим є розгляд їх температурної залежності, адже обговорюваний процес перебігає в інтервалі ΔT від температури практичного перегріву розплаву вище ліквідуса до температури аморфізації. Саме таку можливість надає моделювання термодинамічних функцій змішування в рамках MAP.

В практичних випадках ΔT не перевищує декілька сотень кельвінів [6,101]. Нами при проведенні розрахунків з визначення температурної залежності термодинамічних функцій змішування обрано значно ширший інтервал. Його верхньою межею стала температура 2073 К, яка тільки на 200 К вище температури, при якій проведено основний масив досліджень ентальпії змішування розплавів. Нижня межа 800 К була обрана в якості усередненого значення температури аморфізації, див. підрозділ 1.5. та додатки В і Г.

Нижче, як приклад, представлені результати розрахунку температурної залежності термодинамічних функцій змішування розплавів системи Cu–Ti–Hf в інтервалі температур 800...2073 К. Розрахунок був проведений в припущенні, що параметри MAP не залежать від температури.

Як видно на рис. 4.23, *a*, від'ємні значення інтегральної ентальпії змішування збільшуються за абсолютною величиною зі зниженням температури. Ця тенденція зберігається в широкій температурній області, що включає інтервал існування рівноважних і переохолоджених розплавів. Подібний характер зміни інтегральної ентальпії змішування визначає знак і спектр значень надлишкової теплоємності розплавів, рис. 4.23, *б*.

У розглянутому температурному інтервалі $\Delta_m C_p^{ex}$ залишається додатною і досягає максимального значення близько 12 Дж/(моль·К). Але якщо в області рівноважного існування розплавів максимальне значення пов'язане з

двокомпонентною системою Cu–Hf, то при переохолодженні розплавів до 1273 К воно зміщується в трикомпонентну область.

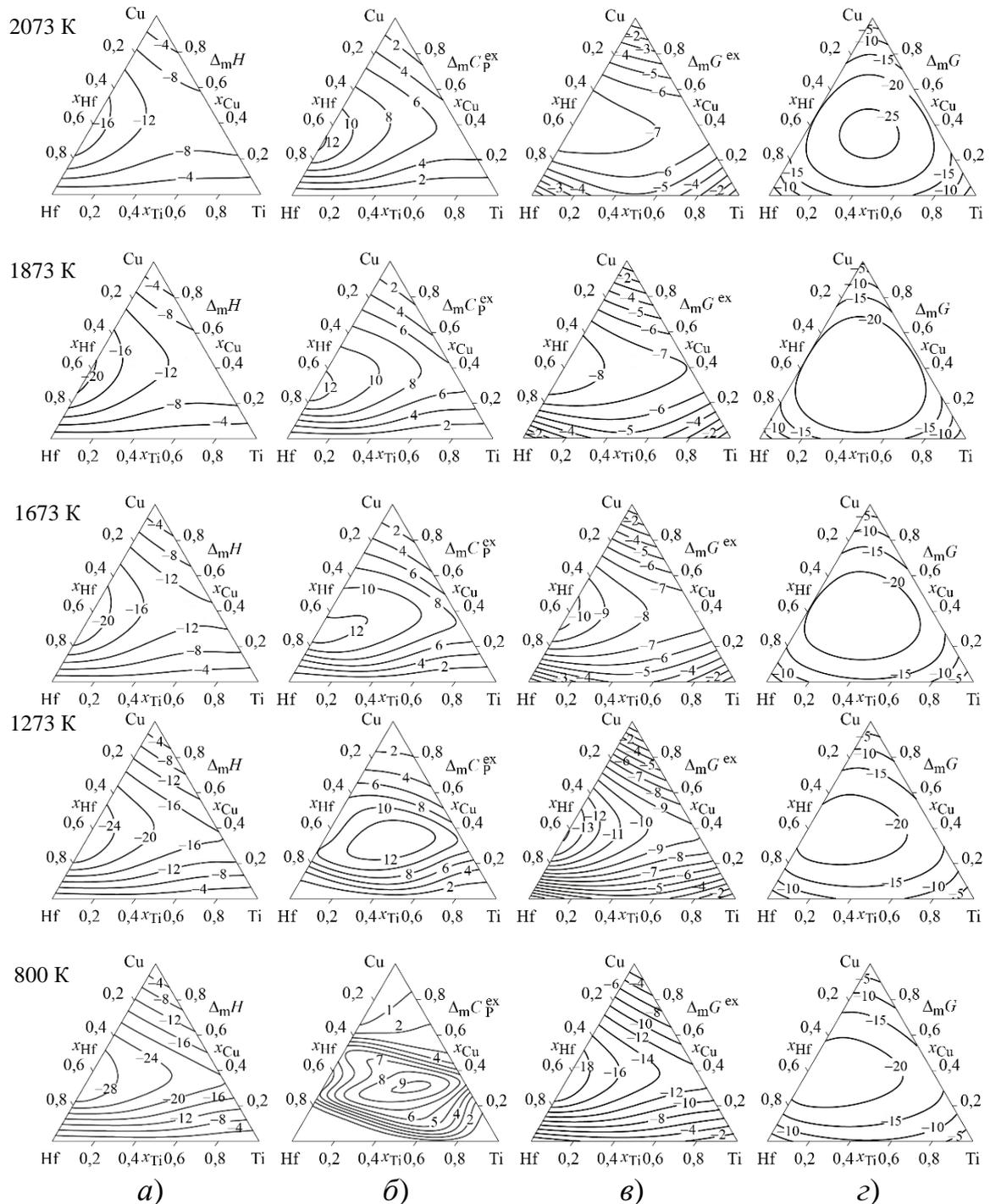


Рис. 4.23 – Термодинамічні функції змішування розплавів Cu–Ti–Hf, розраховані в рамках МАР в інтервалі температур 800...2073 К: а) інтегральна ентальпія $\Delta_m H$ (кДж/моль); б) надлишкова теплоємність $\Delta_m C_P^{\text{ex}}$ (Дж/(моль·К)); в) надлишкова енергія Гіббса $\Delta_m G^{\text{ex}}$ (кДж/моль); г) енергія Гіббса $\Delta_m G$ (кДж/моль)

Надлишкова енергія Гіббса змішування трикомпонентних розплавів також демонструє зменшення від'ємних значень при зниженні температури, рис. 4.23, в. При переохолодженні розплавів до 1273 К мінімум цієї функції зміщується в граничну систему Cu–Hf. Це свідчить про те, що зниження температури призводить до більш інтенсивного зростання взаємодії міді з гафнієм, ніж міді з титаном.

Значення енергії Гіббса змішування розплавів незначно збільшуються із зниженням температури, рис. 4.23, д. З рисунків для цієї функції видно, що концентраційна область, яку охоплює, наприклад, ізолінія -20 кДж/моль, звужується. Це є наслідком зменшення за абсолютною величиною від'ємного внеску ідеальної складової при пониженні температури, яке за темпом переважає збільшення абсолютних значень $\Delta_m H$.

Подібні розрахунки були проведені для всіх розглянутих систем. З одного боку, за браком місця, вони не можуть бути представлені в повній мірі в тексті даної роботи. З другого боку, результати розрахунків для інших систем за фізичним змістом мало відрізнялись від представлених вище.

4.2.4 Аналіз загальних закономірностей зміни термодинамічних властивостей розплавів трикомпонентних аморфоутворюючих систем

В першу чергу необхідно відмітити, що у всіх розглянутих системах для всіх розрахованих надлишкових термодинамічних функцій змішування для сплавів більшої частини концентраційного трикутника характерні від'ємні відхилення від ідеальності. Про це свідчать від'ємні ентальпії змішування компонентів, від'ємні значення надлишкової енергії Гіббса змішування і надлишкової ентропії змішування. Додатні відхилення термодинамічних властивостей від ідеальності характерні тільки для сплавів, що належать до вузьких концентраційних областей, які межують з бінарними системами Co–Cu, Cu–Ni, Cu–Fe і Hf–Zr. В інших концентраційних областях інтенсивні парні

взаємодії, а іноді і помітні потрійні взаємодії призводять до результируючих від'ємних відхилень термодинамічних функцій змішування від ідеальності.

У табл. 4.3 зібрана інформація про розташування екстремумів термодинамічних функцій змішування, що характеризують від'ємні відхилення від ідеальності, у всіх розглянутих системах. Для більшості систем (чотирнадцять з п'ятнадцяти) мінімуми ентальпії змішування $\Delta_m H$, надлишкової енергії Гіббса $\Delta_m G^{\text{ex}}$ і надлишкової ентропії змішування $\Delta_m S^{\text{ex}}$ знаходяться в граничній двокомпонентній системі, утвореній найбільш активним акцептором і найбільш інтенсивним донором електронів.

У даній роботі експериментальні дослідження і розрахунки були проведені для двох типів трикомпонентних систем: систем, утворених двома перехідними металами другої половини $3d$ -ряду і одним IVB-металом (TM1–TM2–IVB), і систем, утворених одним перехідним металом другої половини $3d$ -ряду та двома IVB-металами (TM–IVB1–IVB2). Зазначена вище закономірність залишається в рівній мірі актуальною для обох типів систем. Так, наприклад, в системі Co–Cu–Ti, утвореній двома перехідними металами, найбільш інтенсивною парною взаємодією є взаємодія кобальту і титану, що призводить до зміщення мінімумів ентальпії змішування $\Delta_m H$, надлишкової енергії Гіббса $\Delta_m G^{\text{ex}}$ і надлишкової ентропії змішування $\Delta_m S^{\text{ex}}$, також максимуму надлишкової теплоємності змішування $\Delta_m C_P^{\text{ex}}$ до двокомпонентної системи Co–Ti.

Для системи Cu–Ti–Zr, утвореної двома IVB-металами і міддю, спостерігається аналогічна топологія термодинамічних функцій змішування на концентраційному трикутнику зі зміщенням екстремальних значень функцій до двокомпонентної системи утвореної найбільш інтенсивно взаємодіючими компонентами – міддю і цирконієм.

Якщо в системі розвиваються дві рівних по інтенсивності парні взаємодії, мінімуми надлишкових термодинамічних функцій змішування (всіх або деяких) можуть зміщуватися в трикомпонентну область. Прикладом цьому служать мінімальні значення $\Delta_m H$, $\Delta_m S^{\text{ex}}$ і $\Delta_m G^{\text{ex}}$ системи Ni–Ti–Zr (система

типу TM–IVB1–IVB2) і мінімальне значення $\Delta_m G^{\text{ex}}$ системи Cu–Fe–Zr (система типу TM1–TM2–IVB).

Таблиця 4.3

Інформація про розташування екстремумів термодинамічних функцій змішування розплавів трикомпонентних систем, що характеризують від’ємні відхилення від ідеальності

Система	$\Delta_m H$	$\Delta_m C_P^{\text{ex}}$	$\Delta_m G^{\text{ex}}$	$\Delta_m G$	$\Delta_m S^{\text{ex}}$
Co–Cu–Ti	Co–Ti	Co–Ti	Co–Ti	Co–Cu–Ti	Co–Ti
Co–Cu–Zr	Co–Zr	Co–Zr	Co–Zr	Co–Cu–Zr	Co–Zr
Co–Cu–Hf	Co–Hf	Co–Hf	Co–Hf	Co–Cu–Hf	Co–Hf
Cu–Fe–Hf	Fe–Hf	Fe–Hf	Fe–Hf	Cu–Fe–Hf	Fe–Hf
Cu–Fe–Ti	Fe–Ti	Fe–Ti	Fe–Ti	Cu–Fe–Ti	Fe–Ti
Cu–Fe–Zr	Fe–Zr	Fe–Zr	Cu–Fe–Zr	Cu–Fe–Zr	Fe–Zr
Cu–Hf–Ni	Ni–Hf	Ni–Hf	Ni–Hf	Cu–Hf–Ni	Ni–Hf
Cu–Ni–Ti	Ni–Ti	Ni–Ti	Ni–Ti	Cu–Ni–Ti	Ni–Ti
Cu–Ni–Zr	Ni–Zr	Ni–Zr	Ni–Zr	Cu–Ni–Zr	Ni–Zr
Cu–Ti–Zr	Cu–Zr	Cu–Zr	Cu–Zr	Cu–Ti–Zr	Cu–Zr
Cu–Ti–Hf	Cu–Hf	Cu–Hf	Cu–Hf	Cu–Ti–Hf	Cu–Hf
Cu–Zr–Hf	Cu–Hf	Cu–Hf	Cu–Zr	Cu–Zr–Hf	Cu–Hf
Ni–Ti–Zr	Ni–Ti–Zr	Ni–Zr	Ni–Ti–Zr	Ni–Ti–Zr	Ni–Ti–Zr
Ni–Ti–Hf	Ni–Hf	Ni–Hf	Ni–Ti	Ni–Ti–Hf	Ni–Hf
Ni–Zr–Hf	Ni–Hf	Ni–Hf	Ni–Zr	Ni–Zr–Hf	Ni–Hf

Енергія Гіббса змішування для всіх розглянутих систем, як впливає з рис. 4.22, досягає мінімальних значень в трикомпонентній області. Це є наслідком суперпозиції від’ємних значень надлишкової енергії Гіббса змішування і від’ємних значень ідеальної складової енергії Гіббса змішування, яка при еквіатомному складі і 1873 К для трикомпонентної системи дорівнює $-17,1$ кДж/моль, рис. 4.24, б. У табл. 4.4 представлені розраховані значення термодинамічних функцій змішування еквіатомних трикомпонентних сплавів розглянутих систем при 1873 К. Як впливає з інформації, представленої в таблиці, при 1873 К конфігураційний внесок становить 50...75 % від енергії Гіббса змішування.

При зниженні температури до 800 К, яка може бути зіставлена з температурою аморфізації переохолоджених розплавів, ідеальна складова

Термодинамічні функції змішування еквіатомних трикомпонентних
сплавів при 1873 К

Сплав	$\Delta_m H$	$\Delta_m S^{ex}$	$\Delta_m G^{ex}$	$\Delta_m S$	$\Delta_m G$
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль
Co–Cu–Ti	–18,6	–7,3	–4,95	1,84	–22,06
Co–Cu–Zr	–22,09	–8,46	–6,26	0,68	–23,37
Co–Cu–Hf	–27,33	–10,53	–7,61	–1,39	–24,72
Cu–Fe–Ti	–11,51	1,27	–13,89	10,4	–31
Cu–Fe–Zr	–7,96	0,75	–9,36	9,88	–26,47
Cu–Fe–Hf	–13,42	–2,2	–9,31	6,94	–26,42
Cu–Ni–Ti	–25,84	–7,86	–11,12	1,27	–28,23
Cu–Ni–Zr	–30,13	–9,18	–12,93	–0,05	–30,04
Cu–Ni–Hf	–29,78	–11,8	–7,68	–2,66	–24,79
Cu–Ti–Hf	–12,17	–2,46	–7,56	6,67	–24,67
Cu–Ti–Zr	–13,5	–3,89	–6,22	5,24	–23,33
Cu–Zr–Hf	–15,57	–4,38	–7,37	4,76	–24,48
Ni–Ti–Zr	–33,67	–9,94	–15,05	–0,81	–32,16
Ni–Ti–Hf	–26,51	–5,96	–15,35	3,18	–32,45
Ni–Zr–Hf	–34	–11,43	–12,6	–2,29	–29,71

енергії Гіббса змішування еквіатомних сплавів зменшується за абсолютною величиною і становить $-7,3$ кДж/моль, рис. 4.24, в. На фоні зростаючої по абсолютній величині ентальпійної складової, табл. 4.5, внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування зменшується до 20...40 %.

Основні висновки про характер взаємодії компонентів трикомпонентних рідких сплавів аморфоутворюючих систем, які можна зробити на підставі аналізу наведених вище розрахунків термодинамічних функцій змішування, такі:

- 1) для термодинамічних функцій змішування розплавів розглянутих систем характерні домінуючі від'ємні відхилення від ідеальності;
- 2) визначальну роль в спектрі значень і топології надлишкових термодинамічних функцій змішування трикомпонентних рідких сплавів грають парні взаємодії;

Таблиця 4.5

Термодинамічні функції змішування еквіатомних трикомпонентних сплавів при 800 К

Сплав	$\Delta_m H$	$\Delta_m S^{ex}$	$\Delta_m G^{ex}$	$\Delta_m S$	$\Delta_m G$
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль
Co–Cu–Ti	–37,59	–21,31	–20,54	–12,18	–28,85
Co–Cu–Zr	–33,83	–16,55	–20,58	–7,42	–27,89
Co–Cu–Hf	–40,69	–20,12	–24,59	–10,99	–31,9
Cu–Fe–Ti	–18,42	2	–12,02	11,14	–19,33
Cu–Fe–Zr	–20,53	–9,25	–13,14	–0,11	–20,44
Cu–Fe–Hf	–35,21	–16,98	–21,63	–7,85	–28,94
Cu–Ni–Ti	–32,37	–12,36	–22,49	–3,22	–29,79
Cu–Ni–Zr	–38,78	–15,8	–26,14	–6,66	–33,45
Cu–Ni–Hf	–44,68	–21,46	–27,51	–12,33	–34,82
Cu–Ti–Hf	–24,95	–12,55	–14,91	–3,41	–22,22
Cu–Ti–Zr	–22,66	–11,23	–13,68	–2,09	–20,99
Cu–Zr–Hf	–27,85	–13,88	–16,74	–4,75	–24,05
Ni–Ti–Zr	–36,96	–12,41	–27,03	–3,28	–34,33
Ni–Ti–Hf	–40,93	–16,24	–27,94	–7,11	–35,25
Ni–Zr–Hf	–41,09	–16,51	–27,88	–7,37	–35,19

3) для більшості трикомпонентних систем може бути виділено найбільш інтенсивна парна взаємодія, яка, поряд з іншою парною взаємодією і внеском потрійної взаємодії, забезпечує високу термодинамічну стабільність розплавів. Ця парна взаємодія визначає топологічні особливості надлишкових термодинамічних функцій змішування трикомпонентних сплавів, зміщуючи їх екстремуми до відповідних двокомпонентних систем. Такі системи утворені перехідним металом другої половини 3d-ряду, що є найбільш інтенсивним акцептором електронів в даній системі, і IVB-металом, що є найбільш активним донором електронів;

4) ідеальна складова $\Delta_m G^{id}$ енергії Гіббса змішування трикомпонентних аморфоутворюючих розплавів робить значний внесок в концентраційну залежність і абсолютні значення даної функції. Цей внесок призводить до зміщення мінімуму функції $\Delta_m G$ в трикомпонентну область. Внаслідок цього,

еквіатомні трикомпонентні сплави відповідають або близькі до найбільш термодинамічно стабільного складу;

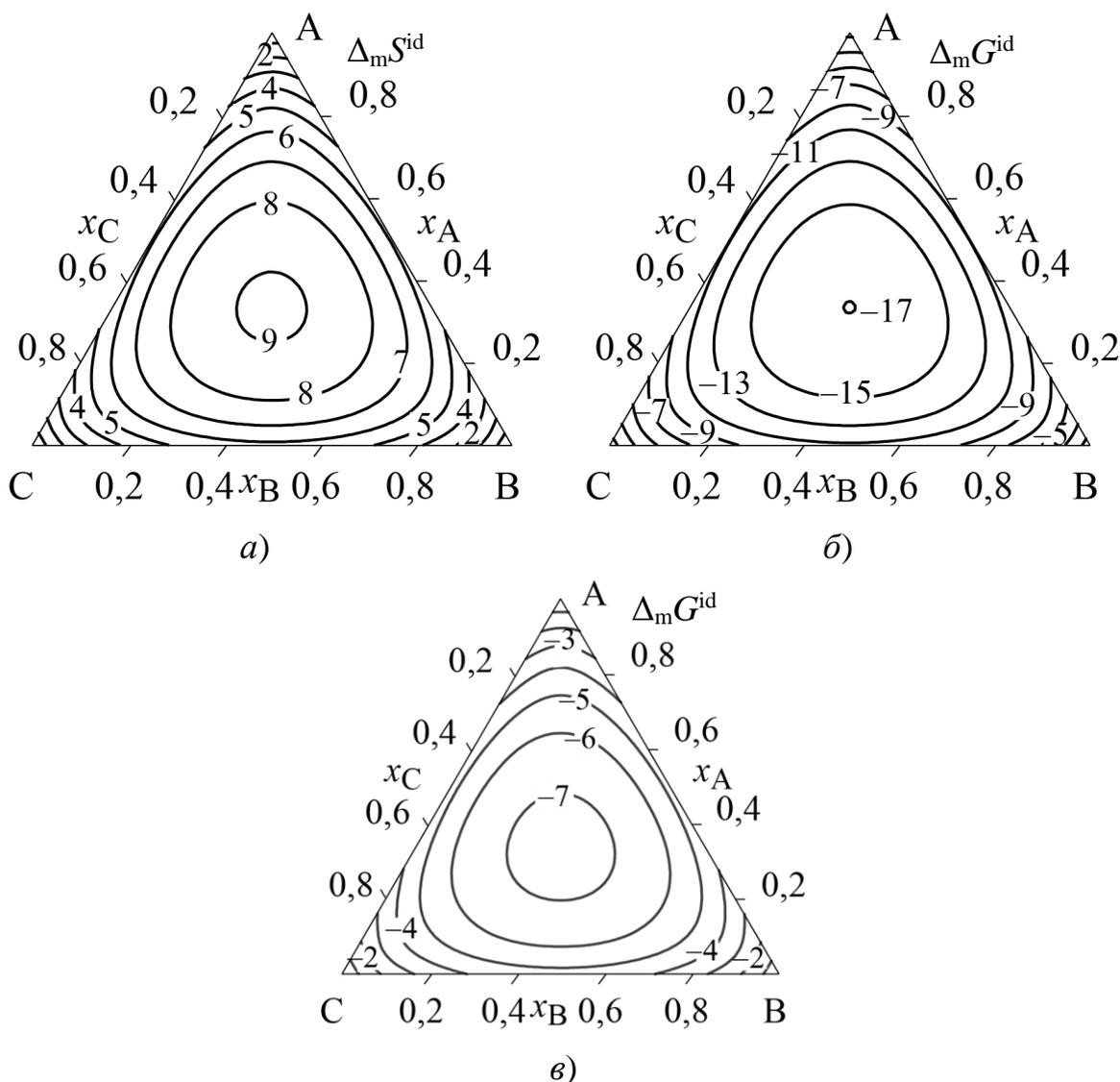


Рис. 4.24 – Концентраційні залежності ідеальних складових ентропії змішування $\Delta_m S^{id}$ (Дж/(моль·К)) (а) і енергії Гіббса змішування $\Delta_m G^{id}$ (кДж/моль) при 1873 К (б) і при 800 К (в)

5) властиві термодинамічним функціям змішування розплавів від'ємні відхилення від ідеальної поведінки збільшуються зі зниженням температури.

Останній висновок, що стосується еквіатомних сплавів, виявляється особливо важливим для розуміння природи формування їх високої термодинамічної стабільності при переохолодженні.

4.3 База даних для моделювання термодинамічних властивостей розплавів аморфоутворюючих систем

В основу розробленої нами бази даних для моделювання термодинамічних властивостей багатокомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем покладена інформація про параметри моделей, що описують термодинамічні функції змішування в двокомпонентних і трикомпонентних системах.

У базу даних включено інформацію про двадцять одну двокомпонентну систему, серед яких дванадцять відносяться до аморфоутворюючих систем на основі перехідних металів – Co–Ti, Co–Zr, Co–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf, Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, шість систем сформовані металами другої половини *3d*-ряду – Co–Fe, Co–Ni, Co–Cu, Cu–Fe, Cu–Ni, Fe–Ni і три системи утворені на основі металів IVB-групи – Hf–Ti, Hf–Zr та Ti–Zr. Для опису термодинамічних властивостей розплавів аморфоутворюючих систем база даних містить параметри MAP. Дев'ять інших систем представлені параметрами математичних моделей з поліномами Редліха-Кістера (2.68). При цьому для системи Cu–Fe враховані параметри, що дозволяють описати надлишкову теплоємність рідких сплавів.

Також в базу даних включена інформація про п'ятнадцять трикомпонентних систем: Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Co–Cu–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf, Cu–Ti–Zr, Cu–Zr–Hf, Ni–Zr–Hf, Cu–Ni–Zr, Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Ni–Ti–Hf. При цьому термодинамічні властивості розплавів Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Co–Cu–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf, Cu–Ti–Zr, Cu–Zr–Hf, Ni–Zr–Hf представлені моделями з подвійними асоціатами, для систем Cu–Ni–Zr і Ni–Ti–Zr використані моделі з подвійними і потрійними асоціатами, для систем Cu–Fe–Hf, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr і Ni–Ti–Hf представлені параметри MAP з подвійними асоціатами і параметрами

математичної моделі (2.33), яка описує внесок потрійної взаємодії в ентальпію змішування.

Особливістю розробленої нами бази даних є те, що всі описи трикомпонентних систем спираються на загальну базу параметрів для граничних двокомпонентних розплавів, які, таким чином, є самоузгоджені. Крім того, представлені в базі даних параметри як для дво-, так і для трикомпонентних систем відображають закономірності зміни термодинамічних функцій змішування розплавів в гомологічних рядах. Для двокомпонентних систем це гомологічні ряди Co–(Ti, Zr, Hf), Fe–(Ti, Zr, Hf), Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–(Ti, Zr, Hf) і Cu–3*d*-Me. Залучені для розробки бази даних трикомпонентні системи можна вишикувати в наступні гомологічні ряди: Co–Cu–(Ti, Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf), Cu–(Co, Fe, Ni)–Ti, Cu–(Co, Fe, Ni)–Zr, Cu–(Co, Fe, Ni)–Hf, Ni–Ti–(Zr, Hf), Ni–Zr–(Ti, Hf), Ni–Hf–(Ti, Zr), Ti–Zr–(Ni, Cu), Ti–Hf–(Ni, Cu), Zr–Hf–(Ni, Cu) і Co–(Ni, Cu)–Zr

Таким чином, використані параметри моделей не тільки дають можливість описати термодинамічні властивості розплавів, а й відображають закономірний характер їх зміни в зазначених вище гомологічних рядах. Ця обставина виключає вплив випадкових факторів на результат подальших розрахунків.

Параметри моделей, що забезпечують розрахунки термодинамічних властивостей розплавів аморфоутворюючих систем, представлені в табл. 4.6 та Додатку Д. Виходячи з принципів комбінаторики, представлена база даних забезпечує проведення розрахунків в семикомпонентній системі Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. І такі розрахунки були проведені нами раніше [250]. В даній роботі ми обмежимося розрахунками для чотири- і п'ятикомпонентних систем, з числа тих, що входять до складу зазначеної семикомпонентної системи. Основними причинами є утруднення графічного представлення інформації і відсутність принципово нових висновків із зростанням числа компонентів в системі.

Таблиця 4.6

Параметри моделей, що описують енергію Гіббса рідких сплавів, Дж/моль

Параметри MAP				
Система	Склад асоціата	$\Delta_{\text{assoc}}H_n$ (Дж/моль)	$\Delta_{\text{assoc}}S_n$ (Дж/(моль·К))	Посилання
Co–Ti	Co ₂ Ti	–123200	–50,5	[256]
	CoTi	–115200	–51,6	
	CoTi ₂	–123200	–50,5	
Co–Zr	Co ₃ Zr	–161200	–70,7	[256]
	CoZr	–104300	–42,8	
	CoZr ₂	–168700	–68,3	
Co–Hf	Co ₂ Hf	–150500	–57,5	[256]
	CoHf	–127200	–53,1	
	CoHf ₂	–150500	–57,4	
Cu–Ti	CuTi	–29500	–10	[246]
	CuTi ₂	–67500	–23,7	
Cu–Zr	Cu ₂ Zr	–66600	–21,3	[247]
	CuZr	–70500	–31,9	
	CuZr ₂	–63600	–16,6	
Cu–Hf	CuHf	–60500	–20,2	[254]
	CuHf ₃	–127200	–46	
Fe–Ti	Fe ₂ Ti	–97600	–45,1	Д.р., [194]
	FeTi	–55800	–7,5	
Fe–Zr	Fe ₂ Zr	–129500	–57,6	Д.р., [223]
	FeZr	–53600	–11,6	
Fe–Hf	Fe ₂ Hf	–154600	–60	Д.р., [223]
	FeHf	–75300	–22,4	
Ni–Ti	Ni ₃ Ti	–207300	–71,17	Д.р., [87]
	NiTi	–98568	–24,16	
Ni–Zr	Ni ₃ Zr	–234900	–85,6	[256]
	NiZr	–107500	–29,6	
Ni–Hf	Ni ₃ Hf	–282600	–127,2	[256]
	NiHf	–133800	–53,9	
Cu–Ni–Zr	CuNi ₃ Zr	–188200	–33,9	Д.р., [250,257]
Ni–Ti–Zr	Ni ₃ TiZr	–336100	–105	Д.р., [250,257]

Параметри рівнянь РК (2.32) та РКМ (2.33): ${}^iA_{A-B}$, ${}^iB_{A-B}$, ${}^iC_{A-B}$, A_A , A_B , A_C , (Дж/моль)		
Co–Cu	${}^0A_{Cu-Co} = 34709,9$; ${}^0B_{Cu-Co} = -3,971$; ${}^1A_{Cu-Co} = -1164,9$; ${}^2A_{Cu-Co} = 9639$; ${}^2B_{Cu-Co} = -4,651$	[13]
Co–Fe	${}^0A_{Co-Fe} = -9753,82$; ${}^2A_{Co-Fe} = 505,82$	[258]
Co–Ni	${}^0A_{Co-Ni} = 1331$	[259]
Cu–Fe	${}^0A_{Cu-Fe} = 73316,72$; ${}^0B_{Cu-Fe} = -142,79$; ${}^0C_{Cu-Fe} = 15,82$; ${}^1A_{Cu-Fe} = 9100,15$; ${}^1B_{Cu-Fe} = -5,94$; ${}^2A_{Cu-Fe} = 2428,96$; ${}^3A_{Cu-Fe} = -233,62$	[31]
Cu–Ni	${}^0A_{Cu-Ni} = 14259$; ${}^0B_{Cu-Ni} = 0,45$	[44]
Fe–Ni	${}^0A_{Fe-Ni} = -16911$; ${}^0B_{Fe-Ni} = 5,1622$; ${}^1A_{Fe-Ni} = 10180$; ${}^1B_{Fe-Ni} = -4,146656$	[260]
Hf–Ti	${}^0A_{Hf-Ti} = -4993,5$; ${}^0B_{Hf-Ti} = -7,10316$	[97]
Hf–Zr	${}^0A_{Hf-Zr} = 8749,64$; ${}^0B_{Hf-Zr} = -4,91269$	[261]
Ti–Zr	${}^0A_{Ti-Zr} = -21700$; ${}^0B_{Ti-Zr} = 14,7$	Д.р., [247]
Co–Cu–Fe	$A_{Co} = -207885,7$; $B_{Co} = -120,25$; $A_{Cu} = -32445,31$; $B_{Cu} = -2,32$; $A_{Fe} = 1628,58$; $B_{Fe} = -8,17$	[262]
Co–Cu–Ni	$A_{Co} = -27500$; $B_{Co} = 15$; $A_{Cu} = -15150$	[263]
Cu–Fe–Ni	$A_{Cu} = -52087$; $B_{Cu} = 12,642$; $A_{Fe} = -37431$; $B_{Fe} = 28,286$; $A_{Ni} = 151450$; $B_{Ni} = -107,050$	[264]
Cu–Fe–Ti	$A_{Cu} = -408276$; $A_{Fe} = -400106$; $A_{Ti} = -530793$	Д.р., [265]
Cu–Fe–Zr	$A_{Cu} = -40074$; $A_{Fe} = -74101$; $A_{Zr} = -826859$	
Cu–Fe–Hf	$A_{Cu} = -2822$; $A_{Fe} = -370576$; $A_{Hf} = -453189$	
Ni–Ti–Hf	$A_{Ni} = -203605$; $A_{Ti} = 450669$; $A_{Hf} = -850000$	Д.р., [248,250]

4.4 Термодинамічні властивості розплавів чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf і Ni–Ti–Zr–Hf

П'ятикомпонентна система Cu–Ni–Ti–Zr–Hf обмежена п'ятьма чотирикомпонентними системами Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf і Ni–Ti–Zr–Hf. У сучасній літературі для позначення складу багатокомпонентних сплавів використовується кілька стандартів, заснованих на різних способах подання концентрацій. Наприклад, записи $Ni_{25}Ti_{25}Zr_{25}Hf_{25}$, $Ni_{0,25}Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}$ і $NiTiZrHf$ позначають один і той же еквіатомний сплав системи Ni–Ti–Zr–Hf, записаний в першому випадку через атомні відсотки, у другому – через мольні частки, а в третьому – через відносний вміст.

Представлення результатів розрахунків термодинамічних функцій змішування розплавів чотирикомпонентних систем пов'язано з труднощами їх візуалізації. Разом з тим, в умовах, коли використані в розрахунку моделі не беруть до уваги специфічні чотирикомпонентні взаємодії, концентраційний хід функцій в концентраційному тетраедрі буде тісно пов'язаний з їх значеннями в обмежуючих трикомпонентних системах на гранях тетраедра і в обмежуючих двокомпонентних системах на його ребрах.

Як приклад, що демонструє цей зв'язок в чотирикомпонентній системі Cu–Ni–Ti–Hf, на рис. 4.25–4.28 показано зміну ентальпії змішування $\Delta_m H$, надлишкової енергії Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex}$ і енергії Гіббса змішування $\Delta_m G$ та надлишкової ентропії змішування $\Delta_m S^{ex}$ трикомпонентних розплавів обмежуючих систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf, зібраних у вигляді, що відповідає розгорнутому концентраційному тетраедру Cu–Ni–Ti–Hf.

Як видно з рис. 4.25, максимальне значення функції $\Delta_m H$ пов'язано з двокомпонентною системою Cu–Ni, в якій вона приймає додатні значення, а мінімальне значення – з двокомпонентною системою Ni–Hf. Від концентраційної області трикомпонентної системи Ni–Ti–Hf з $0,3 < x_{Ni} < 0,5$ вглиб концентраційного тетраедру проникає область депресії функції, в якій

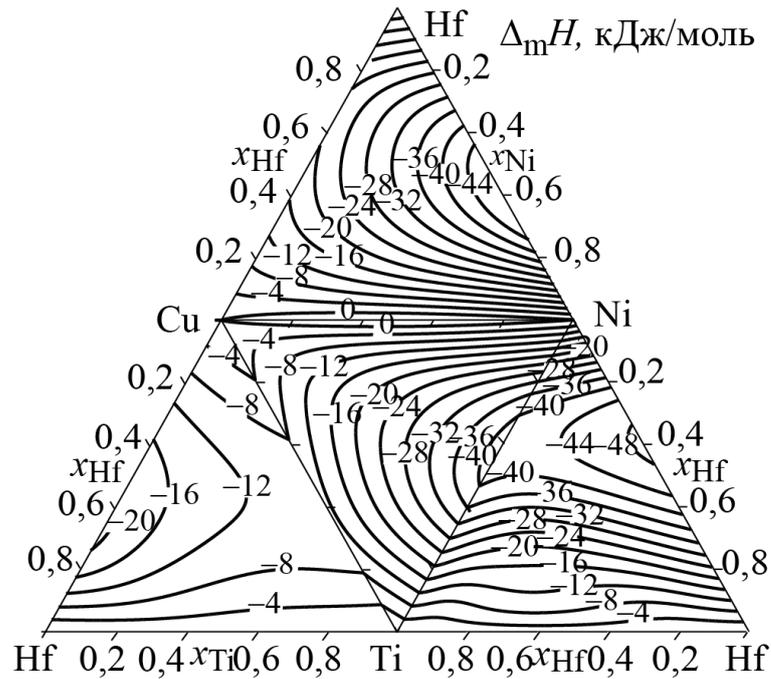


Рис. 4.25 – Ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf при 1873 К

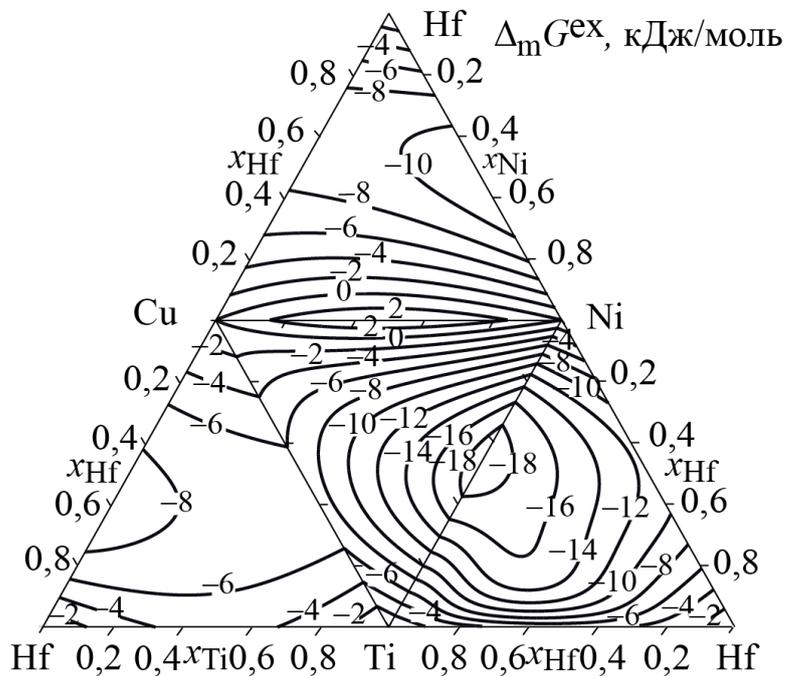


Рис. 4.26 – Надлишкова енергія Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex}$ (кДж/моль) трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf при 1873 К

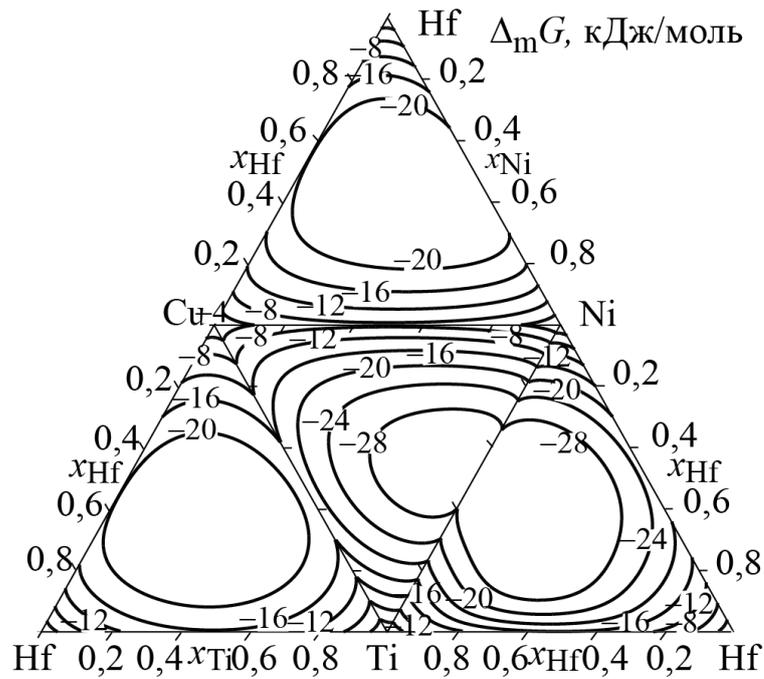


Рис. 4.27 – Енергія Гіббса змішування $\Delta_m G$ (кДж/моль) трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf при 1873 К

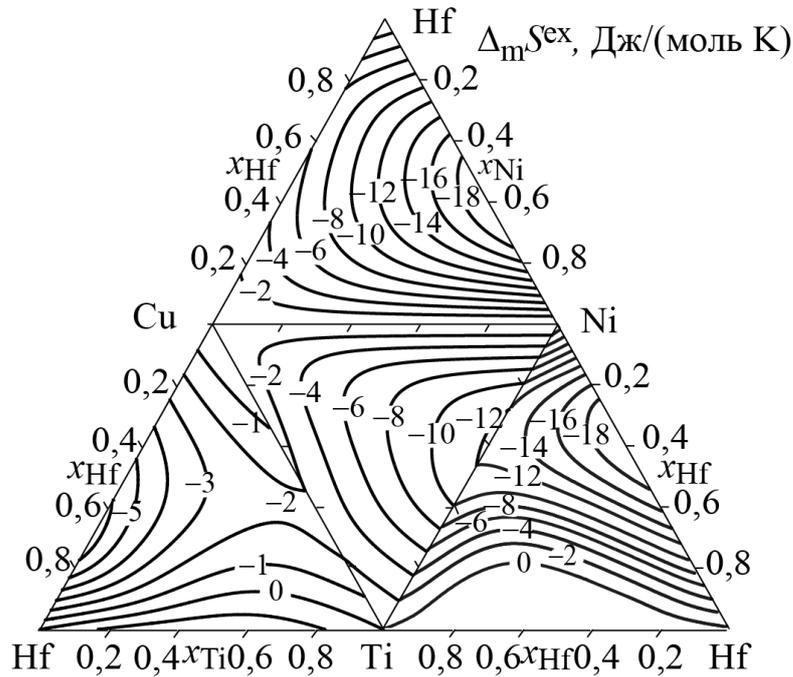


Рис. 4.28 – Надлишкова ентропія змішування $\Delta_m S^{\text{ex}}$ (Дж/моль·К) трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf при 1873 К

вона приймає значення $\Delta_m H < -40$ кДж/моль. Мінімальні значення функції $\Delta_m G^{\text{ex}}$ пов'язані з вузькою концентраційною областю поблизу екіатомного

сплаву системи Ni–Ti, рис. 4.26. Глобальний мінімум функції $\Delta_m G$ чотирикомпонентної системи, як впливає з рис. 4.27, повинен перебувати в безпосередній близькості від еквіатомного сплаву трикомпонентної системи Ni–Ti–Hf. Мінімум надлишкової ентропії змішування $\Delta_m S^{\text{ex}}$ пов'язаний з двокомпонентною системою Ni–Hf, рис. 4.28.

На рис. 4.29–4.32 показано концентраційну залежність ентальпії змішування $\Delta_m H$, надлишкової енергії Гіббса змішування $\Delta_m G^{\text{ex}}$ і енергії Гіббса змішування $\Delta_m G$ та надлишкової ентропії змішування $\Delta_m S^{\text{ex}}$ трикомпонентних 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. Як видно з рис. 4.29, додатні значення функції $\Delta_m H$ пов'язані з двокомпонентною системою Cu–Ni. Мінімальне значення функції $\Delta_m H = -49,9$ кДж/моль системи Cu–Ni–Ti–Zr пов'язано з центральною частиною концентраційного трикутника Ni–Ti–Zr (рис. 4.29). Найменше значення надлишкової енергії Гіббса $\Delta_m G^{\text{ex}} = -19,9$ кДж/моль також знаходиться в концентраційному трикутнику Ni–Ti–Zr, рис. 4.30, при складі Ni₅₅Ti₂₀Zr₂₅. З рис. 4.31 видно, що глобальний мінімум функції $\Delta_m G$ чотирикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr може перебувати в безпосередній близькості від еквіатомного сплаву трикомпонентної системи Ni–Ti–Zr. Мінімум функції $\Delta_m S^{\text{ex}}$ приймає величину -16 Дж/(моль·К) і теж пов'язаний з центральною частиною концентраційного трикутника Ni–Ti–Zr, рис. 4.32.

Результати розрахунку термодинамічних функцій змішування рідких сплавів граничних трикомпонентних систем, представлені у вигляді розгорнутих концентраційних тетраедрів CuTiZrHf, CuNiZrHf і NiTiZrHf при 1873 К, наведені в Додатку Е. Як видно з рисунків, термодинамічні функції змішування розплавів систем Cu–Ti–Zr–Hf, Cu–Ni–Zr–Hf і Ni–Ti–Zr–Hf демонструють риси концентраційної залежності, спільні з обговореними вище для систем Cu–Ni–Ti–Zr та Cu–Ni–Ti–Hf.

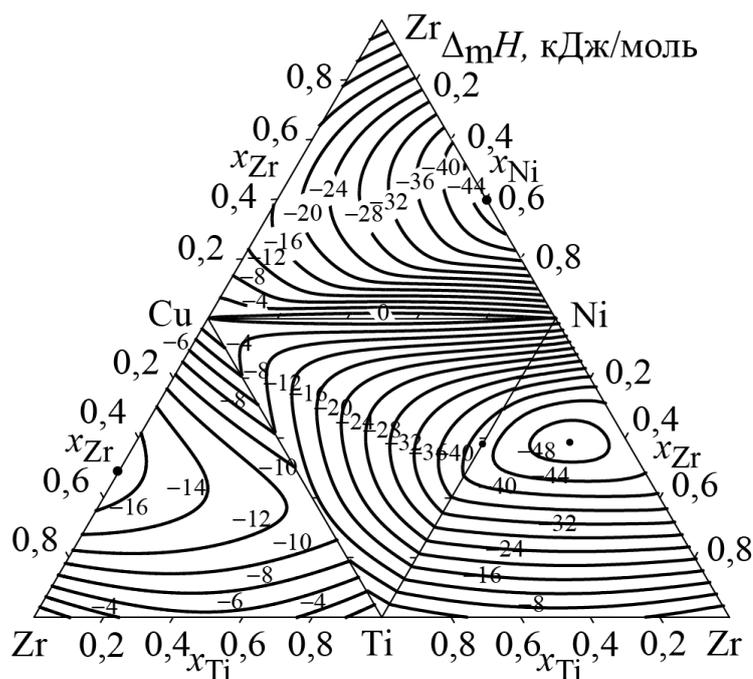


Рис. 4.29 – Ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr при 1873 К

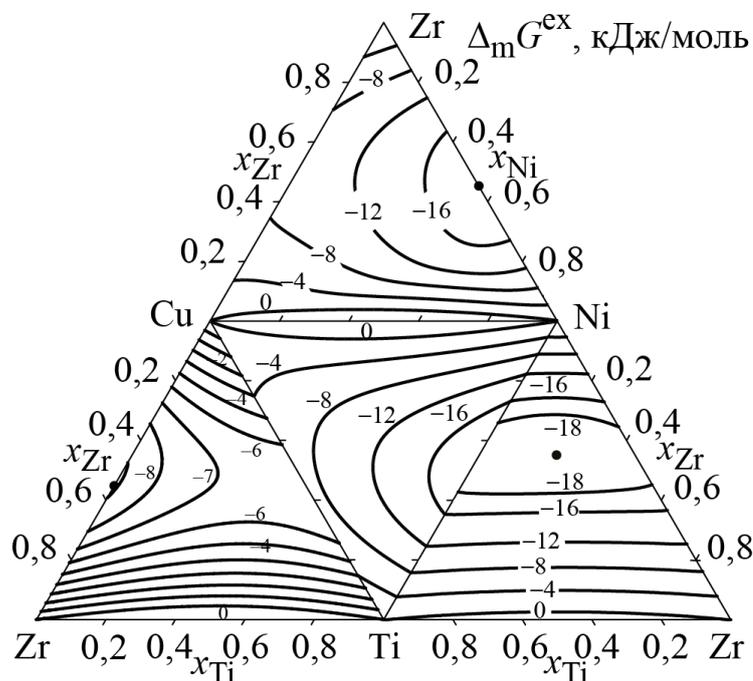


Рис. 4.30 – Надлишкова енергія Гіббса змішування $\Delta_m G^{\text{ex}}$ (кДж/моль) трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr при 1873 К

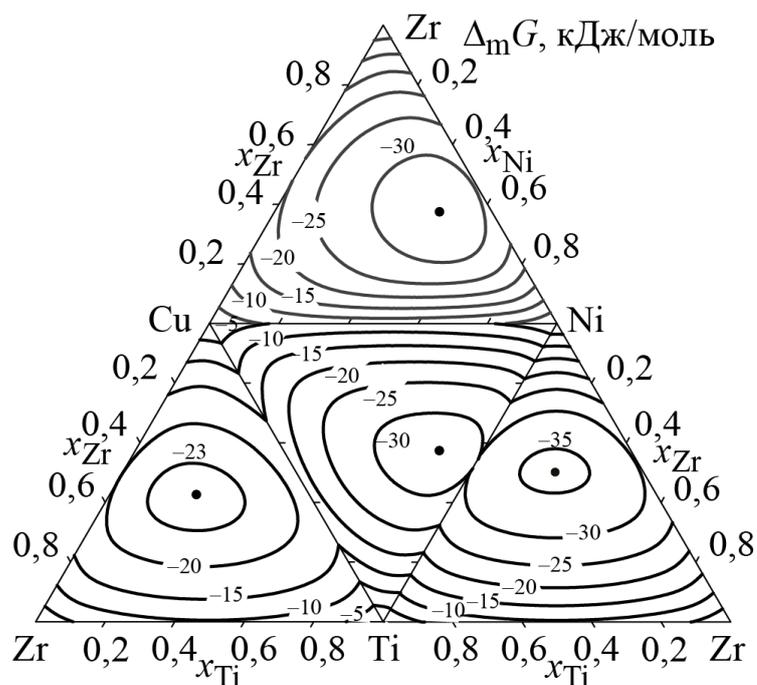


Рис. 4.31 – Енергія Гіббса змішування $\Delta_m G$ (кДж/моль) трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr при 1873 К

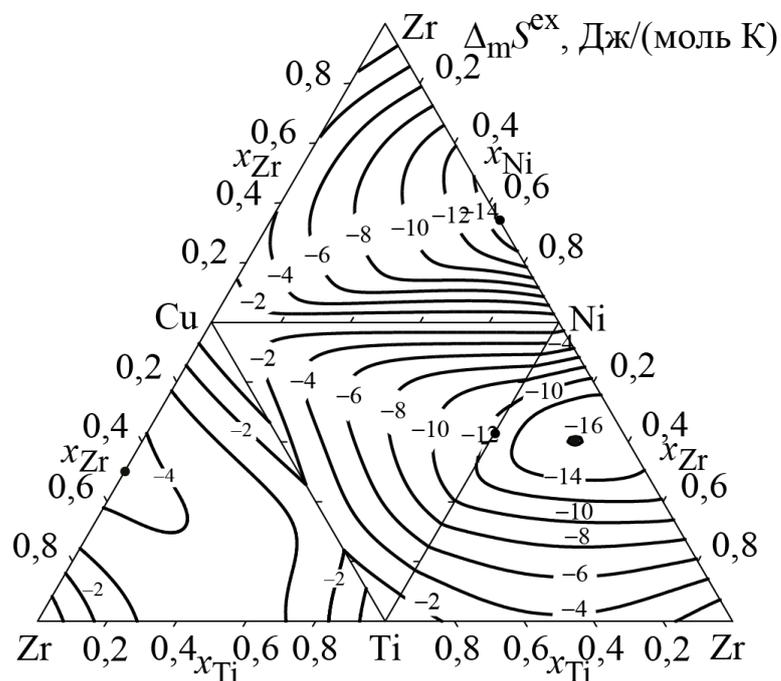


Рис. 4.32 – Надлишкова ентропія змішування $\Delta_m S^{ex}$ (Дж/моль·К) трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr при 1873 К

Для розуміння того, як поведуться термодинамічні функції змішування всередині концентраційного тетраедра Cu–Ni–Ti–Hf, були розраховані їх

значення уздовж променів, що з'єднують чисті метали з еквіатомними сплавами в протилежних трикомпонентних системах: NiTiHf–Cu, CuTiHf–Ni, CuNiHf–Ti і CuNiTi–Hf. Результати цих розрахунків представлені на рис. 4.33. На цьому рисунку в кожній з його частин, що відповідає окремому променю, вертикальною лінією показаний чотирикомпонентний еквіатомний склад. При еквіатомному складі спостерігається максимальне значення ідеальної складової ентропії змішування $\Delta_m S^{id} = 11,5$ Дж/(моль·К) і мінімальне значення внеску ідеальної складової в енергію Гіббса змішування, яке при 1873 К складає $\Delta_m G^{id} = -21,6$ кДж/моль. Значення надлишкових термодинамічних функцій змішування при еквіатомному складі CuNiTiHf становлять: $\Delta_m H = -27,5$ кДж/моль, $\Delta_m G^{ex} = -11,7$ кДж/моль, $\Delta_m S^{ex} = -8,4$ Дж/(моль·К). Для ентропії та енергії Гіббса змішування були розраховані значення: $\Delta_m G = -33,3$ кДж/моль, $\Delta_m S = 3,1$ Дж/(моль·К). Зіставляючи одержані значення, можна відзначити, що внесок $\Delta_m G^{id}$ при 1873 К для еквіатомного складу CuNiTiHf становить 65% від значень $\Delta_m G$.

Результати розрахунків термодинамічних функцій змішування всередині концентраційного тетраєдра Cu–Ni–Ti–Zr представлені на рис. 4.34. Значення надлишкових термодинамічних функцій змішування для чотирикомпонентного еквіатомного сплаву CuNiTiZr становлять: для інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H = -29,2$ кДж/моль, для надлишкової енергії Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex} = -12,9$ кДж/моль, для надлишкової ентропії змішування $\Delta_m S^{ex} = -8,7$ Дж/(моль·К). Для функцій $\Delta_m G$ і $\Delta_m S$ були отримані значення: $-34,5$ кДж/моль та $2,8$ Дж/(моль·К) відповідно. Зіставлення значень $\Delta_m G^{id}$ та $\Delta_m G^{ex}$ при 1873 К показує, що для еквіатомного сплаву CuNiTiZr внесок ідеальної складової становить 63%.

Концентраційний хід надлишкових термодинамічних функцій змішування уздовж променів істотно відрізняється і так як він пов'язаний зі зміною концентрації одного з металів, то, в першу чергу, відображає особливості його хімічної взаємодії в системі. Зміна концентрації титану, цирконію і гафнію подібним чином впливає на концентраційний хід функцій

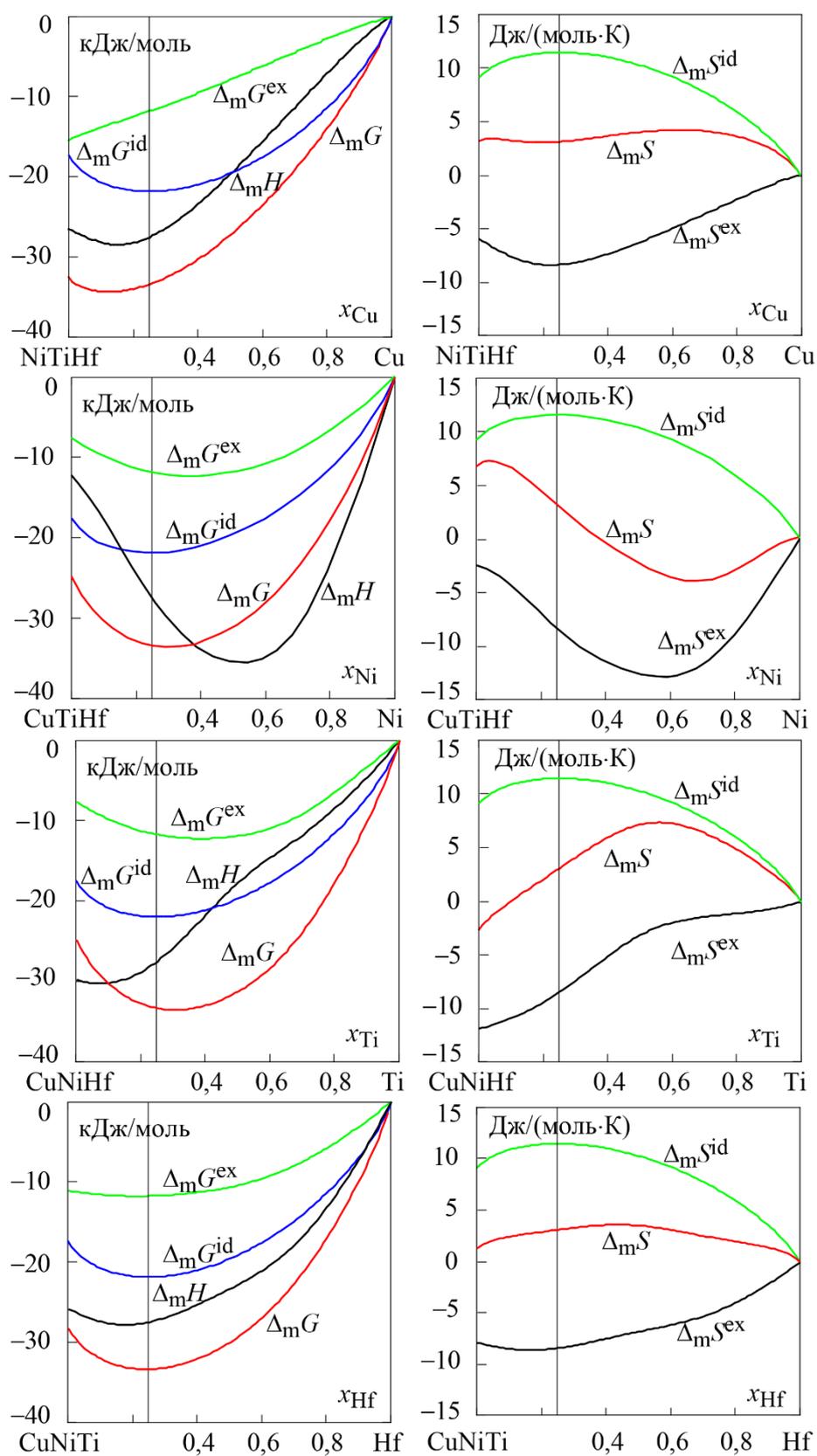


Рис. 4.33 – Термодинамічні функції змішування розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf розраховані при 1873 К

уздовж відповідних променів CuNiHf–Ti, CuNiTi–Hf, CuNiZr–Ti, CuNiTi–Zr, вказуючи тим самим на те, що ці елементи в даних системах виконують схожі функції донорів електронів, володіючи при цьому співмірною донорною здатністю.

Для наявних в розплавах акцепторів – міді і нікелю – спостерігається відмінність в залежностях властивостей від вмісту елементів. Зміна вмісту міді уздовж променів NiTiHf–Cu та NiTiZr–Cu призводить до практично лінійної зміни $\Delta_m G^{ex}$. Чим більше міді, тим менший за абсолютною величиною надлишковий внесок. Очевидно, в цьому для даних систем проявляється роль міді як слабкого акцептора електронів. Зміна вмісту нікелю уздовж променів CuTiHf–Ni та CuTiZr–Ni призводить до більш помітного впливу на концентраційний хід надлишкових термодинамічних властивостей. На кривих концентраційної залежності спостерігаються чітко виражені мінімуми $\Delta_m H$ і $\Delta_m S^{ex}$ при $x_{Ni}=0,5-0,6$. Такий концентраційний хід функцій може бути пов'язаний з тим, що серед розглянутих металів нікель є найбільш сильним акцептором електронів.

Уздовж всіх перерізів ізотерми $\Delta_m G$ досягають мінімуму поблизу еквіатомного сплаву. Цей результат спостерігається на фоні різних за величиною, знаком і характером концентраційної залежності надлишкових складових $\Delta_m H$ і $\Delta_m S^{ex}$. Очевидно, даний ефект зумовлено компенсацією додатного внеску ентропійної складової в $\Delta_m G$ від'ємним ентальпійним внеском.

Результати розрахунку термодинамічних функцій змішування еквіатомних чотирикомпонентних сплавів для п'яти чотирикомпонентних систем, проведеного для температури 1873 К, представлені в табл. 4.7. Звертає на себе увагу те, що для більшості систем однакові властивості виявляються досить близькими за значеннями. Виняток становить тільки система Cu–Ti–Zr–Hf, для якої функції $\Delta_m H$, $\Delta_m S^{ex}$, $\Delta_m G^{ex}$ і $\Delta_m G$ являються помітно меншими за абсолютними значеннями, а функція $\Delta_m S$ – помітно більшою. Це може бути пов'язано з тим, що дана система є єдиною, що не включає до свого складу

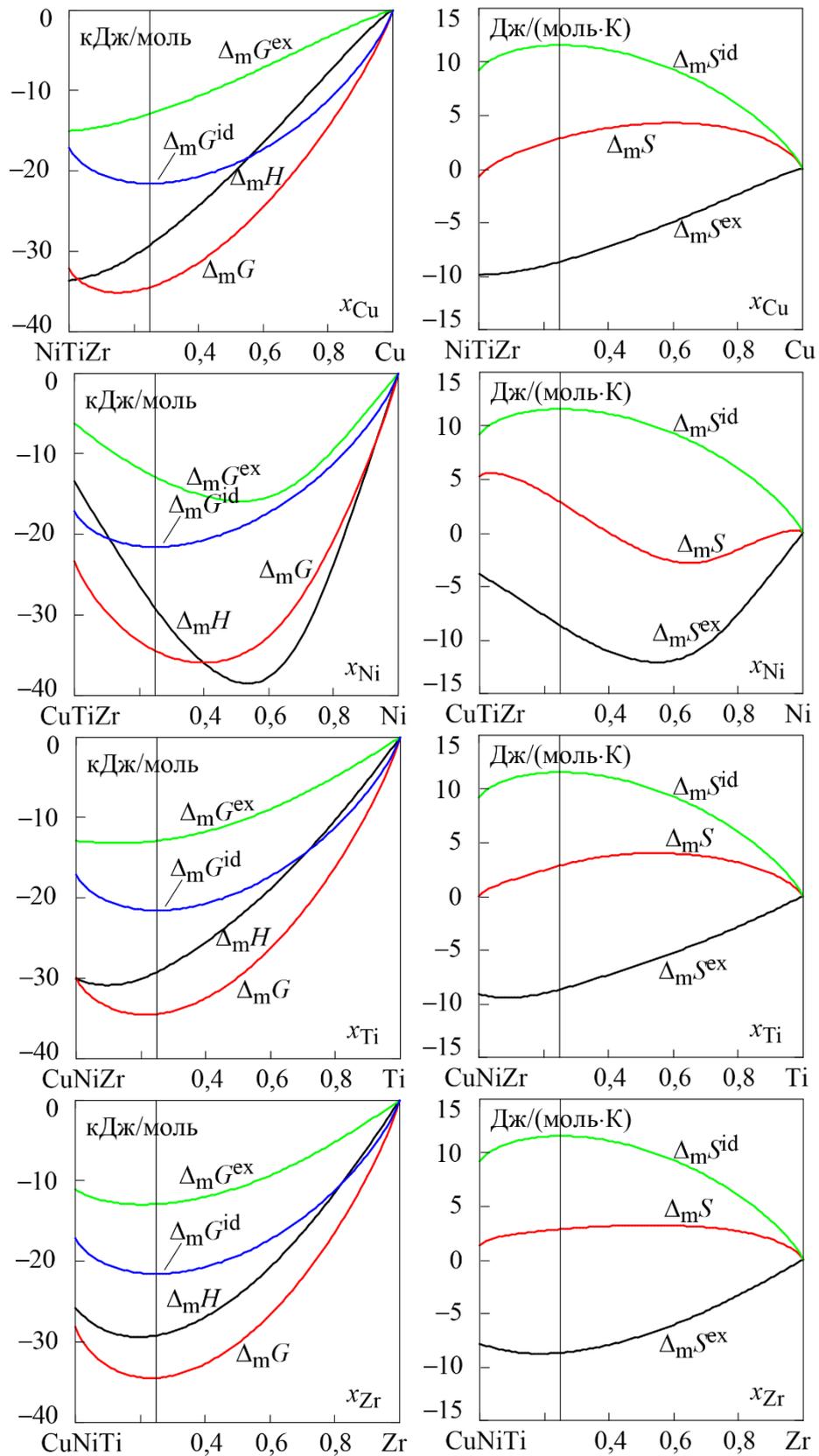


Рис. 4.34 – Термодинамічні функції змішування розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr розраховані при 1873 К

Таблица 4.7

Термодинамічні властивості чотирикомпонентних еквіатомних рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, розраховані по MAP при 1873 К

Сплав	$\Delta_m H$	$\Delta_m S^{ex}$	$\Delta_m G^{ex}$	$\Delta_m S$	$\Delta_m G$
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль
CuNiTiZr	-29,2	-8,7	-12,9	2,8	-34,5
CuNiTiHf	-27,5	-8,4	-11,7	3,1	-33,3
CuTiZrHf	-11,2	-2,8	-5,9	8,7	-27,5
CuNiZrHf	-31,0	-10,3	-11,7	1,2	-33,3
NiTiZrHf	-23,5	-6,0	-12,2	5,5	-33,8

нікель – найсильніший акцептор електронів серед металів, що утворюють розглянуті системи. Тому в даній системі спостерігається помітно менша інтенсивність взаємодії компонентів, що позначається на значеннях термодинамічних функцій змішування.

Як було зазначено вище, для цих чотирикомпонентних еквіатомних сплавів ідеальна складова ентропії змішування дорівнює $\Delta_m S^{id} = 11,5$ Дж/(моль·К), і внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування при 1873 К дорівнює $\Delta_m G^{id} = -21,6$ кДж/моль. Зіставляючи останнє число зі значеннями $\Delta_m G$, можна відзначити, що внесок $\Delta_m G^{id}$ при температурах існування рівноважних еквіатомних розплавів становить 60...75% від значень $\Delta_m G$.

Таблица 4.8

Термодинамічні властивості чотирикомпонентних еквіатомних рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, розраховані по MAP при 800 К

Сплав	$\Delta_m H$	$\Delta_m S^{ex}$	$\Delta_m G^{ex}$	$\Delta_m S$	$\Delta_m G$
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль
CuNiTiZr	-42,1	-19,2	-26,8	-7,6	-36,0
CuNiTiHf	-40,1	-17,4	-26,1	-5,9	-35,4
CuTiZrHf	-21,1	-10,7	-12,5	0,8	-21,8
CuNiZrHf	-46,6	-22,3	-28,8	-10,7	-38,0
NiTiZrHf	-31,2	-12,0	-21,6	-0,5	-30,8

Розрахунки, які були виконані для аналогічних розплавів при 800 К, температурі обраної в якості усередненого значення температури аморфізації, показали, що для області переохолодження характерне збільшення за абсолютною величиною ентальпії змішування і надлишкової ентропії змішування, табл. 4.8. Крім цього, з пониженням температури зменшується абсолютна величина ідеального вкладу в енергію Гіббса, що становить при 800 К для екіатомного складу $\Delta_m G^{id} = -9,2$ кДж/моль. Внаслідок спільної дії зазначених вище факторів, при зниженні температури на більш ніж 1000 К, енергія Гіббса змішування екіатомних сплавів змінюється незначно. На цьому фоні відносний внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування зменшується до 25...40%.

4.5 Термодинамічні властивості п'ятикомпонентних екіатомних розплавів

Як показали результати досліджень, для розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf характерна інтенсивна взаємодія різносортих атомів, обумовлена парними взаємодіями CuTi, CuZr, CuHf, NiTi, NiZr і NiHf, в результаті дії яких термодинамічні функції змішування демонструють сильні від'ємні відхилення від ідеальності. Ідеальна складова ентропії змішування екіатомного сплаву CuNiTiZrHf має значення $\Delta_m S^{id} = 13,4$ Дж/(моль·К). При 1873 К внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування дорівнює $\Delta_m G^{id} = -25,1$ кДж/моль. Розраховані з використанням представлених в підрозділі 4.3 параметрів бази даних значення надлишкових термодинамічних функцій змішування рідкого сплаву при 1873 К дорівнюють $\Delta_m H = -25,6$ кДж/моль, $\Delta_m S^{ex} = -7,5$ Дж/(моль·К), $\Delta_m G^{ex} = -11,5$ кДж/моль. Для ентропії та енергії Гіббса змішування були отримані значення $\Delta_m G = -36,6$ кДж/моль і $\Delta_m S = 5,9$ Дж/(моль·К). При такому співвідношенні значень $\Delta_m G^{id}$ і $\Delta_m G$ можна говорити про істотний внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування для розплаву CuNiTiZrHf.

Представлені вище значення термодинамічних функцій мало відрізняються від відповідних значень, представлених в табл. 4.7 для чотирикомпонентних еквіатомних рідких сплавів. Можна відзначити, що тільки $\Delta_m G$ п'ятикомпонентних сплавів виявляється менше аналогічної величини для чотирикомпонентних. Очевидною причиною цього є різниця в $\Delta_m G^{id}$, характерна для цих систем.

На рис. 4.35 показані результати розрахунків термодинамічних функцій змішування уздовж перерізів, які з'єднують чисті метали з еквіатомними сплавами в граничних чотирикомпонентних системах NiTiZrHf–Cu, CuTiZrHf–Ni, CuNiZrHf–Ti, CuNiTiHf–Zr і CuNiTiZr–Hf. На рис. 4.35 для кожного з перерізів вертикальної рискою показаний склад п'ятикомпонентного еквіатомного сплаву.

Важливим і не розглянутим ніким раніше залишається питання про те, чи припадає мінімум енергії Гіббса змішування системи на склад еквіатомного розплаву. Як і в розглянутому вище випадку для чотирикомпонентних систем, слід зазначити, що, незважаючи на відмінності в концентраційному ході і значеннях складових, функція $\Delta_m G$ демонструє дуже подібний профіль уздовж кожного з перерізів і досягає мінімального значення поблизу еквіатомного складу. У разі системи сильно взаємодіючих компонентів Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, рис. 4.35, значення $\Delta_m G$ еквіатомного розплаву близькі до мінімального значення, але в кожному з розрахованих перерізів мінімум функції виявляється незначно зміщеним в сторону нікелю або нікелю і міді. Таким чином, на прикладі розглянутого п'ятикомпонентного еквіатомного розплаву, можна стверджувати, що сильні парні взаємодії можуть зміщувати мінімум енергії Гіббса змішування в сторону від еквіатомного складу.

Для розплаву CuNiTiZrHf спільна дія вкладів $\Delta_m G^{id}$ і $\Delta_m G^{ex}$ в широкому інтервалі температур забезпечує його високу термодинамічну стабільність. При охолодженні розплаву внесок $\Delta_m G^{id}$ зменшується за абсолютною величиною. Проте, його спільна дія зі зростаючим по абсолютній величині внеском $\Delta_m G^{ex}$ забезпечує високу термодинамічну стабільність розплаву.

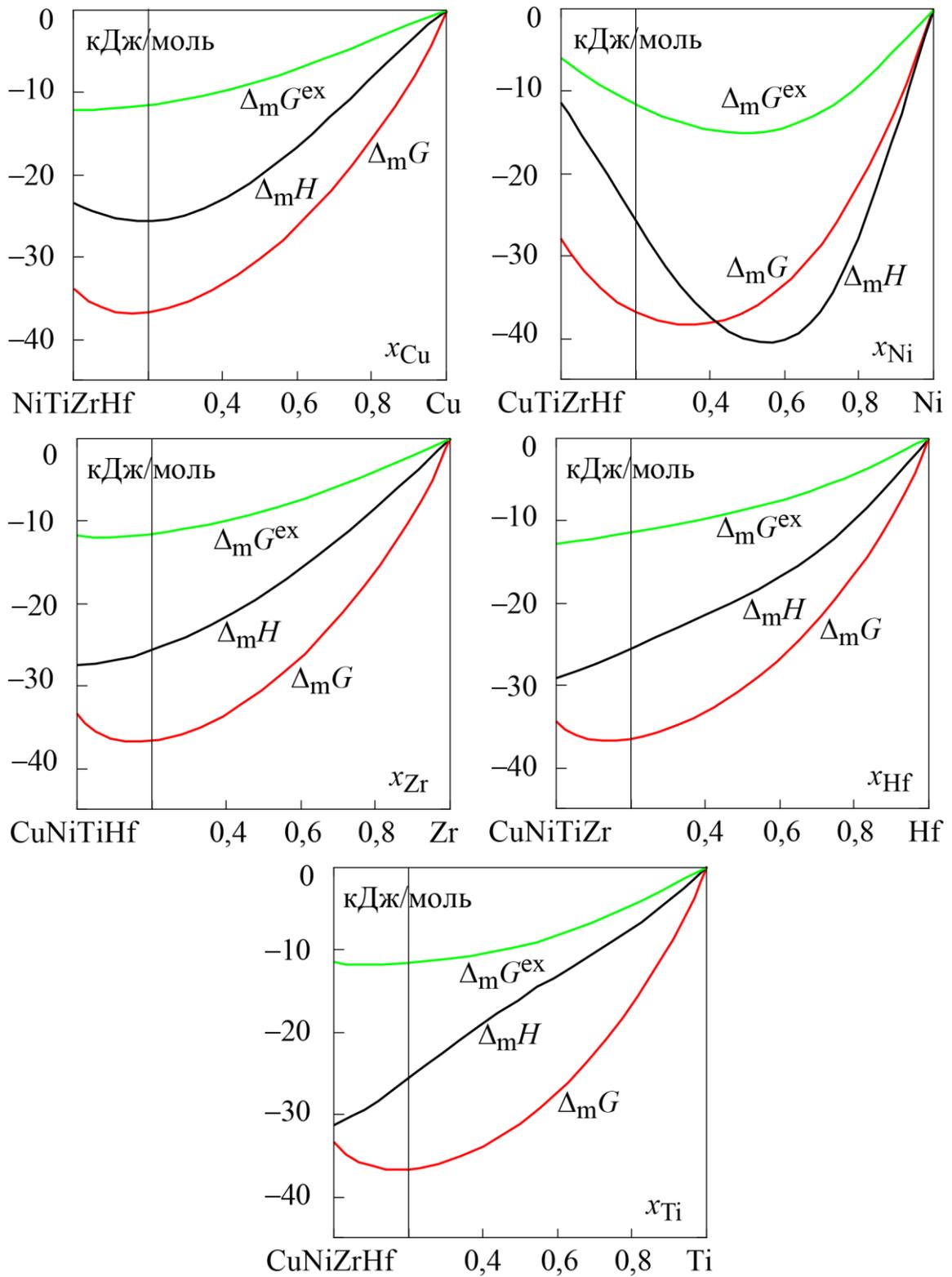


Рис. 4.35 – Термодинамічні функції змішування в системі Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, розраховані при 1873 К

Таким чином, з точки зору термодинаміки металевих розплавів, принциповим моментом для утворення аморфних сплавів є наявність в розплавах сильних парних взаємодій, які забезпечують від'ємний внесок надлишкової складової в енергію Гіббса змішування.

В роботах [250,266,267] були представлені результати розрахунків термодинамічних властивостей двадцяти одного еквіатомного п'ятикомпонентного розплаву аморфоутворюючих систем. Розрахунки були виконані при 1873 і 800 К, і їх результати наведені в табл. 4.9 і 4.10 відповідно.

Метали, що утворюють надані в таблицях ВЕС, за їх розташуванням у Періодичній системі елементів можна розділити на дві групи: Ti, Zr, Hf – ранні перехідні метали (РПМ) і Cu, Ni, Fe, Co – пізні перехідні метали (ППМ). Таким чином, представлені в таблицях сплави можна розділити на три типи: 4ППМ–1РПМ (три системи); 3ППМ–2РПМ (дванадцять систем); 2ППМ–3РПМ (шість систем).

Аналізуючи результати розрахунків при 1873 К, табл. 4.9, можна відзначити наступне: для енергії Гіббса змішування $\Delta_m G$, надлишкової енергії Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex}$, ентальпії змішування $\Delta_m H$ і надлишкової ентропії змішування $\Delta_m S^{ex}$ характерні від'ємні значення властивостей, а для ентропії змішування $\Delta_m S$ – додатні. Додатні значення функції $\Delta_m S$ обумовлені тим, що її ідеальна складова перевершує внесок від надлишкової складової ентропії змішування $\Delta_m S^{ex}$. Таким чином, в температурній області рівноважного існування рідкої фази її термодинамічна стабільність збільшується за рахунок ентропійної складової. Розраховані значення демонструють розкид для функцій $\Delta_m H$, $\Delta_m G^{ex}$ і, особливо, для $\Delta_m S$ та $\Delta_m S^{ex}$. Слід зазначити, що, незважаючи на сильний розкид в значеннях цих складових, для величин енергії Гіббса змішування $\Delta_m G$ спостерігається найменша дисперсія – більшість розрахованих значень цієї функції потрапляють в інтервал $-30 \dots -39$ кДж/моль.

Таблиця 4.9

Термодинамічні властивості рідких п'ятикомпонентних еквіатомних сплавів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, розраховані по МАР при 1873 К

Сплав	$\Delta_m H$	$\Delta_m S^{\text{ex}}$	$\Delta_m G^{\text{ex}}$	$\Delta_m S$	$\Delta_m G$
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль
Системи типу 4ППМ–1РПМ					
CoCuFeNiTi	–10,94	–2,43	–6,4	10,96	–31,46
CoCuFeNiZr	–14,08	–4,44	–5,77	8,95	–30,84
CoCuFeNiHf	–15,38	–5,64	–4,82	7,74	–29,88
Системи типу 3ППМ–2РПМ					
CoCuFeTiZr	–18,17	–4,87	–9,04	8,51	–34,11
CoCuFeTiHf	–20,47	–5,63	–9,92	7,75	–34,99
CoCuFeZrHf	–22,63	–7,18	–9,19	6,21	–34,26
CoCuNiTiZr	–29,28	–9,79	–10,94	3,59	–36,0
CoCuNiTiHf	–30,0	–10,38	–10,56	3,0	–35,62
CoCuNiZrHf	–33,10	–12,13	–10,39	1,25	–35,45
CoFeNiTiZr	–30,18	–9,22	–12,91	4,16	–37,98
CoFeNiTiHf	–32,55	–10,70	–12,50	2,68	–37,57
CoFeNiZrHf	–34,1	–11,84	–11,93	1,55	–37,0
CuFeNiTiZr	–23,11	–5,34	–13,12	8,04	–38,18
CuFeNiTiHf	–22,70	–5,53	–12,34	7,85	–37,41
CuFeNiZrHf	–26,03	–7,83	–11,37	5,55	–36,43
Системи типу 2ППМ–3РПМ					
CoCuTiZrHf	–24,85	–8,96	–8,11	4,42	–33,17
CoFeTiZrHf	–27,47	–8,98	–10,66	4,41	–35,72
CoNiTiZrHf	–35,70	–12,19	–12,87	1,19	–37,93
CuFeTiZrHf	–13,16	–1,46	–10,43	11,93	–35,49
CuNiTiZrHf	–25,60	–7,50	–11,50	5,90	–36,60
FeNiTiZrHf	–28,81	–8,02	–13,8	5,37	–38,86

Найменші відхилення від ідеальності надлишкових термодинамічних функцій $\Delta_m H$, $\Delta_m G^{\text{ex}}$, $\Delta_m S^{\text{ex}}$ і найбільші значення функції $\Delta_m S$ демонструють системи типу 4ППМ–1РПМ, що містять одночасно чотири пізніх перехідних металів (Co, Fe, Ni, Cu) і тільки один ранній перехідний метал, а також сплави,

які містять одночасно титан, залізо і мідь. Також можна виділити сплави 3ППМ–2РПМ і 2ППМ–3РПМ, що містять одночасно кобальт і нікель, для яких функції $\Delta_m H$, $\Delta_m G^{ex}$, $\Delta_m S^{ex}$ досягають найбільших за абсолютною величиною від’ємних значень, а функція $\Delta_m S$ має найменші значення.

Таблиця 4.10

Термодинамічні властивості рідких п’ятикомпонентних еквіатомних сплавів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, розраховані по МАР при 800 К

Сплав	$\Delta_m H$	$\Delta_m S^{ex}$	$\Delta_m G^{ex}$	$\Delta_m S$	$\Delta_m G$
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль
Системи типу 4ППМ–1РПМ					
CoFeNiCuTi	–24,39	–13,51	–13,58	–0,13	–24,29
CoFeNiCuZr	–26,20	–14,07	–14,94	–0,69	–25,64
CoFeNiCuHf	–36,34	–21,01	–19,53	–7,63	–30,24
Системи типу 3ППМ–2РПМ					
CoCuFeTiZr	–35,47	–18,07	–21,02	–4,69	–31,73
CoCuFeTiHf	–42,20	–21,83	–24,74	–8,45	–35,45
CoCuFeZrHf	–44,54	–23,22	–25,97	–9,84	–36,67
CoCuNiTiZr	–48,18	–24,05	–28,95	–10,67	–39,65
CoCuNiTiHf	–47,40	–23,11	–28,91	–9,72	–39,62
CoCuNiZrHf	–48,75	–23,54	–29,92	–10,16	–40,62
CoFeNiTiZr	–47,79	–22,83	–30,13	–9,45	–40,83
CoFeNiTiHf	–55,88	–28,94	–32,73	–15,56	–43,43
CoFeNiZrHf	–54,74	–27,31	–32,89	–13,93	–43,60
CuFeNiTiZr	–38,95	–18,00	–24,55	–4,62	–35,25
CuFeNiTiHf	–40,34	–18,09	–25,87	–4,71	–36,57
CuFeNiZrHf	–46,01	–22,73	–27,83	–9,34	–38,53
Системи типу 2ППМ–3РПМ					
CoCuTiZrHf	–40,77	–20,82	–24,12	–7,44	–34,82
CoFeTiZrHf	–43,04	–20,29	–26,81	–6,91	–37,52
CoNiTiZrHf	–51,92	–23,79	–32,89	–10,41	–43,59
CuFeTiZrHf	–28,47	–13,14	–17,95	0,24	–28,66
CuNiTiZrHf	–37,87	–16,95	–24,31	–3,57	–35,01
FeNiTiZrHf	–37,31	–14,2	–25,95	–0,82	–36,65

Відносний внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування при 1873 К для п'ятикомпонентних еквіатомних рідких сплавів аморфоутворюючих систем на основі перехідних металів змінюється в межах 65...85%.

При зниженні температури розплавів до температури аморфізації, як впливає з табл. 4.10, у всіх системах спостерігається зменшення ентропії змішування, яка при температурі аморфізації набуває від'ємних значень, що пов'язано зі значним зростанням абсолютних величин надлишкової ентропії змішування $\Delta_m S^{\text{ex}}$ на фоні незмінного конфігураційного внеску, що залишився. Зіставлення відповідних стовпців табл. 4.9 і 4.10 показує, що в середньому абсолютне значення функції $\Delta_m S^{\text{ex}}$ збільшується в 3 рази. Для ентальпії змішування і надлишкової енергії Гіббса змішування від'ємні відхилення від ідеальності стають більш яскраво вираженими. При цьому абсолютні значення цих функцій збільшуються в середньому в 2 рази для $\Delta_m H$ і в 2,5 рази для $\Delta_m G^{\text{ex}}$. В той же час, взаємні зміни складових енергії Гіббса змішування $\Delta_m G$ такі, що дана функція при температурі 800 К має набір значень $-24...-44$ кДж/моль. Для зазначених вище систем з найбільш слабкими від'ємними відхиленнями від ідеальності надлишкових термодинамічних функцій змішування, значення $\Delta_m G$ при 800 К за абсолютною величиною зменшилися. У системах ЗППМ–2РПМ і 2ППМ–3РПМ, що містять одночасно кобальт і нікель, з пониженням температури спостерігається помітне підвищення термодинамічної стабільності розплавів.

Відносний внесок ідеальної складової енергії Гіббса змішування п'ятикомпонентного еквіатомного сплаву, який при 800 К становить $\Delta_m G^{\text{id}} = -10,7$ кДж/моль, при зниженні температури становить 20...45%. Таким чином, при зниженні температури з 1873 до 800 К в еквіатомних п'ятикомпонентних аморфоутворюючих розплавах перехідних металів внесок ідеальної складової енергії Гіббса змішування зменшується в 2...3 рази, але при цьому залишається помітним і дає суттєвий внесок в термодинамічну стабільність таких розплавів.

РОЗДІЛ 5

РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ СТУПЕНЯ БЛИЖНЬОГО ХІМІЧНОГО ПОРЯДКУ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗПЛАВАХ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ СИСТЕМ І ПРОГНОЗУВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ ОБЛАСТЕЙ АМОРФІЗАЦІЇ

У цьому розділі будуть розглянути аспекти застосування МАР для моделювання ступеня ближнього хімічного порядку та інтерпретації концентраційних областей аморфізації двокомпонентних розплавів заліза з титаном, цирконієм і гафнієм і трикомпонентних систем, а також буде зроблено прогноз для чотири- і п'ятикомпонентних розплавів.

Всі розрахунки будуть проведені з використанням параметрів представленої в табл. 4.6 бази даних, яка описує термодинамічні властивості розплавів аморфоутворюючих систем в рамках МАР.

5.1 Методика моделювання ступеня ближнього хімічного порядку в розплавах і прогнозування концентраційних областей аморфізації

Відповідно з наведеним в підрозділі 2.2 докладним описом, модель асоційованого розчину розглядає металевий розплав як систему взаємодіючих частинок, в якій встановлюється хімічна рівновага між одноатомними частинками компонентів і асоціатами з них. Таким чином, відхиленню термодинамічних властивостей розплавів від ідеальності у відповідність ставиться фізичний процес утворення в них асоціатів, а розглянута модель є не тільки зручним механізмом опису властивостей розплавів, а носить феноменологічний характер.

Як було показано в Розділі 4, модель асоційованого розчину ефективна для опису експериментально досліджених термодинамічних функцій змішування розплавів і їх прогнозування в невивчених концентраційних

областях, для моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів в широких інтервалах температур, а також для прогнозування властивостей розплавів багатокомпонентних систем.

Ще одним аспектом використання моделі асоційованого розчину, на який вказано в публікаціях [46,61,85,241,252,268–274], є можливість використовувати її уявлення 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 більше ступінь ближнього хімічного порядку в розплаві.

В якості прикладу розглянемо результати моделювання ступеня ближнього хімічного порядку для розплавів системи Ni–Zr. Згідно з представленими в табл. 4.6 параметрам MAP, в розплавах нікелю і цирконію розглядається утворення двох асоціатів – NiZr і Ni₃Zr [85]. Як видно з рис. 5.1, при 1873 K в асоційованому розчині переважають асоціати NiZr. Мольна частка асоціатів Ni₃Zr відносно висока тільки в сплавах, багатих нікелем. Сумарний вміст асоціатів у розчині великий. Для сплавів, близьких за складом до еквіатомного, $\Sigma x_{\text{assoc}} > 0,5$ і в максимумі досягає 0,7. При зниженні температури рівновага зміщується в бік утворення асоціатів і їх сумарний вміст, також як і вміст кожного з них, збільшується. Ця ситуація відображає збільшення від'ємних відхилень термодинамічних властивостей розплавів від ідеальної поведінки зі зниженням температури. Про що свідчить зміна термодинамічних властивостей розплавів, а саме термодинамічних активностей компонентів, які в рамках формалізму MAP рівні мольним часткам неасоційованих атомів – $a_{\text{Zr}} \equiv x_{\text{Zr}}$, $a_{\text{Ni}} \equiv x_{\text{Ni}}$. Зі зниженням температури термодинамічні активності нікелю і цирконію стають меншими. При цьому сумарний вміст асоціатів в розчині збільшується і досягає в максимумі 0,79 при 1673 K, 0,87 при 1473 K, 0,98 при 1073 K. При зниженні температури до 800 K впорядкування в асоційованому розчині

для системи Ni–Zr стає максимальним. При цьому можна відзначити концентраційний відрізок $x_{Zr} \approx 0,25-0,5$, в якому практично всі частинки залучені в утворення асоціатів, тому Σx_{assoc} наближається до одиниці, а значення термодинамічних активностей компонентів наближаються до нуля.

Окреслене коло можливостей моделі асоційованого розчину з найбільшою ефективністю може бути реалізоване при розгляді термодинамічних функцій змішування розплавів аморфоутворюючих систем.

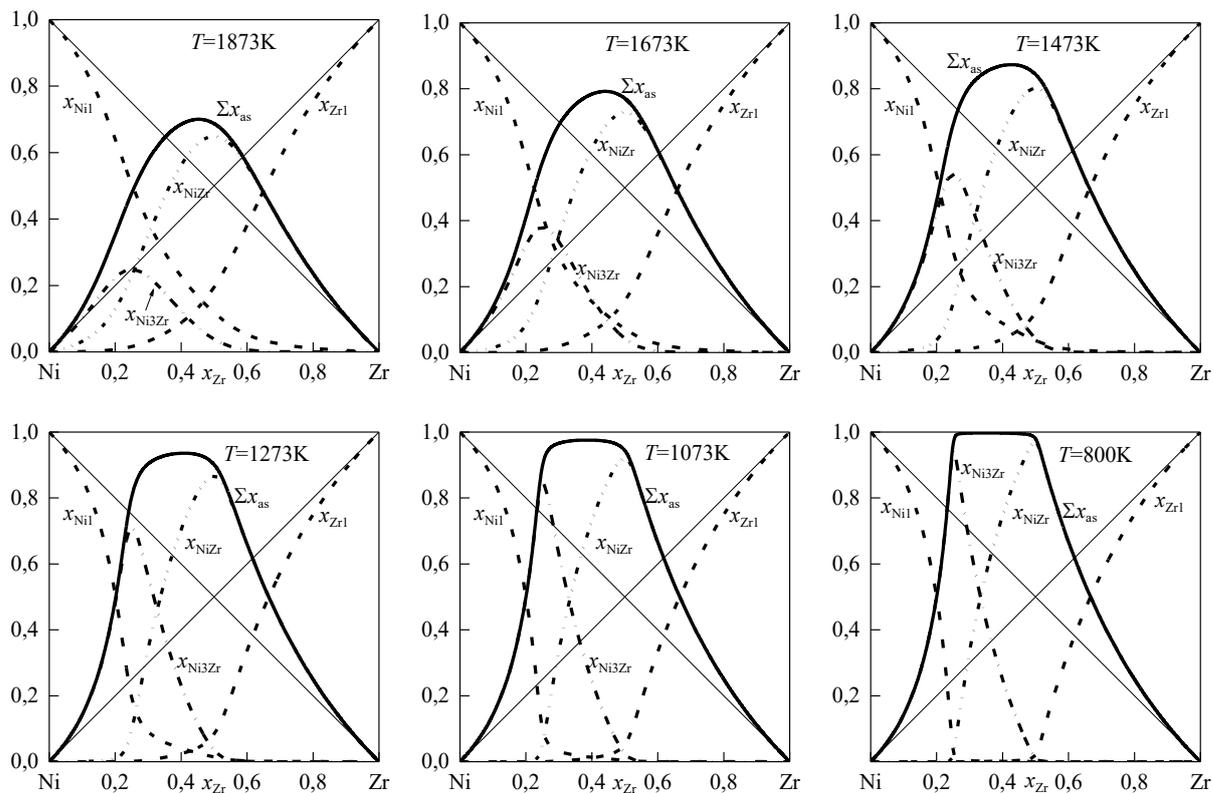


Рис. 5.1 – Склад асоційованого розчину, розрахований по МАР в інтервалі температур від 800...1873 К для рідких сплавів Ni–Zr

По-перше, це розплави металів, що сильно взаємодіють, в яких від’ємні відхилення термодинамічних функцій змішування від ідеальності можуть бути пов’язані з утворенням асоціатів з них. По-друге, з технологічної точки зору, отримання аморфних сплавів відбувається в широкому інтервалі температур: від температурної області їх рівноважного існування (технологічного перегріву вище температури ліквідуса) до температури

аморфізації сплаву, і фундаментальний розгляд процесу аморфізації вимагає ефективного інструменту моделювання температурної залежності термодинамічних властивостей розплавів. По-третє, більшість промислових аморфних сплавів є багатокомпонентними, що також вимагає ефективного інструменту для розрахунку їх термодинамічних властивостей виходячи з даних про властивості розплавів з меншим числом компонентів. По-четверте, всі зазначені вище завдання мають бути вирішені в рамках єдиного підходу, що забезпечує збереження фізичного сенсу і безперервність опису функцій при зміні складу, температури або числа компонентів розплаву.

Більше того, як було показано в [275], уявлення MAP можуть бути корисними для прогнозування концентраційного інтервалу аморфізації розплавів двокомпонентних систем. Згідно з емпіричним правилом в його сучасному формулюванні [223,276,277], аморфізація загартуванням з рідини протікає успішно для розплавів, сумарна молярна частка асоціатів $\Sigma\chi_{\text{assoc}}$ в яких при температурах близьких до температури аморфізації перевищує 0,3.

Дію цього емпіричного правила можна розглянути на прикладі двокомпонентних систем Ni–(Ti, Zr, Hf) і Cu–(Ti, Zr, Hf), висока здатність розплавів яких до аморфізації загартуванням є широко відомою. На рис. 5.2 представлені результати розрахунку складу асоційованого розчину в двокомпонентних системах нікелю та міді з титаном, цирконієм і гафнієм при температурі 800 К, яка була обрана в якості середньої температури аморфізації для розплавів даних систем, відповідно до інформації, що міститься в підрозділі 1.5 і Додатку Б. Також на рис. 5.2 для цих систем представлена інформація про склади аморфних сплавів і температурах їх кристалізації T_x відповідно до [106–131,133,139–142]. З рис. 5.2 видно, що прогнозовані за емпіричним правилом концентраційні інтервали аморфізації задовільно узгоджуються з експериментальними даними про хімічний склад аморфних сплавів. Таким чином, запропонована методика вдало інтерпретує відомі інтервали аморфізації для детально досліджених систем. Похибка у

визначенні границь концентраційних інтервалів аморфізації не перевищує 10 % ат, а в більшості випадків є ще меншою.

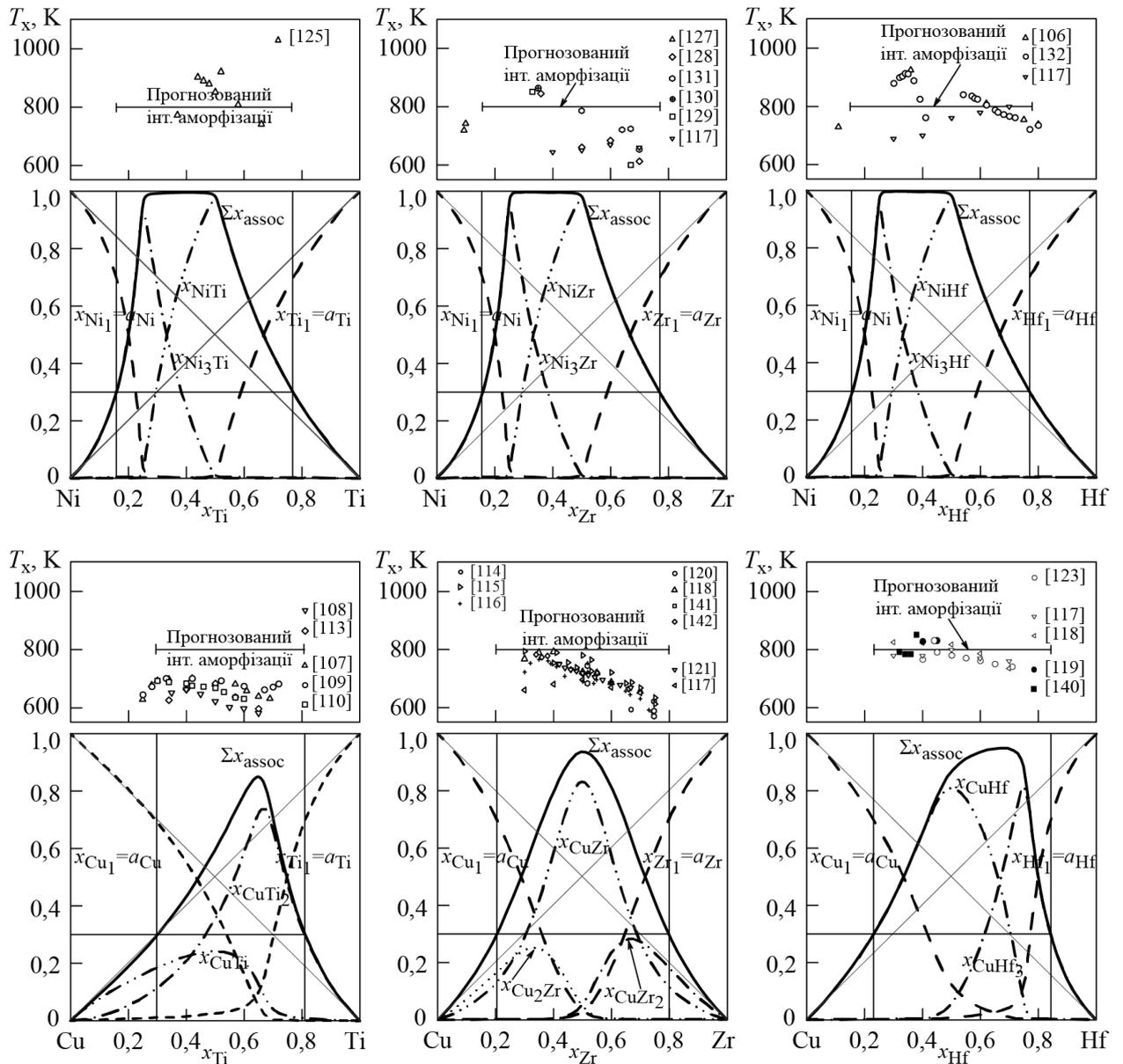


Рис. 5.2 – Склад асоційованого розчину при температурі 800 К, прогнозовані інтервали отримання аморфних сплавів систем (Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf), а також склади аморфних сплавів і відповідні температури кристалізації згідно з результатами експериментальних робіт (вказані в легенді)

5.2 Узагальнення результатів прогнозування і відомих концентраційних областей аморфізації для розплавів двокомпонентних систем Fe–IVB метал

На рис. 5.3 представлені результати розрахунку складу асоційованого розчину в двокомпонентних системах заліза з титаном, цирконієм і гафнієм при температурі 800 К, яка була обрана в якості середньої температури аморфізації для розплавів даних систем. Також для цих систем представлена інформація про склади аморфних сплавів і температури їх кристалізації T_x відповідно до даних робіт [104,122,127,133–138].

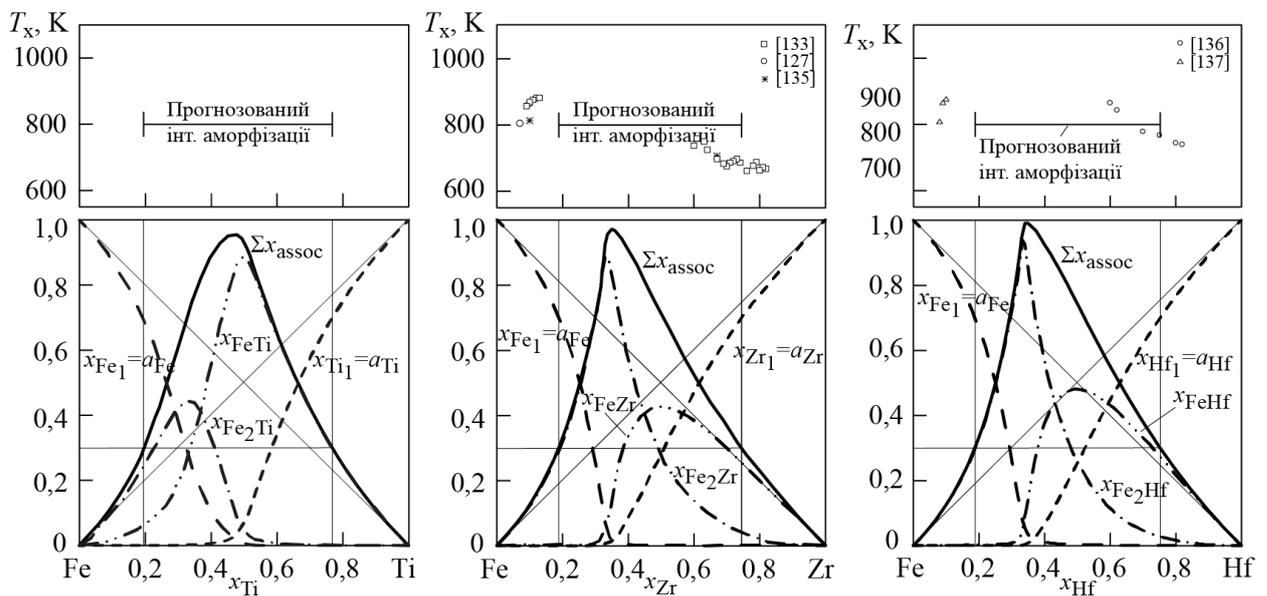


Рис. 5.3 – Склад асоційованого розчину при температурі 800 К, прогнозовані інтервали отримання аморфних сплавів систем Fe–(Ti, Zr, Hf), а також склади аморфних сплавів і відповідні температури кристалізації згідно з результатами експериментальних робіт (вказані в легенді)

Як видно з наведених рисунків, розплави розглянутих систем схильні до хімічного впорядкування при переохолодженні, про що свідчить висока сумарна мольна доля асоціатів. У відповідності до емпіричного правила на рис. 5.3 нами були відкладені концентраційні відрізки, які відповідають мольній долі асоціатів $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,3$.

Згідно з емпіричним правилом інтервал аморфізації розплавів системи Fe–Zr становить $x_{Zr} = 0,2–0,78$. Він виявляється дещо вужчим за концентраційний інтервал $x_{Zr} = 0,07–0,82$, в якому були одержані аморфні сплави в роботах [104,122,127,133–135]. Разом з тим, прогнозований концентраційний інтервал аморфізації розплавів системи Fe–Zr задовільно інтерпретує експериментальний.

Прогнозований концентраційний інтервал аморфізації розплавів системи Fe–Hf становить $x_{Hf} = 0,19–0,74$. Цей результат добре узгоджується з результатами робіт [136–138], в яких були одержані аморфні сплави в інтервалі складів $x_{Hf} = 0,08–0,82$.

Концентраційний інтервал аморфізації розплавів системи залізо–титан недосліджений. Але висока термодинамічна стабільність розплавів системи Fe–Ti та її зростання з пониженням температури (рис. 4.4) вказують на їх потенційно високу здатність до аморфізації. Як видно рис. 5.3, наш прогноз для концентраційної області аморфізації розплавів цієї системи $x_{Ti} = 0,19–0,77$.

Зіставляючи прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації і склади експериментально отриманих аморфних сплавів можна відзначити їх однозначну відповідність. Разом з тим, необхідно зазначити, що аморфні сплави були одержані експериментально в концентраційних інтервалах, які знаходяться поблизу складів евтектик у відповідних системах і розділені на діаграмах стану тугоплавкими сполуками загального складу Fe_2Me . Тому треба розуміти, що можливість отримання аморфних сплавів поблизу еквіатомної області систем Fe–IVB-метал можливо тільки за умов подолання певних технологічних труднощів.

5.3 Узагальнення результатів прогнозування і відомих концентраційних областей аморфізації для розплавів трикомпонентних систем

В даній роботі розглянуте вище емпіричне правило визначення

концентраційних областей аморфізації розплавів буде вперше поширено на трикомпонентні системи.

На рис. 5.4, як приклад, представлена температурна залежність сумарної частки асоціатів в розплавах систем Ni–Ti–Hf. Ентальпії змішування розплавів системи були вперше вивчені авторами цієї роботи і, разом з інформацією про термодинамічні функції змішування розплавів граничних двокомпонентних систем, послужили основою для знаходження параметрів MAP. У підрозділі 4.2 розплави системи Ni–Ti–Hf охарактеризовані як розчини зі значними від’ємними відхиленнями термодинамічних функцій змішування від ідеальності, рис. 4.16, 4.17, 4.19–4.21, які пов’язані із сильними міжчастинковими взаємодіями NiTi і NiHf.

Представлені на рис. 5.4 результати розрахунку сумарного вмісту асоціатів є суперпозицією одночасного утворення в трикомпонентних розплавах двокомпонентних асоціатів Ni₃Ti, NiTi, Ni₃Hf і NiHf, пов’язаних з відповідними двокомпонентними системами. Як видно з результатів розрахунку, навіть при температурах рівноважного існування розплавів для них є характерним істотне впорядкування. Так при 1873 К в центральній частині концентраційного трикутника можна відмітити велику область, для якої сумарна мольна частка асоціатів перевищує 0,3. При постійній температурі інтенсивність хімічної взаємодії в системі знижується зі зменшенням вмісту нікелю і зміщенням фігуративного точки в бік системи Ti–Hf, для термодинамічних властивостей розплавів якої характерні лише незначні від’ємні відхилення від ідеальності.

Як видно з рис. 5.4, з пониженням температури сумарний вміст асоціатів стає більшим, а, отже, збільшується ступінь ближнього хімічного порядку. Такий результат задовільно узгоджується з уявленнями про те, як температура впливає на впорядкування в металевих розплавах. Уже при переохолодженні розплавів до 1273 К у великих концентраційних областях трикутника сумарний вміст асоціатів в розчині перевищує значення 0,9. З подальшим зниженням температури такі концентраційні області розширюються.

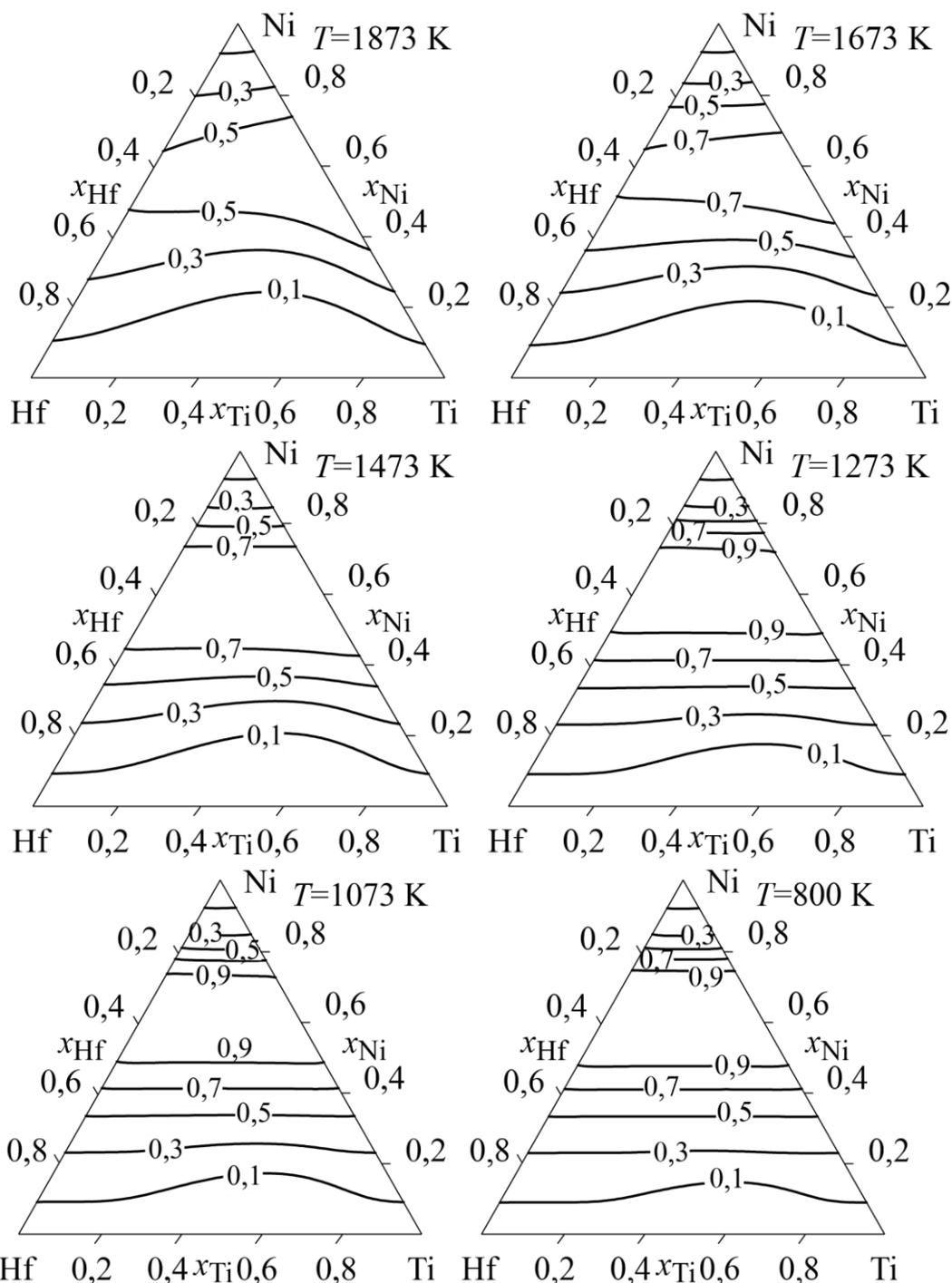


Рис. 5.4 – Сумарна мольна частка асоціатів Σx_{assoc} в розплавах системи Ni–Ti–Hf, розрахована в рамках MAP при різних температурах

Наступні розрахунки складу асоційованого розчину були виконані нами для розплавів інших трикомпонентних систем, що входять в базу даних, представлену в підрозділі 4.3. Розрахунки були проведені для температури 800 К, яка, згідно з літературними даними, наведеними в підрозділі 1.5 і

Додатку В, може бути використана як орієнтовне значення температури аморфізації розплавів розглянутих трикомпонентних систем. Отримані ізотерми сумарного вмісту асоціатів показані на рис. 5.5–5.7. З рисунків видно, що в широких концентраційних областях Σx_{assoc} досягає значень, які суттєво відрізняються від нуля. Це свідчить про сильну міжчастинкову взаємодію компонентів розплавів, яка призводить до їх упорядкування і формування ближнього хімічного порядку. Наслідком цього є сильні від'ємні відхилення термодинамічних властивостей розплавів від ідеальності, що збільшуються з пониженням температури аж до температури аморфізації.

Особливий інтерес на рис. 5.5–5.7 представляють ізотерми сумарного вмісту асоціатів $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,3$. Згідно зазначеного вище емпіричного правила, для кожної з систем вони обмежують концентраційні інтервали аморфізації загартуванням з рідини.

На рис. 5.8 положення ізотерм $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,3$ порівняно із експериментальною інформацією про склади аморфних сплавів в системах Cu–Ti–Zr, Cu–Hf–Ni, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr і Ni–Ti–Zr. Представлені на даному рисунку системи відносяться до числа тих, для яких явище аморфізації загартуванням з рідкого стану трикомпонентних розплавів і двокомпонентних розплавів обмежуючих систем вивчено детально. Посилання на роботи, що присвячені вивченню аморфізації відповідних розплавів, наведені в легенді до рисунків.

Можна помітити, що для розглянутих систем Cu–Ti–Zr (рис. 5.8, а), Cu–Hf–Ni (рис. 5.8, б), Cu–Ni–Ti (рис. 5.8, в) і Cu–Ni–Zr (рис. 5.8, г), концентраційні області аморфізації яких загартуванням з рідини вивчені найбільш детально, спостерігається не тільки якісний, але й кількісний збіг результатів прогнозу і експерименту. Для системи Ni–Ti–Zr (рис. 5.8, д) аморфізація розплавів загартуванням з рідини спостерігалася для

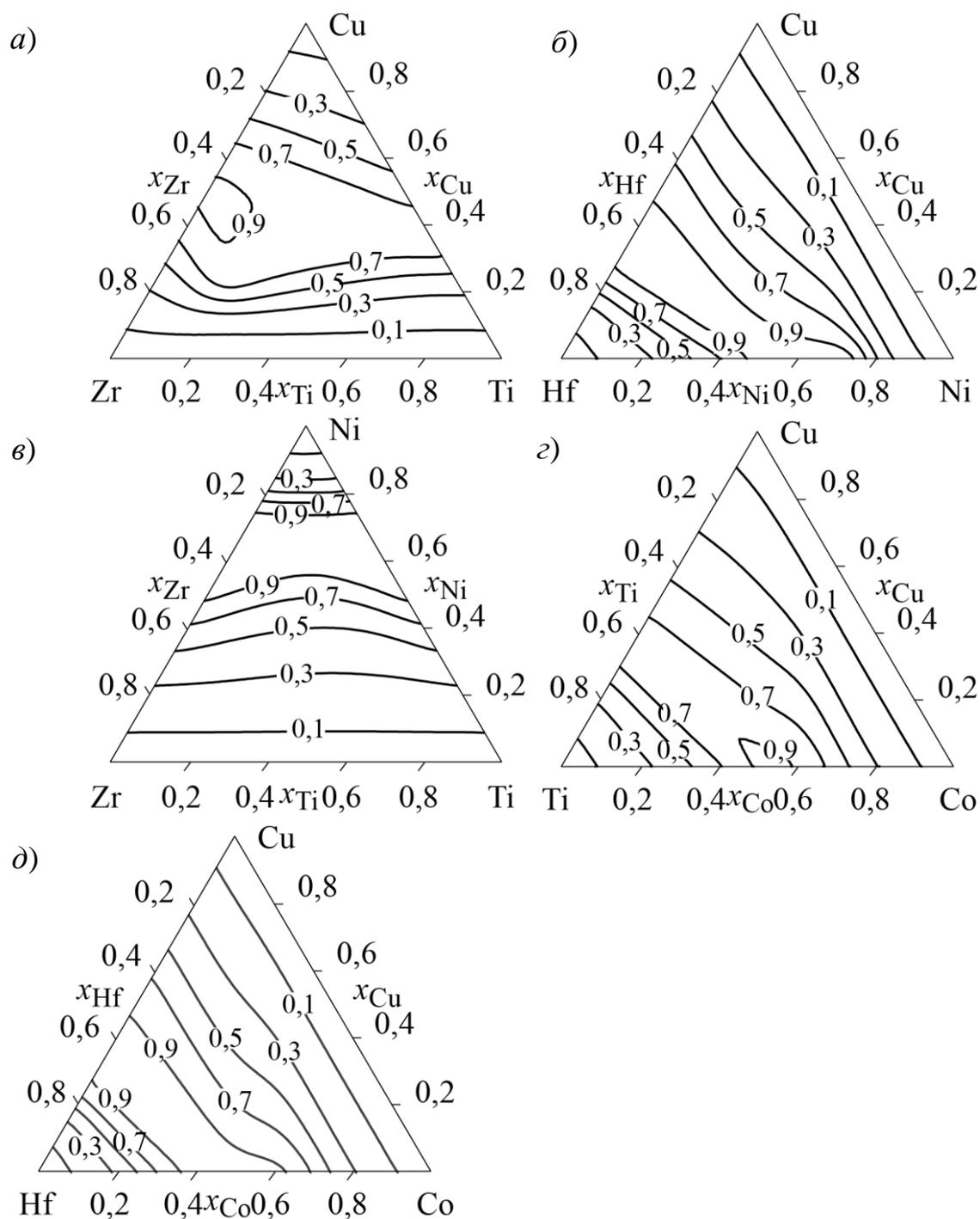


Рис. 5.5 – Сумарна мольна частка асоціатів Σx_{assoc} в розплавах трикомпонентних систем, розрахована в рамках МАР при 800 К: а) система Cu–Ti–Zr; б) система Cu–Hf–Ni; в) система Ni–Ti–Zr; г) система Co–Cu–Ti; д) система Co–Cu–Hf

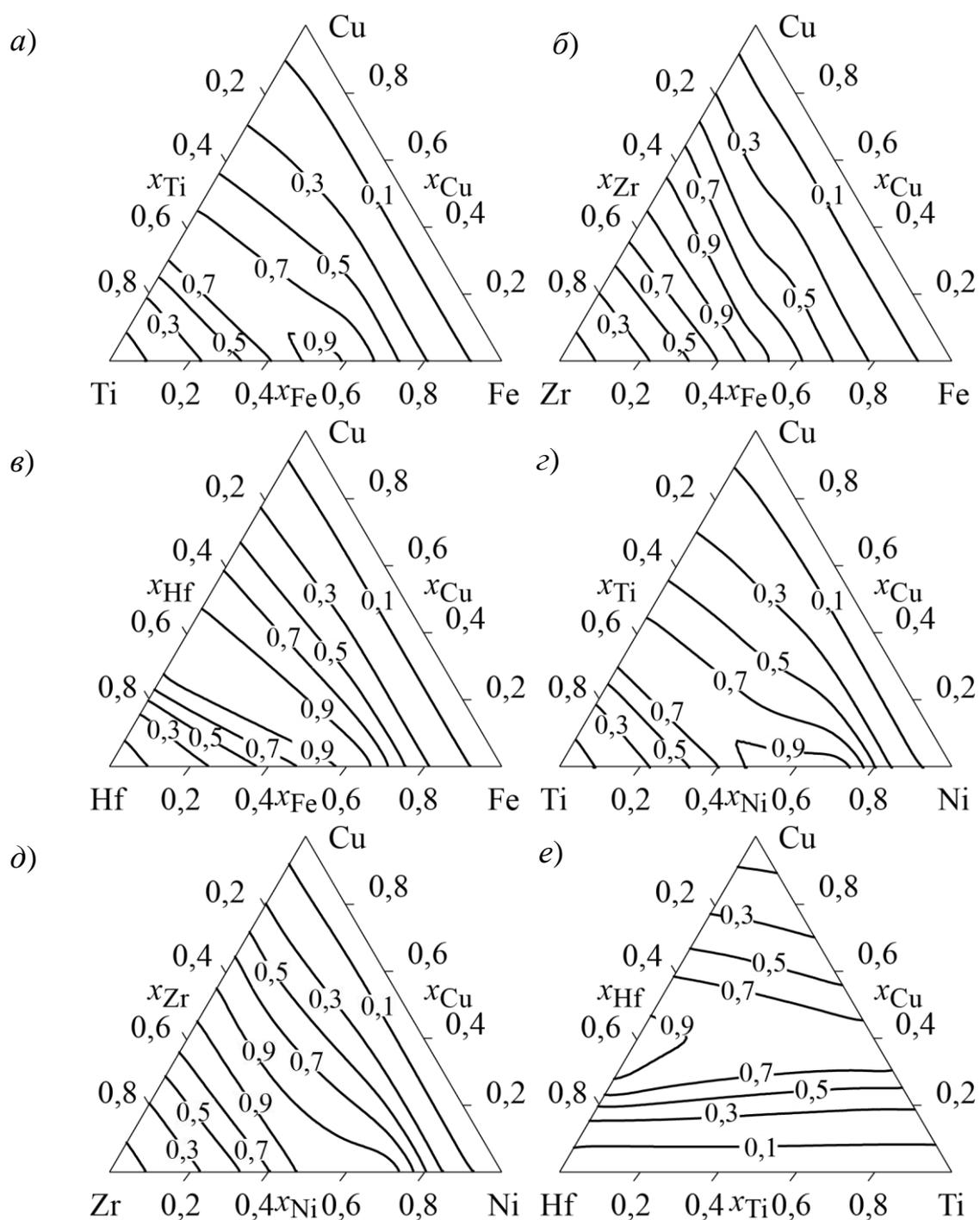


Рис. 5.6 – Сумарна мольна частка асоціатів Σx_{assoc} в розплавах трикомпонентних систем, розрахована в рамках МАР при 800 К: а) система Cu–Fe–Ti; б) система Cu–Fe–Zr; в) система Cu–Fe–Hf; г) система Cu–Ni–Ti; д) система Cu–Ni–Zr; е) система Cu–Ti–Hf

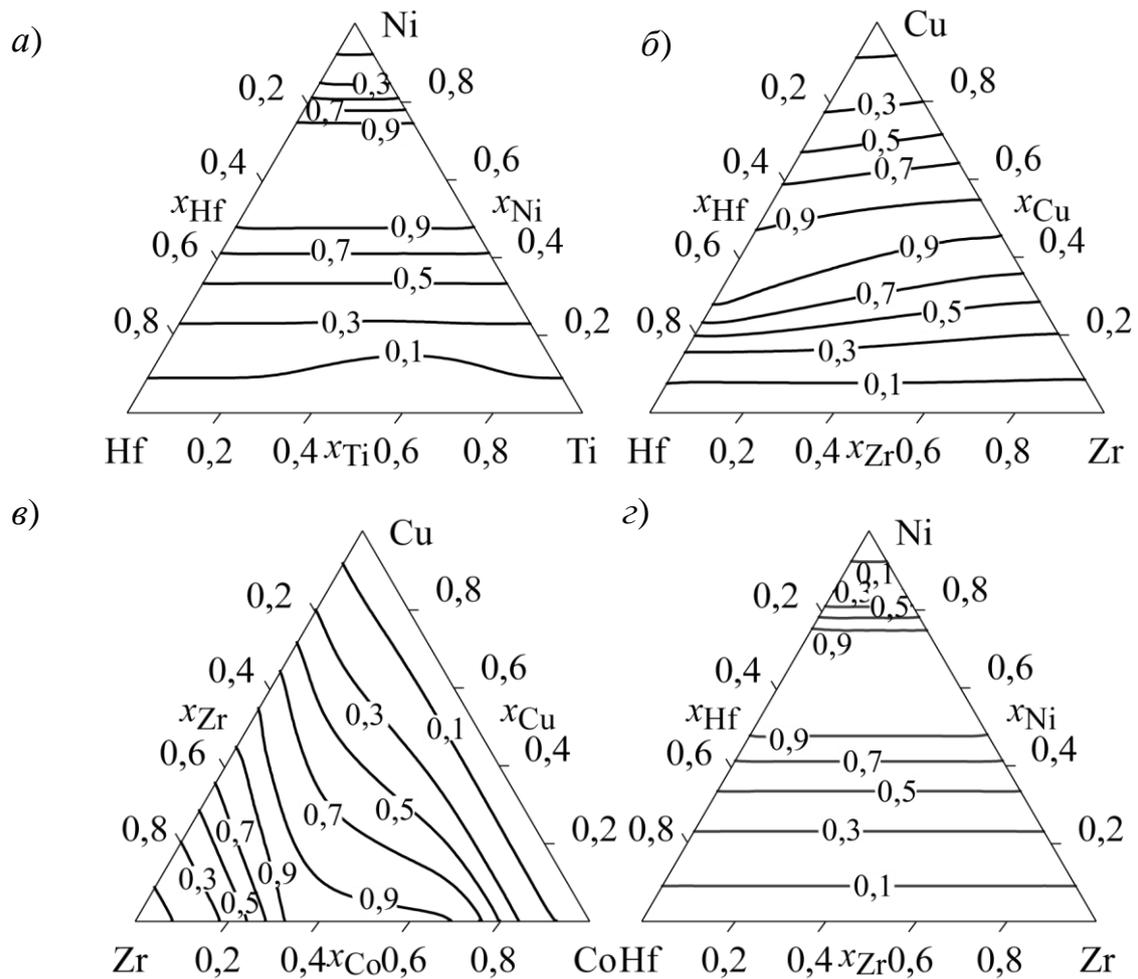


Рис. 5.7 – Сумарна мольна частка асоціатів в розплавах трикомпонентних систем, розрахована в рамках МАР при 800 К: а) система Ni–Ti–Hf; б) система Cu–Zr–Hf; в) система Co–Cu–Zr; г) система Ni–Zr–Hf

концентраційної області $x_{\text{Ni}} \approx 0,25 \dots 0,53$. Згідно з нашим прогнозом концентраційний інтервал аморфізації може бути розширений до $x_{\text{Ni}} \approx 0,25 \dots 0,83$. Ця концентраційна область певною мірою узгоджує дані, відомі з експерименту для граничних бінарних систем Ni–Ti і Ni–Zr та трикомпонентної системи.

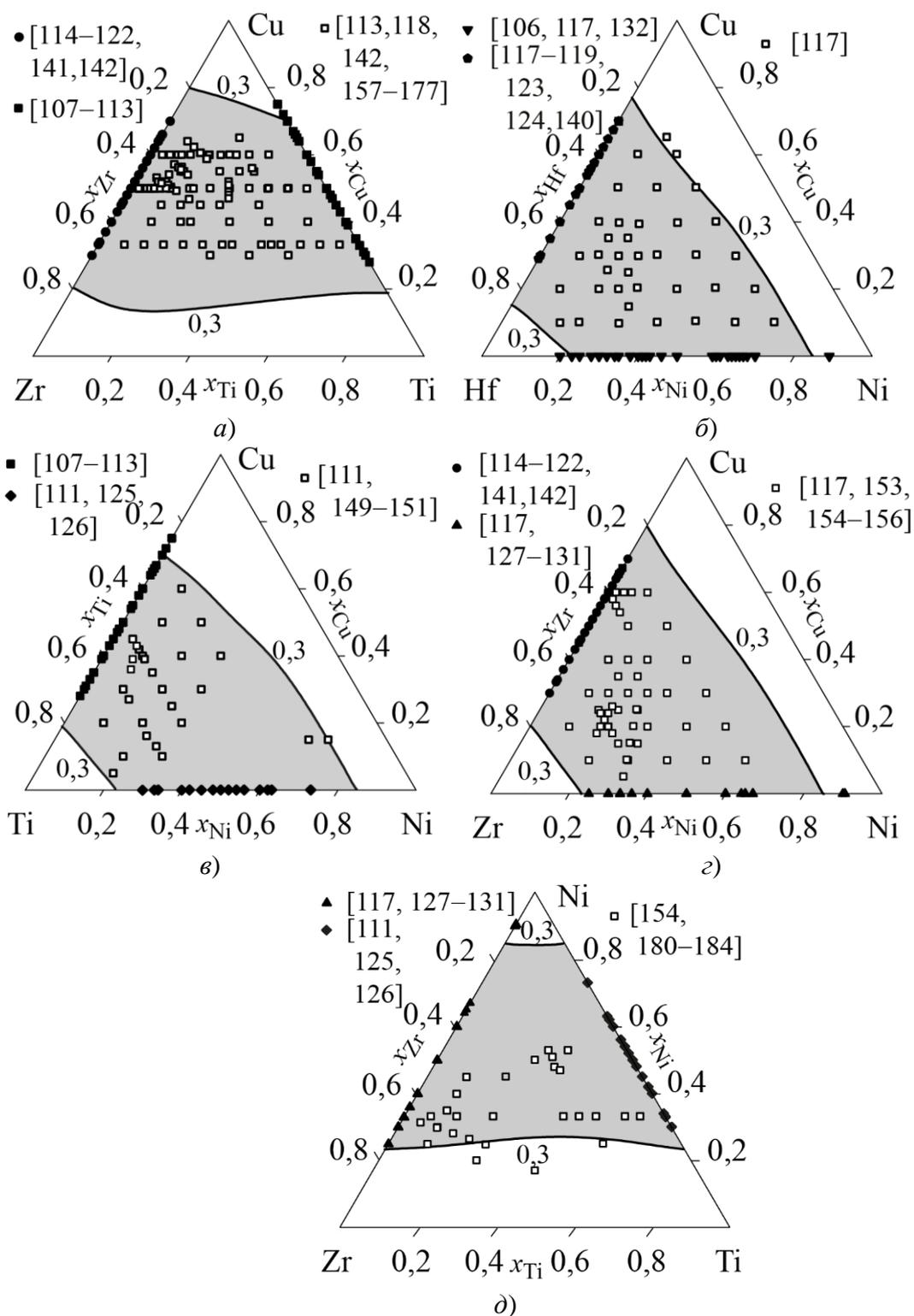


Рис. 5.8 – Розраховані при $T = 800$ К ізоконцентрати сумарної мольної частки асоціатів в розплаві $\Sigma x_{assoc} = 0,3$ (безперервні лінії) і експериментально встановлені склади аморфних сплавів (різні символи): а) система Cu–Ti–Zr; б) система Cu–Hf–Ni; в) система Cu–Ni–Ti; г) система Cu–Ni–Zr; д) система Ni–Ti–Zr. Сірою заливкою показані прогнозовані області аморфізації

На рис. 5.9 показані прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів для систем Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Ti, Cu–Ti–Hf і Ni–Zr–Hf. Концентраційні області аморфізації трикомпонентних розплавів даних систем вивчені недостатньо докладно. Як видно з рисунка, уривчаста експериментальна інформація про склади аморфних сплавів даних систем задовільно узгоджуються з результатами нашого прогнозу. 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.

На рис. 5.10 представлені результату прогнозування концентраційних областей аморфізації для трикомпонентних розплавів систем Co–Cu–Hf, Cu–Fe–Hf, Cu–Zr–Hf і Ni–Ti–Hf, для яких відповідна експериментальна інформація майже відсутня. Прогнозовані області охоплюють значну частину концентраційного трикутника 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; $0,18 < x_{\text{Cu}} < 0,78$ для системи Cu–Zr–Hf; $0,24 < x_{\text{Ni}} < 0,85$ для системи Ni–Ti–Hf. Виконаний нами прогноз для систем Cu–Fe–Hf (рис. 5.10, в) і Co–Cu–Hf (рис. 5.10, г) є єдиною інформацією про концентраційні області їх аморфізації.

Особливий інтерес з точки зору подальшого розгляду закономірностей утворення високоентропійних аморфних сплавів представляє розгляд ступеня ближнього хімічного порядку в еквіатомних розплавах розглянутих систем. Мольні частки асоціатів і їх сумарний вміст в трикомпонентному еквіатомному розчині, розраховані при 800 К, представлені в табл. 5.1.

Як видно з рис. 5.8–5.10 і даних табл. 5.1, сумарний вміст асоціатів в еквіатомних розчинах трикомпонентних аморфоутворюючих систем може змінюватися в межах від $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,5$ (системи Ni–Ti–Zr, Ni–Ti–Hf, Ni–Zr–Hf) до $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,8$ (системи Cu–Ti–Hf, Cu–Zr–Hf). Слід зазначити, що низький сумарний вміст асоціатів при еквіатомному складі в системах Ni–Ti–Zr, Ni–Ti–Hf, Ni–Zr–Hf є наслідком зміщення концентраційної області найбільш сильної взаємодії компо-

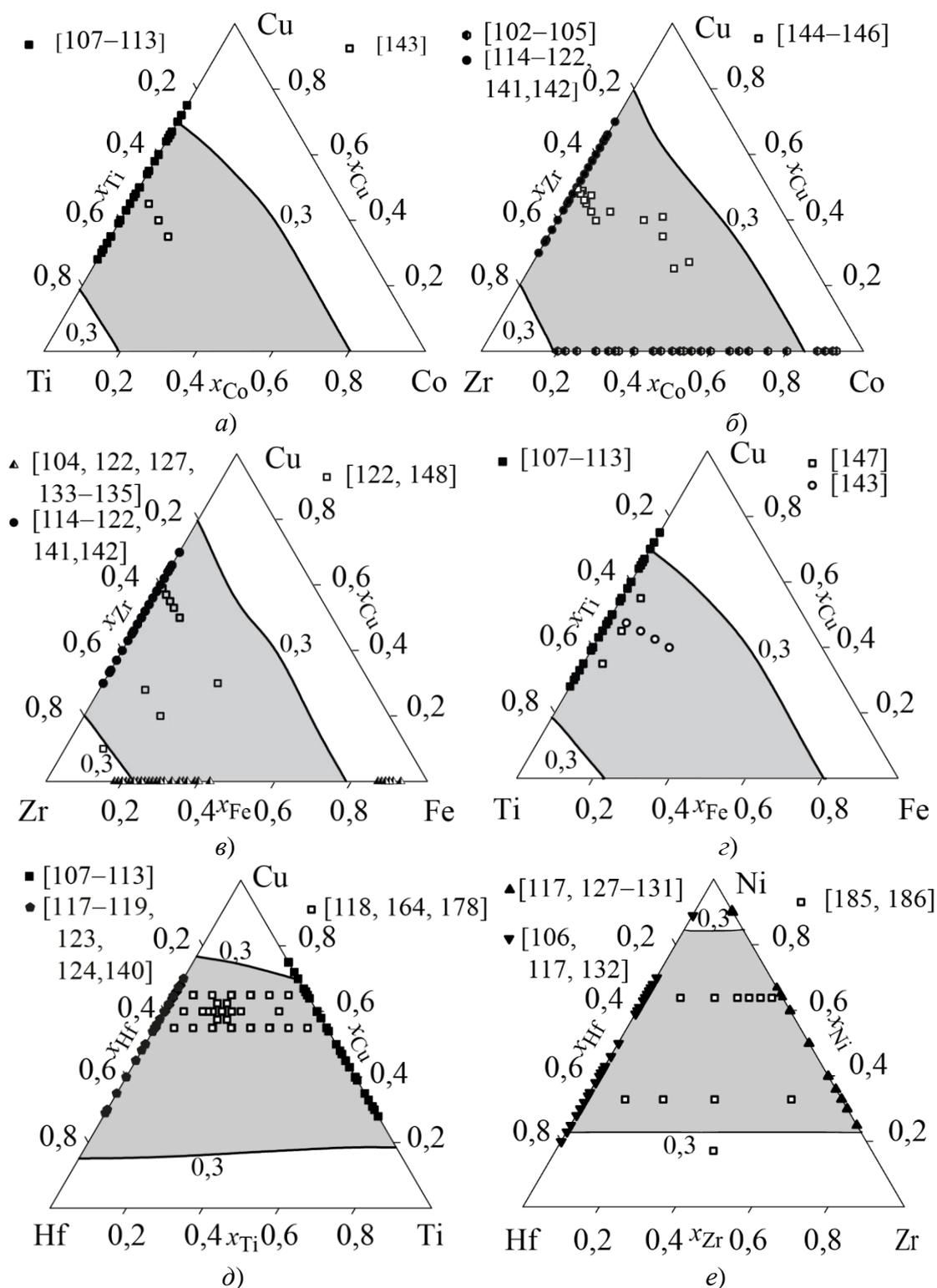


Рис. 5.9 – Розраховані при $T = 800$ К ізоконцентрати сумарної мольної частки асоціатів в розплаві $\Sigma x_{assoc} = 0,3$ (безперервні лінії) і експериментально встановлені склади аморфних сплавів (різні символи): а) система Co–Cu–Ti; б) система Co–Cu–Zr; в) система Cu–Fe–Zr; г) система Cu–Fe–Ti; д) система Cu–Ti–Hf; е) система Ni–Zr–Hf. Сірою заливкою показані прогнозовані області аморфізації

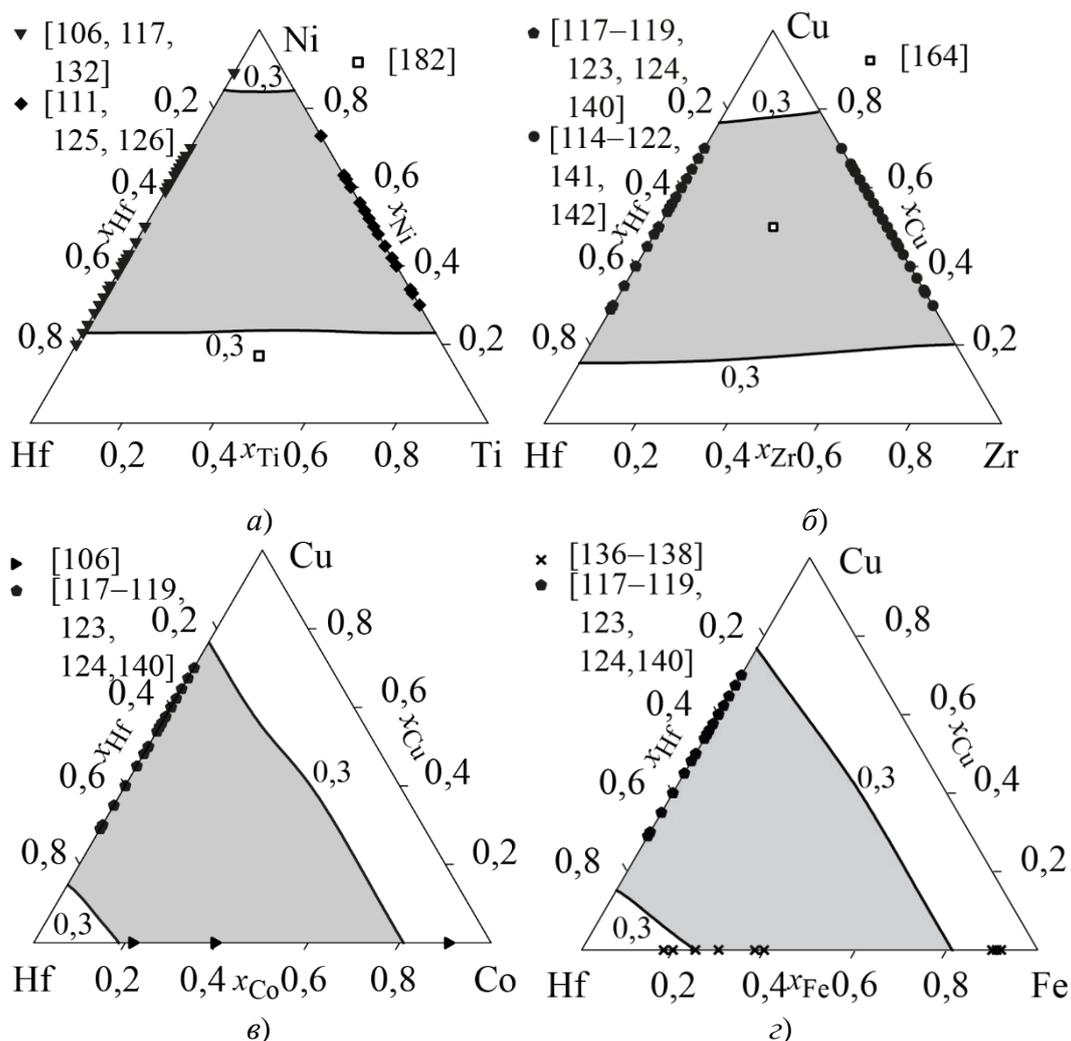


Рис. 5.10 – Розраховані при $T = 800$ К ізоконцентрати сумарної мольної частки асоціатів в розплаві $\Sigma \chi_{assoc} = 0,3$ (безперервні лінії) і експериментально встановлені склади аморфних сплавів (різні символи): а) система Ni–Hf–Ti; б) система Cu–Zr–Hf; в) система Co–Cu–Hf; г) система Cu–Fe–Hf. Сірою заливкою показані прогнозовані області аморфізації

ментів від еквіатомного складу в сторону сплавів, багатих нікелем. Для еквіатомного розплаву будь-якої з розглянутих систем виконується запропонований нами вище емпіричний критерій $\Sigma \chi_{assoc} > 0,3$, тим самим, вони потрапляють в прогнозований інтервал аморфізації. Більш того, аналізуючи склади експериментально отриманих загартуванням з рідини аморфних сплавів, слід зазначити, що еквіатомні сплави систем Co–Cu–Ti [143], Co–Cu–

Zr [278], Cu–Ti–Zr [113,157,159,160,162], Cu–Ni–Hf [117], Cu–Ni–Ti [111,143,149,151], Cu–Ni–Zr [117,153], Ni–Ti–Zr [279] і Ni–Zr–Hf [185] (або гранично близькі до них за складом) були отримані в аморфному стані.

Таблиця 5.1

Склад асоційованого розчину для еквіатомних трикомпонентних розплавів при 800 К

Система	Склад асоційованого розчину	Σx_{assoc}
Co–Cu–Ti	$x_{\text{Co}_2\text{Ti}} = 0,014$; $x_{\text{CoTi}} = 0,476$; $x_{\text{CoTi}_2} = 0,014$; $x_{\text{CuTi}} = 0,011$; $x_{\text{CuTi}_2} = 0,0006$	0,516
Co–Cu–Zr	$x_{\text{Co}_3\text{Zr}} = 0,088$; $x_{\text{CoZr}} = 0,304$; $x_{\text{CoZr}_2} = 0,046$; $x_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = 0,059$; $x_{\text{CuZr}} = 0,075$; $x_{\text{CuZr}_2} = 0,00003$	0,572
Co–Cu–Hf	$x_{\text{Co}_2\text{Hf}} = 0,060$; $x_{\text{CoHf}} = 0,408$; $x_{\text{CoHf}_2} = 0,001$; $x_{\text{CuHf}} = 0,059$; $x_{\text{CuHf}_3} = 2 \cdot 10^{-6}$	0,528
Cu–Fe–Ti	$x_{\text{CuTi}} = 0,057$; $x_{\text{CuTi}_2} = 0,015$; $x_{\text{Fe}_2\text{Ti}} = 0,091$; $x_{\text{FeTi}} = 0,360$	0,523
Cu–Fe–Zr	$x_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = 0,163$; $x_{\text{CuZr}} = 0,213$; $x_{\text{CuZr}_2} = 0,0003$; $x_{\text{Fe}_2\text{Zr}} = 3 \cdot 10^{-9}$; $x_{\text{FeZr}} = 0,204$	0,580
Cu–Fe–Hf	$x_{\text{CuHf}} = 0,308$; $x_{\text{CuHf}_3} = 4 \cdot 10^{-4}$; $x_{\text{Fe}_2\text{Hf}} = 0,310$; $x_{\text{FeHf}} = 0,035$	0,653
Cu–Ni–Ti	$x_{\text{CuTi}} = 0,034$; $x_{\text{CuTi}_2} = 0,006$; $x_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = 0,024$; $x_{\text{NiTi}} = 0,451$	0,515
Cu–Ni–Zr	$x_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = 0,099$; $x_{\text{CuZr}} = 0,181$; $x_{\text{CuZr}_2} = 0,0003$; $x_{\text{Ni}_3\text{Zr}} = 0,124$; $x_{\text{NiZr}} = 0,276$; $x_{\text{CuNi}_3\text{Zr}} = 0,017$	0,697
Cu–Ni–Hf	$x_{\text{CuHf}} = 0,189$; $x_{\text{CuHf}_3} = 7 \cdot 10^{-5}$; $x_{\text{Ni}_3\text{Hf}} = 0,095$; $x_{\text{NiHf}} = 0,310$	0,594
Cu–Ti–Hf	$x_{\text{CuHf}} = 0,271$; $x_{\text{CuHf}_3} = 0,178$; $x_{\text{CuTi}} = 0,044$; $x_{\text{CuTi}_2} = 0,329$	0,822
Cu–Ti–Zr	$x_{\text{CuTi}} = 0,068$; $x_{\text{CuTi}_2} = 0,247$; $x_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = 0,027$; $x_{\text{CuZr}} = 0,334$; $x_{\text{CuZr}_2} = 0,079$	0,755
Cu–Zr–Hf	$x_{\text{CuHf}} = 0,086$; $x_{\text{CuHf}_3} = 0,218$; $x_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = 0,001$; $x_{\text{CuZr}} = 0,340$; $x_{\text{CuZr}_2} = 0,135$	0,780
Ni–Ti–Zr	$x_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = 9 \cdot 10^{-8}$; $x_{\text{NiTi}} = 0,179$; $x_{\text{Ni}_3\text{Zr}} = 7 \cdot 10^{-7}$; $x_{\text{NiZr}} = 0,241$; $x_{\text{Ni}_3\text{TiZr}} = 0,072$	0,492
Ni–Ti–Hf	$x_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = 1 \cdot 10^{-7}$; $x_{\text{NiTi}} = 0,164$; $x_{\text{Ni}_3\text{Hf}} = 5 \cdot 10^{-6}$; $x_{\text{NiHf}} = 0,336$	0,500
Ni–Zr–Hf	$x_{\text{Ni}_3\text{Zr}} = 1 \cdot 10^{-7}$; $x_{\text{NiZr}} = 0,181$; $x_{\text{Ni}_3\text{Hf}} = 7 \cdot 10^{-7}$; $x_{\text{NiHf}} = 0,319$	0,500

5.4 Хімічне упорядкування і концентраційні області аморфізації розплавів чотирикомпонентних систем

Використання запропонованого підходу до прогнозування концентраційних областей аморфізації чотирикомпонентних розплавів розглянемо на прикладі систем Cu–Ni–Ti–Hf та Cu–Ni–Ti–Zr. В кожній з

обмежуючих двокомпонентних (за виключенням систем Cu–Ni, Ti–Hf і Ti–Zr) і трикомпонентних систем були одержані аморфні сплави. Розрахунки в рамках MAP були виконані для 800 К з використанням наведених в табл. 4.6 параметрів. Таким чином, асоційований розчин, що відповідає чотирикомпонентному розплаву системи Cu–Ni–Ti–Hf, включає в себе одноатомні частинки міді, нікелю, титану, гафнію і асоціати CuTi, CuTi₂, CuHf, CuHf₃, Ni₃Ti, NiTi, Ni₃Hf и NiHf. В свою чергу, асоційований розчин, що відповідає системі Cu–Ni–Ti–Zr, включає в себе одноатомні частинки міді, нікелю, титану і цирконію, а також асоціати CuTi, CuTi₂, Cu₂Zr, CuZr, CuZr₃, Ni₃Ti, NiTi, Ni₃Zr, NiZr, Ni₃TiZr та CuNi₃Zr. За результатами цих розрахунків були побудовані ізотерми сумарної мольної частки асоціатів $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,3$ які, в рамках прийнятого підходу, обмежують склади сплавів, що аморфізуються загартуванням з рідини. Результати цих розрахунків для граничних трикомпонентних систем узагальнені на рис. 5.11. На рис. 5.11 також символами показані експериментальні склади аморфних сплавів: круглими символами для двокомпонентних систем і трикутними символами для трикомпонентних систем.

Як видно з рис. 5.11 результати розрахунків задовільно узгоджуються з експериментальними складами аморфних сплавів в граничних двокомпонентних і трикомпонентних системах. На рис. 5.12 показано, як прогнозовані області аморфізації розташовується в концентраційному тетраедрі. Проведені нами розрахунки задовільно узгоджуються зі складами експериментально отриманих аморфних сплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf [280,281] та Cu–Ni–Ti–Zr [282], які показані на рис. 5.12 кубиками і потрапляють в прогнозовану концентраційну область аморфізації.

З рис. 5.12 видно, що еквіатомні сплави CuNiTiZr і CuNiTiHf виявляються практично в центрі прогнозованих областей аморфізації. Згідно з розрахунками, сумарний вміст асоціатів у відповідному CuNiTiHf розчині становить $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,874$, а для еквіатомного розплаву CuNiTiZr спостерігається сумарний вміст асоціатів $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,903$.

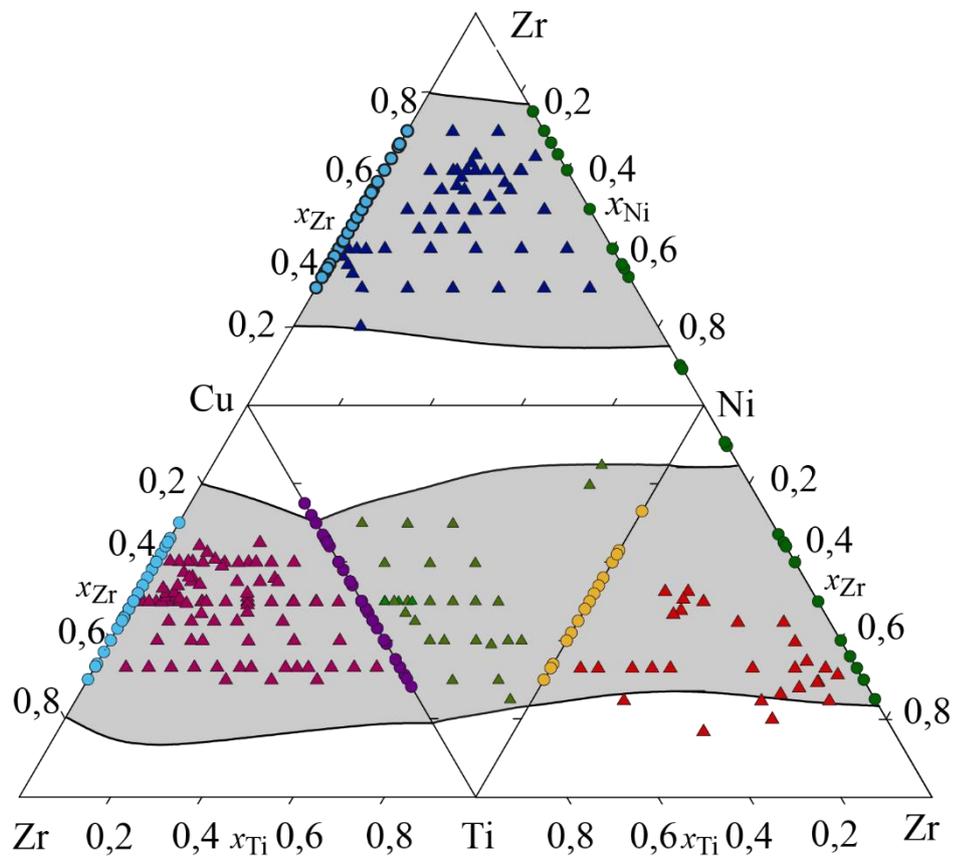
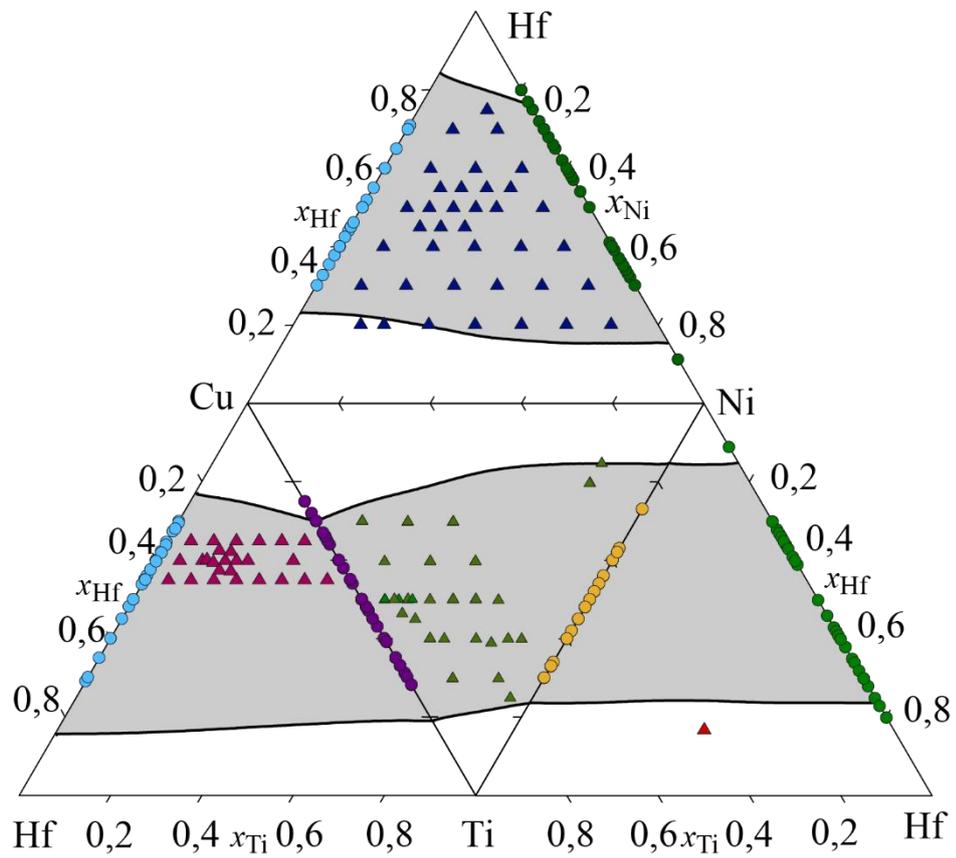


Рис. 5.11 – Прогнозовані і експериментальні склади аморфних сплавів граничних систем чотирьохкомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Hf (а) та Cu–Ni–Ti–Zr (б)

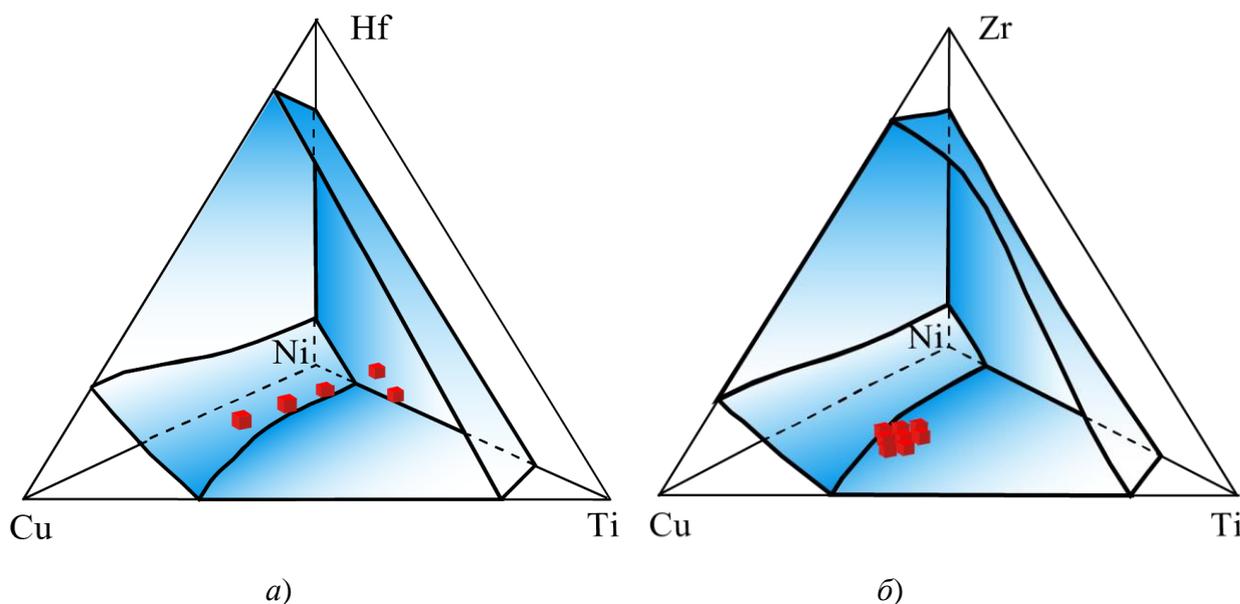


Рис. 5.12 – Прогнозовані і експериментальні концентраційні області аморфізації розплавів чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Hf (а) та Cu–Ni–Ti–Zr (б)

Для того, щоб зрозуміти, яким чином встановлюється рівновага між компонентами асоційованого розчину в чотирикомпонентній системі Cu–Ni–Ti–Hf, нами був розрахований склад асоційованого розчину уздовж перетинів, що з'єднують чисті метали з еквіатомними складами в протилежних трикомпонентних системах NiTiHf–Cu, CuTiHf–Ni, CuNiHf–Ti і CuNiTi–Hf, рис. 5.13. Аналогічні розрахунки були виконані для чотирикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr, рис. 5.14. На цих рисунках для кожного з перетинів, вертикальною лінією показаний склад чотирикомпонентного еквіатомного сплаву.

Як видно з рис. 5.13, максимальні значення сумарного вмісту асоціатів для відповідних перетинів системі Cu–Ni–Ti–Hf складають: $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,914$ при $x_{\text{Cu}} = 0,195$; $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,9$ при $x_{\text{Ni}} = 0,185$; $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,9$ при $x_{\text{Ti}} = 0,308$; $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,91$ при $x_{\text{Hf}} = 0,315$. Тобто, в жодному з розглянутих перетинів системи Cu–Ni–Ti–Hf максимальне впорядкування в розплаві не відповідає точно еквіатомному складу. Спільними рисами розрахованих залежностей є те, що кожна з них досягає максимуму в чотирикомпонентній області. При цьому різниці між

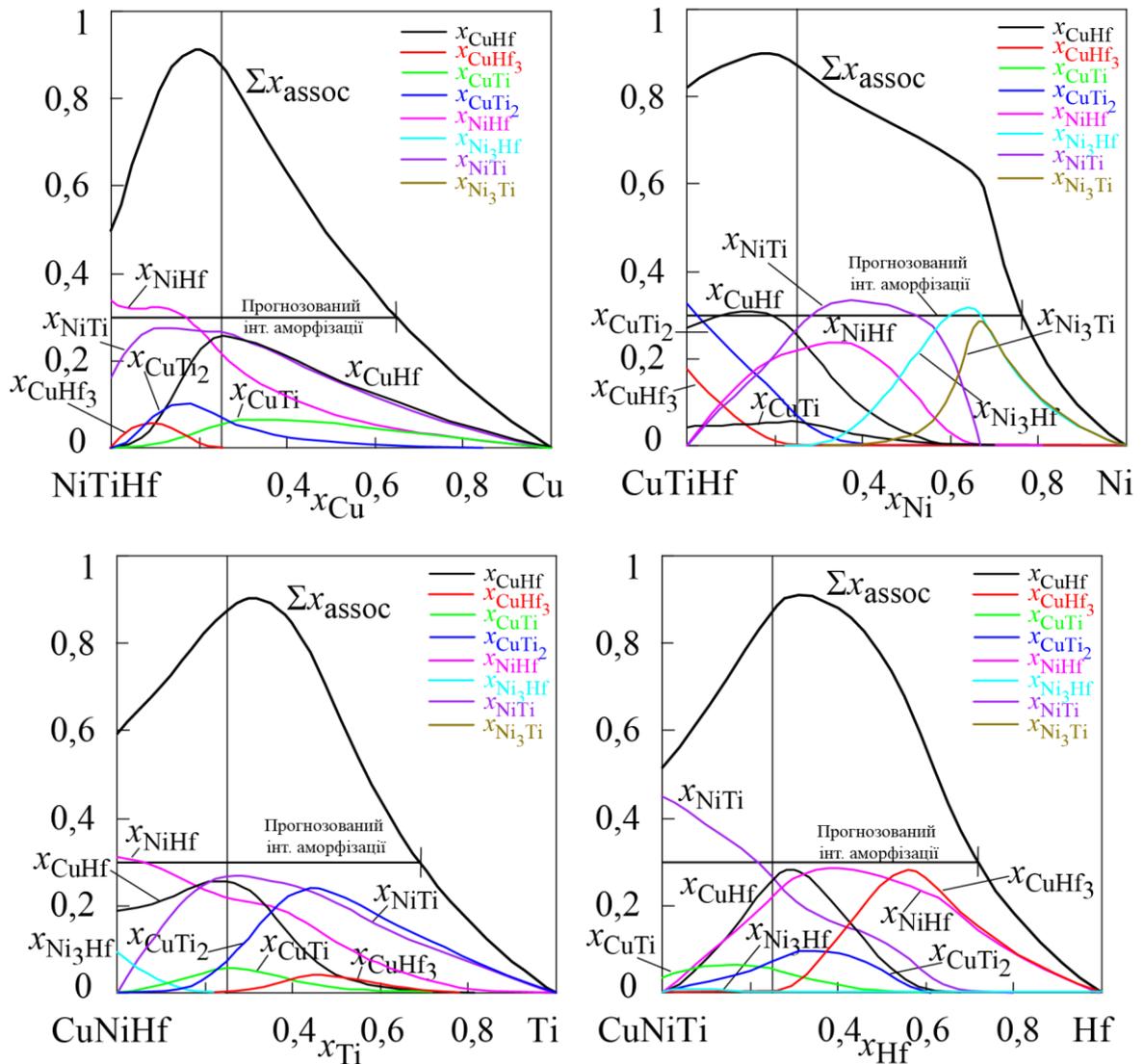


Рис. 5.13 – Розраховані при $T = 800$ К сумарна мольна частка Σx_{assoc} і мольні частки асоціатів в розчині і прогнозовані області отримання аморфних сплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf уздовж відповідних перетинів

складом, що відповідає максимуму, та еквіатомним складом не перевищує 7 % ат. Таким чином, в рамках розглянутих уявлень еквіатомний сплав системи Cu–Ni–Ti–Hf і близькі йому за складом сплави мають наближену до максимальної схильність до аморфізації загартуванням з рідини.

Проходячи через максимум, значення Σx_{assoc} монотонно зменшуються до нуля із зростанням вмісту відповідного металу. Цікаву особливість можна відмітити для перетину CuTiHf–Ni, на якому при $x_{\text{Ni}} \approx 0,6–0,7$ спостерігається вплив на кривій Σx_{assoc} , пов'язаний з утворенням асоціатів Ni₃Ti і Ni₃Hf. Цей момент логічно узгоджується із відміченими раніше особливостями поведінки термодинамічних функцій змішування уздовж даного перетину, рис. 4.29, пов'язаних з тим, що нікель проявляє властивості найбільш сильного акцептора електронів.

Прогнозована область аморфізації в кожному з перетинів системи Cu–Ni–Ti–Hf починається з еквіатомного трикомпонентного сплаву і простягається на концентраційні відрізки $x_{\text{Cu}} = 0–0,642$ для перетину NiTiHf–Cu, $x_{\text{Ni}} = 0–0,762$ для перетину CuTiHf–Ni, $x_{\text{Ti}} = 0–0,687$ для перетину CuNiHf–Ti і $x_{\text{Hf}} = 0–0,719$ для перетину CuNiTi–Hf.

Результати аналогічних розрахунків для системи Cu–Ni–Ti–Zr показані на рис. 5.14. Максимальні значення сумарного вмісту асоціатів для відповідних перетинів складають: $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,903$ при $x_{\text{Cu}} = 0,251$; $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,904$ при $x_{\text{Ni}} = 0,263$; $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,905$ при $x_{\text{Ti}} = 0,231$; $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,903$ при $x_{\text{Zr}} = 0,251$. Практично в усіх розглянутих перетинах системи Cu–Ni–Ti–Zr максимальне впорядкування в розплаві є дуже близьким до еквіатомного складу і величини Σx_{assoc} , характерної для нього, яка становить 0,903. Таким чином, в рамках розглянутих уявлень еквіатомний сплав системи Cu–Ni–Ti–Zr і близькі йому за складом сплави також мають наближену до максимальної схильність до аморфізації загартуванням з рідини.

Як видно з рис. 5.14, криві Σx_{assoc} також проходять через максимум, монотонно зменшуються до нуля із зростанням концентрації відповідного металу. Прогнозована область аморфізації в кожному з перетинів системи Cu–Ni–Ti–Zr складає: $x_{\text{Cu}} = 0–0,628$ (перетин NiTiZr–Cu), $x_{\text{Ni}} = 0–0,769$ (перетин CuTiZr–Ni), $x_{\text{Ti}} = 0–0,674$ (перетин CuNiZr–Ti) і $x_{\text{Zr}} = 0–0,669$ (перетин CuNiTi–Zr).

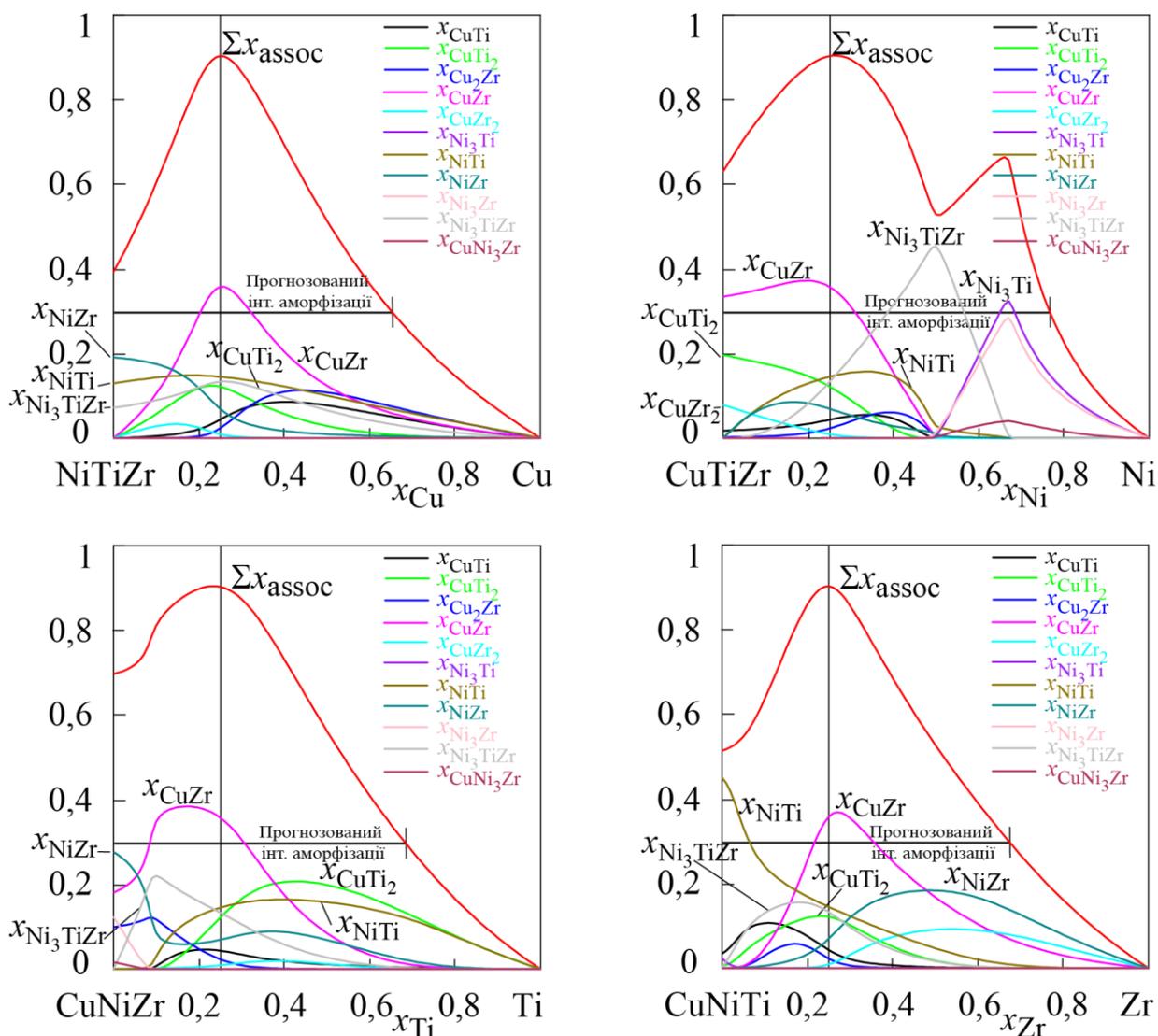


Рис. 5.14 – Розраховані при $T = 800$ К сумарна мольна частка Σx_{assoc} і мольні частки асоціатів в розчині і прогнозовані області отримання аморфних сплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr уздовж відповідних перетинів

Для перетину CuTiZr–Ni спостерігається цікава особливість, яка полягає в наявності локального максимуму при $x_{\text{Ni}} = 0,659$. Очевидно, що цей максимум обумовлений утворенням асоціатів Ni_3Ti та Ni_3Zr . Такий результат корелює з відміченим раніше зміщенням енергії Гіббса змішування розплавів вздовж перетину CuTiZr–Ni в область сплавів, багатих на нікель, рис. 4.30, і може бути пов'язаний з тим, що нікель проявляє властивості найбільш

сильного акцептора електронів в даній системі. Тому цілком логічно, що з підвищенням його концентрації до певних меж в розплаві спостерігаються явища, що призводять до зростання локалізації хімічного зв'язку між компонентами.

У табл. 5.2 наведено склад асоційованого розчину, що відповідає еквіатомним сплавам чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf і Ni–Ti–Zr–Hf, які обмежують п'ятикомпонентну систему Cu–Ni–Ti–Zr–Hf. Як видно з наведених значень, сумарна частка асоціатів для еквіатомних чотирикомпонентних розплавів п'ятикомпонентної системи помітно варіюється. Так, для сплаву CuNiZrHf $\Sigma x_{as} = 0,954$, а для сплаву NiTiZrHf $\Sigma x_{as} = 0,325$. Як показали додаткові розра-

Таблиця 5.2

Склад асоційованого розчину для еквіатомних чотирикомпонентних рідких сплавів систем Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf и Ni–Ti–Zr–Hf при 800 К

Сплав	Склад асоційованого розчину	Σx_{as}
CuNiTiZr	$x_{Cu2Zr} = 0,023$; $x_{CuZr} = 0,357$; $x_{CuZr2} = 0,009$; $x_{CuTi} = 0,044$; $x_{CuTi2} = 0,122$; $x_{Ni3Zr} = 7 \cdot 10^{-6}$; $x_{NiZr} = 0,070$; $x_{Ni3Ti} = 6 \cdot 10^{-6}$; $x_{NiTi} = 0,145$; $x_{CuNi3Zr} = 1 \cdot 10^{-7}$; $x_{Ni3TiZr} = 0,133$	0,903
CuNiTiHf	$x_{CuHf} = 0,257$; $x_{CuHf3} = 3 \cdot 10^{-3}$; $x_{CuTi} = 0,056$; $x_{CuTi2} = 0,072$; $x_{Ni3Hf} = 1 \cdot 10^{-3}$; $x_{NiHf} = 0,219$; $x_{Ni3Ti} = 8 \cdot 10^{-5}$; $x_{NiTi} = 0,266$	0,874
CuTiZrHf	$x_{CuHf} = 0,046$; $x_{CuHf3} = 0,115$; $x_{Cu2Zr} = 4 \cdot 10^{-4}$; $x_{CuZr} = 0,153$; $x_{CuZr2} = 0,051$; $x_{CuTi} = 0,006$; $x_{CuTi2} = 0,080$	0,451
CuNiZrHf	$x_{CuHf} = 0,153$; $x_{CuHf3} = 8 \cdot 10^{-3}$; $x_{Cu2Zr} = 0,014$; $x_{CuZr} = 0,276$; $x_{CuZr2} = 0,007$; $x_{Ni3Hf} = 7 \cdot 10^{-4}$; $x_{NiHf} = 0,313$; $x_{Ni3Zr} = 1 \cdot 10^{-4}$; $x_{NiZr} = 0,183$; $x_{CuNi3Zr} = 2 \cdot 10^{-6}$	0,954
NiTiZrHf	$x_{Ni3Hf} = 5 \cdot 10^{-7}$; $x_{NiHf} = 0,180$; $x_{Ni3Ti} = 7 \cdot 10^{-9}$; $x_{NiTi} = 0,044$; $x_{Ni3Zr} = 8 \cdot 10^{-8}$; $x_{NiZr} = 0,095$; $x_{Ni3TiZr} = 0,006$	0,325

хунки, наведені вище значення ні в якій мірі не відображають відмінність інтенсивності взаємодії компонентів уздовж перетинів, а пов'язані з тим, що найбільш інтенсивна взаємодія компонентів в системі Cu–Ni–Zr–Hf потрапляє

на її еквіатомний розплав, а в системі Ni–Ti–Zr–Hf – зміщена в область сплавів, багатих на нікель. Проте, склад асоційованого розчину для кожного з еквіатомних сплавів відповідає умові легкої аморфізації загартуванням з рідкого стану.

5.5 Прогнозування концентраційних областей аморфізації для розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf

Розрахунки, виконані для еквіатомного високоентропійного сплаву CuNiTiZrHf, показали, що при температурі 800 К асоційований розчин має склад $x_{\text{CuHf}} = 0,074$; $x_{\text{CuHf}_3} = 0,060$; $x_{\text{CuTi}} = 0,010$; $x_{\text{CuTi}_2} = 0,070$; $x_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = 0,001$; $x_{\text{CuZr}} = 0,171$; $x_{\text{CuZr}_2} = 0,023$; $x_{\text{Ni}_3\text{Hf}} = 3 \cdot 10^{-6}$; $x_{\text{NiHf}} = 0,126$; $x_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = 1 \cdot 10^{-7}$; $x_{\text{NiTi}} = 0,095$; $x_{\text{Ni}_3\text{Zr}} = 7 \cdot 10^{-7}$; $x_{\text{NiZr}} = 0,094$; $x_{\text{CuNi}_3\text{Zr}} = 1 \cdot 10^{-9}$; $x_{\text{Ni}_3\text{TiZr}} = 0,033$. Таким чином, сумарна мольна частка асоціатів в розчині, що відповідає еквіатомному сплаву, склала $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,758$.

Результати розрахунку складу асоційованого розчину уздовж перетинів NiTiZrHf–Cu, CuTiZrHf–Ni, CuNiZrHf–Ti, CuNiTiHf–Zr і CuNiTiZr–Hf, що з'єднують чисті метали з еквіатомним сплавами в граничних чотирикомпонентних системах, представлені на рис. 5.15. Як і в розглянутих вище чотирикомпонентних системах, склади, при яких спостерігаються максимальні значення Σx_{assoc} , не збігаються з еквіатомним (показаний вертикальної лінією). Для перетинів CuNiZrHf–Ti і CuNiTiZr–Hf максимальні значення Σx_{assoc} пов'язані з еквіатомними чотирикомпонентними сплавами. У перетині CuNiTiHf–Zr максимум $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,906$ є близьким до граничної чотирикомпонентної системи і спостерігається при $x_{\text{Zr}} = 0,045$. Криві Σx_{assoc} вздовж перетинів NiTiZrHf–Cu, CuTiZrHf–Ni досягають максимумів $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,906$ при $x_{\text{Cu}} = 0,301$ і $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,932$ при $x_{\text{Ni}} = 0,308$ відповідно. Концентраційний хід кривої Σx_{assoc} уздовж перетину CuTiZrHf–Ni виявляється подібним із зазначеним вище концентраційним ходом для перетину CuTiHf–Ni, і, очевидно, викликаний аналогічними причинами, пов'язаними з роллю

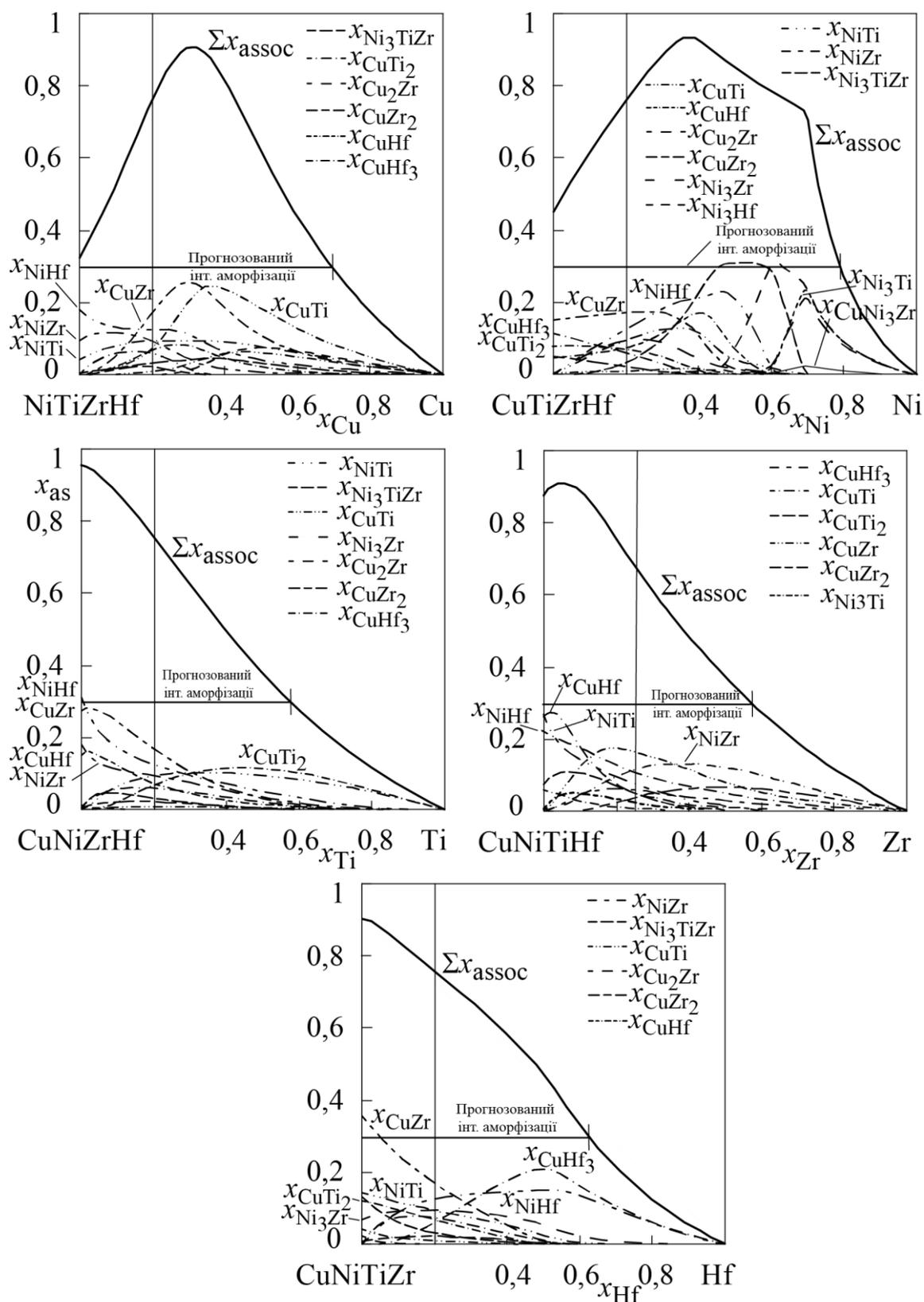


Рис. 5.15 – Розраховані при $T = 800$ К сумарна мольна частка Σx_{assoc} (безперервні лінії), мольні частки (різні комбіновані лінії) асоціатів в розчині і прогнозовані області отримання аморфних сплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf уздовж відповідних перетинів

нікелю як найбільш активного акцептора електронів серед металів, що взаємодіють.

Не тільки еквіатомний сплав, але й інші п'ятикомпонентні сплави, що відносяться до великої концентраційної області, пов'язаної з розглянутими перерізами, відповідають критерію аморфізації загартуванням з рідини. Як видно з рис. 5.15, прогнозовані інтервали аморфізації складають: перетин NiTiZrHf–Cu – $x_{\text{Cu}} = 0-0,690$; перетин CuTiZrHf–Ni – $x_{\text{Ni}} = 0-0,791$; перетин CuNiZrHf–Ti – $x_{\text{Ti}} = 0-0,575$; перетин CuNiTiHf–Zr – $x_{\text{Zr}} = 0-0,571$; перетин CuNiTiZr–Hf – $x_{\text{Hf}} = 0-0,625$.

За представленими в цьому розділі матеріалами можна зробити два узагальнюючих висновки.

Перший висновок стосується використання уявлень моделі асоційованого розчину для моделювання ступеня ближнього хімічного порядку в розплавах. Параметри моделі, яка описує термодинамічні функції змішування розплавів, можуть бути знайдені базуючись на експериментальних даних про характер взаємодії компонентів в системі, таких як експериментальні серії, присвячені вивченню термодинамічних властивостей рівноважних розплавів, склади і властивості фаз, що утворюються в системі, і координати фазових перетворень за участю рідкої фази. Модель дозволяє генерувати опис термодинамічних властивостей багатокомпонентних розплавів, спираючись на загальну базу параметрів для термодинамічних властивостей розплавів систем з меншим числом компонентів. При наявності подібної бази формалізм моделі дозволяє оцінити кількість частинок, залучених до утворення ближнього хімічного порядку в розплаві. При цьому зберігається безперервність опису властивостей і складу асоційованого розчину при зміні його температури і хімічного складу в широких межах, а також при зміні числа компонентів в розплаві. Реалізація формалізму моделі призводить до двох простих наслідків, тісно пов'язаних з фізичною картиною взаємодії. Чим більша інтенсивність взаємодії компонентів в розплаві і чим більші пов'язані з нею від'ємні відхилення

термодинамічних функцій змішування від ідеальної поведінки, тим вищий вміст асоціатів в розплаві і, тим самим, більше частка частинок, залучених в утворення ближнього хімічного порядку в ньому. Зі зниженням температури від'ємні відхилення від ідеальності збільшуються, число асоціатів в розчині зростає, а ступінь ближнього хімічного порядку за типом хімічної сполуки зростає.

Подібні міркування, якщо і не є строго теоретично обґрунтованими, то, по меншій мірі, виглядають логічними і не суперечать результатам експериментальних досліджень температурної залежності термодинамічних властивостей і будови рідких металевих сплавів. Більш того, вони виявляються корисними при розгляді такого явища як аморфізація розплавів загартуванням з рідини. Дійсно, виходячи з міркувань, що структурована рідина буде мати деякі труднощі кінетичного плану при перебудові в структуру однієї або декількох кристалічних фаз в ході швидкого охолодження, легко зрозуміти, що наявність в розплаві асоціатів як елементів ближнього хімічного порядку може сприяти їх аморфізації. Міркування подібного плану були використані автором цієї роботи при інтерпретації відомих концентраційних областей аморфізації розплавів двокомпонентних систем, що дозволило сформулювати обговорений вище емпіричний критерій, згідно з яким аморфізація загартуванням з рідини перебігає успішно для розплавів, в яких сумарна мольна частка асоціатів при температурі аморфізації перевищує $\sum x_{\text{assoc}} = 0,3$. При цьому немає необхідності в наявності точної інформації про температуру аморфізації, так як розрахунки, проведені для великого числа систем, показують, що вже в інтервалі температур 800...1000 К склад асоційованих розчинів відповідних розплавів металевих систем з пониженням температури змінюється незначно. У даній роботі подібні розрахунки були застосовані до більш широкого кола двокомпонентних систем- і вперше поширені на три-, чотири- і п'ятикомпонентні розплави.

Другий висновок стосується особливостей термодинамічних властивостей еквіатомних (при переході до п'ятикомпонентної системи –

високоентропійних) металевих розплавів і їх схильності до аморфізації загартуванням з рідини. Представлена в даній роботі база даних параметрів MAP для опису термодинамічних властивостей розплавів аморфоутворюючих металевих систем дозволила вперше провести систематичний розрахунок термодинамічних функцій змішування розплавів з числом компонентів вище двох (в сучасній літературі подібні спроби навіть не робилися). Виявилось, що еквіатомні розплави три-, чотири- і п'ятикомпонентної систем якщо і не відповідають за складом точно мінімуму інтегральної енергії Гіббса змішування $\Delta_m G$, то, по меншій мірі, знаходяться близько до таких складів. Для чотири- і п'ятикомпонентної систем пов'язаний з цією обставиною програв термодинамічної стабільності становить лише 1–2 кДж/моль на загальному фоні значень $\Delta_m G$ приблизно -35 кДж/моль. У формуванні термодинамічної стабільності аморфоутворюючих розплавів, як по спектру значень, так і за характером концентраційної залежності функцій, в широкому інтервалі температур важливу роль відіграє ідеальна складова ентропії змішування $\Delta_m S^{id}$ та ідеальна складова енергії Гіббса змішування $\Delta_m G^{id}$. Таким чином, проведені розрахунки показали, що еквіатомні розплави багатоконпонентних систем, або близькі до них склади, дійсно володіють найвищою термодинамічної стабільністю і, отже, найвищою схильністю до аморфізації загартуванням з рідини.

До аналогічних результатів міркувань можна прийти виходячи з концепції ступеня ближнього хімічного порядку в розплавах аморфоутворюючих систем. Проведені розрахунки показали, що для еквіатомних розплавів три-, чотири- і п'ятикомпонентної систем виконується умова, що сумарна мольна доля асоціатів у відповідних розчинах і при відповідній температурі повинна перевершувати 0,3. Як результат, вони потенційно потрапляють в прогнозовану концентраційну область аморфізації загартуванням з рідини. Більш того, еквіатомні чотири- і п'ятикомпонентні сплави відповідають концентраційним областям максимального впорядкування в розглянутих системах.

Таким чином, висновок про те, що еквіатомні і високоентропійні сплави аморфоутворюючих систем повинні проявляти найвищу схильність до аморфізації, підтверджується як результатами розрахунку їх термодинамічних функцій змішування, так і результатами оцінки ступеня ближнього хімічного впорядкування в них.

РОЗДІЛ 6

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОПИСИ ДВОКОМПОНЕНТНИХ ТА ТРИКОМПОНЕНТНИХ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ СИСТЕМ

Методика виконання термодинамічного опису систем в рамках CALPHAD–методу описана в підрозділі 2.3. Розрахунки фазових рівноваг і термодинамічних властивостей, оптимізація параметрів моделей фаз термодинамічний опис систем виконані 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.

6.1 Термодинамічні описи двокомпонентних систем

6.1.1 Термодинамічний опис системи Cu–Ti

В даній роботі термодинамічний опис системи Cu–Ti прийнятий нами відповідно до літературних даних [48]. Вихідні експериментальні дані по фазових рівновагах і термодинамічних властивостях фаз системи Cu–Ti докладно описані в [48]. Для опису енергії Гіббса рідких сплавів системи мідь–титан були використані рівняння (2.66) і (2.67). Для опису енергії Гіббса твердих розчинів (Cu), (α Ti) і (β Ti) – рівняння (2.66) і (2.68). Для моделювання термодинамічних властивостей фаз з областю гомогенності Cu₄Ti і CuTi був застосований CEF. В рамках цього формалізму була використана модель з двома підґратками (Cu, Ti)_k:(Cu, Ti)_l. Підґраткова формула для сполуки Cu₄Ti має вигляд (Cu, Ti)₄:(Cu, Ti)₁, для сполуки CuTi – (Cu, Ti)₁:(Cu, Ti)₁. У даних формулах першою підґраткою вважається підґратка міді, а другою – підґратка титану. Знак підкреслення позначає головний компонент у відповідній підґратці. Енергія Гіббса цих сполук описується виразом (2.73). Для параметра

F використано значення 5000 Дж/моль. Енергія Гіббса ІМС Cu_2Ti , Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 і CuTi_2 , які не мають області гомогенності, була описана виразом (2.72). Оптимізовані параметри термодинамічних моделей фаз системи наведені в табл. 6.1 згідно з [48]. У табл. 6.2 представлені розраховані координати нонваріантних рівноваг. Розрахована діаграма стану системи показана на рис. 6.1.

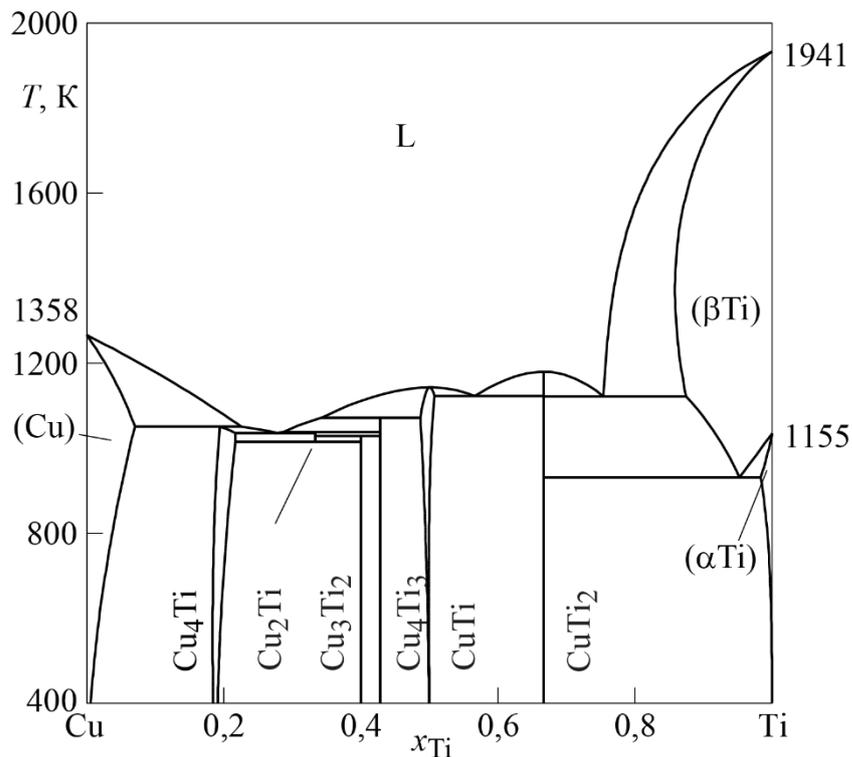


Рис. 6.1 – Розрахована діаграма стану системи Cu–Ti [48]

Особливістю розрахованої в [48] діаграми стану системи Cu–Ti (рис. 6.1) є випукла форма ліній ліквідуса і солідуса (βTi)-фази. У довіднику [251] і згідно з результатами розрахунку [283] цим лініям властива менша кривизна. У той же час, розраховані в [48] межі фазових областей за участю рідкої і (βTi)-фази є достатньо обґрунтованими, так як залучені в них термодинамічні моделі дозволяють коректно описати

Таблиця 6.1

Параметри моделей енергії Гіббса (Дж/моль) фаз системи Cu–Ti [48]

Фаза	Параметри			
L	$\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuTi}}$	$\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{CuTi}}$	$\Delta_{\text{assoc}} H_{\text{CuTi}_2}$	$\Delta_{\text{assoc}} S_{\text{CuTi}_2}$
	-29500	-10	-67500	-23,7
Фаза	$\Delta_m G_{\text{Cu-Ti}}^{\text{ex},\phi} = x_{\text{Cu}} x_{\text{Ti}} \sum_{i=0}^{\nu} ({}^i A_{\text{Cu-Ti}}^{\phi} + {}^i B_{\text{Cu-Ti}}^{\phi} T)(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ti}})^i$			
	i	${}^i A_{\text{Cu-Ti}}^{\phi}$	${}^i B_{\text{Cu-Ti}}^{\phi}$	
(Cu)	0	-14326	2,9	
(α Ti)	0	-10000	-	
(β Ti)	0	-10881,2	-9,66	
	1	2341,6	-	
Фаза	$\Delta_f G^{\text{Cu}_k \text{Ti}_l} = \Delta_f H^{\text{Cu}_k \text{Ti}_l} - T \Delta_f S^{\text{Cu}_k \text{Ti}_l}$			
Cu ₄ Ti	$\Delta_f H^{\text{Cu}_4 \text{Ti}}$	$\Delta_f S^{\text{Cu}_4 \text{Ti}}$		
	-7603	-3,12		
Cu ₄ Ti	$L_{\text{Cu,Ti:Cu}}^{\text{Cu}_4 \text{Ti}} = L_{\text{Cu,Ti:Ti}}^{\text{Cu}_4 \text{Ti}} = {}^1 A^0 + {}^1 B^0 T$			
	${}^1 A^0$	${}^1 B^0$		
Cu ₄ Ti	-35823	17,342		
	$L_{\text{Cu:Cu,Ti}}^{\text{Cu}_4 \text{Ti}} = L_{\text{Ti:Cu,Ti}}^{\text{Cu}_4 \text{Ti}} = {}^2 A^0 + {}^2 B^0 T$			
Cu ₄ Ti	${}^2 A^0$	${}^2 B^0$		
	-4009,8	-2,726		
Фаза	$\Delta_f H^{\text{Cu}_k \text{Ti}_l}$	$\Delta_f S^{\text{Cu}_k \text{Ti}_l}$		
Cu ₂ Ti	-9871	-		
Cu ₃ Ti ₂	-13927	-2,078		
Cu ₄ Ti ₃	-14920,7	-2,321		
CuTi	-17534	-3,372		
CuTi	$L_{\text{Cu,Ti:Cu}}^{\text{CuTi}} = L_{\text{Cu,Ti:Ti}}^{\text{CuTi}} = {}^1 A^0 + {}^1 B^0 T$			
	${}^1 A^0$	${}^1 B^0$		
CuTi	1000	-		
	$L_{\text{Cu:Cu,Ti}}^{\text{CuTi}} = L_{\text{Ti:Cu,Ti}}^{\text{CuTi}} = {}^2 A^0 + {}^2 B^0 T$			
CuTi	${}^2 A^0$	${}^2 B^0$		
	10000	-		
Фаза	$\Delta_f H^{\text{CuTi}_2}$	$\Delta_f S^{\text{CuTi}_2}$		
CuTi ₂	-24220	-8,5		

Координати нонваріантних рівноваг в системі Cu–Ti [48]

Нонваріантна рівновага	T, K	$x_{Ti}^{\phi_1}$	$x_{Ti}^{\phi_2}$	$x_{Ti}^{\phi_3}$
$L + (Cu) \rightleftharpoons Cu_4Ti$	1169	0,225	0,070	0,194
$L \rightleftharpoons Cu_4Ti + Cu_2Ti$	1156	0,279	0,217	0,333
$Cu_2Ti \rightleftharpoons Cu_4Ti + Cu_3Ti_2$	1138	0,333	0,217	0,400
$L + Cu_4Ti_3 \rightleftharpoons Cu_2Ti$	1158	0,287	0,429	0,333
$Cu_2Ti + Cu_4Ti_3 \rightleftharpoons Cu_3Ti_2$	1150	0,333	0,429	0,400
$L + CuTi \rightleftharpoons Cu_4Ti_3$	1189	0,347	0,490	0,429
$L \rightleftharpoons CuTi$	1251	0,505	0,505	–
$L \rightleftharpoons CuTi + CuTi_2$	1234	0,564	0,517	0,667
$L \rightleftharpoons CuTi_2$	1282	0,667	0,667	–
$L \rightleftharpoons CuTi_2 + (\beta Ti)$	1231	0,754	0,667	0,875
$(\beta Ti) \rightleftharpoons CuTi_2 + (\alpha Ti)$	1065	0,953	0,667	0,984

суміжні ділянки діаграми стану $L + CuTi_2$, $(\beta Ti) + CuTi_2$ і $(\alpha Ti) + (\beta Ti)$ і фазові межі $(\beta Ti)/(CuTi_2 + (\beta Ti))$, $(\beta Ti)/((\alpha Ti) + (\beta Ti))$, $L/(L + (\beta Ti))$ і $(\beta Ti)/(L + (\beta Ti))$. В протилежність цьому, у [283] відповідність ділянки діаграми стану, багатой на титан, наведеної у [251], була досягнута за рахунок використання моделі (βTi) -фази, яка вказувала на додатні відхилення її термодинамічних функцій змішування від ідеальності. Такий характер моделі не узгоджується з характером взаємодії компонентів системи. Очевидно, остаточний висновок про особливості концентраційного ходу ліквідуса і солідуса (βTi) -фази може бути зроблений тільки на підставі результатів їх спеціального додаткового експериментального дослідження.

6.1.2 Термодинамічний опис системи Cu–Zr

В даній роботі термодинамічний опис системи Cu–Zr прийнятий нами відповідно до літературних даних [60]. Вихідна літературна інформація по фазових перетвореннях системи Cu–Zr детально описана в [60]. Для опису енергії Гіббса рідких сплавів системи мідь–цирконій були використані рівняння (2.66) і (2.67). Для опису енергії Гіббса розчинних фаз на основі

чистих компонентів (Cu), (α Zr) і (β Zr) – рівняння (2.66) і (2.68). Енергія Гіббса ІМС Cu_5Zr , $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, Cu_8Zr_3 , $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr_2 і CuZr , які не мають області гомогенності, була описана рівнянням (2.72). Параметри моделей термодинамічних властивостей фаз системи відповідно до [60] наведені в табл. 6.3. Розрахована діаграма стану системи показана на рис. 6.2, а на його вставці показана збільшена ділянка діаграми в області конгруентного плавлення $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. В табл. 6.4 представлені розраховані координати нонваріантних рівноваг.

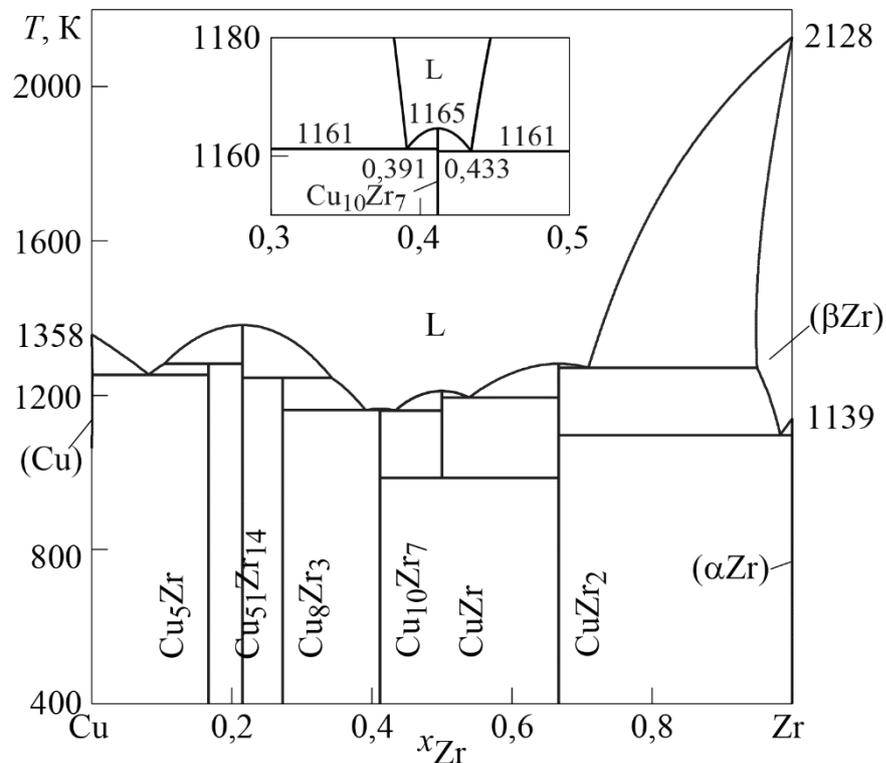


Рис. 6.2 – Розрахована діаграма стану системи Cu–Zr [60]

Особливістю розрахованої в [60] діаграми стану (рис. 6.2) є практично вироджений характер плавлення сполуки $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, температура плавлення якої 1165 К тільки на декілька кельвінів перевищує температури сусідніх евтектичних реакцій $L \rightleftharpoons \text{Cu}_8\text{Zr}_3 + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ і $L \rightleftharpoons \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}$. Про близькість температур цих трьох перетворень свідчать дані роботи

Таблиця 6.3

Параметри моделей енергії Гіббса (Дж/моль) фаз системи Cu–Zr [60]

Фаза	Параметри					
L	$\Delta_{as}H_{Cu_2Zr}$	$\Delta_{as}S_{Cu_2Zr}$	$\Delta_{as}H_{CuZr}$	$\Delta_{as}S_{CuZr}$	$\Delta_{as}H_{CuZr_2}$	$\Delta_{as}S_{CuZr_2}$
	-66600	-21,3	-70500	-31,9	-63600	-16,6
Фаза	$\Delta_m G_{Cu-Zr}^{ex,\phi} = x_{Cu}x_{Zr} \sum_{i=0}^{\nu} ({}^i A_{Cu-Zr}^{\phi} + {}^i B_{Cu-Zr}^{\phi} T)(x_{Cu} - x_{Zr})^i$					
	i	A_{Cu-Zr}^{ϕ}		${}^i B_{Cu-Zr}^{\phi}$		
(Cu)	0	3040		-		
(α Zr)	0	26325		-		
(β Zr)	0	-11214		-		
Фаза	$\Delta_f G^{Cu_k Zr_l} = \Delta_f H^{Cu_k Zr_l} - T \Delta_f S^{Cu_k Zr_l}$					
	$\Delta_f H^{Cu_k Zr_l}$			$\Delta_f S^{Cu_k Zr_l}$		
Cu ₅ Zr	-10286			-0,30		
Cu ₅₁ Zr ₁₄ 4	-12601			-		
Cu ₈ Zr ₃	-14788			-0,88		
Cu ₁₀ Zr ₇	-20466			-4,28		
CuZr	-17014			-0,87		
CuZr ₂	-23635			-7,76		

Таблиця 6.4

Координати нонваріантних рівноваг в системі Cu–Zr [60]

Нонваріантні рівноваги	T, K	$x_{Zr}^{\phi_1}$	$x_{Zr}^{\phi_2}$	$x_{Zr}^{\phi_3}$
$L \rightleftharpoons (Cu) + Cu_5Zr$	1253	0,082	0,0013	0,167
$L + Cu_{51}Zr_{14} \rightleftharpoons Cu_5Zr$	1280	0,103	0,215	0,167
$L \rightleftharpoons Cu_{51}Zr_{14}$	1382	0,215	0,215	-
$L + Cu_{51}Zr_{14} \rightleftharpoons Cu_8Zr_3$	1244	0,343	0,215	0,273
$L \rightleftharpoons Cu_8Zr_3 + Cu_{10}Zr_7$	1161	0,391	0,273	0,412
$L \rightleftharpoons Cu_{10}Zr_7$	1165	0,412	0,412	-
$L \rightleftharpoons Cu_{10}Zr_7 + CuZr$	1161	0,433	0,412	0,5
$L \rightleftharpoons CuZr$	1211	0,5	0,5	-
$CuZr \rightleftharpoons Cu_{10}Zr_7 + CuZr_2$	985	0,5	0,412	0,667
$L \rightleftharpoons CuZr + CuZr_2$	1194	0,541	0,5	0,667
$L \rightleftharpoons CuZr_2$	1282	0,667	0,667	-
$L \rightleftharpoons CuZr_2 + (\beta Zr)$	1271	0,709	0,667	0,950
$(\beta Zr) \rightleftharpoons CuZr_2 + (\alpha Zr)$	1097	0,983	0,667	0,9996

[284], в якій вони були встановлені в інтервалі ~ 10 К. Згідно [57] температурний інтервал їх протікання виявляється ширшим і становить ~ 40 К. Відповідно до термодинамічного опису [60] всі спроби підвищити температуру плавлення $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ в рамках термодинамічного опису [60] приводили до підвищення температур суміжних евтектичних перетворень при одночасному погіршенні опису термодинамічних властивостей даного ІМС, таких як ентальпія утворення і ентальпія плавлення.

6.1.3 Термодинамічний опис системи Cu–Hf

Термодинамічний опис системи Cu–Hf був прийнятий нами відповідно до [64]. Для опису енергії Гіббса рідких сплавів системи мідь–гафній були використані рівняння (2.66) і (2.67). Для опису енергії Гіббса фаз (Cu), (α Hf) і (β Hf) – рівняння (2.66) і (2.68). Енергія Гіббса ІМС Cu_5Hf , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, Cu_8Hf_3 , $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, CuHf_2 , які не мають області гомогенності, була описана рівнянням (2.72). Параметри моделей термодинамічних властивостей фаз системи згідно [64] наведені в табл. 6.5. Загальний вигляд діаграми стану системи Cu–Hf наведено на рис. 6.3. В табл. 6.6 представлені розраховані координати нонваріантних рівноваг.

Температура плавлення інтерметалічних сполук становить 1385 К і 1611 К для $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ і CuHf_2 відповідно. Особливістю розрахованої нами діаграми стану є практично вироджений характер плавлення сполуки $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$ (що показано на збільшеній ділянці діаграми на рис. 6.3). Розрахована в [64] температура плавлення даної сполуки становить 1256 К, що тільки на декілька кельвінів перевищує температури сусідніх евтектик. Сполуки Cu_5Hf і Cu_8Hf_3 утворюються по перитектичних реакціях.

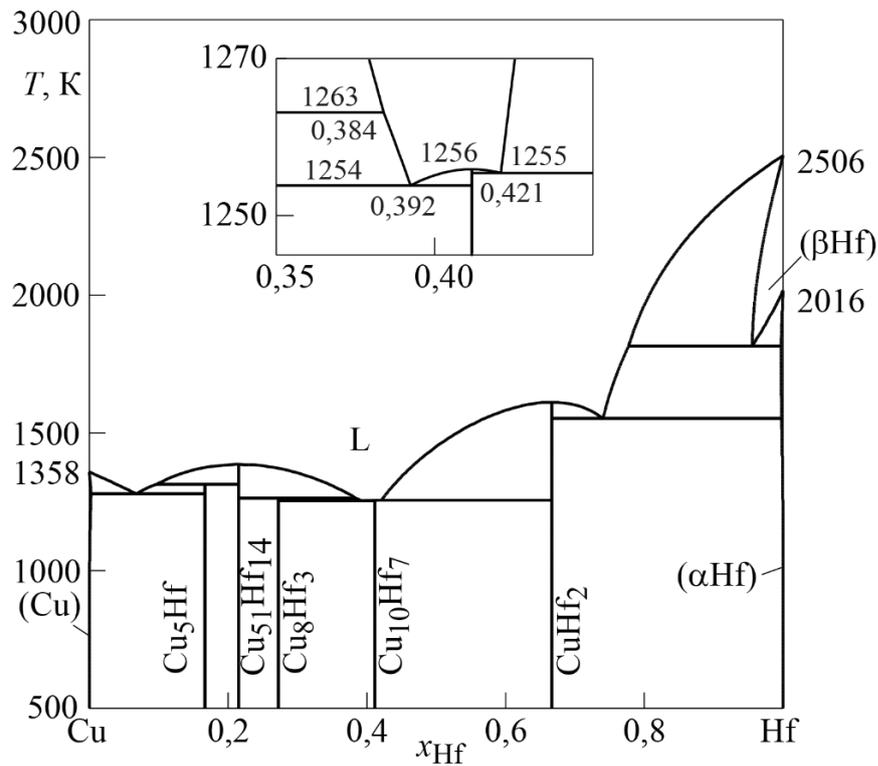


Рис. 6.3 – Розрахована діаграма стану системи Cu–Hf [64]

Таблиця 6.5

Параметри моделей енергії Гіббса (Дж/моль) фаз системи Cu–Hf [64]

Фаза	Параметри			
L	$\Delta_{as} H_{CuHf}$	$\Delta_{as} S_{CuHf}$	$\Delta_{as} H_{CuHf_3}$	$\Delta_{as} S_{Cu Hf_3}$
	-60500	-20,2	-127200	-46,0
Фаза	$\Delta_m G_{Cu-Hf}^{ex,\phi} = x_{Cu} x_{Hf} \sum_{i=0}^v ({}^i A_{Cu-Hf}^{\phi} + {}^i B_{Cu-Hf}^{\phi} T) (x_{Cu} - x_{Hf})^i$			
	i	${}^i A_{Cu-Hf}^{\phi}$	${}^i B_{Cu-Hf}^{\phi}$	
(Cu)	0	6576,2	–	
(α Hf)	0	36122,2	–	
(β Hf)	0	-5825,7	–	
Фаза	$\Delta_f G^{Cu_k Hf_l} = \Delta_f H^{Cu_k Hf_l} - T \Delta_f S^{Cu_k Hf_l}$			
		$\Delta_f H^{Cu_k Hf_l}$	$\Delta_f S^{Cu_k Hf_l}$	
Cu ₅ Hf		-9908,9	-1,37	
Cu ₅₁ Hf ₁₄		-12871,5	-2,0	
Cu ₈ Hf ₃		-13628,6	-2,03	
Cu ₁₀ Hf ₇		-15498,8	-2,21	
CuHf ₂		-19174,3	-3,38	

Координати нонваріантних рівноваг в системі Cu–Hf [64]

Нонваріантні рівноваги	T, K	$x_{Hf}^{\phi_1}$	$x_{Hf}^{\phi_2}$	$x_{Hf}^{\phi_3}$
$L \rightleftharpoons (Cu) + Cu_5Hf$	1278	0,068	0,003	0,167
$L + Cu_{51}Hf_{14} \rightleftharpoons Cu_5Hf$	1313	0,097	0,215	0,167
$L \rightleftharpoons Cu_{51}Hf_{14}$	1385	0,215	0,215	–
$L + Cu_{51}Hf_{14} \rightleftharpoons Cu_8Hf_3$	1263	0,384	0,215	0,273
$L \rightleftharpoons Cu_8Hf_3 + Cu_{10}Hf_7$	1254	0,392	0,273	0,412
$L \rightleftharpoons Cu_{10}Hf_7$	1256	0,412	0,412	–
$L \rightleftharpoons Cu_{10}Hf_7 + CuHf_2$	1255	0,421	0,412	0,667
$L \rightleftharpoons CuHf_2$	1611	0,667	0,667	–
$L \rightleftharpoons CuHf_2 + (\alpha Hf)$	1552	0,740	0,667	0,998
$(\beta Hf) \rightleftharpoons L + (\alpha Hf)$	1815	0,778	0,956	0,997

6.1.4 Термодинамічний опис системи Ti–Zr

В даній роботі представлено новий термодинамічний опис системи Ti–Zr [247]. Компоненти системи Ti–Zr демонструють повну розчинність в рідкому і твердому станах. Експериментальні дослідження фазових рівноваг були виконані в роботах [285–288]. Солідус (βTi , βZr)-фази був вивчений в [286] методом фіксування температури початку плавлення зразків. Положення лінії ликвидуса системи залишається експериментально не дослідженим. Границі двофазної області ($(\beta Ti, \beta Zr) + (\alpha Ti, \alpha Zr)$) були встановлені в [285] металографічним і рентгеноструктурним методами, в [287] методом дослідження тиску водню, в [288] методом дослідження електроопору. Границі цієї області також були встановлені в [289,290] при калориметричному дослідженні процесів, що протікають при фазовому перетворенні $(\beta Ti, \beta Zr) \rightarrow (\alpha Ti, \alpha Zr)$. Результати цих досліджень представлені на рис. 6.4.

Результати дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Ti–Zr в [96] були описані в пункті 1.1.7 (див. рис. рис. 1.7, *a* і рис. 6.5). Згідно літературних даних інтегральна ентальпія змішування характеризується невеликими екзотермічними величинами.

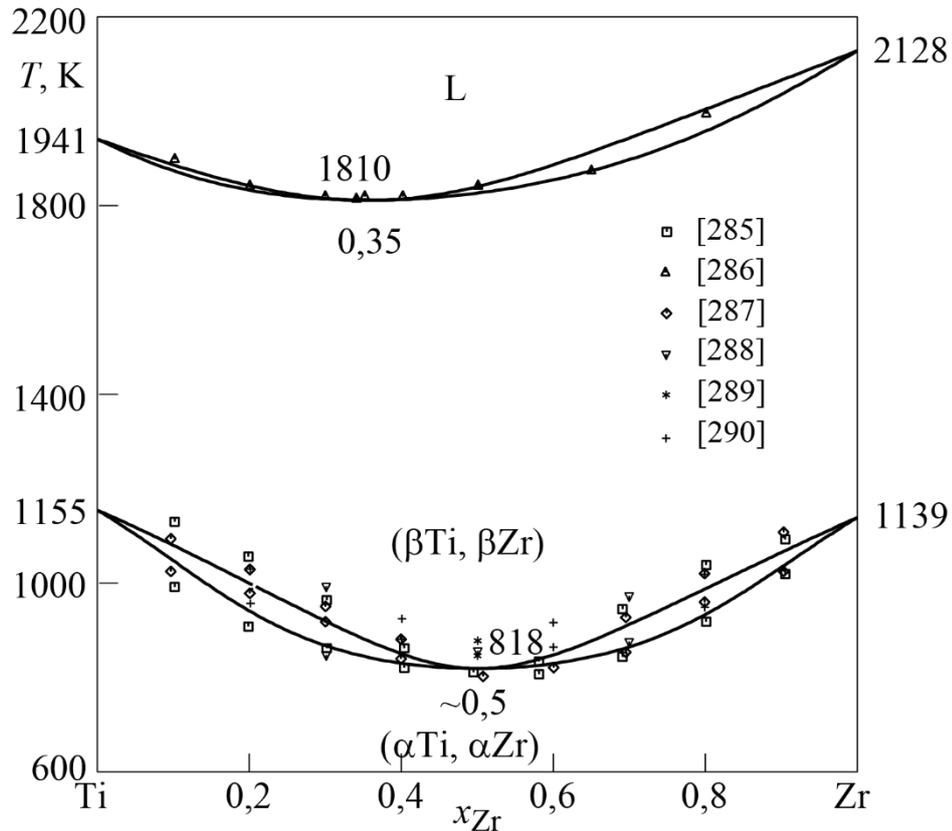


Рис. 6.4 – Розрахована діаграма стану системи Ti–Zr

В [289,290] калориметричними методами в інтервалі температур 853...993 К для п'яти сплавів в області складів $x_{Zr} = 0,2-0,8$ були досліджені ентальпії фазового переходу $(\beta Ti, \beta Zr) \rightleftharpoons (\alpha Ti, \alpha Zr)$, табл. 6.7. Результати даних робіт задовільно узгоджуються між собою і вказують на екзотермічний характер процесу.

У роботах [291] і [292] були отримані термодинамічні описи системи титан–цирконій, що базуються на роботах [285–287] і [285–290] відповідно. Те, які помилки можуть бути залучені в розрахунки при використанні даних моделей, демонструє рис. 6.5, на якому зіставлені експериментальні значення інтегральної ентальпії змішування розплавів Ti–Zr [96] і відповідні значення, отримані згідно з [291] і [292]. Очевидно, що важливим недоліком термодинамічних описів системи титан–цирконій, отриманих в [291,292], на фоні доброго узгодження між експериментальними і розрахованими даними про фазові рівноваги, є незадовільний опис термодинамічних

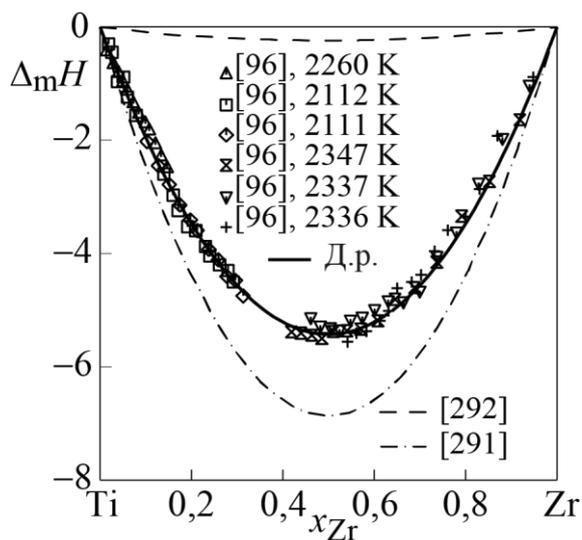


Рис. 6.5 – Ентальпії змішування рідких сплавів $\Delta_m H$, кДж/моль, Ti–Zr.
Стандартний стан елементів – рідкий титан та переохолоджений рідкий цирконій

Таблиця 6.7

Ентальпії перетворення $(\beta\text{Ti}, \beta\text{Zr}) \rightarrow (\alpha\text{Ti}, \alpha\text{Zr})$ в системі Ti–Zr

x_{Zr}	T , К	$\Delta H((\beta\text{Ti}, \beta\text{Zr}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Ti}, \alpha\text{Zr}))$, Дж/моль	Посилання
0,2	993	-3376	[290]
		-2530	Д.р.
0,4	911	-3338	[290]
		-1758	Д.р.
0,5	858	-2460	[289]
		-1853	Д.р.
	888	-2520	[289]
		-1723	Д.р.
0,6	903	-3385	[290]
		-1822	Д.р.
0,8	998	-3730	[290]
		-2562	Д.р.

Параметри моделей енергії Гіббса (Дж/моль) фаз системи Ti–Zr

Фаза	Параметри		
	$\Delta_m G_{\text{Ti-Zr}}^{\text{ex},\phi} = x_{\text{Ti}} x_{\text{Zr}} \sum_{i=0}^{\nu} ({}^i A_{\text{Ti-Zr}}^{\phi} + {}^i B_{\text{Ti-Zr}}^{\phi} T)(x_{\text{Ti}} - x_{\text{Zr}})^i$		
	i	$A_{\text{Ti-Zr}}^{\phi}$	$B_{\text{Ti-Zr}}^{\phi}$
L	0	-21700,0	14,7
(αTi , αZr)	0	-9321	11,9
(βTi , βZr)	0	3460	3,3

властивостей розплавів. Істотні розбіжності, що спостерігаються між експериментальними і розрахованими величинами $\Delta_m H$ переконливо свідчать про необхідність проведення нового термодинамічного опису системи, що враховує, крім даних про фазові рівноваги [285–290], інформацію про ентальпії змішування [96].

У даній роботі енергія Гіббса рідких сплавів і твердих розчинів системи Ti–Zr була описана рівняннями (2.66) і (2.68) відповідно. Для оптимізації параметрів моделей були застосовані дані [96,289,290] про термодинамічні властивості фаз і [285–290] про фазові рівноваги. Отримані параметри моделей енергії Гіббса фаз системи титан–цирконій представлені в табл. 6.8. Розраховані в даній роботі діаграма стану і ентальпія змішування розплавів системи Ti–Zr представлені на рис. 6.4 і 6.5 відповідно. Розраховані значення ентальпії процесу $(\beta\text{Ti}, \beta\text{Zr}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Ti}, \alpha\text{Zr})$ наведені в табл. 6.7.

Як видно з рис. 6.4, результат розрахунку рівноважної діаграми стану системи, добре узгоджується з експериментальними даними про фазові рівноваги. Лінія солідуса проходить відповідно до експериментальних даних [286]. Даний термодинамічний опис дає вузьку двофазну область $((\beta\text{Ti}, \beta\text{Zr})+(\alpha\text{Ti}, \alpha\text{Zr}))$ і тим самим підтверджує результати роботи [287]. Як випливає з табл. 6.7, вдалося досягти хорошого узгодження з результатами [289,290] при описі ентальпії перетворення $(\beta\text{Ti}, \beta\text{Zr}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Ti}, \alpha\text{Zr})$.

Крім задовільного опису фазових рівноваг в системі Ti–Zr, розроблений термодинамічний опис добре описує експериментальні дані про термодинамічні властивостях розплавів (рис. 6.5), отримані в [96]. 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 температурному інтервалі.

6.1.5 Термодинамічний опис системи Ti–Hf

В роботі [97] розроблено термодинамічний опис системи Ti–Hf. Термодинамічні властивості рідких і твердих розчинів системи описані з використанням рівнянь (2.66) і (2.68). Отримані в [97] параметри моделей енергії Гіббса фаз системи титан–гафній представлені в табл. 6.9. Розрахована діаграма стану системи Ti–Hf показана на рис. 6.6.

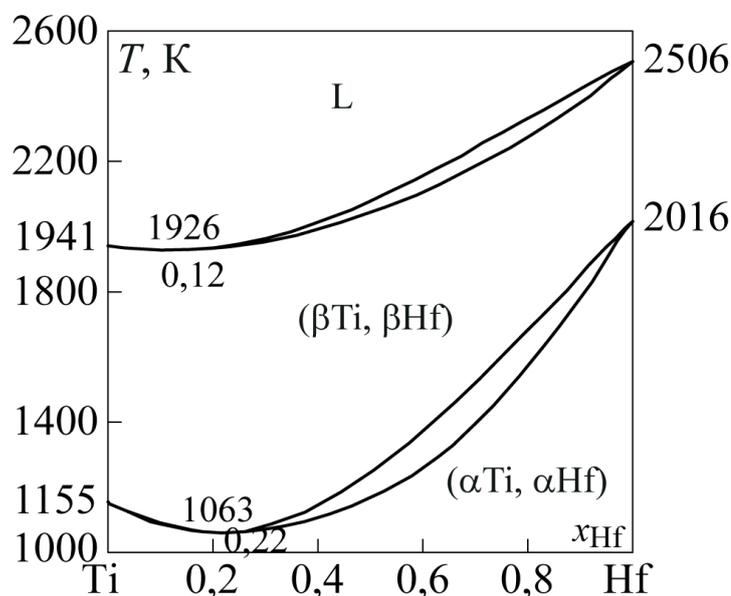


Рис. 6.6 – Розрахована діаграма стану системи Ti–Hf [97]

Параметри моделей енергії Гіббса (Дж/моль) фаз системи Ti–Hf

Фаза	Параметри		
	$\Delta_m G_{\text{Ti-Hf}}^{\text{ex},\phi} = x_{\text{Ti}} x_{\text{Hf}} \sum_{i=0}^v ({}^i A_{\text{Ti-Hf}}^{\phi} + {}^i B_{\text{Ti-Hf}}^{\phi} T)(x_{\text{Ti}} - x_{\text{Hf}})^i$		
	i	$A_{\text{Ti-Hf}}^{\phi}$	${}^i B_{\text{Ti-Hf}}^{\phi}$
L	0	-4993,5	-7,10316
(α Ti, α Hf)	0	13644	-10,6383
(β Ti, β Hf)	0	3003,24	-7,4114

6.2 Термодинамічні описи трикомпонентних систем

6.2.1 Термодинамічний опис системи Cu–Ti–Zr

Термодинамічний опис трикомпонентної системи Cu–Ti–Zr [238] ґрунтується на наведених вище термодинамічних описах двокомпонентних систем Cu–Ti, Cu–Zr і Ti–Zr. В системі Cu–Ti–Zr утворюється п'ятнадцять кристалічних фаз: (Cu), α , β , γ , Cu₄Ti, Cu₂Ti, Cu₃Ti₂, Cu₄Ti₃, CuTi, Cu₅Zr, Cu₅₁Zr₁₄, Cu₈Zr₃, Cu₁₀Zr₇, CuZr і τ_1 .

Фазові рівноваги були досліджені в [158,159,293–301]. Ізотермічні перетини при 976 К [294,301], 1023 К [298–300], та 1073 К [295,296] наведені на рис. 6.7. Політермічні перерізи відповідно до результатів робіт [158,159] показані на рис. 6.8. Інформація про досліджені області концентрацій, температур і використані експериментальні методи представлена в табл. 6.10.

Відповідно до експериментальних даних, титан і цирконій не вносять помітного взаємного впливу на їх розчинність в міді. Безперервний твердий розчин, що утворюють (β Ti) і (β Zr) – β -фаза – має протяжну область гомогенності по міді [295,296,298,300,301], рис. 6.7. Максимальна експериментально встановлена розчинність міді в β -фазі близька до $x_{\text{Cu}} = 0,1$ при 1073 К [296]. Розчинність міді в твердому розчині, утвореному (α Ti) і (α Zr) – α -фазі, була досліджена в [293,295,296,298,300,301] для сплавів, багатих титаном, і в [296,298,300,301] для сплавів, багатих цирконієм. Було показано,

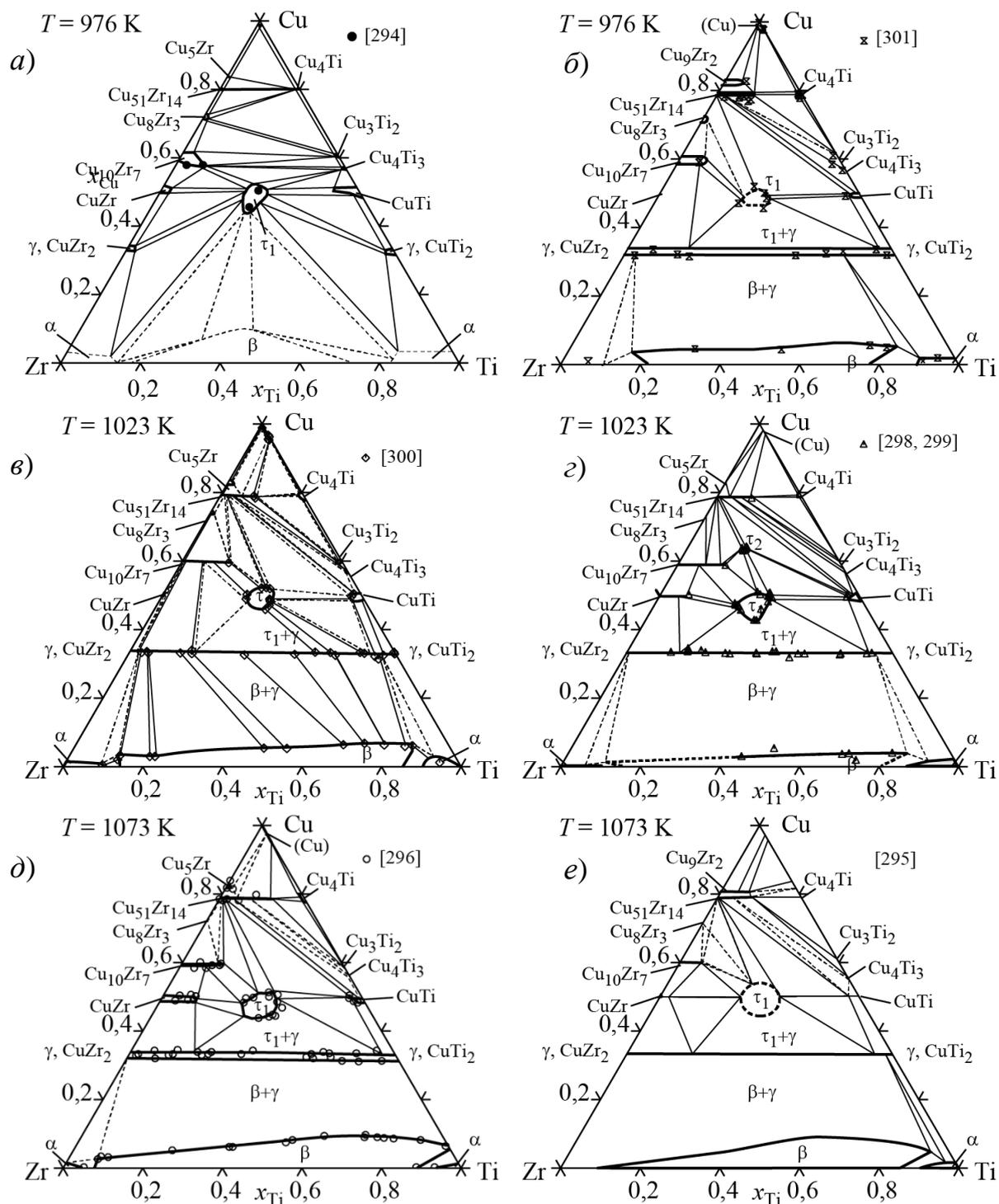


Рис. 6.7 – Ізотермічні перетини діаграми стану системи Cu–Ti–Zr: а) 976 К [294]; б) 976 К [301]; в) 1023 К [300]; г) 1023 К [298, 299]; д) 1073 К [296]; е) 1073 К [295]

що в інтервалі температур 976...1073 К мідь і титан не вносять помітного впливу на взаємну розчинність в (α Zr)-фазі, так само, як мідь і цирконій не

вносять помітного впливу на взаємну розчинність в (α Ti)-фазі, рис. 6.7, б, в, з, д та е.

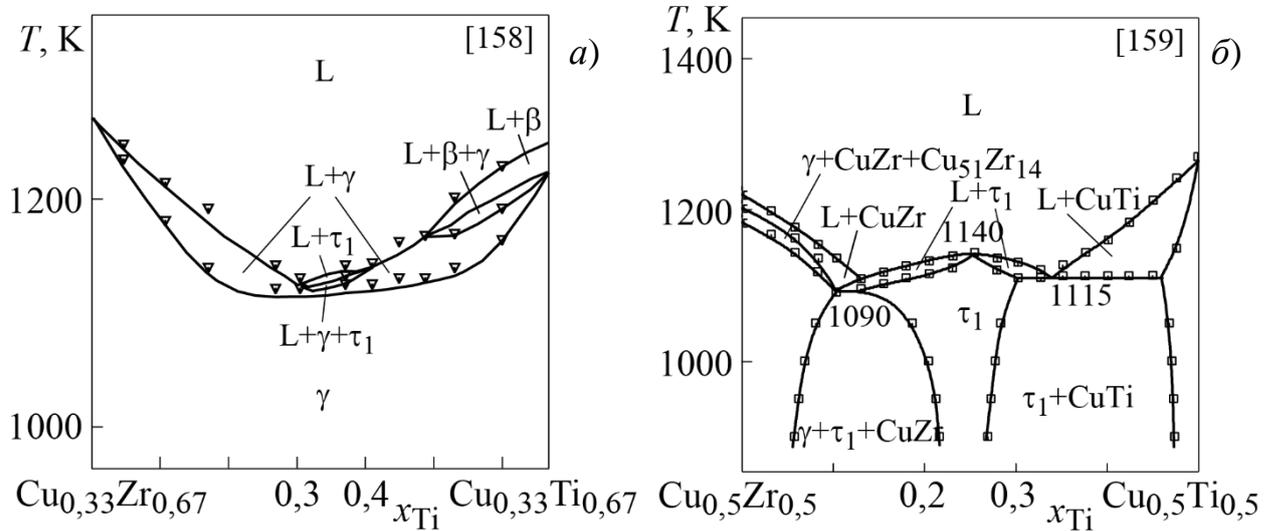


Рис. 6.8 – Експериментально досліджені політермічні перерізи: а) $\text{CuZr}_2\text{--CuTi}_2$ [158]; б) CuTi--CuZr [159]

Результати [159,294–296,299–301] 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, рис. 6.7. Відповідно до [294–296,299–301] в інтервалі температур 976...1073 К спостерігається помітна розчинність титану в інтерметалідах $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr і встановлено розчинність цирконію в інтерметаліді CuTi [159,294,296,299–301]. В інших бінарних проміжних фазах розчинність третього елемента не перевищує 1...2 % (ат.). В тому числі, розчинність титану в Cu_5Zr за даними [294,296,299,300] не перевищує 2 % (ат.). В той же час автори [295,301] вказують на більшу розчинність титану (до 9,5 % (ат.)) та інший стехіометричний склад цієї фази – Cu_9Zr_2 . В даній роботі було віддано перевагу результатам [294,296,299,300] та складу цієї фази Cu_5Zr .

Таблиця 6.10

Інформація про роботи, присвячені експериментальному вивченню фазових рівноваг в системі Cu–Ti–Zr

Робота	Експериментальні методи	Досліджена ділянка діаграми стану
[293]	Оптична мікроскопія (ОМ), рентгенівський фазовий аналіз (РФА), відпалені зразки	> 50 % (мас.) Ti, частковий ізотермічний перетин при 1023 К
[294]	ОМ, локальний рентгеноспектральний аналіз (ЛРСА), Transient Liquid Phase bonding technique	$x_{Cu} > 0,3$, ізотермічний перетин при 976 К, евтектичних реакції в центральній частині діаграми стану
[158]	ОМ, РФА, диференційний термічний аналіз (ДТА), вимірювання мікротвердості	Політермічний переріз CuTi ₂ –CuZr ₂
[159]	ОМ, РФА, ДТА	Політермічний переріз CuTi–CuZr
[295]	ОМ, скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), ЛРСА, РФА	Ізотермічний перетин при 1073 К
[296]	Метод дифузійних пар, відпалені сплави, ОМ, СЕМ, ЛРСА, диференціальна скануюча калориметрія (ДСК)	Ізотермічний перетин при 1073 К
[297]	ДТА, РФА, СЕМ, ОМ, ЛРСА	Температури ліквідуса і солідуса, температури твердофазних перетворень, фазовий склад литих сплавів
[300]	Метод дифузійних пар, СЕМ, ЛРСА	Ізотермічний перетин при 1023 К
[298]	ОМ, СЕМ, ЛРСА, РФА	Ізотермічний перетин при 1023 К та $x_{Cu} < 0,5$
[299]	ОМ, СЕМ, ЛРСА, РФА	Ізотермічний перетин при 1023 К та $x_{Cu} > 0,5$
[301]	СЕМ, ЛРСА, ДСК, РФА	Ізотермічний перетин при 976 К

Примітка: в [294] інтерметалідам Cu₅₁Zr₁₄, Cu₈Zr₃ і Cu₁₀Zr₇ приписувалися складу Cu₄Zr, Cu₅Zr₂ і Cu₃Zr₂ відповідно; в [300] і [301] інтерметаліду Cu₅Zr приписувався склад Cu₉Zr₂.

Між ізоструктурними інтерметалічними сполуками CuTi_2 і CuZr_2 (структурний тип MoSi_2) утворюється безперервний ряд твердих розчинів [158,295,296,298,300,301] – γ -фаза, рис. 6.7, б, в, г, д, е та 6.8, а.

В [158,159,294–301] було підтверджено утворення в даній системі трикомпонентного інтерметаліду Cu_2TiZr (τ_1 -фаза) зі структурою фази Лавеса типу MgZn_2 . Його температура плавлення за різними даними становить: ~ 1140 К [159], 1133 К [296] і 1135 К [297]. В [158,159,294–301] отримані дані, що вказують на існування в інтервалі температур 976...1073 К області гомогенності τ_1 -фази, (рис. 6.7).

В [299] при 1023 К було знайдено новий потрійний інтерметалід (τ_2 -фаза) гексагональної сингонії. Його кристалічна структура не з'ясована. Ця фаза співіснує у двофазній та трифазній рівновагах з фазами τ_1 , CuTi , $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ та $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$. Необхідно додаткове ретельне експериментальне дослідження структури і області гомогенності потрійної фази τ_2 , а також її участі у фазових рівновагах.

Дослідження фазових рівноваг в роботах [158,159,293–301] показали, що кристалізація трикомпонентних розплавів в широкій концентраційній області відбувається при температурах нижчих, ніж температури кристалізації в подвійних системах. В роботі [294] повідомляється про три потрійні евтектики в центральній частині концентраційного трикутника за участю рідкої фази, γ -фази і потрійної сполуки τ_1 : $L (x_{\text{Cu}} = 0,4759, x_{\text{Ti}} = 0,3442) \rightleftharpoons \text{CuTi} + \gamma + \tau_1$, $L (x_{\text{Cu}} = 0,4863, x_{\text{Ti}} = 0,1424) \rightleftharpoons \text{CuZr} + \gamma + \tau_1$ і $L (x_{\text{Cu}} = 0,3943, x_{\text{Ti}} = 0,1737) \rightleftharpoons \gamma + \alpha + \tau_1$ (в дужках наведено склад рідкої фази).

Побудовані в [294] і [301] ізотермічні перетини при 976 К показані на рис. 6.7, а і б відповідно. Основною особливістю цих перетинів є присутність потрійної фази τ_1 , що має при 976 К помітну область гомогенності. Згідно [158,301] при 976 К також утворюється безперервний ряд твердих розчинів між CuTi_2 і CuZr_2 (γ -фаза). В [301] повідомляється про дуже вузьку (близьку до похибки експерименту) область гомогенності γ -фази по вмісту міді,

наприклад, від $x_{\text{Cu}}=0,319$ (при $x_{\text{Ti}}=0,432$) до $x_{\text{Cu}}=0,330$ (при $x_{\text{Ti}}=0,545$) у двофазних сплавах $\gamma + \beta$. Відповідно до результатів [301] τ_1 -фаза співіснує у двофазних рівновагах з CuTi , γ -фазою та іншими, багатими міддю двокомпонентними сполуками системи Cu-Zr , за винятком Cu_5Zr . Трифазні області $\alpha + \gamma + \tau_1$ та $\alpha + \beta + \tau_1$, знайдені авторами [294], суперечать експериментальним результатам [301] в області сплавів з $x_{\text{Cu}} < 0,5$. Також немає узгодження між експериментальними даними [294] та [301] в області сплавів з $x_{\text{Cu}} > 0,5$, де [294] повідомив про існування двофазних областей $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Cu}_3\text{Ti}_2$ та $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Cu}_4\text{Ti}_3$ (рис. 6.7, а) замість альтернативних областей $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{CuTi}$, $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \tau_1$ або $\text{Cu}_8\text{Zr}_3 + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \tau_1$, рис. 6.7, б.

Ізотермічний перетин при 1023 К досліджували [293,298–300]. В [293] на підставі вивчення сплавів, багатих титаном, було побудовано частковий ізотермічний перетин при 1023 К, і показано існування трифазної області $\alpha + \beta + \gamma$. В роботі [300] дослідження в трикомпонентній області при 1023 К (рис. 6.7, в) проводили за допомогою методу дифузійних трійок з використанням ЛРСА. Дослідження в роботах [298,299] виконані на відпалених сплавах, отриманих дуговою плавкою, з використанням оптичної мікроскопії, СЕМ, ЛРСА та РФА, рис. 6.7, г. Експериментальні дані [300] та [299] про області гомогенності фаз $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuTi , τ_1 та β задовільно узгоджуються між собою. Показано, що ширина області гомогенності γ -фази по вмісту міді знаходиться в межах 0,2 % (ат.), не відрізняючись від даних для бінарних фаз CuTi_2 та CuZr_2 [298]. Експериментальні дані [298,299] вказують на існування трифазних областей $\gamma + \text{CuZr} + \tau_1$ та $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr} + \tau_1$, а також на існування двофазних рівноваг $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ з CuTi , Cu_4Ti_3 , Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti , τ_1 та (Cu). Слід зазначити, що наведена у [300] фазова область $\text{CuZr} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Cu}_8\text{Zr}_3$ є альтернативною до результатів всіх інших експериментальних досліджень.

Основною особливістю ізотермічного перерізу при 1023 К згідно [298] є наявність нової потрійної фази, τ_2 , яка була виявлена у відпалених зразках. Склад τ_2 -фази за даними ЛРСА лежить у перерізі $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} - \tau_1$. За даними

ЕРМА τ_2 -фаза співіснує з τ_1 , CuTi , $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ та $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$. Як було вказано вище, рівноваги за участю τ_2 -фази потребують додаткових експериментальних досліджень в цій області діаграми стану.

Результати досліджень фазових рівноваг при 1073 К в [296] і [295] показані на рис. 6.7, *д* і *е* відповідно. Вони демонструють задовільне узгодження між результатами цих робіт в області $x_{\text{Cu}} < 0,78$. Основна різниця між результатами [296] і [295] спостерігається в багатому міддю куті діаграми стану і пов'язана з інтерпретацією складу і структури найбільш багатой на мідь проміжної фази системи Cu-Zr . Результати роботи [295], в якій ця фаза інтерпретована як Cu_9Zr_2 , вказують на наявність рівноваг, які є альтернативними результатами [296] при 1073 К і всім результатам досліджень при інших температурах.

Результати дослідження ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu-Ti-Zr методом високотемпературної калориметрії при 1873 К і $x_{\text{Cu}} \geq 0,4$ отримані в даній роботі [190,302] і описані рівнянням (3.37). Ізотерма інтегральної ентальпії змішування, розрахована відповідно до цього рівняння, показана на рис. 3.19.

Для опису енергії Гіббса рідких сплавів використано рівняння (2.82). Надлишкова складова енергії Гіббса рідких сплавів системи мідь-титан-цирконій описана МАР за допомогою рівняння (2.83). Результати розрахунку ентальпії змішування трикомпонентних розплавів в рамках моделі АР представлені в пункті 4.2.1 даної роботи і на рис. 4.13 безперервними лініями. Для опису енергії Гіббса (Cu)-, α - і β - фаз використані рівняння (2.82)–(2.83).

В [48] для опису енергії Гіббса сполуки CuTi в системі Cu-Ti була використана підґраткова формула $(\underline{\text{Cu}}, \underline{\text{Ti}})_1:(\text{Cu}, \underline{\text{Ti}})_1$. Для врахування розчинності цирконію в цій сполуці її підґраткова формула в потрібній системі Cu-Ti-Zr була доопрацьована в припущенні, що цирконій може заміщати титан в його підґратці – $(\underline{\text{Cu}}, \underline{\text{Ti}})_1:(\text{Cu}, \underline{\text{Ti}}, \text{Zr})_1$ [302]. Енергія Гіббса ІМС CuTi була описана виразом (2.88).

Інтерметалічні сполуки $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr , CuZr_2 , CuTi_2 в бінарних системах мають стехіометричний склад. При моделюванні їх енергії Гіббса в трикомпонентній системі необхідно враховувати обмежену розчинність титану для сполук $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr і повну взаємну розчинність для ізоструктурних інтерметаллідів CuZr_2 и CuTi_2 . Для всіх цих сполук можна записати узагальнену підґраткову формулу $(\underline{\text{Cu}})_k:(\underline{\text{Me}})_l$. Для врахування взаємного заміщення титану і цирконію в цих фазах модифікується склад другої підґратки, що призводить до формул $(\underline{\text{Cu}})_k:(\underline{\text{Ti}}, \underline{\text{Zr}})_l$ або $(\underline{\text{Cu}})_k:(\underline{\text{Ti}}, \text{Zr})_l$ в залежності від розглянутої двокомпонентної системи. Енергія Гіббса сполук $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr і γ -фази була описана виразом (2.89).

Потрійна сполука має структуру фази Лавеса типу MgZn_2 (*C14*, просторова група $P6_3/mmc$). В рамках CEF кристалічна ґратка такої фази може бути представлена трьома підґратками, кожна з яких відповідає різним кристалографічним позиціям, зайнятим шістьма (6h), чотирма (4f) і двома (2a) атомами відповідно [303]. В роботі [303] кристалічну будову τ_1 -фази було досліджено методами рентгеноструктурного і нейтронографічного аналізів з використанням порошкоподібних зразків і методом рентгеноструктурного аналізу з використанням монокристалічного зразка. Для такої фази може бути записана підґраткова формула, що має загальний вигляд $(\text{A})_3:(\text{B})_2:(\text{A})_1$ [222]. Згідно з результатами [303], атоми титану і цирконію заміщають один одного в позиціях 4f, атоми міді і титану – в позиціях 6h, атоми міді займають переважно позиції 2a. Виходячи з формульного і фактичного складів τ_1 , і можливості взаємного заміщення атомів міді та титану і атомів титану та цирконію, нами була запропонована підґраткова формула $(\underline{\text{Cu}}, \text{Ti}, \text{Va})_3:(\underline{\text{Ti}}, \underline{\text{Zr}})_2:(\text{Cu}, \underline{\text{Ti}})_1$, в якій у першій підґратці з міддю взаємодіють титан і вакансії (Va). Таким чином, використана нами в розрахунках підґраткова формула не суперечить результатам [303]. Відповідно до прийнятої в даній роботі підґраткової формули енергія Гіббса потрійної сполуки τ_1 для одного моля атомів може бути розрахована з використанням виразу (2.90).

Оптимізація параметрів моделей проводили в три етапи. На першому етапі були залучені дані про температуру плавлення τ_1 -фази [159,296,297] і дані, отримані для політермічного перерізу $\text{CuTi}_2\text{--CuZr}_2$ в роботі [158]. При цьому були використані параметри моделей, що враховують потрібну взаємодію в рідині, α , β , γ і (Cu) фазах. На цьому етапі оптимізації τ_1 -фаза була описана як сполука, що має точковий склад.

На другому етапі оптимізації були додані дані про температури ліквідуса і солідуса трикомпонентних сплавів, отримані в [297], і була уточнена структура термодинамічних моделей потрібних фаз. В ході оптимізації було встановлено, що врахування параметрів, що характеризують потрібну взаємодію, необхідне тільки для β - і γ -фаз. Розрахунки показали, що внесок потрібної взаємодії в енергію Гіббса рідких сплавів невеликий за абсолютною величиною. Тому в подальших розрахунках при описі термодинамічних властивостей трикомпонентних розплавів ми обмежувалися тільки параметрами утворення подвійних асоціатів, отриманими в [48,60].

На третьому етапі оптимізації були залучені дані [296] про області гомогенності сполук CuTi , $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr , γ -фази і потрібної сполуки τ_1 , і прийнятий остаточний вид термодинамічних моделей цих фаз (2.88–2.89, 2.91). В ході оптимізації було встановлено, що значення параметрів $L_{\text{Cu:Ti,Zr}}^{\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}}$

$$, L_{\text{Cu:Cu,Zr}}^{\text{CuTi}}, L_{\text{Ti:Cu,Zr}}^{\text{CuTi}}, L_{\text{Cu:Ti,Zr}}^{\text{CuTi}}, L_{\text{Ti:Ti,Zr}}^{\text{CuTi}}, L_{\text{Cu,Va:Ti:Cu}}^{\tau_1}, L_{\text{Cu,Va:Zr:Cu}}^{\tau_1}, L_{\text{Cu,Va:Ti:Ti}}^{\tau_1}, L_{\text{Cu,Va:Zr:Ti}}^{\tau_1}, L_{\text{Va,Ti:Ti:Cu}}^{\tau_1}, L_{\text{Va,Ti:Zr:Cu}}^{\tau_1}, L_{\text{Va,Ti:Ti:Ti}}^{\tau_1} \text{ і } L_{\text{Va,Ti:Zr:Ti}}^{\tau_1} \text{ близькі до нуля.}$$

Результуючий набір параметрів моделей, що описують внесок потрібної взаємодії в енергію Гіббса фаз, отриманий в даній роботі, представлений в табл. 6.11. Отриманий термодинамічний опис системи Cu--Ti--Zr був використаний для розрахунку координат чотирьохфазних нонваріантних рівноваг в області плавлення/кристалізації (табл. 6.12) і координат нонваріантних максимумів і мінімумів дво- і трифазних рівноваг (табл. 6.13).

Таблиця 6.11

Параметри моделей енергії Гіббса (Дж/моль) трикомпонентних фаз системи
Cu–Ti–Zr

Фаза	Параметр
1	2
α	$L_{\text{Cu}} = L_{\text{Ti}} = L_{\text{Zr}} = 0$
β	$L_{\text{Cu}} = L_{\text{Ti}} = L_{\text{Zr}} = -12000$
(Cu)	$L_{\text{Cu}} = L_{\text{Ti}} = L_{\text{Zr}} = 0$
CuTi	$G_{\text{Cu:Zr}}^{\text{CuTi}} = 0,5 \cdot ({}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + 0,5 \cdot ({}^\circ G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} - H_{\text{Zr}}^{\text{SER}}) - 12534 + 3,372 \cdot T;$ $G_{\text{Ti:Zr}}^{\text{CuTi}} = 0,5 \cdot ({}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + 0,5 \cdot ({}^\circ G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} - H_{\text{Zr}}^{\text{SER}}) + 12534 - 3,372 \cdot T$
$\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}} = \frac{51}{65} ({}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + \frac{14}{65} ({}^\circ G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} - H_{\text{Zr}}^{\text{SER}}) - 2585 - 1,876 \cdot T$
$\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7} = \frac{10}{17} ({}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + \frac{7}{17} ({}^\circ G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} - H_{\text{Zr}}^{\text{SER}}) - 10435 + 0,694 \cdot T;$ $L_{\text{Cu:Ti,Zr}}^{\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7} = 1150$
CuZr	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{CuZr}} = 0,5 \cdot ({}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + 0,5 \cdot ({}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) - 6977 - 3,486 \cdot T;$ $L_{\text{Cu:Ti,Zr}}^{\text{CuZr}} = -20988 + 20,56 \cdot T$
γ	$L_{\text{Cu:Ti,Zr}}^{\gamma} = 11262 + 2585 ({}^2 y_{\text{Zr}} - {}^2 y_{\text{Ti}})$
τ_1	$G_{\text{Cu:Ti:Cu}}^{\tau_1} = \frac{4}{6} ({}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + \frac{2}{6} ({}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + 5000 ;$ $G_{\text{Ti:Ti:Cu}}^{\tau_1} = \frac{1}{6} ({}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + \frac{5}{6} ({}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + 15000 ;$ $G_{\text{Va:Ti:Cu}}^{\tau_1} = \frac{1}{6} ({}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + \frac{2}{6} ({}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + 10000 ;$ $G_{\text{Cu:Zr:Cu}}^{\tau_1} = \frac{4}{6} ({}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + \frac{2}{6} ({}^\circ G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} - H_{\text{Zr}}^{\text{SER}}) + 10000 ;$ $G_{\text{Ti:Zr:Cu}}^{\tau_1} = \frac{1}{6} ({}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + \frac{3}{6} ({}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + \frac{2}{6} ({}^\circ G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} - H_{\text{Zr}}^{\text{SER}}) + 30000 ;$ $G_{\text{Va:Zr:Cu}}^{\tau_1} = \frac{1}{6} ({}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + \frac{2}{6} ({}^\circ G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} - H_{\text{Zr}}^{\text{SER}}) + 15000 ;$ $G_{\text{Cu:Ti:Ti}}^{\tau_1} = \frac{3}{6} ({}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + \frac{3}{6} ({}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + 5000 ;$ $G_{\text{Ti:Ti:Ti}}^{\tau_1} = ({}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + 20000 ;$ $G_{\text{Va:Ti:Ti}}^{\tau_1} = \frac{3}{6} ({}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + 25000 ;$

Продовження табл. 6.11

1	2
τ1	$G_{\text{Cu:Zr:Ti}}^{\tau_1} = \frac{3}{6}(\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} - H_{\text{Cu}}^{\text{SER}}) + \frac{2}{6}(\circ G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} - H_{\text{Zr}}^{\text{SER}}) +$ $+ \frac{1}{6}(\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + \Delta_f H^{\tau_1} - \Delta_f S^{\tau_1} \cdot T;$ $\Delta_f H^{\tau_1} = -22900; \Delta_f S^{\tau_1} = -10,63;$
	$G_{\text{Ti:Zr:Ti}}^{\tau_1} = \frac{2}{6}(\circ G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} - H_{\text{Zr}}^{\text{SER}}) + \frac{4}{6}(\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + 20000;$
	$G_{\text{Va:Zr:Ti}}^{\tau_1} = \frac{2}{6}(\circ G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} - H_{\text{Zr}}^{\text{SER}}) + \frac{1}{6}(\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + 5000;$
	$L_{\text{Cu,Ti:Ti:Cu}}^{\tau_1} = L_{\text{Cu,Ti:Zr:Cu}}^{\tau_1} = L_{\text{Cu,Ti:Ti:Ti}}^{\tau_1} = L_{\text{Cu,Ti:Zr:Ti}}^{\tau_1} =$ $58804 + 29,95 \cdot T;$
	$L_{\text{Cu,Va:Ti:Cu}}^{\tau_1} = L_{\text{Cu,Va:Zr:Cu}}^{\tau_1} = L_{\text{Cu,Va:Ti:Ti}}^{\tau_1} = L_{\text{Cu,Va:Zr:Ti}}^{\tau_1} = 0;$
	$L_{\text{Va,Ti:Ti:Cu}}^{\tau_1} = L_{\text{Va,Ti:Zr:Cu}}^{\tau_1} = L_{\text{Va,Ti:Ti:Ti}}^{\tau_1} = L_{\text{Va,Ti:Zr:Ti}}^{\tau_1} = 0;$
	$L_{\text{Cu:Ti,Zr:Cu}}^{\tau_1} = L_{\text{Cu:Ti,Zr:Ti}}^{\tau_1} = L_{\text{Ti:Ti,Zr:Cu}}^{\tau_1} = L_{\text{Ti:Ti,Zr:Ti}}^{\tau_1} =$ $= L_{\text{Va:Ti,Zr:Cu}}^{\tau_1} = L_{\text{Va:Ti,Zr:Ti}}^{\tau_1} = -17394 + 11,38 \cdot T;$
	$L_{\text{Cu:Ti:Cu,Ti}}^{\tau_1} = L_{\text{Cu:Zr:Cu,Ti}}^{\tau_1} = L_{\text{Ti:Ti:Cu,Ti}}^{\tau_1} = L_{\text{Ti:Zr:Cu,Ti}}^{\tau_1} =$ $= L_{\text{Va:Ti:Cu,Ti}}^{\tau_1} = L_{\text{Va:Zr:Cu,Ti}}^{\tau_1} = -43399$

Таблиця 6.12

Чотирифазні нонваріантні реакції в системі Cu–Ti–Zr

Реакція	T, K	Тип	Фаза	Склад		
				x _{Cu}	x _{Zr}	x _{Ti}
1	2	3	4	5	6	7
L + Cu ₅ Zr ⇌ Cu ₅₁ Zr ₁₄ + (Cu)	1227	U ₁	L	0,89	0,08	0,03
			Cu ₅ Zr	0,833	0,167	0
			Cu ₅₁ Zr ₁₄	0,785	0,2	0,015
			(Cu)	0,986	0,001	0,013
L + Cu ₄ Ti ₃ + Cu ₂ Ti ⇌ Cu ₃ Ti ₂	1150	D ₁	L	0,715	0,009	0,276
			Cu ₃ Ti ₂	0,600	0	0,400
			Cu ₂ Ti	0,667	0	0,333
			Cu ₄ Ti ₃	0,571	0	0,429
L + Cu ₂ Ti ⇌ Cu ₄ Ti + Cu ₃ Ti ₂	1138	D ₂	L	0,719	0,021	0,260
			Cu ₂ Ti	0,667	0	0,333
			Cu ₄ Ti	0,783	0	0,217
			Cu ₃ Ti ₂	0,600	0	0,400

Продовження таблиці 6.12

1	2	3	4	5	6	7
$L + (Cu) \rightleftharpoons Cu_4Ti + Cu_{51}Zr_{14}$	1130	U ₂	L (Cu) Cu ₄ Ti Cu ₅₁ Zr ₁₄	0,768 0,9357 0,808 0,785	0,045 0,0006 0,192 0,143	0,187 0,0637 0 0,072
$L + CuTi \rightleftharpoons Cu_4Ti_3 + Cu_{51}Zr_{14}$	1125	U ₃	L CuTi Cu ₄ Ti ₃ Cu ₅₁ Zr ₁₄	0,682 0,514 0,571 0,785	0,063 0,009 0 0,159	0,255 0,477 0,429 0,057
$L + \gamma \rightleftharpoons \tau_1 + CuTi$	1124	U ₄	L γ τ_1 CuTi	0,487 0,333 0,468 0,497	0,162 0,025 0,201 0,044	0,351 0,642 0,331 0,459
$L \rightleftharpoons \gamma + \tau_1 + CuZr$	1123	E ₁	L τ_1 γ CuZr	0,459 0,453 0,333 0,5	0,396 0,330 0,553 0,431	0,145 0,217 0,114 0,069
$L + Cu_4Ti_3 \rightleftharpoons Cu_3Ti_2 + Cu_{51}Zr_{14}$	1117	U ₅	L Cu ₄ Ti ₃ Cu ₃ Ti ₂ Cu ₅₁ Zr ₁₄	0,713 0,571 0,600 0,785	0,049 0 0 0,145	0,238 0,429 0,400 0,070
$L \rightleftharpoons Cu_4Ti + Cu_3Ti_2 + Cu_{51}Zr_{14}$	1115	E ₂	L Cu ₄ Ti Cu ₃ Ti ₂ Cu ₅₁ Zr ₁₄	0,720 0,785 0,600 0,785	0,047 0 0 0,143	0,233 0,215 0,400 0,072
$L \rightleftharpoons \tau_1 + CuZr + Cu_{10}Zr_7$	1108	E ₃	L τ_1 CuZr Cu ₁₀ Zr ₇	0,539 0,488 0,500 0,588	0,342 0,304 0,411 0,361	0,119 0,208 0,089 0,051
$L + Cu_8Zr_3 \rightleftharpoons Cu_{51}Zr_{14} + Cu_{10}Zr_7$	1097	U ₆	L Cu ₁₀ Zr ₇ Cu ₅₁ Zr ₁₄ Cu ₈ Zr ₃	0,596 0,588 0,785 0,727	0,266 0,322 0,209 0,273	0,138 0,090 0,006 0
$L \rightleftharpoons Cu_{51}Zr_{14} + \tau_1 + Cu_{10}Zr_7$	1087	E ₄	L Cu ₅₁ Zr ₁₄ τ_1 Cu ₁₀ Zr ₇	0,589 0,785 0,503 0,588	0,248 0,208 0,251 0,307	0,163 0,007 0,246 0,105
$L \rightleftharpoons CuTi + \tau_1 + Cu_{51}Zr_{14}$	1085	E ₅	L CuTi τ_1 Cu ₅₁ Zr ₁₄	0,582 0,503 0,500 0,785	0,194 0,044 0,214 0,204	0,224 0,453 0,286 0,011

Продовження таблиці 6.12

1	2	3	4	5	6	7
$\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Cu}_8\text{Zr}_3$	1037	U ₇	Cu ₁₀ Zr ₇	0,588	0,323	0,089
			τ_1	0,505	0,256	0,239
			Cu ₅₁ Zr ₁₄	0,785	0,210	0,005
			Cu ₈ Zr ₃	0,727	0,273	0
$\text{CuZr} \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \gamma$	919	E ₆	Cu ₁₀ Zr ₇	0,588	0,397	0,015
			γ	0,333	0,612	0,055
			τ_1	0,485	0,318	0,197
			CuZr	0,500	0,440	0,060
$(\text{Cu}) + \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_5\text{Zr}$	860	U ₈	Cu ₄ Ti	0,816	0	0,184
			Cu ₅₁ Zr ₁₄	0,785	0,178	0,037
			Cu ₅ Zr	0,833	0,167	0
			(Cu)	0,973	0	0,027
$\text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{Ti}_2 + \text{Cu}_5\text{Zr}$	800	U ₉	Cu ₃ Ti ₂	0,600	0	0,400
			Cu ₄ Ti	0,803	0	0,197
			Cu ₅₁ Zr ₁₄	0,785	0,184	0,031
			Cu ₅ Zr	0,833	0,167	0
$\text{Cu}_3\text{Ti}_2 + \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{Ti}_3 + \text{Cu}_5\text{Zr}$	728	U ₁₀	Cu ₃ Ti ₂	0,600	0	0,400
			Cu ₄ Ti ₃	0,571	0	0,429
			Cu ₅₁ Zr ₁₄	0,785	0,197	0,018
			Cu ₅ Zr	0,833	0,167	0
$\text{CuTi} + \tau_1 \rightleftharpoons \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \gamma$	507	U ₁₁	CuTi	0,500	0	0,500
			τ_1	0,500	0,219	0,281
			Cu ₅₁ Zr ₁₄	0,785	0,215	0
			γ	0,333	0	0,667
$\text{CuTi} + \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{Zr} + \gamma$	366	U ₁₂	Cu ₅₁ Zr ₁₄	0,785	0,215	0
			Cu ₅ Zr	0,833	0,167	0
			γ	0,333	0	0,667
			CuTi	0,500	0	0,500

Таблиця 6.13

Нонваріантні максимуми і мінімуми дво- і трифазних рівноваг в потрійній системі Cu–Ti–Zr

Реакція	T, К	Тип	Фаза	Склад		
				x _{Cu}	x _{Zr}	x _{Ti}
1	2	3	4	5	6	7
$\text{L} \rightleftharpoons \gamma$	1148	Congr,	L	0,333	0,286	0,381
			γ	0,333	0,286	0,381
$\text{L} \rightleftharpoons \tau_1$	1146	Congr,	L	0,450	0,278	0,272
			τ_1	0,450	0,278	0,272
$\text{L} \rightleftharpoons \tau_1 + \gamma^a$	1141	e ₉ (max)	L	0,421	0,230	0,349
			τ_1	0,437	0,252	0,311
			γ	0,333	0,059	0,608

Продовження таблиці 6.13

1	2	3	4	5	6	7
$L \rightleftharpoons \tau_1 + \gamma^b$	1137	e11 (max)	L	0,410	0,339	0,251
			τ_1	0,429	0,309	0,262
			γ	0,333	0,483	0,184
$L \rightleftharpoons \text{CuTi} + \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$	1133	e12 (max)	L	0,643	0,094	0,263
			TiCu	0,510	0,016	0,474
			Zr14Cu51	0,785	0,177	0,038
$L \rightleftharpoons \tau_1 + \gamma$	1133	e13 (min)	L	0,387	0,292	0,321
			τ_1	0,418	0,286	0,296
			γ	0,333	0,341	0,326
$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{CuZr}$	1126	e14 (max)	L	0,482	0,372	0,146
			τ_1	0,464	0,319	0,217
			ZrCu	0,500	0,423	0,077
$L \rightleftharpoons \beta + \gamma$	1119	e15 (min)	L	0,258	0,292	0,450
			β	0,104	0,346	0,550
			γ	0,333	0,227	0,440
$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$	1109	e ₁₆ (max)	L	0,546	0,328	0,126
			τ_1	0,490	0,297	0,213
			$\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$	0,588	0,356	0,056
$L \rightleftharpoons \tau_1 + \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$	1088	e ₁₇ (max)	L	0,586	0,226	0,188
			τ_1	0,502	0,236	0,262
			$\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$	0,785	0,207	0,008

Примітка: γ^a и γ^b – γ -фази, багаті Ti або Zr відповідно

Розраховані ізотермічні перетини діаграми стану представлені на рис. 6.9, політермічні перерізи показані на рис. 6.10. За результатами розрахунків побудована реакційна схема, представлена на рис. 6.11. На рис. 6.12 показані проекція поверхні ліквідуса і його збільшена ділянка. На даному рисунку вказано встановлений в результаті розрахунків тип нонваріантних реакцій, показані області первинної кристалізації фаз, температури нонваріантних перетворень в бінарних системах, і подвійними стрілками показані напрямки зниження температури уздовж моноваріантних ліній ліквідуса.

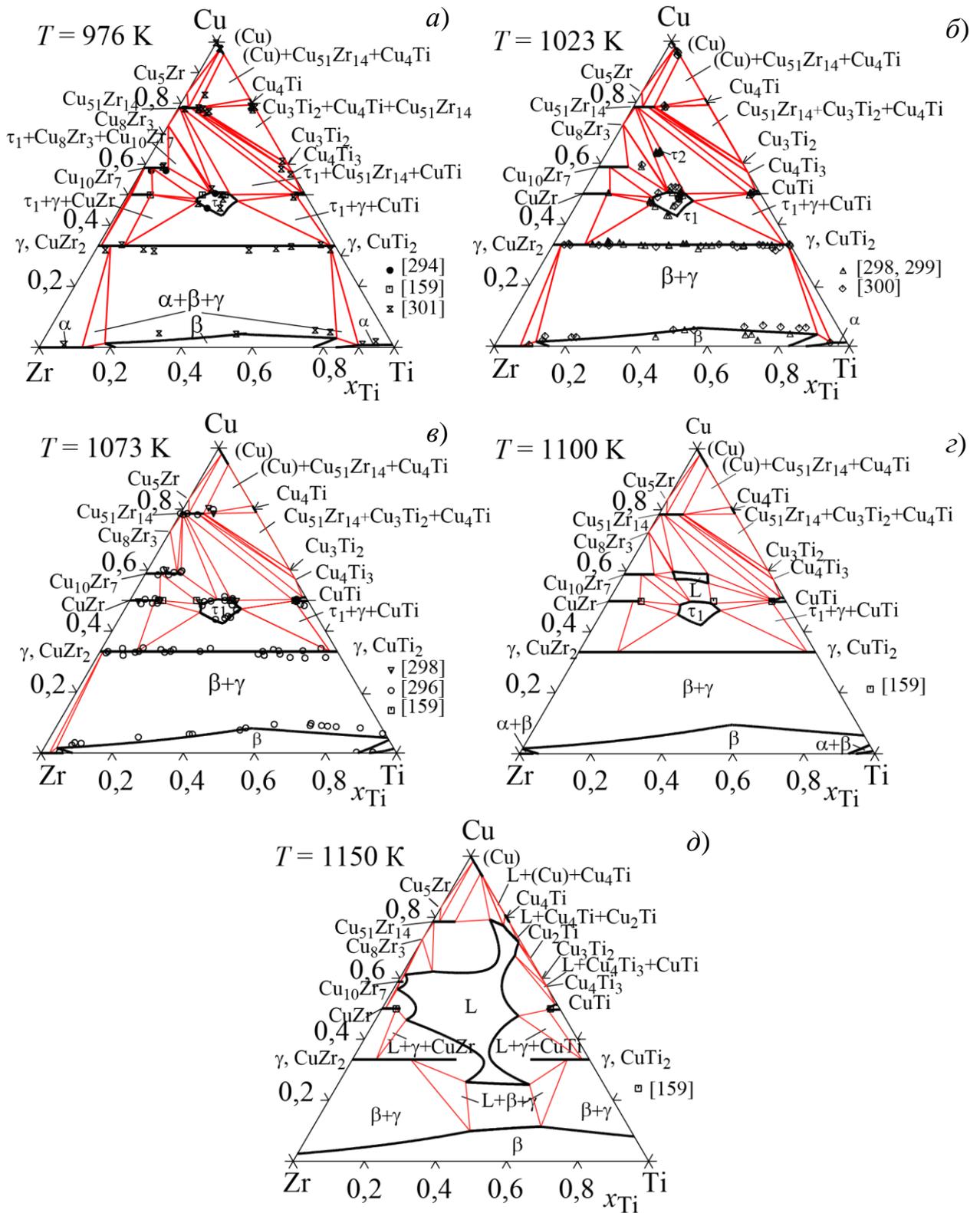


Рис. 6.9 – Розраховані ізотермічні перетини системи Cu–Ti–Zr:
 а) 976 К; б) 1023 К; в) 1073 К; г) 1100 К; д) 1150 К

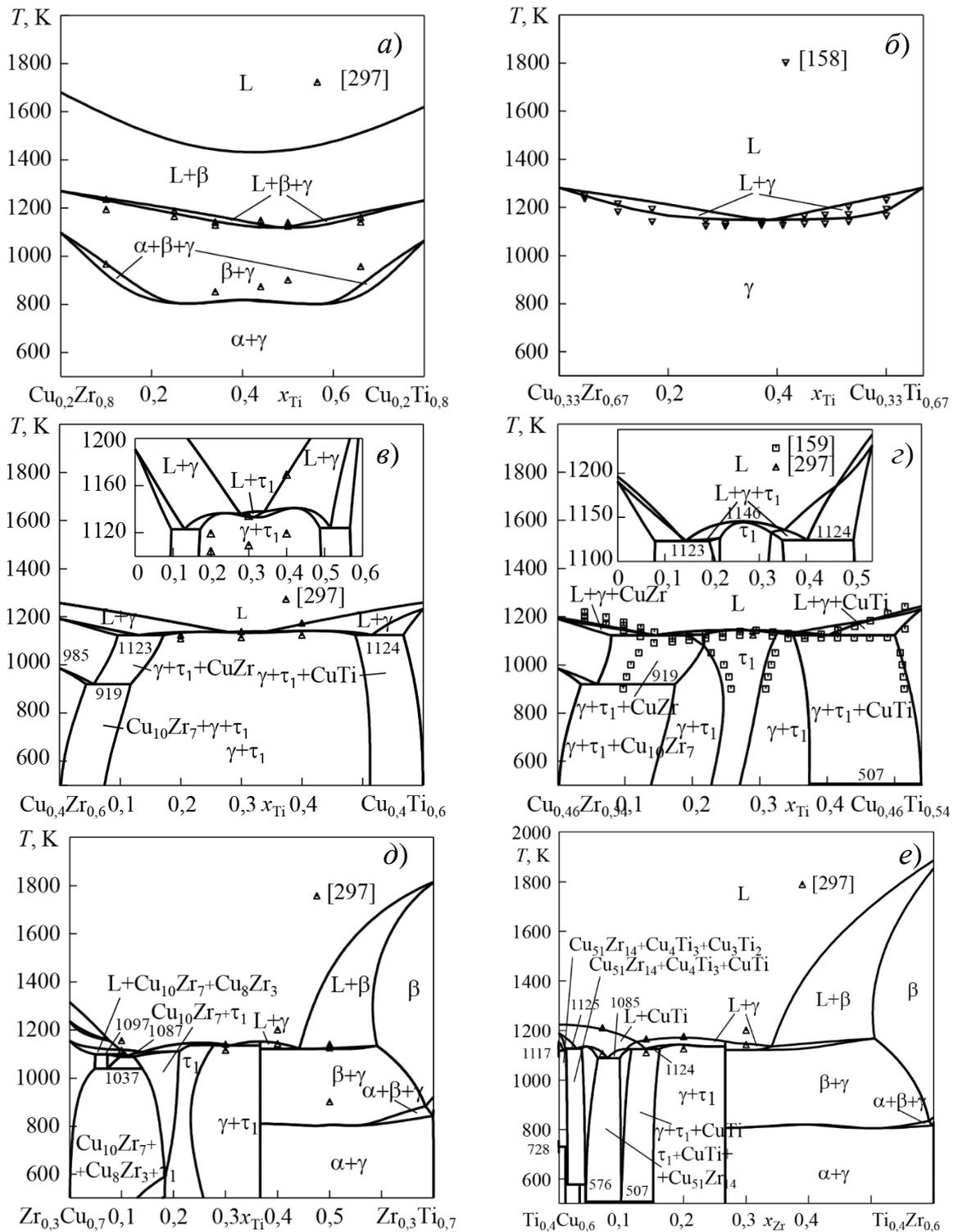


Рис. 6.10 – Розраховані політермічні перерізи системи Cu–Ti–Zr і експериментальні дані: а) $\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{80}$ – $\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{80}$ [297]; б) CuZr_2 – CuTi_2 [158]; в) $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{60}$ – $\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60}$ [297]; г) $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ – $\text{Cu}_{46}\text{Ti}_{54}$ [159]; д) $\text{Ti}_{40}\text{Cu}_{60}$ – $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{60}$ [297]; е) $\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{70}$ – $\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{70}$ [297]

Відповідно до даних розрахунку, трикомпонентна рідка фаза бере участь в тринадцяти чотирифазних нонваріантних реакціях, що протікають в

температурному інтервалі 1227–1085 К. Температури цих реакцій виявляються нижче температур нонваріантних реакцій за участю двокомпонентної рідкої фази в граничних системах. Це призводить до утворення в центральній частині концентраційного трикутника, пов'язаної з областю первинної кристалізації τ_1 -фази, і обмеженою, з одного боку, областями первинної кристалізації $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ і (Cu)-фази і, з іншого боку, областю первинної кристалізації β -фази, протяжної концентраційної області, в якій поверхня ліквідуса лежить нижче ліквідуса двокомпонентних сплавів, рис. 6.12 і 6.9, з. Як видно з рис. 6.9, з, при температурі 1100 К концентраційна область існування рідини відповідає ділянці ліквідуса, пов'язаному з евтектичними перетвореннями E_4 і E_5 . Згідно з розрахунками, температура в евтектичній точці E_5 1085 К є мінімальною температурою ліквідуса в потрібній системі. Перебіг великого числа чотирифазних нонваріантних реакцій в інтервалі температур, що не перевищує 80 К, призводить до наявності восьми екстремумів на моноваріантних кривих перетворень за участю рідкої фази в даній концентраційній області (рис. 6.12, табл. 6.13).

Згідно з результатами розрахунку, температура плавлення τ_1 -фази склала 1146 К при складі $\text{Cu}_{0,450}\text{Ti}_{0,272}\text{Zr}_{0,278}$, що задовільно узгоджується з даними експериментальних робіт [159,296,297]. Склад, при якому τ_1 -фаза плавиться конгруентно, не відповідає в точності стехіометрії TiZrCu_2 і зміщений в область, збіднену міддю (табл. 6.13). Ця фаза має протяжну область первинної кристалізації і бере участь в п'яти нонваріантних чотирифазних реакціях за участю рідкої фази (рис. 6.12).

Для поверхні ліквідуса системи в області сплавів, багатих міддю, можна відзначити протяжні області первинної кристалізації CuTi , $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ і (Cu)-фаз. Ще однією особливістю поверхні ліквідуса потрібної системи є наявність на ній області первинної кристалізації Cu_3Ti_2 , яка відсутня в граничній системі. У нижній частині концентраційного трикутника домінують області первинної кристалізації γ - і β -фаз. Для останньої характерне різке підвищення температури кристалізації з наближенням до сторони Ti–Zr.

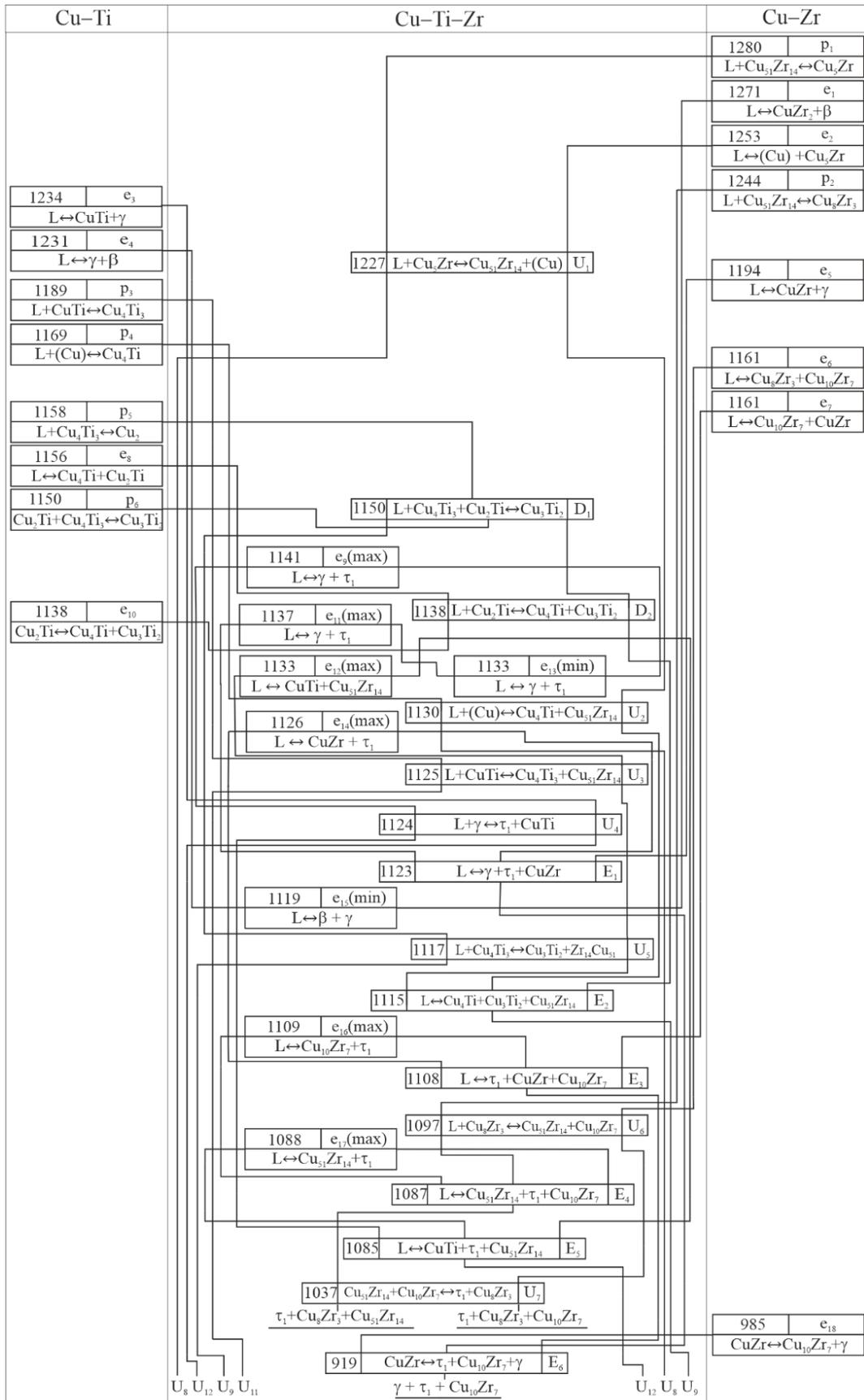


Рис. 6.11 – Реакційна схема системи Cu–Ti–Zr

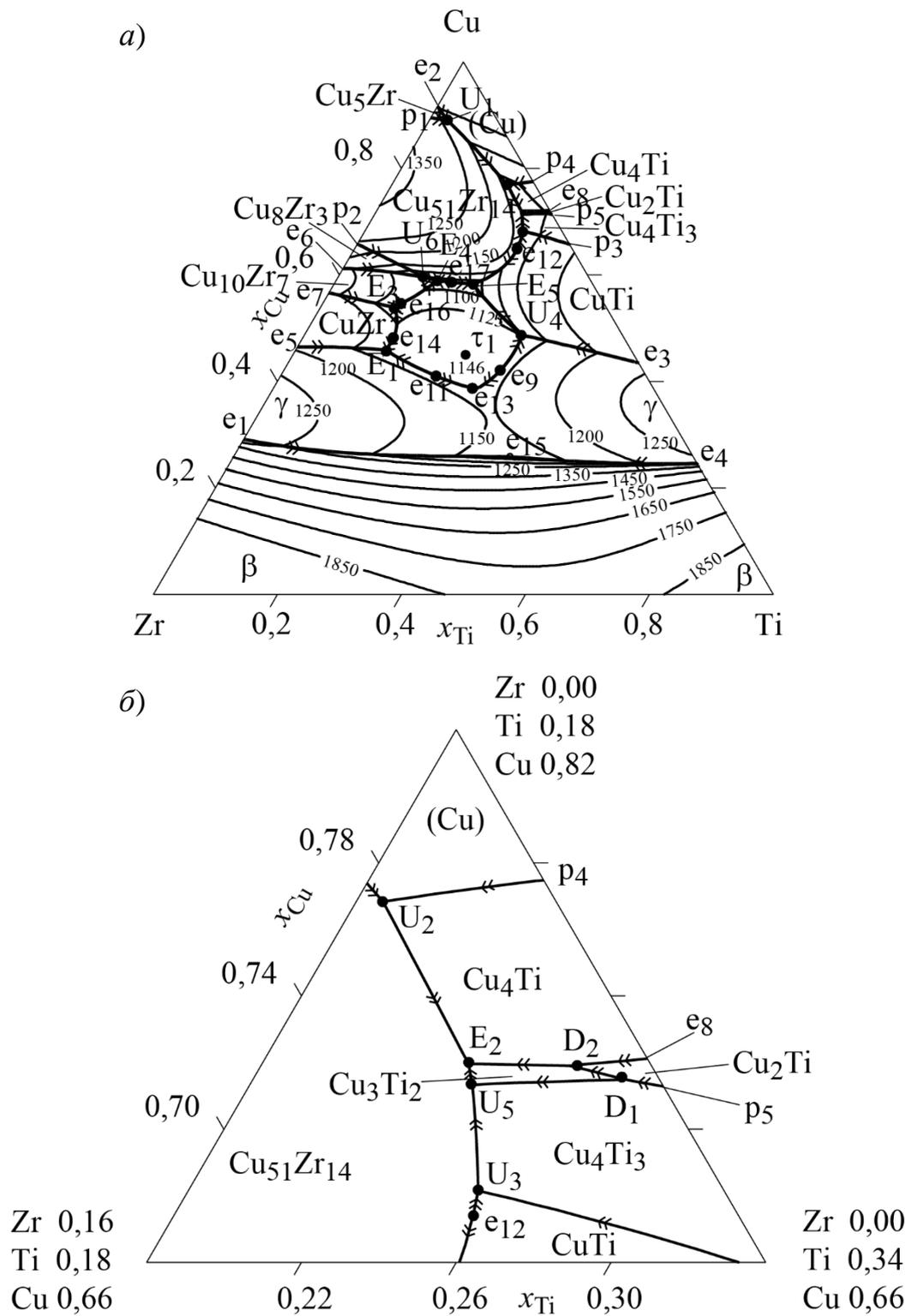


Рис. 6.12 – Розрахована проекція поверхні ліквідуса в системі Cu–Ti–Zr (a) та її збільшена частина (б)

Представленим в табл. 6.12 реакціям у відповідність можуть бути приведені наявні експериментальні дані про нонваріантні перетворення з участю рідкої фази, що перебігають в системі. В роботі [294] повідомляється

про три моноваріантні евтектичні процеси в центральній частині концентраційного трикутника за участю рідкої фази і потрійної сполуки τ_1 : $L_1 \rightleftharpoons \text{CuTi} + \gamma + \tau_1$, $L_2 \rightleftharpoons \text{CuZr} + \gamma + \tau_1$ и $L_3 \rightleftharpoons \gamma + \beta + \tau_1$. У нашій роботі підтверджено рівновагу L_2 і показано, що замість реакції L_1 має місце реакція перехідного типу U_4 (рис. 6.12). Слід підкреслити, що повідомлення [294] про існування реакції за участю β -фази так і не було підтверджено експериментально. В роботі [159] для перетворення за участю розплавів, CuTi , γ - і τ_1 -фаз наводиться температура, що становить 1115 К. Згідно з нашими розрахунками при близькій температурі 1124 К має місце нонваріантна рівновага U_4 зі складом рідкої фази $x_{\text{Cu}} = 0,487$, $x_{\text{Zr}} = 0,162$, $x_{\text{Ti}} = 0,351$. В [297] при вивченні литого сплаву складу $\text{Cu}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}$ методом локального рентгеноспектрального аналізу було встановлено склад евтектики ($x_{\text{Cu}} = 0,60$, $x_{\text{Zr}} = 0,19$, $x_{\text{Ti}} = 0,21$), який добре узгоджується з розрахованим в даній роботі складом рідкої фази для перетворення E_5 , табл. 6.12. Можна відзначити також задовільне узгодження з експериментально встановленими в [297] температурами солідуса сплавів $T_{\text{сол}}$ і розрахованими в даній роботі температурами нонваріантних перетворень, які здійснюються у відповідних областях концентрацій: сплави $\text{Cu}_{0,53}\text{Ti}_{0,4}\text{Zr}_{0,07}$, $\text{Cu}_{0,55}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,2}$, $\text{Cu}_{0,6}\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}$ і $\text{Cu}_{0,63}\text{Ti}_{0,17}\text{Zr}_{0,2}$ – $T_{\text{сол}} = 1096 \pm 3$ К, $T(E_5) = 1085$ К, (рис. 6.10, δ); сплав $\text{Cu}_{0,46}\text{Ti}_{0,4}\text{Zr}_{0,14}$ – $T_{\text{сол}} = 1103$ К, $T(U_4) = 1124$ К (рис. 6.10, ν , ζ , δ); сплав $\text{Cu}_{0,75}\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,05}$ – $T_{\text{сол}} = 1123$ К, $T(U_2) = 1130$ К; сплав $\text{Cu}_{0,6}\text{Ti}_{0,1}\text{Zr}_{0,3}$ – $T_{\text{сол}} = 1108$ К, $T(U_5) = 1097$ К (рис. 6.10, e).

Згідно з даними розрахунку, максимальна розчинність титану і цирконію в (Cu)-фазі має місце у відповідних двокомпонентних системах, так само, як і розчинність міді в α -фазі. У трикомпонентній системі поверхню солідуса β -фази зберігає ретроградний характер, властивий системі Cu–Ti, рис. 6.10, δ , e . В інтервалі температур 976–1150 К (рис. 6.9) спостерігається максимум розчинності міді в β -фазі при 1284 К, $x_{\text{Cu}} = 0,12$ і $x_{\text{Ti}} = 0,528$.

Припущення про утворення безперервного ряду твердих розчинів між сполуками CuTi_2 і CuZr_2 (γ -фазі) було висловлено в [293] і підтверджено

експериментально в [158,295,296,298,300,301]. Квazібінарний перетин $\text{CuTi}_2\text{--CuZr}_2$, розрахований в даній роботі, показано на рис. 6.10, б. При температурі 1148 К і $x_{\text{Cu}} = 0,333$, $x_{\text{Ti}} = 0,381$ спостерігається мінімум температури плавлення γ -твердого розчину. Результати розрахунку задовільно узгоджуються з даними [158], отриманими методом ДТА. З рис. 6.9, а видно, що в даній роботі в рамках термодинамічного опису вдалося відтворити наявність трифазної області $\alpha + \beta + \gamma$ в титановому куті діаграми стану, вказівка на існування якої дана в [293]. Як впливає з рис. 6.10, а, вдається задовільно описати границі трифазного поля $L + \beta + \gamma$ і відтворити границі твердофазного перетворення за участю α , β і γ фаз, встановлені в [297]. Також наші розрахунки підтверджують припущення [296] про існування при 1073 К фазової області $\alpha + \beta + \gamma$, рис. 6.9, в, в області сплавів, багатих на цирконій.

Як видно на рис. 6.10, а, б, згідно з результатами розрахунків γ -фаза утворює протяжну двофазну область з τ_1 -фазою. Дана двофазна область перетинається вертикальними перетинами, представленими на рис. 6.10, д, е. Підтвердженням існування двофазної області $\gamma + \tau_1$ служать результати робіт [295–301]. Розрахована відповідно до нашої моделі проекція поверхні солідуса показана на рис. 6.13. На рисунку стрілками показаний напрямок зниження температури моноваріантних ліній.

Важливим питанням побудови діаграми стану системи Cu--Ti--Zr залишається питання про характер рівноваг в сплавах з $x_{\text{Cu}} > 0,5$. Як було показано вище, отримані в цій концентраційній області результати [294] суперечать більшості інших експериментальних результатів. Слід підкреслити, що результати нашого розрахунку підтверджують експериментальні дані та припущення, зроблені щодо існування фазових областей в роботах [295,296,298,299,301]. Так, при 976 К розрахунком підтвержені встановлені експериментально фазові області $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{CuTi}$, $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \tau_1$ та $\text{Cu}_8\text{Zr}_3 + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \tau_1$ [301]; при 1023 К – фазові області $\text{CuZr} + \gamma + \tau_1$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr} + \tau_1$, $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \tau_1$, $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{CuTi}$, $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3$, $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_3\text{Ti}_2$, $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_4\text{Ti}$, $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + (\text{Cu})$ [298,299];

при 1073 К це фазові області $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Cu}_8\text{Zr}_3$ [295,296],
 $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 + \text{Cu}_3\text{Ti}_2$ [296], $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_5\text{Zr} + (\text{Cu})$ [296],
 $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 + \text{CuTi}$ [295], $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3$ [296].

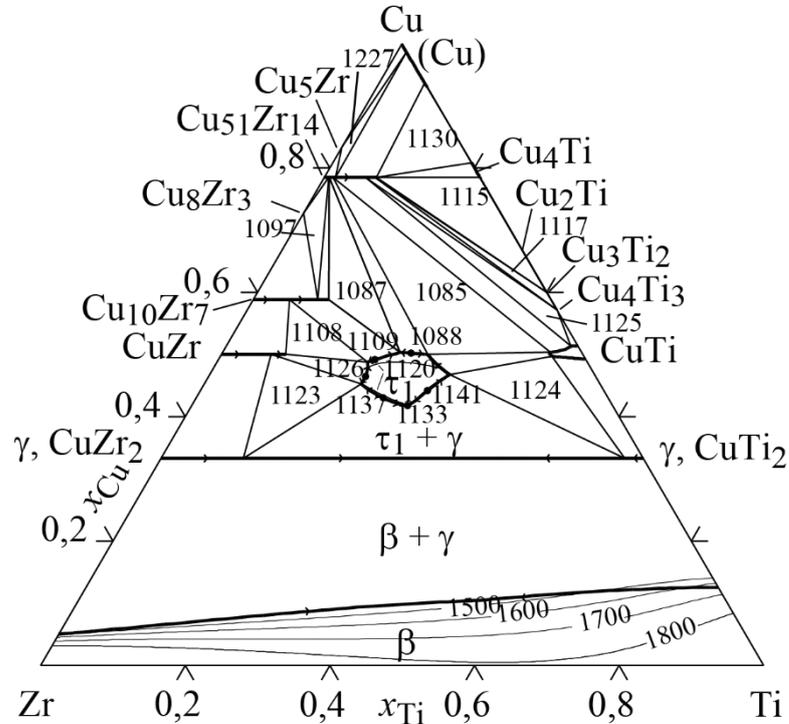


Рис. 6.13 – Розрахована проєкція поверхні солідуса в системі Cu–Ti–Zr

Вдалося відтворити не тільки встановлені експериментально фазові поля, але також коректно описати встановлені області гомогенності двокомпонентних інтерметалідів в трикомпонентній системі (рис. 6.9). Домінуючу роль у фазових рівновагах в даній області діаграми відіграє сполука $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$. Всі інтерметаліди системи Cu–Ti, багаті на мідь, знаходяться в рівновазі з нею у дослідженій області температур.

З представлених результатів розрахунків видно, що з підвищенням температури характер твердофазних рівноваг зберігається (див. рис. 6.9 з, д) до плавлення, а з її зниженням відбувається зміна напрямку рівноваг поблизу сторони Cu–Zr в результаті реакції $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 \rightleftharpoons \text{Cu}_8\text{Zr}_3 + \tau_1$, що перебігає при температурі 1037 К (див. рис. 6.9 а, б, та табл. 6.12).

Як видно з представлених на рис. 6.10 політермічних перерізів, результати проведеного розрахунку задовільно узгоджуються з встановленими в [159] і [297] температурами ліквідуса, солідуса і твердофазних перетворень. На рис. 6.10, з експериментальні точки, отримані при дослідженні політермічного перерізу CuTi–CuZr [159], суміщені з результатами розрахунку політермічного перерізу $x_{\text{Cu}} = 0,46$. Розрахунок підтверджує конгруентне плавлення τ_1 відповідно до результатів [159]: розрахований перетин проходить через точку її конгруентного плавлення. З рисунку видно, що в рамках розрахунку вдається коректно відтворити область гомогенності τ_1 -фази в інтервалі від температури плавлення до ~ 900 К.

Таким чином, представлений в даній роботі термодинамічний опис системи Cu–Ti–Zr [302] не тільки вдало відтворює використаний для оптимізації параметрів термодинамічних моделей набір експериментальних даних про фазові рівноваги [158,159,293,294,296,297] і термодинамічні властивості розплавів [190,302], і дозволяє коректно описати експериментальні результати [295,298–301], представлені в літературі пізніше.

6.2.2 Термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf

Представлений в даній роботі термодинамічний опис трикомпонентної системи Cu–Ti–Hf ґрунтується на наведених вище термодинамічних описах двокомпонентних систем Cu–Ti [304], Cu–Hf [64] і Ti–Hf [97], одержаних в цій роботі результатах калориметричного дослідження ентальпії змішування розплавів за 1873 К [239] (підрозділ 3.10), результатах дослідження ізотермічних перетинів системи за температур 973 та 1073 К [305] (рис. 6.14) і даних про температуру ліквідуса окремих сплавів, досліджених у [178,306,307]. Інформація про досліджені області концентрацій і температур та використані експериментальні методи представлена в табл. 6.14.

В системі утворюється тринадцять кристалічних фаз: (Cu), (α (Ti,Hf)), (β (Ti,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) [305]. Як було встановлено в роботі [305], бінарні інтерметалічні фази Cu_5Hf , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , CuTi мають різні за протяжністю області гомогенності в трикомпонентній системі. Відповідно до даних цієї роботи, потрібні інтерметалічні сполуки в системі не утворюються.

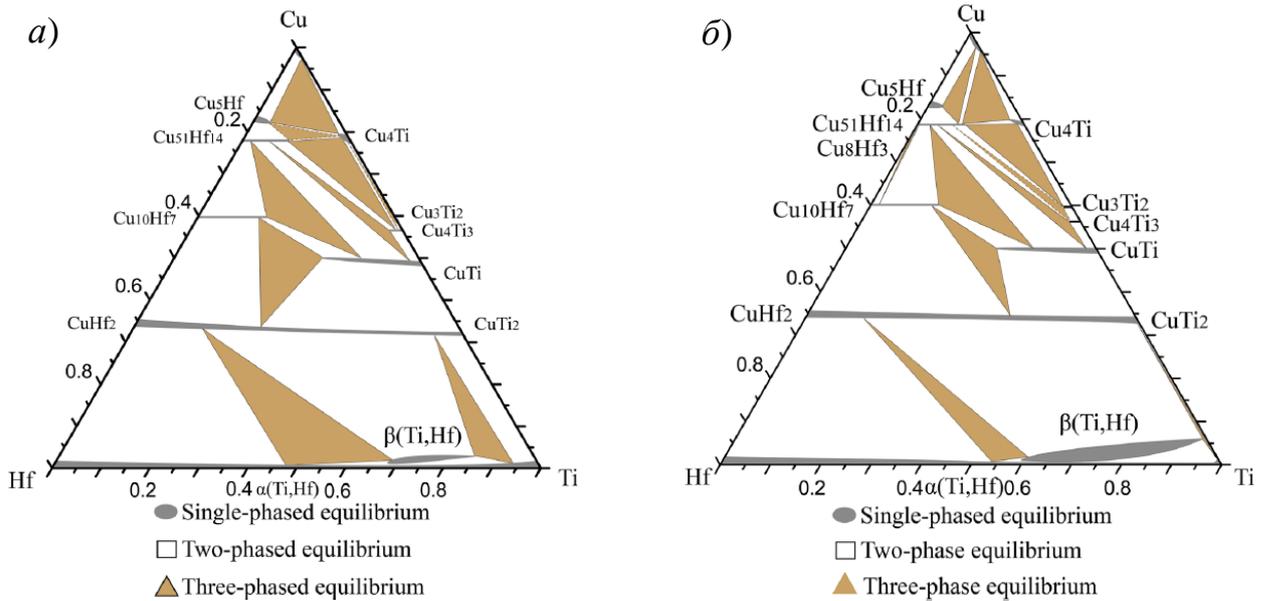


Рис. 6.14 – Результати експериментальних досліджень [305] ізотермічних перетинів системи Cu-Ti-Hf : а) 973 К; б) 1073 К

Для ізотермічного перетину при 973 К в [305] встановлено наступний набір трифазних областей: $(\alpha(\text{Ti},\text{Hf})) + (\beta(\text{Ti},\text{Hf})) + \gamma$, CuHf_2 , $\gamma + \text{CuTi} + \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, $\text{CuTi} + \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7 + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{CuTi} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3$, $(\alpha(\text{Ti},\text{Hf})) + (\beta(\text{Ti},\text{Hf})) + \gamma$, CuTi_2 , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 + \text{Cu}_4\text{Ti}$, $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_5\text{Hf}$ та $\text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_5\text{Hf} + (\text{Cu})$. Для ізотермічного перетину при 1073 К в [305] встановлено існування фазових областей: $(\alpha(\text{Ti},\text{Hf})) + (\beta(\text{Ti},\text{Hf})) + \gamma$, $\gamma + \text{CuTi} + \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, $\text{CuTi} + \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7 + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{CuTi} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3$, $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{Cu}_5\text{Hf} + (\text{Cu})$ та $\text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + (\text{Cu})$.

У [178,306,307] були вивчені температури ліквідуса і солідуса сплавів у концентраційних областях $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0,05-0,45$) та $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0,05-0,35$). Авторами робіт [306,307] був встановлений перебіг

евтектичного перетворення за участю $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ фази при 1130 ± 3 К.

Результати калориметричного дослідження [239] (підрозділ 3.10) показали, що компоненти системи інтенсивно взаємодіють в розплавах, наслідком чого є від'ємні значення інтегральної ентальпії змішування, яка з успіхом була описана в роботі [250] (пункт 4.2.1) в рамках МАР з використанням параметрів асоціатів, що утворюються в двокомпонентних системах Cu-Ti [304] і Cu-Hf [64].

Таблиця 6.14

Інформація про роботи, присвячені експериментальному вивченню фазових перетворень в системі Cu-Ti-Hf

Посилання	Експериментальні методи	Досліджена ділянка діаграми стану
[178]	ДСК і ДТА	Температури ліквідуса і солідуса сплавів $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0,05-0,45$) та $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0,05-0,35$).
[306,307]	ДСК, ОМ, СЕМ, ЛРСА	Температури ліквідуса і солідуса сплавів $\text{Cu}_{57.5}\text{Hf}_{27.5}\text{Ti}_{15}$, $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{20}\text{Ti}_{15}$ і $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{10}$.
[305]	ОМ, СЕМ, РФА, методи наноіндексації	Ізотермічні перетини при 973 та 1073 К, метод дифузійних трійок

Для опису енергії Гіббса рідких сплавів і фаз (Cu), ($\alpha(\text{Ti,Hf})$) і ($\beta(\text{Ti,Hf})$) системи мідь–титан–гафній було використано рівняння (2.82). Енергія Гіббса ІМС Cu_5Hf , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 та γ -фази була описана з використанням СЕФ [221], з використанням підґраткової формули $(\text{Cu})_k:(\text{Ti}, \text{Hf})_l$ та рівняння (2.89). У цій формулі першою прийнята підґратка міді, а другою – підґратка гафнія або титану. Параметри $G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_k\text{Ti}_l}$ та $G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{Cu}_k\text{Hf}_l}$ були взяті з робіт [304] і [64] відповідно. Значення параметрів $G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_k\text{Hf}_l}$, $G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{Cu}_k\text{Ti}_l}$ і $L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{Cu}_k\text{Me}_l}$ для фаз Cu_5Hf , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 та параметру $L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\gamma}$ для γ -фази

були оптимізовані.

Для опису енергії Гіббса ІМС CuTi використана підграткова формула (Cu, Ti):(Cu, Ti, Hf) та рівняння (2.88). Для фази CuTi енергії Гіббса гіпотетичних сполук $G_{\text{Cu:Cu}}^{\text{Cu}_k\text{Me}_l}$, $G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_k\text{Me}_l}$, $G_{\text{Ti:Cu}}^{\text{Cu}_k\text{Me}_l}$ і $G_{\text{Ti:Ti}}^{\text{Cu}_k\text{Me}_l}$ та параметри взаємодії $L_{\text{Cu,Ti:Cu}}^{\text{CuTi}}$, $L_{\text{Cu,Ti:Ti}}^{\text{CuTi}}$, $L_{\text{Cu,Cu:Ti}}^{\text{CuTi}}$ і $L_{\text{Ti,Cu:Ti}}^{\text{CuTi}}$ взяті з термодинамічного опису системи Cu–Ti [304], а значення параметрів $G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{CuTi}}$, $G_{\text{Ti:Hf}}^{\text{CuTi}}$, $L_{\text{Cu:Cu,Hf}}^{\text{CuTi}}$, $L_{\text{Ti:Cu,Hf}}^{\text{CuTi}}$, $L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{CuTi}}$ і $L_{\text{Ti:Ti,Hf}}^{\text{CuTi}}$ були оптимізовані.

Результуючий набір параметрів моделей, що описують внесок потрібної взаємодії в енергію Гіббса фаз, отриманий в даній роботі, представлений в табл. 6.15. Отримані параметри моделей термодинамічних властивостей фаз системи Cu–Ti–Hf були використані для розрахунку координат чотирифазних нонваріантних рівноваг (табл. 6.16), ізотермічних перетинів (рис. 6.15) і політермічних розрізів (рис. 6.16) системи.

Таблиця 6.15

Параметри моделей енергії Гіббса (Дж/моль) трикомпонентних фаз системи Cu–Hf–Ti

Фаза	Параметри
β	$L_{\text{Cu}} = 30000; L_{\text{Hf}} = 0; L_{\text{Ti}} = -1228188 + 1057 \cdot T$
1	2
Cu_5Hf	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_5\text{Hf}} = \frac{1}{6} \cdot G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + \frac{5}{6} \cdot G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - 4909 + 1,372 \cdot T; L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{Cu}_5\text{Hf}} = -20000 + 18,87 \cdot T$
$\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}} = \frac{51}{65} \cdot G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + \frac{14}{65} \cdot G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} - 7871,5 + 2 \cdot T; L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}} = 930$
$\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7} = \frac{10}{17} \cdot G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + \frac{7}{17} \cdot G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} - 10498,8 + 2,213 \cdot T; L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7} = -5500$
Cu_3Ti_2	$G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{Cu}_3\text{Ti}_2} = \frac{3}{5} \cdot G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + \frac{2}{5} \cdot G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} - 8927 + 2,078 \cdot T; L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{Cu}_3\text{Ti}_2} = -5125$
Cu_4Ti_3	$G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}_3} = \frac{4}{7} \cdot G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + \frac{3}{7} \cdot G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} - 9920,7 + 2,321 \cdot T; L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}_3} = -15350 + 9 \cdot T$

Продовження таблиці 6.15

1	2
CuTi	$G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{CuTi}} = 0,5 \cdot G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 0,5 \cdot G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} + 12534 + 3,372 \cdot T$; $G_{\text{Ti:Hf}}^{\text{CuTi}} =$ $0,5 \cdot G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} + 0,5 \cdot G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} + 12534 + 3,372 \cdot T$; $L_{\text{Cu:Cu,Hf}}^{\text{CuTi}} = L_{\text{Ti:Cu,Hf}}^{\text{CuTi}} = 10000$; $L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{CuTi}} = -45000 + 7,5 \cdot T$; $L_{\text{Ti:Ti,Hf}}^{\text{CuTi}} = 0$
γ	$L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\gamma} = 71 - 9020 (y_{\text{Hf}}^2 - y_{\text{Ti}}^2)$

Таблиця 6.16

Чотирифазні нонваріантні реакції в системі Cu–Ti–Hf [308]

Реакція	T, К	Тип	Фаза	Склад		
				x_{Cu}	x_{Hf}	x_{Ti}
1	2	3	4	5	6	7
$L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$	1541	U ₁	L	0,208	0,561	0,231
			α	0,005	0,737	0,258
			γ	0,333	0,539	0,128
			β	0,01	0,688	0,302
$L + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} \rightleftharpoons \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7 + \text{Cu}_8\text{Hf}_3$	1257	D ₁	L	0,614	0,381	0,005
			$\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$	0,785	0,215	$3 \cdot 10^{-4}$
			$\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$	0,588	0,402	0,01
			Cu_8Hf_3	0,727	0,273	0
$L + \text{Cu}_5\text{Hf} \rightleftharpoons (\text{Cu}) + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$	1248	U ₂	L	0,894	0,064	0,042
			Cu_5Hf	0,833	0,166	0,001
			(Cu)	0,981	0,002	0,017
			$\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$	0,785	0,198	0,017
$L + \gamma \rightleftharpoons \text{CuTi} + \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$	1214	U ₃	L	0,572	0,172	0,256
			γ	0,333	0,399	0,268
			CuTi	0,501	0,083	0,416
			$\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$	0,588	0,257	0,155
$L \rightleftharpoons \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{CuTi} + \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$	1193	E ₁	L	0,625	0,143	0,232
			$\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$	0,785	0,191	0,024
			CuTi	0,503	0,077	0,42
			$\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$	0,588	0,245	0,167
$L + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{Ti}_2 + \text{Cu}_2\text{Ti}$	1157	D ₂	L	0,715	$9,5 \cdot 10^{-4}$	0,284
			Cu_4Ti_3	0,572	0,001	0,427
			Cu_3Ti_2	0,6	0,001	0,399
			Cu_2Ti	0,667	0	0,333

Продовження таблиці 6.16

1	2	3	4	5	6	7
$L + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{Ti}_2 + \text{CuTi}$	1156	U ₄	L Cu ₄ Ti ₃ Cu ₃ Ti ₂ CuTi	0,714 0,571 0,6 0,511	0,018 0,02 0,018 0,03	0,268 0,409 0,382 0,459
$L + \text{Cu}_2\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_3\text{Ti}_2$	1154	D ₃	L Cu ₂ Ti Cu ₄ Ti Cu ₃ Ti ₂	0,72 0,667 0,783 0,6	0,003 0 0 0,003	0,277 0,333 0,217 0,397
$L + \text{CuTi} \rightleftharpoons \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{Cu}_3\text{Ti}_2$	1146	U ₅	L CuTi Cu ₅₁ Hf ₁₄ Cu ₃ Ti ₂	0,725 0,509 0,785 0,6	0,036 0,044 0,127 0,035	0,239 0,447 0,088 0,365
$L + (\text{Cu}) \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$	1144	U ₆	L (Cu) Cu ₄ Ti Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,766 0,933 0,807 0,785	0,029 0,001 0 0,117	0,205 0,066 0,193 0,098
$L \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{Cu}_3\text{Ti}_2$	1138	E ₂	L Cu ₄ Ti Cu ₅₁ Hf ₁₄ Cu ₃ Ti ₂	0,739 0,795 0,785 0,6	0,03 0 0,115 0,03	0,231 0,205 0,1 0,37
$\text{CuTi} + \text{Cu}_3\text{Ti}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3$	1123	U ₇	CuTi Cu ₃ Ti ₂ Cu ₅₁ Hf ₁₄ Cu ₄ Ti ₃	0,509 0,600 0,785 0,571	0,043 0,032 0,125 0,036	0,448 0,368 0,090 0,393
$\text{Cu}_3\text{Ti}_2 + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3$	1073	U ₈	Cu ₃ Ti ₂ Cu ₅₁ Hf ₁₄ Cu ₄ Ti Cu ₄ Ti ₃	0,600 0,785 0,797 0,571	0,025 0,110 0 0,030	0,375 0,105 0,203 0,399
$\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + (\text{Cu}) \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_5\text{Hf}$	1003	U ₉	Cu ₅₁ Hf ₁₄ (Cu) Cu ₄ Ti Cu ₅ Hf	0,785 0,955 0,812 0,833	0,109 0,0002 0 0,108	0,106 0,0448 0,188 0,059
$\text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{Ti}_3 + \text{Cu}_5\text{Hf}$	983	U ₁₀	Cu ₄ Ti Cu ₅₁ Hf ₁₄ Cu ₄ Ti ₃ Cu ₅ Hf	0,801 0,785 0,571 0,833	0 0,104 0,027 0,104	0,199 0,111 0,402 0,063
$\text{Cu}_4\text{Ti}_3 + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{Hf} + \text{CuTi}$	966	U ₁₁	Cu ₄ Ti ₃ Cu ₅₁ Hf ₁₄ Cu ₅ Hf CuTi	0,571 0,785 0,833 0,504	0,034 0,127 0,111 0,042	0,395 0,088 0,056 0,454

Продовження таблиці 6.16

1	2	3	4	5	6	7
$\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7 \rightleftharpoons \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{CuTi} + \gamma$	880	E ₃	Cu ₁₀ Hf ₇ Cu ₅₁ Hf ₁₄ CuTi γ	0,589 0,785 0,500 0,333	0,286 0,210 0,088 0,415	0,125 0,005 0,412 0,252
$\text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{Ti}_2 + \text{Cu}_5\text{Hf}$	840	U ₁₂	Cu ₄ Ti Cu ₄ Ti ₃ Cu ₃ Ti ₂ Cu ₅ Hf	0,803 0,571 0,600 0,833	0 0,009 0,004 0,079	0,197 0,420 0,396 0,088
$\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7 + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} \rightleftharpoons \gamma + \text{Cu}_8\text{Hf}_3$	711	D ₄	Cu ₅₁ Hf ₁₄ Cu ₁₀ Hf ₇ Cu ₈ Hf ₃ γ	0,785 0,588 0,727 0,333	0,215 0,404 0,273 0,613	$3 \cdot 10^{-5}$ 0,008 0 0,054
$\text{Cu}_5\text{Hf} + \text{CuTi} \rightleftharpoons \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \gamma$	355	U ₁₃	Cu ₅ Hf CuTi Cu ₅₁ Hf ₁₄ γ	0,833 0,500 0,784 0,333	0,111 0,083 0,215 0,215	0,056 0,417 0,001 0,452

Як видно з рис. 6.15, результати розрахунків ізотермічних перетинів задовільно узгоджуються з даними роботи [305], які показані на рисунку символами: круглими чорними символами показані результати досліджень рівноважних сплавів, а світлими символами показані результати досліджень дифузійних трійок. Помітна різниця спостерігається лише між розрахованими та експериментальними величинами для області гомогенності CuTi-фази. На рис. 6.15, в, з показані ізотермічні перетини за температур 1250 та 1273 К. За температури 1250 К, рис. 6.15 в, спостерігаються три відокремлені концентраційні області існування рідких сплавів, які пов'язані з відповідними евтектиками e₁₁ e₁₂ та e₁₅ в системі Cu–Ti. За температури 1273 К, рис. 6.15, з, наявні дві концентраційні області існування рідкої фази, одна з яких зі сторони системи Cu–Ti проникає на сторону Cu–Hf, де пов'язана з відповідною евтектикою e₉.

Розраховані політермічні розрізи діаграми стану Cu_{0,50}Hf_{0,50}–Cu_{0,50}Ti_{0,50}, Cu_{0,33}Hf_{0,67}–Cu₃₃Ti₆₇, Cu_{0,65}Hf_{0,35}–Cu_{0,65}Ti_{0,35}, Cu–Ti_{0,80}Hf_{0,20} представлені на рис. 6.16. На рис. 6.16, а експериментальні точки з температур ліквідуса, отримані у [178] і [307], показані символами та суміщені з результатами

розрахунку політермічного розрізу $\text{Cu}_{0,65}\text{Hf}_{0,35}\text{--Cu}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}$. Як видно з даного рисунку, результати проведеного розрахунку задовільно узгоджуються з встановленими в [178] і [307] температурами ліквідуса.

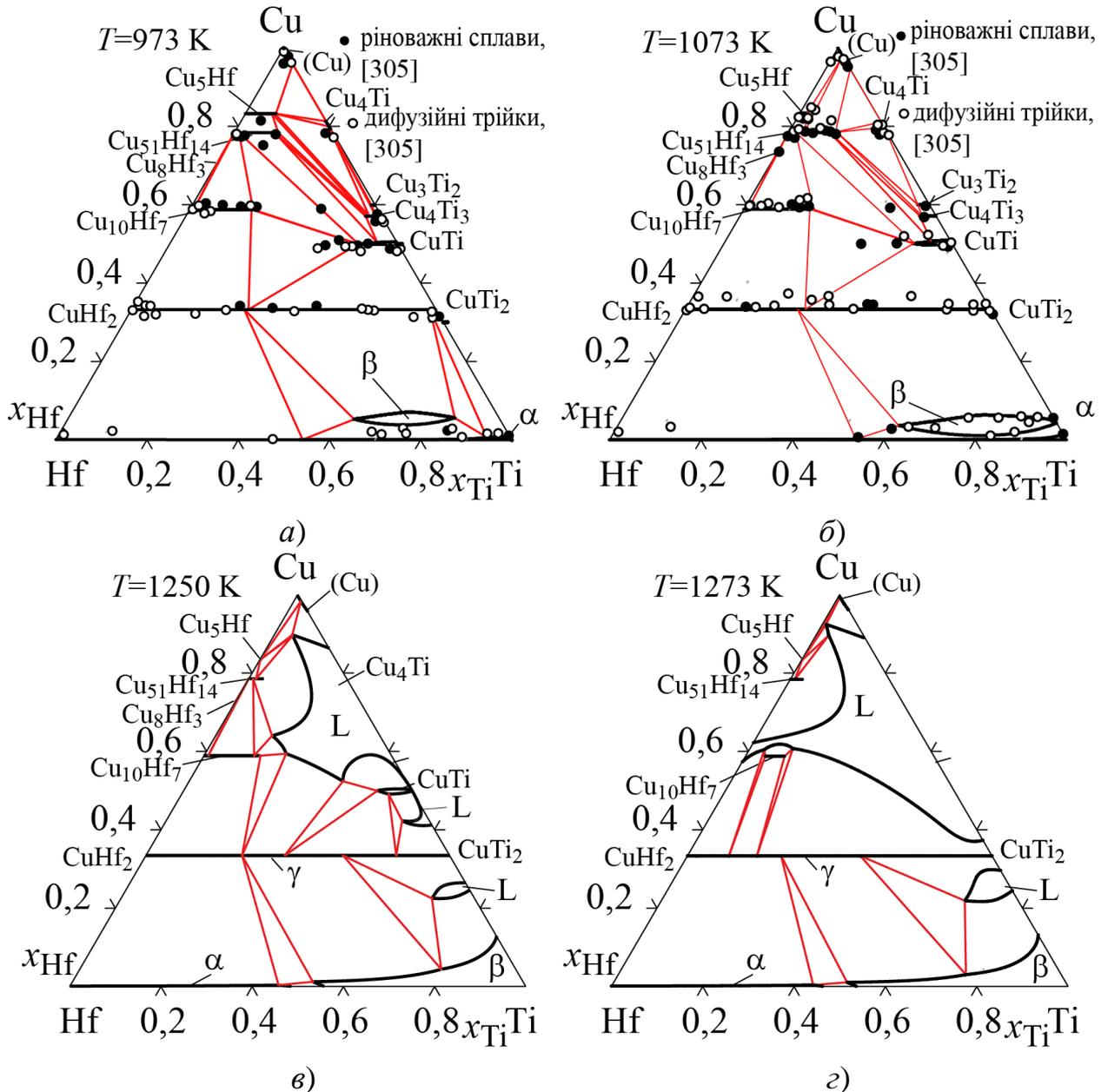


Рис. 6.15 – Розраховані ізотермічні перетини системи $\text{Cu}\text{--Ti}\text{--Hf}$: а) 973 К; б) 1073 К; в) 1250 К; г) 1273 К

Рис. 6.16, б демонструє точку конгруентного плавлення CuTi -фази, яка становить в трикомпонентній системі 1277 К для сплаву $\text{Cu}_{0,500}\text{Ti}_{0,047}\text{Hf}_{0,453}$ і переважає відповідну величину в двокомпонентній системі – 1251 К для сплаву $\text{Cu}_{0,505}\text{Ti}_{0,495}$. На рис. 6.16, в показано казібінарний розріз $\text{Cu}_{0,33}\text{Hf}_{67}\text{--}$

$\text{Cu}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}$, що відповідає безперервному твердому розчину між ізоструктурними сполуками CuTi_2 та CuHf_2 – γ -фази. З даного розрізу видно, що розчинення титану в сполуці CuHf_2 термічно її стабілізує, що призводить до утворення γ -фази з максимальною температурою плавлення 1644 К для сплаву $\text{Cu}_{0,333}\text{Ti}_{0,076}\text{Hf}_{0,591}$. Мінімальна температура плавлення γ -фази – 1280 К – властива для сплаву $\text{Cu}_{0,333}\text{Ti}_{0,650}\text{Hf}_{0,017}$.

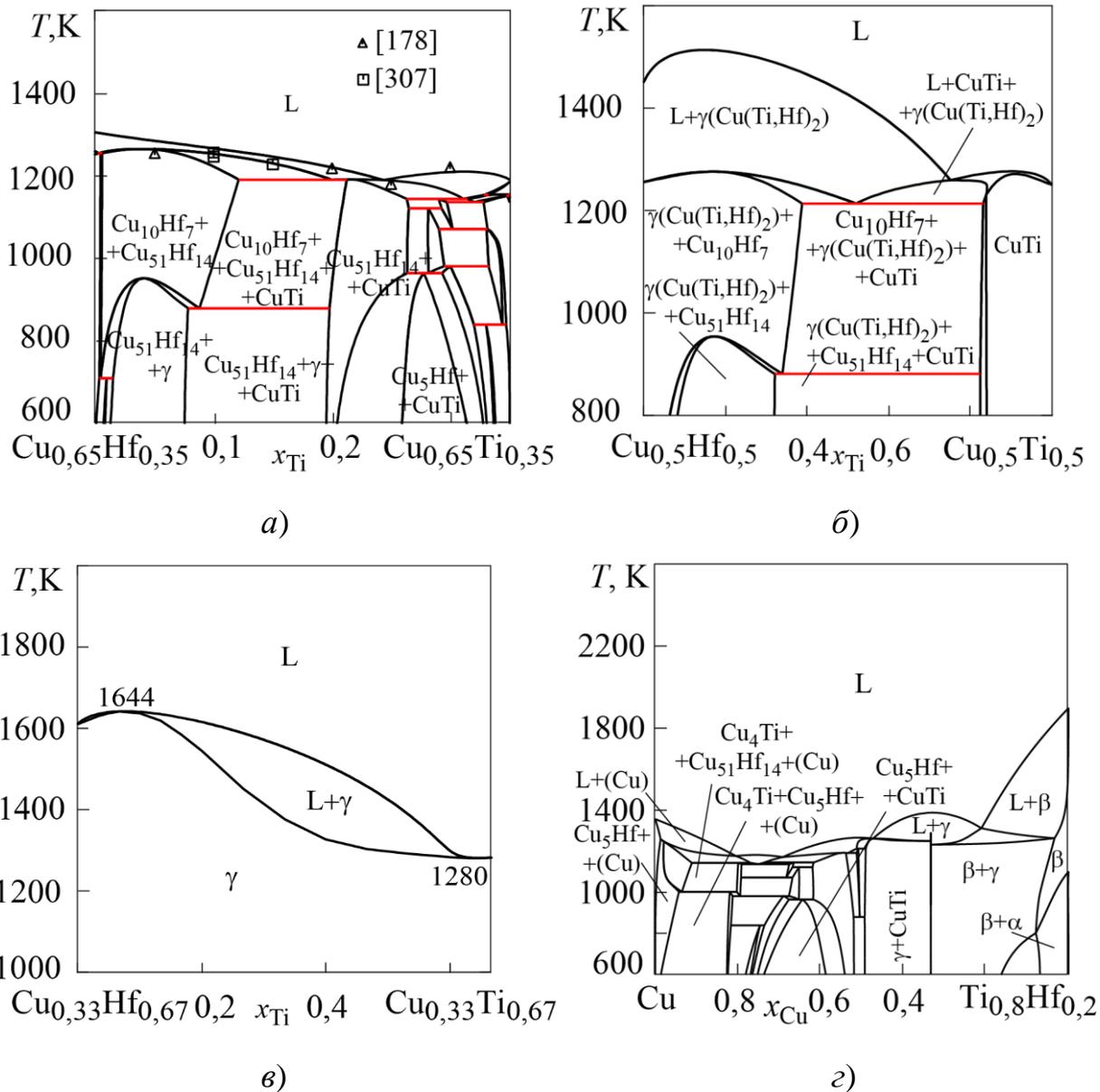


Рис. 6.16 – Розраховані політермічні перерізи системи Cu – Ti – Hf :
 а) $\text{Cu}_{0,65}\text{Hf}_{0,35}$ – $\text{Cu}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}$; б) $\text{Cu}_{0,50}\text{Hf}_{0,50}$ – $\text{Cu}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}$; в) $\text{Cu}_{0,33}\text{Hf}_{0,67}$ – $\text{Cu}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}$; г) Cu – $\text{Ti}_{0,80}\text{Hf}_{0,20}$

Політермічний розріз Cu–Ti_{0,80}Hf_{0,20}, рис. 6.16, *г* демонструє зниження температури ліквідуса в частині діаграми стану з $x_{\text{Cu}} > 0,5$ і проникнення області гомогенності β -фази в низькотемпературну область, яке було експериментально встановлене у [239].

Відповідно до результатів розрахунку, трикомпонентна рідка фаза бере участь в одинадцяти чотирифазних нонваріантних реакціях, що перебігають в температурному інтервалі 1138–1541 К. Відповідно до результатів розрахунків сім нонваріантних чотирифазних реакцій з E_1 по E_2 перебігають в інтервалі температур, що не перевищує 50 К. У відповідній концентраційній області на моноваріантних кривих присутні екстремуми, табл. 6.17, рис. 6.17. Згідно з розрахунками, температура в евтектичній точці E_2 1138 К є мінімальною температурою ліквідуса в потрійній системі. Температури зазначених вище семи реакцій виявляються близькими до температур нонваріантних реакцій за участю двокомпонентної рідкої фази в системі Cu–Ti. Це призводить до утворення в області концентраційного трикутника, пов'язаної з подвійною системою Cu–Ti, протяжної області, в якій поверхня ліквідуса утворює депресію, як це показано на рис. 6.15, *в, г* та рис. 6.16, *г*.

Такий характер фазових перетворень задовільно узгоджується з уявленнями про високу відносну термодинамічну стабільність металевих розплавів аморфоутворюючих систем і про перебіг низькотемпературних нонваріантних реакцій за їх участю.

Проекція поверхні ліквідуса діаграми стану, та збільшені її ділянки системи показані на рис. 6.17. На ній присутні області первинної кристалізації фаз (Cu), Cu₅₁Hf₁₄, Cu₁₀Hf₇, Cu₈Hf₃, Cu₅Hf, Cu₂Ti, Cu₄Ti, Cu₄Ti₃, Cu₂Ti₃, CuTi, α , β , γ . Серед них можна відзначити домінуючі області первинної кристалізації Cu₅₁Hf₁₄, CuTi, β - та γ -фаз, які займають переважну більшість площі концентраційного трикутника. На проекції поверхні ліквідуса вказано встановлений в результаті розрахунків тип нонваріантних реакцій, вказані області первинної кристалізації фаз, температури нонваріантних перетворень в бінарних системах, і подвійними стрілками показані напрямки зниження

температури уздовж моноваріантних ліній на ліквідусі.

Таблиця 6.17

Нонваріантні максимуми і мінімуми дво- і трифазних рівноваг в потрійній системі Cu–Ti–Hf

Реакція	T, К	Тип	Фаза	Склад		
				x _{Cu}	x _{Hf}	x _{Ti}
L \rightleftharpoons γ^b	1644	Congr.	L	0,333	0,591	0,076
			γ	0,333	0,591	0,076
L \rightleftharpoons CuTi	1277	Congr.	L	0,500	0,047	0,453
			CuTi	0,500	0,047	0,453
L \rightleftharpoons $\alpha + \gamma^b$	1572	e ₂ (max)	L	0,238	0,686	0,076
			α	0,003	0,895	0,102
L \rightleftharpoons γ^b	1280	e ₄ (min)	γ	0,333	0,602	0,065
			L	0,333	0,591	0,076
L \rightleftharpoons $\gamma^b + \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$	1275	e ₆ (max)	L	0,609	0,330	0,061
			γ	0,333	0,543	0,124
			$\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$	0,588	0,346	0,066
L \rightleftharpoons $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$	1267	e ₇ (max)	L	0,632	0,321	0,047
			$\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$	0,785	0,212	0,003
			$\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$	0,588	0,352	0,060
L \rightleftharpoons $\gamma + \text{CuTi}$	1263	e ₈ (max)	L	0,468	0,102	0,429
			γ	0,333	0,295	0,372
			CuTi	0,495	0,067	0,438
L \rightleftharpoons $\beta + \gamma^a$	1224	e ₁₃ (min)	L	0,236	0,033	0,731
			β	0,095	0,039	0,867
			γ	0,333	0,059	0,608
L \rightleftharpoons $\text{CuTi} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$	1193	e ₁₄ (max)	L	0,638	0,122	0,240
			CuTi	0,503	0,073	0,424
			$\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$	0,785	0,187	0,028

Примітка: γ^a та γ^b – γ -фази, багаті Ti або Hf відповідно

Розрахована відповідно до отриманої моделі проекція поверхні солідуса діаграми стану показана на рис. 6.18. На ньому стрілками показаний напрямок зміни температури. 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.

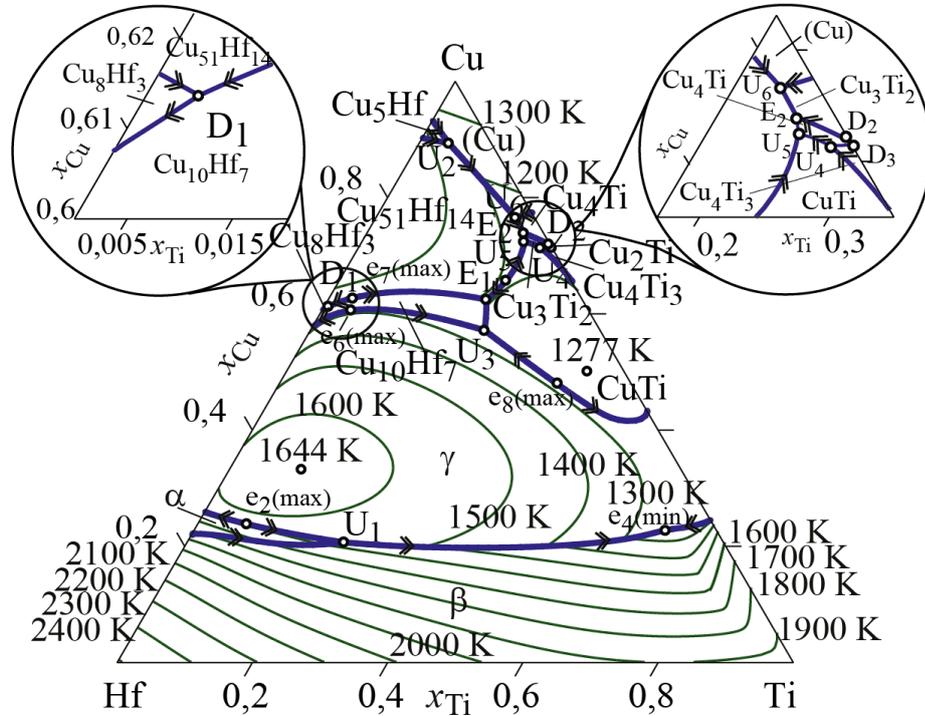


Рис. 6.17 – Розрахована проекція поверхні ліквідусу в системі Cu–Ti–Hf

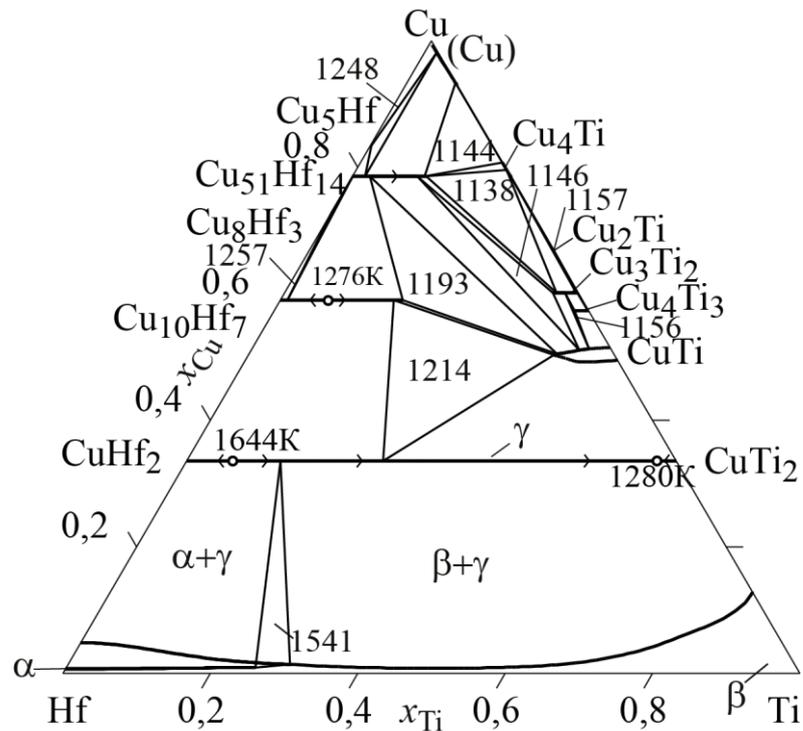


Рис. 6.18 – Розрахована проекція поверхні солідусу в системі Cu–Ti–Hf

утворюються внаслідок чотирифазних нонваріантних реакцій, наведених у табл. 6.16. Для реакцій, що перебігають при температурах 1257 К, 1157 К, 1156 К та 1154 К, спостерігаються вироджені трикутники.

Температура 1276 К є максимальною температурою існування для $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$ -фази. Для γ -фази температури 1644 К та 1280 К обмежують температурну область її існування на поверхні солідуса, показану на політермічному розрізі $\text{Cu}_{0,33}\text{Hf}_{0,67}\text{--Cu}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}$, рис. 6.16, в. Для фази CuTi температура плавлення підвищується від 1251 К в двокомпонентній системі до 1277 К в потрійній. Так як α -фаза в системі Cu--Hf знаходиться у рівновазі з рідиною (рис. 6.3), то вона наявна на поверхні солідуса потрійної системи. У зв'язку з тим, що температура її існування нижча, ніж у β -фази, і розчинність гафнію в α -фазі менша, ніж його розчинність в β -фазі, то на проекції солідуса область α -фази знаходиться всередині області β -фази.

На рис. 6.19 показана реакційна схема діаграми стану системи Cu--Ti--Hf побудована з урахуванням реакцій, що перебігають за участю рідких сплавів. Відповідно до результатів розрахунків в інтервалі температур 355–1123 К в системі перебігають дев'ять твердофазних нонваріантних чотирифазних реакцій (табл. 6.16), в переважній більшості яких бере участь $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ -фаза.

Таким чином, представлені в даному розділі термодинамічні описи систем Cu--Ti--Zr та Cu--Ti--Hf дозволяють адекватно 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.

РОЗДІЛ 7

РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ЗА УЧАСТЮ ПЕРЕОХОЛОДЖЕНИХ РОЗПЛАВІВ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ СИСТЕМ

Одержані в попередніх розділах моделі термодинамічних властивостей фаз становлять потужне підґрунтя для проведення прикладних розрахунків. Звичайно, для розглянутих систем, зважаючи на високу здатність їх розплавів до аморфізації, найбільш цікавим питанням, пов'язаним з актуальними потребами сучасного матеріалознавства, є теоретична оцінка концентраційних областей одержання аморфних сплавів загартуванням з рідини. Проведення подібних прикладних розрахунків потребує наявності як чітких теоретичних і методичних підходів, так і відповідної бази даних, яка б враховувала особливості взаємодії компонентів, починаючи від граничних дво- і трикомпонентних систем, і дозволяла екстраполювати їх на багатоконпонентні системи.

В даному розділі розглянуто теоретичні основи і методика моделювання метастабільних фазових перетворень в розплавах аморфоутворюючих систем. Такі розрахунки виконані в рамках CALPHAD-методу (підрозділ 2.3) з використанням програмного забезпечення фірм Thermo-Calc Software, CompuTherm LLC, проекту OpenCalphad і розробленої в даній роботі бази даних для багатоконпонентної системи Co-Cu-Fe-Ni-Ti-Zr-Hf. За результатами розрахунків інтерпретовані і прогнозовані концентраційні області аморфізації рідких сплавів двокомпонентних систем Fe-(Ti, Zr, Hf) та 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 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.

7.1 Методика розрахунку метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів

В рамках термодинамічного підходу оцінка концентраційних інтервалів аморфізації розплавів, може бути проведена на основі зіставлення термодинамічної стабільності переохолодженої рідини і конкуруючих кристалічних фаз. В основу підходу покладено уявлення про аморфний сплав як про переохолоджену до температури склування рідину, що знаходиться в метастабільному стані [309,310]. В деяких роботах для проведення подібних розрахунків термодинамічна стабільність переохолодженої рідини зіставляється зі стабільностями всіх можливих кристалічних фаз системи, включаючи рівноважні і метастабільні інтерметалічні фази [310,311], в інших — тільки з термодинамічними стабільностями граничних твердих розчинів [309]. В останньому випадку мається на увазі, що утворення інтерметалічних сполук в ході аморфізації сплаву подавлено кінетично.

Застосування термодинамічного підходу до прогнозування інтервалів аморфізації двокомпонентного розплаву ілюструє рис. 7.1, *a*, на якому показані ізотерми енергії Гіббса переохолодженої рідини L , граничних твердих розчинів α і β на основі чистих компонентів A і C , а також інтерметалічної сполуки AC (показана точкою). На даному рисунку також показані загальні дотичні, які можуть бути проведені до ізотерм енергії Гіббса різних фаз. Як видно з рис. 7.1, *a*, в даному випадку інтерметалічна сполука AC має більшу термодинамічну стабільність, ніж переохолоджена рідина. В цьому випадку концентраційний інтервал стабільності рідини представлений двома відрізками, що визначаються положенням фігуративних точок 1 і 2 в області сплавів, багатих компонентом A , і положенням фігуративних точок 3 і 4 в області сплавів, багатих компонентом C .

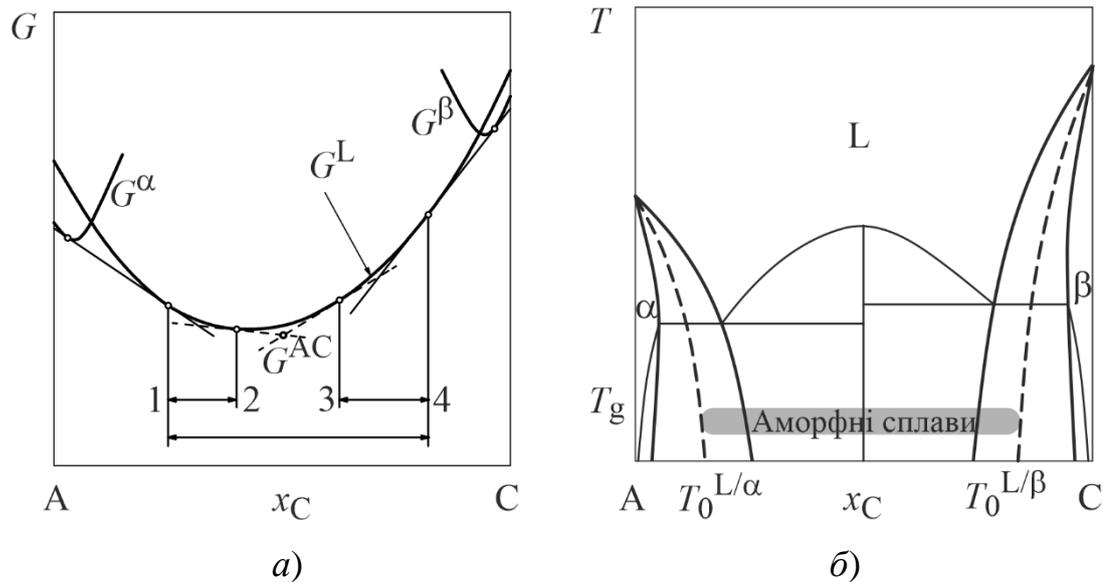


Рис. 7.1 – Схема до розрахунку метастабільної фазової діаграми між граничними твердими розчинами α , β і переохолодженою рідкою фазою двокомпонентної системи А–С і до визначення концентраційних меж утворення аморфних сплавів: а) енергія Гіббса фаз; б) метастабільна (показана жирними безперервними лініями) і рівноважна фазова діаграма з утворенням проміжної фази АС (показана тонкими лініями). Жирними штриховими лініями показані лінії $T_0^{L/\phi}$

У разі відсутності в системі інтерметалічної сполуки або при кінетичному подавленні процесу її кристалізації концентраційний інтервал стабільності аморфної фази стає безперервним і визначається положенням фігуративних точок 1 і 4. У концентраційному інтервалі, що знаходиться між точками дотику для фаз L і α (лівіше точки 1) і L і β (правіше точки 4), в ході твердіння переохолодженої рідини можливе утворення двофазної суміші, що складається з аморфної фази і відповідного пересиченого твердого розчину.

На базі подібних уявлень може бути розрахована метастабільна фазова діаграма між переохолодженою рідиною і граничними твердими розчинами α і β , рис. 7.1, б. В цьому випадку теоретичний концентраційний інтервал аморфізації сплавів визначається термодинамічною межею бездифузійної

кристалізації рівноважних твердих розчинів у системі. Ця границя визначається лінією $T_0^{L/\phi}$, що представляє собою геометричне місце точок, які відповідають рівності енергії Гіббса рідкої фази і відповідного твердого розчину при температурі склування T_g . Таким чином, 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. Те, наскільки коректно схеми розрахунку, описані вище, можуть визначити концентраційні границі областей перетворень за участю переохолоджених розплавів, залежить від того, в якій мірі використані моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів і конкуруючих фаз успішно працюють в рівноважних умовах і можуть бути екстрапольовані на температурний інтервал переохолодження.

Правомочність подібного підходу була неодноразово підтверджена зіставленням результатів розрахунків метастабільних перетворень для ряду двокомпонентних систем з відомими концентраційними інтервалами аморфізації. В якості прикладу застосування запропонованого підходу для розрахунку концентраційних інтервалів аморфізації двокомпонентних розплавів можуть бути наведені результати робіт [87,254,256,312,313], в яких для систем Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr і Ni–Hf були розраховані метастабільні фазові діаграми за участю переохолоджених розплавів. В усіх цих роботах розрахунки були проведені з використанням параметрів моделі AP для термодинамічних властивостей двокомпонентних рідких сплавів. Результати проведених в цих роботах розрахунків зібрані на рис. 7.2, на якому лінії ліквідуса і солідуса граничних твердих розчинів з рівноважними та переохолодженими розплавами показані товстими безперервними лініями, рівноважні діаграми стану показані тонкими безперервними лініями. З рисунку видно, що в області рівноважного існування розплавів з граничними твердими розчинами розраховані лінії ліквідуса і солідуса збігаються з відповідними ділянками рівноважних діаграм стану, а в температурних областях існування переохолоджених розплавів мають метастабільні

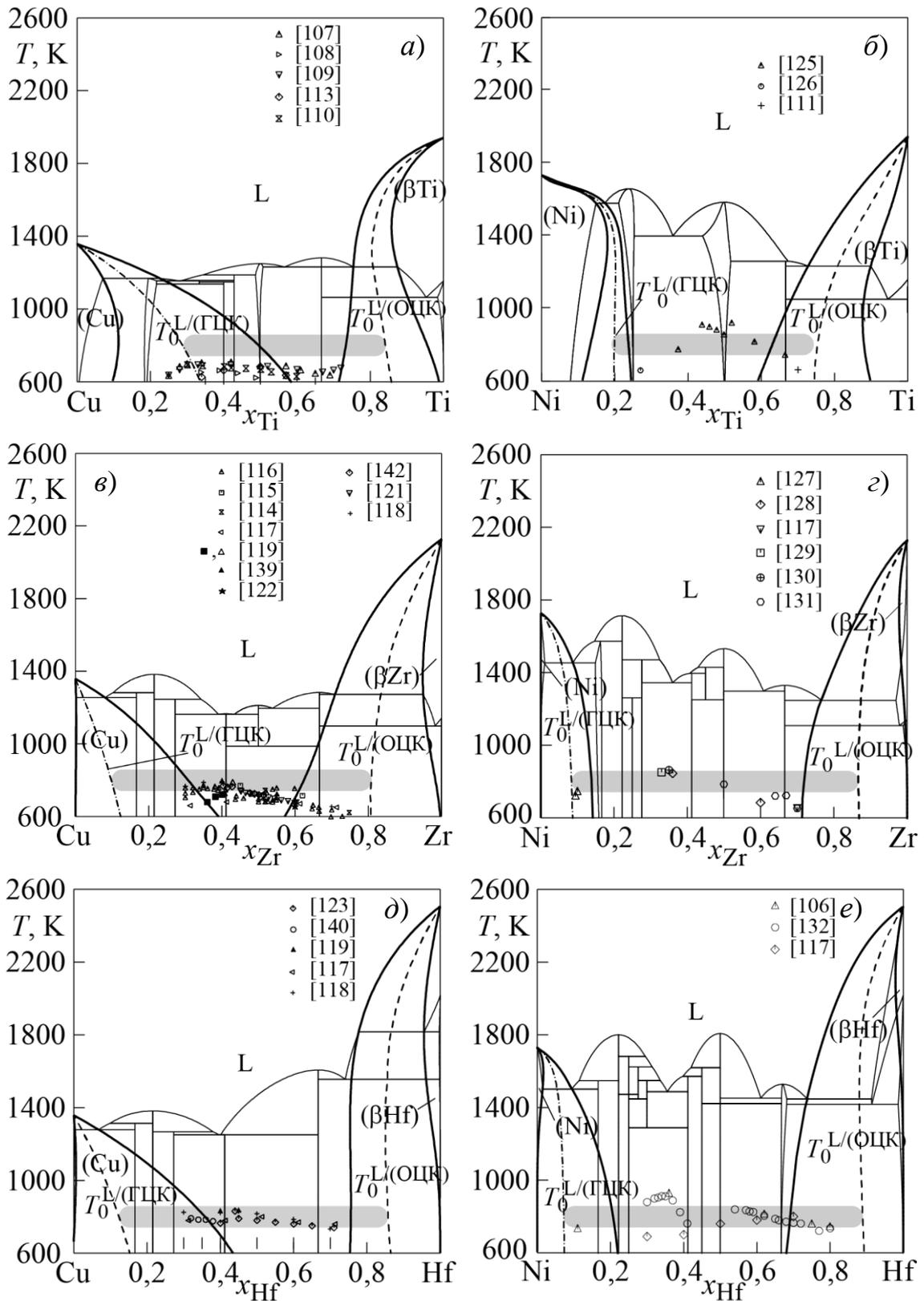


Рис. 7.2 – Стабільні і метастабільні фазові діаграми систем Cu–Ti [312] (а), Ni–Ti [87] (б), Cu–Zr [313] (в), Ni–Zr [256,314] (г), Cu–Hf [254] (д) і Ni–Hf [256,315]. Різними символами показані склади аморфних сплавів при температурах їх кристалізації T_x

продовження. Також на рис. 7.2 штрихами показані лінії рівності енергії Гіббса $T_0^{L/OЦК}$ для рідкої фази і ОЦК модифікації IVB-металів і лінії $T_0^{L/ГЦК}$ для рідкої фази і кристалічних фаз міді та нікелю.

Як видно з рис. 7.2, в кожній з розглянутих двокомпонентних систем існує концентраційна область, в якій переохолоджена рідка фаза виявляється термодинамічно стабільною по відношенню до граничних твердих розчинів. Відповідно до викладених міркувань, ширина концентраційної області, обмеженої лініями $T_0^{L/ГЦК}$ і $T_0^{L/OЦК}$, при температурі склування може вказувати на інтервал складів, в якому можна очікувати утворення аморфних сплавів.

На рис. 7.2 для кожної із систем символами показані відомі склади аморфних сплавів при відповідній температурі кристалізації T_x (ці дані систематизовані в підрозділі 1.5 і в Додатку Б), оскільки саме T_x дозволяє зробити приблизну оцінку температури склування переохолодженого сплаву T_g [6,101]. Зіставляючи ці дані з відносним положенням ліній $T_0^{L/ГЦК}$ і $T_0^{L/OЦК}$ можна відзначити їх принципову відповідність, яка полягає в тому, що більшість складів аморфних сплавів потрапляють в концентраційні відрізки, обмежені лініями $T_0^{L/ГЦК}$ и $T_0^{L/OЦК}$.

Таким чином, розглянутий термодинамічний підхід до оцінки концентраційних інтервалів аморфізації розплавів є ефективним і його доцільно використати для двокомпонентних систем Fe–IVB-метал і розповсюдити на розглянуті в роботі трикомпонентні системи.

Ще однією важливою і цікавою можливістю використання моделей температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів є моделювання їх розшарування у рівноважному і переохолодженому станах. Для рідкої фази трикомпонентної системи A–B–C, взаємодія компонентів A і B якої характеризується додатними відхиленнями термодинамічних властивостей від ідеальності, можливе її розшарування в рівноважному або переохолодженому станах на дві фази L_1 і L_2 . В цьому випадку при фіксованій температурі T_1 на кривій енергії Гіббса $G^L(x_A, x_B, T_1)$ двокомпонентного розплаву системи A–B або поверхні енергії Гіббса G^L

(x_A, x_B, x_C, T_1) трикомпонентного розплаву системи А–В–С спостерігається максимум, як це схематично показано на рис. 7.3, а. Це означає, що при даній температурі в деякій концентраційній області розрахована уздовж вертикального розрізу $x_C = \text{const}$ крива функції $G^L(x_A, x_B, x_C, T_1)$, буде мати два мінімуму (точки Р і S на рис. 7.3, а), для яких як точки дотику можуть бути визначені два склади (точки Р і S' на рис. 7.3, а), що відповідають бінодалі x_{bin}^L при T_1 .

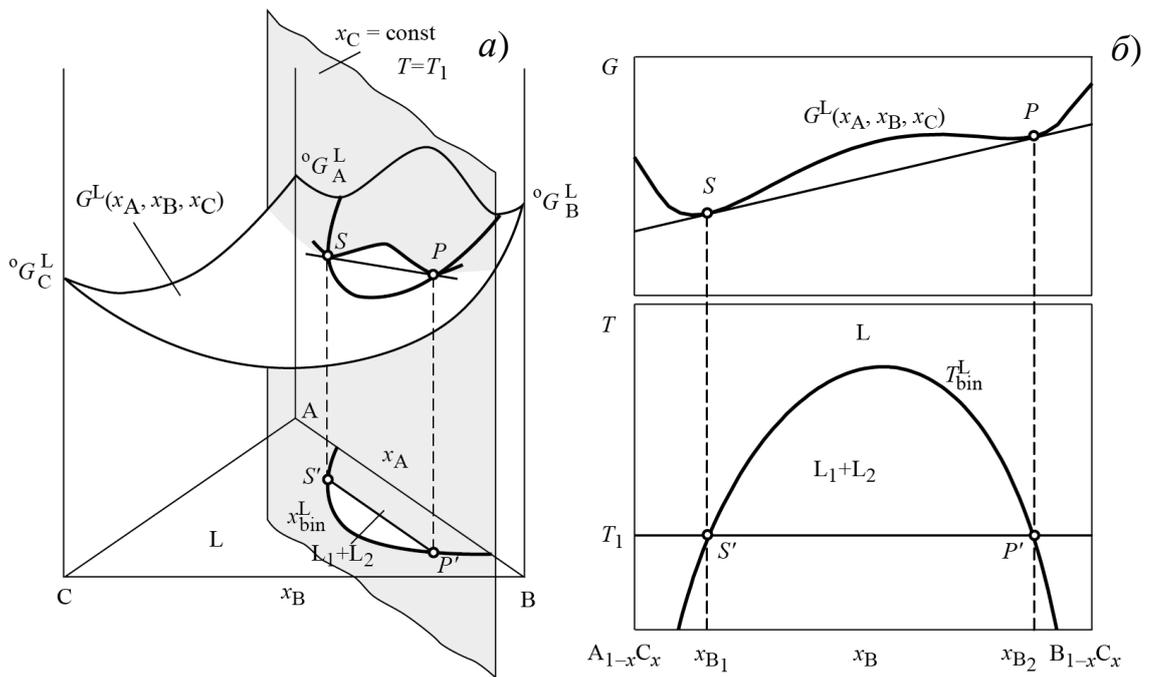


Рис. 7.3 – До розрахунку купола розшарування рідкої фази: а) поверхня енергії Гіббса рідкої фази трикомпонентної системи А–В–С і розрахунок ізотермічного перерізу бінодалі x_{bin}^L на концентраційному трикутнику при температурі T_1 ; б) концентраційна залежність енергії Гіббса рідкої фази при температурі T_1 і $x_C = \text{const}$ і розрахунок вертикального перетину бінодалі T_{bin}^L

На рис. 7.3, б показано, яким чином в трикомпонентній системі при фіксованому вмісті третього компонента $x_C = \text{const}$ може бути визначена ізоконцентрата бінодалі. Термодинамічна умова розшарування розплаву відповідає рівності хімічних потенціалів компонентів у фазах L_1 і L_2

$$\begin{cases} \mu_A^{L_1} = \mu_A^{L_2} \\ \mu_B^{L_1} = \mu_B^{L_2} \\ \mu_C^{L_1} = \mu_C^{L_2} \end{cases}, \quad (7.1)$$

де $\mu_A^{L_1}$, $\mu_B^{L_1}$, $\mu_C^{L_1}$ – хімічний потенціал компонентів в L_1 -фазі; $\mu_A^{L_2}$, $\mu_B^{L_2}$, $\mu_C^{L_2}$ – хімічний потенціал компонентів в L_2 -фазі. Рішення системи рівнянь (7.1) при різних значеннях x_C дозволяє виконати розрахунок перетину бінодалі x_{bin}^L на концентраційному трикутнику при постійній температурі T_1 , рис. 7.3, а. А рішення системи рівнянь (7.1) при виконання умови $x_C = \text{const}$ дозволяє розрахувати вертикальний перетин бінодалі, рис. 7.3, б. В результаті може бути розрахована поверхня купола розшарування рідкої фази, краї якого, природно, будуть замикатися на граничній системі А–В, з верхньою критичною точкою в ній.

Як впливає з наведених міркувань, для проведення подібних розрахунків достатньо моделі, що адекватно описує температурно-концентраційну залежність енергії Гіббса рідкої фази. Такі розрахунки були проведені для трикомпонентних систем Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf).

7.2 Діаграми метастабільних фазових перетворень для граничних двокомпонентних систем Fe–IVB-метал і відомі склади аморфних сплавів

Для розрахунків діаграм метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів в системах Fe–(Ti, Zr, Hf) були використані параметри моделей температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей ГЦК і ОЦК розчинів на основі чистих компонентів і рідких сплавів, одержані в ході термодинамічного опису систем [316]. На рис. 7.4 товстими безперервними лініями показані рівноважні участки ліній ліквідуса і солідуса та їх метастабільне продовження при переохолодженні, а тонкими лініями показані розраховані відповідно до [316]

рівноважні діаграми стану. Як це було раніше відмічене при аналізі рис. 7.2, із рис. 7.4 видно, що для переохолоджених розплавів

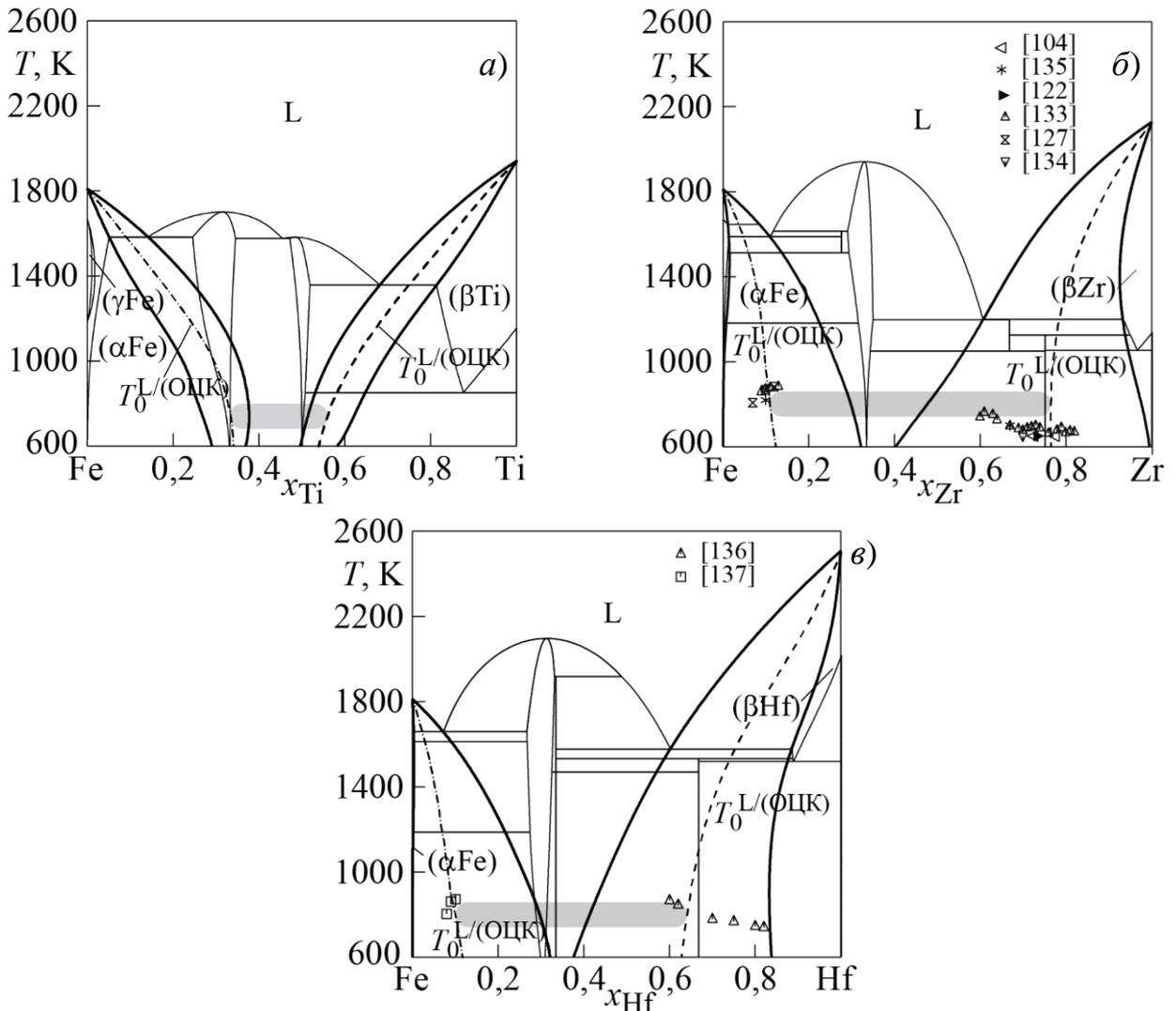


Рис. 7.4 – Стабільні і метастабільні фазові діаграми систем Fe–Ti (а), Fe–Zr (б) і Fe–Hf (в). Різними символами показані склади аморфних сплавів при відповідних температурах кристалізації T_x

спостерігаються концентраційні інтервали термодинамічної стабільності відносно граничних твердих розчинів. Це свідчить про високу здатність розплавів заліза з IVB-металами до утворення аморфних сплавів при загартуванні. На рис. 7.4 для кожної з систем штрихами показані лінії $T_0^{L/ОЦК}$. Їх відносне положення при усередненій температурі склування 800 К дозволяє спрогнозувати концентраційні інтервали аморфізації розплавів: $x_{Ti} = 0,33–0,57$

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.

Відомі експериментальні склади аморфних сплавів в системах Fe–Zr і Fe–Hf показані символами на рис. 7.4, б і в. Слід зазначити, що експериментально встановлені концентраційні інтервали аморфізації розплавів систем Fe–Zr і Fe–Hf [127,133,134,137,317] не є безперервними і розпадаються на дві області: область, багату залізом, і область, багату IVB-металом. Така особливість утворення аморфних сплавів в даних системах, очевидно, пов'язана зі значними технологічними труднощами при отриманні аморфних сплавів загартуванням з рідини, склад якої відповідає складу найбільш стабільних ІМС Fe₂Zr ($T_{пл} = 1942$ К [316]) и Fe₂Hf ($T_{пл} = 2095$ К [316]). Тим не менше, 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 вказують на можливість одержання аморфних сплавів з більшим вмістом IVB-металу. Також спостерігається принципове узгодження з результатами моделювання концентраційних інтервалів аморфізації, проведеного за іншою методикою в Розділі 5.

7.3 Термодинамічна база даних для спрямованого пошуку складів аморфних сплавів в рамках CALPHAD-методу

Для поширення розглянутого термодинамічного підходу до прогнозування складів аморфних сплавів багатоконпонентних систем необхідна самоузгоджена база даних параметрів моделей термодинамічних властивостей рідких сплавів та твердих розчинів на основі чистих металів. В основі такої бази лежить інформація про термодинамічні моделі фаз дво- та трикомпонентних систем, що входять до складу багатоконпонентної системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. Для проведення розрахунків моделі фаз мають

описувати їх термодинамічні властивості в широкому інтервалі температур та концентрацій.

Як було показано в Розділі 4, такі моделі для рідких сплавів із сильною взаємодією компонентів можна отримати, використовуючи формалізм MAP, для розплавів з слабкою взаємодією компонентів – математичні моделі з поліномами Редліха-Кістера (2.68) у випадку двокомпонентних систем і рівняння Редліха-Кістера-Муджіану (2.82) для трикомпонентних розплавів. 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), Hf–(Ti, Zr) та 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 та Ti–Zr–Hf. Параметри моделей і коефіцієнти, що описують енергію Гіббса розплавів, представлені в табл. 4.6 і в Додатку Д.

Енергія Гіббса двокомпонентних граничних твердих розчинів в базі даних описана математичною моделлю з поліномами Редліха-Кістера (2.68), а трикомпонентних твердих розчинів – рівнянням Редліха-Кістера-Муджіану (2.82). Для ГЦК і ОЦК твердих розчинів двокомпонентних систем Co–(Fe, Ni, Ti, Zr, Hf), Cu–(Co, Fe, Ni, Ti, Zr, Hf), Fe–(Ni, Ti, Zr, Hf), Ni–(Ti, Zr, Hf), Hf–Ti, Hf–Zr і Ti–Zr в базі даних зібрані параметри моделей відповідно літературних джерел [30,44,48,64,87,97,248,256,259,261,313,316,318–322]. Для систем Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Hf, прийняті параметри [87,313,316]. Для магнітного внеску в енергію Гіббса твердих розчинів двокомпонентних систем Co–Fe, Co–Ni, Co–Cu, Cu–Fe, Cu–Ni, Fe–Ni, Ni–Ti прийняті параметри, отримані в [44,87,259,318–321]. Для граничних твердих розчинів систем Co–Cu–Fe, Co–Cu–Ni, Cu–Fe–Ni, Cu–Ni–Ti, Cu–Ti–Zr і Cu–Ti–Hf наведені параметри, отримані в даній роботі в результаті термодинамічного описів [262,263,302,308,322,323], див. підрозділ 6.2. Параметри моделей, що описують потрійну взаємодію компонентів в твердих розчинах інших трикомпонентних систем, через

відсутність інформації були прийняті рівними нулю. Набір відмінних від нуля параметрів моделей надлишкової енергії Гіббса твердих розчинів розглянутих аморфоутворюючих систем представлений в табл. 7.1 і в Додатку Д.

Таблиця 7.1

Параметри моделей надлишкової енергії Гіббса (Дж/моль) твердих розчинів системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf

Система	Фаза	Параметри рівнянь РК (2.68)			Посилання
		<i>i</i>	$i A_{A-B}^{\phi}$	$i B_{A-B}^{\phi}$	
1	2	3	4	5	6
Co–Fe	(γFe, βCo), ГЦК	0	–8968,75	–	[321]
		1	–	–	
2		1120,67	–		
$T_{crCo-Fe}^{(\gamma Fe, \beta Co)} = 283 + 879(x_{Co} - x_{Fe});$ $B_{crCo-Fe}^{(\gamma Fe, \beta Co)} = 8,407 - 3,644(x_{Co} - x_{Fe})$					
Co–Fe	(αFe), (δFe), ОЦК	0	–26222,7	125	[320]
		1	–	–	
		2	274,523882	–	
		${}^0C_{Co-Fe}^{(\alpha Fe, \delta Fe)} = -15,502; {}^0D_{Co-Fe}^{(\alpha Fe, \delta Fe)} = -724493,562;$ $T_{crCo-Fe}^{(\alpha Fe, \delta Fe)} = 590;$ $B_{crCo-Fe}^{(\alpha Fe, \delta Fe)} = 1,406 - 0,6617(x_{Co} - x_{Fe})$			
Co–Ni	(βCo, Ni), ГЦК	0	–800	1,2629	[259]
		$T_{crCo-Ni}^{(\beta Co, Ni)} = 411 - 99(x_{Co} - x_{Ni});$ $B_{crCo-Ni}^{(\beta Co, Ni)} = 1,046 + 0,165(x_{Co} - x_{Ni})$			
Co–Ti	(βCo), ГЦК	0	–156968	72,9	[256]
	(βTi), ОЦК	0	–125053	59,8	
Co–Zr	(βCo), ГЦК	0	12097	–	[256]
	(βZr), ОЦК	0	–7037	–	
		1	119939	–67,4	
Co–Hf	(βCo), ГЦК	0	2638	–	[256]

продовження табл. 7.1

1	2	3	4	5	6
Co–Hf	(βHf), ОЦК	0	–49661	25,3	[256]
Co–Cu	(βCo, Cu), ГЦК	0	44537,3	–10,095	[319]
		1	–7489,4	4,161	
		$T_{crCo-Cu}^{(\beta Co, Cu)} = 607,775$			
	(Co, Cu), ОЦК	0	200000	–	Д.р.
Cu–Fe	(Cu, γFe), ГЦК	0	48885,74	–11,51	[30]
		1	12687,16	–8,01	
		2	4054,11	–	
	(αFe), ОЦК	0	40146,22	–4,91	
			$T_{crCu-Fe}^{(\alpha Fe)} = -41,4$		
Cu–Ni	(Cu, Ni), ГЦК	0	6877,12	4,6	[44]
		1	–2450,1	1,87	
			$T_{crCu-Ni}^{(Cu, Ni)} = -935,5 - 594,9(x_{Cu} - x_{Ni})$ $B_{crCu-Ni}^{(Cu, Ni)} = -0,7316 - 0,3174(x_{Cu} - x_{Ni})$		
	(Cu, Ni), ОЦК	0	10000	–	
Cu–Ti	(Cu), ГЦК	0	–14326	2,9	[48]
		0	–10881,2	–9,66	
	(βTi), ОЦК	1	2341,6	–	
Cu–Zr	(Cu), ГЦК	0	3040	–	[313]
	(βZr), ОЦК	0	–11214	–	
Cu–Hf	(Cu), ГЦК	0	6576,2	–	[64]
	(βHf), ОЦК	0	–5825,7	–	
Fe–Ni	(γFe, Ni), ГЦК	0	–12054	3,274	[318]
		1	11082	–4.451	
		2	–725,8	–	
			$T_{crFe-Ni}^{(\gamma Fe, Ni)} = 2133 - 682(x_{Fe} - x_{Ni});$ $B_{crFe-Ni}^{(\gamma Fe, Ni)} = 9,55 + 7,23(x_{Fe} - x_{Ni}) +$ $+5,93(x_{Fe} - x_{Ni})^2 + 6,18(x_{Fe} - x_{Ni})^3$		

продовження табл. 7.1

1	2	3	4	5	6
Fe–Ni	(αFe), (δFe), ОЦК	0	–956,63	–1,28726	[318]
		1	1789,03	–1,92912	
Fe–Ti	(γFe), ГЦК	0	–12840	11,1	[316]
		1	–21348	–	
	(αFe βTi), ОЦК	0	–75176	26,43	
		1	5467	–1,82	
		2	25262	–15,83	
Fe–Zr	(γFe), ГЦК	0	–15135	–	[316]
		(αFe βZr), ОЦК	0	–9225	
Fe–Hf	(γFe), ГЦК	0	12553	–	[316]
		1	34770	–	
	(αFe βHf), ОЦК	0	–61205	32,23	
		1	30202	–15	
Hf–Ti	(βHf, βTi), ОЦК	0	3003,24	–7,4114	[97]
Hf–Zr	(βHf, βZr), ОЦК	0	–838,621	–	[261]
Ni–Ti	(Ni), ГЦК	0	–129220	41,7	[87]
		1	–119356	–	
		2	96785	–	
			$T_{\text{ctNi–Ti}}^{(\text{Ni})} = -4670$		
	(βTi), ОЦК	0	–120347	27,9	
		1	–40022	–	
Ni–Zr	(Ni), ГЦК	0	–69015	–	[256]
		(βZr), ОЦК	0	–21804	
Ni–Hf	(Ni), ГЦК	0	–50714	15	Д.р., [248]
		1	15000	–	
		2	–10000	–	
	(βHf), ОЦК	0	15000	–	[256]
Ti–Zr	(βTi, βZr), ОЦК	0	–9320,9	11,85	Д.р., [313]

Система	Фаза	Параметри рівнянь РКМ (2.82, 2.84, 2.85)	Посилання
Co–Cu–Fe	(Cu, γ Fe, β Co), ГЦК	$L_{Co} = -7411; L_{Cu} = 0;$ $L_{Fe} = -60353 + 25,728 \cdot T$	[262]
	(α Fe, δ Fe, Cu) ОЦК	$L_{Co} = L_{Cu} = L_{Fe} = -39510$	
Co–Cu–Ni	(β Co, Cu, γ Fe), ГЦК	$L_{Co} = 44100 - 40 \cdot T; L_{Cu} = -$ $19900 + 11 \cdot T; L_{Ni} = 0$	[263]
Cu–Fe–Ni	(Cu, γ Fe, Ni), (Cu), (γ Fe), ГЦК	$L_{Cu} = -130430 + 70,251T;$ $L_{Fe} = 78396 - 65,505T;$ $L_{Ni} = -57712 + 48,594T;$ $T_{cr, Cu} = T_{cr, Fe} = T_{cr, Ni} = 7000;$ $B_{Cu} = B_{Fe} = B_{Ni} = 20$	[264]
Cu–Ni–Ti	(Cu), (Ni), ГЦК	$L_{Cu} = -200000;$ $L_{Ni} = -50000; L_{Ti} = 250000$	[323]
Cu–Ti–Zr	(β Ti, β Zr), ОЦК	$L_{Cu} = L_{Ti} = L_{Zr} = -12000$	Д.р., [302]
Cu–Ti–Hf	(β Ti, β Hf), ОЦК	$L_{Cu} = 30000; L_{Ti} = -$ $1228188 + 1057 \cdot T; L_{Hf} = 0$	Д.р., [308]

Параметри моделей, що містяться в табл. 4.6 і 7.1 утворюють самоузгоджену базу даних. В наступному підрозділі розглянемо застосування даної бази даних для моделювання метастабільних фазових перетворень перетворень в трикомпонентних системах та прогнозування концентраційних областей аморфізації в них.

7.4 Результати прогнозування концентраційних областей аморфізації для розплавів трикомпонентних систем і відомі склади аморфних сплавів

Представлені в табл. 4.6 і 7.1 параметри моделей надлишкової енергії Гіббса були використані для розрахунку метастабільних фазових перетворень для розглянутих трикомпонентних систем. В основі таких розрахунків лежать результати моделювання фазових перетворень уздовж променевих вертикальних перерізів, що проходять через вершину концентраційного трикутника. На рис. 7.5 як приклад реалізації такого підходу представлено результати таких розрахунків для двох перерізів системи Cu–Ti–Zr з

$x_{Ti}/x_{Zr} = 7/3$ і $3/7$. Із рисунка видно, що для переохолоджених трикомпонентних розплавів системи Cu–Ti–Zr спостерігаються концентраційні області відносної термодинамічної стабільності в порівнянні з твердими розчинами на основі чистих компонентів. На рис. 7.5 також показані допоміжні штрихові лінії: лінія $T_0^{L/(ГЦК)}$ і $T_0^{L/(ОЦК)}$ (де ГЦК це (Cu), ОЦК – (βTi , βZr)). Подібні результати були отримані нами при розрахунку вертикальних перерізів інших потрібних систем.

Узагальнення таких результатів для різних перетинів системи на концентраційному трикутнику для заданої температури переохолодження рідкого сплаву дає можливість отримати ізотермічний перетин, що описує метастабільні перетворення за участю переохолоджених розплавів. Іншою можливістю є прямий розрахунок ізотермічного перетину системи при відповідній температурі. Як усереднену величину температури склування розплавів даних систем, базуючись на узагальненнях зроблених в підрозділі 1.5, для подібних розрахунків ми прийняли температуру 800 К.

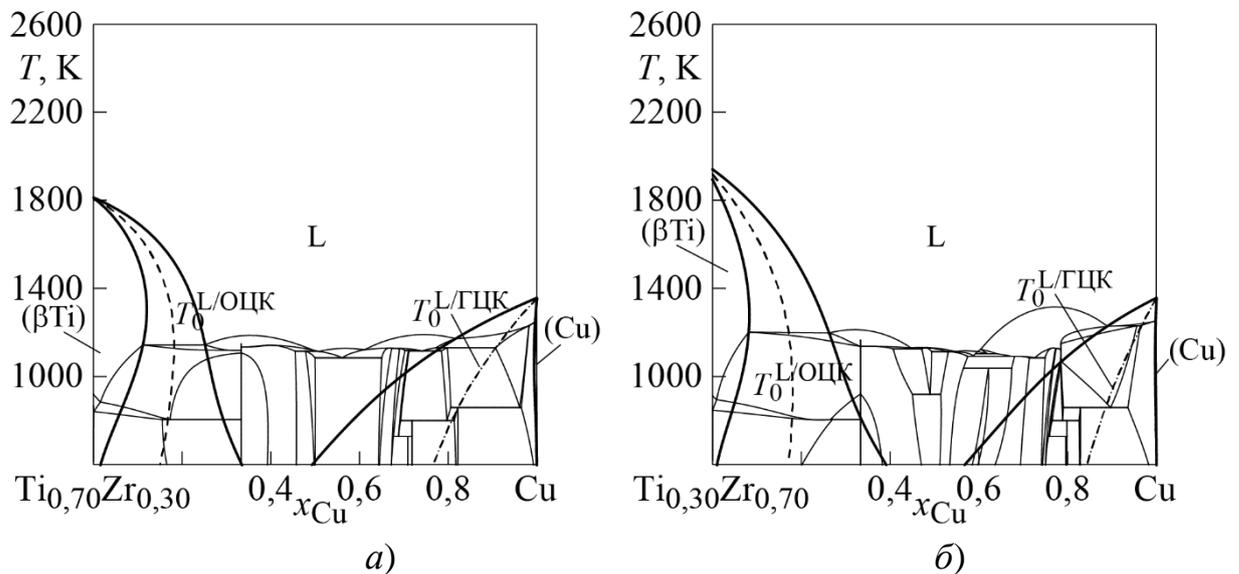


Рис. 7.5 – Приклад розрахунку метастабільних фазових діаграм в системі Cu–Ti–Zr вздовж перерізів $x_{Ti}/x_{Zr} = 7/3$ (а), $x_{Ti}/x_{Zr} = 3/7$ (б)

На рис. 7.6, а показано розрахований при 800 К метастабільний ізотермічний перетин системи Cu–Ti–Zr разом з лініями $x_0^{L/(ГЦК)}$ і $x_0^{L/(ОЦК)}$, які вказують на склади сплавів, в яких спостерігається рівність між енергією

Гіббса рідкої і відповідної кристалічної фази ((Cu), (β Ti, β Zr)). Результати розрахунків дозволяють прогнозувати концентраційні області отримання аморфних сплавів в розглянутих трикомпонентних системах. На рис. 7.6, б низхідним штрихуванням показана прогнозована область отримання аморфних сплавів системи Cu–Ti–Zr. Границі цієї області обмежені лініями $x_0^{L/(ОЦК)}$ і $x_0^{L/(ГЦК)}$ на концентраційному трикутнику. Зіставляючи склади, експериментально одержаних в даній системі трикомпонентних аморфних сплавів (показані символами всередині концентраційного трикутника) і двокомпонентних аморфних сплавів (показані символами на сторонах концентраційного трикутника), слід зазначити їх задовільну відповідність з концентраційною областю, обмеженою лініями $x_0^{L/(ОЦК)}$ і $x_0^{L/(ГЦК)}$.

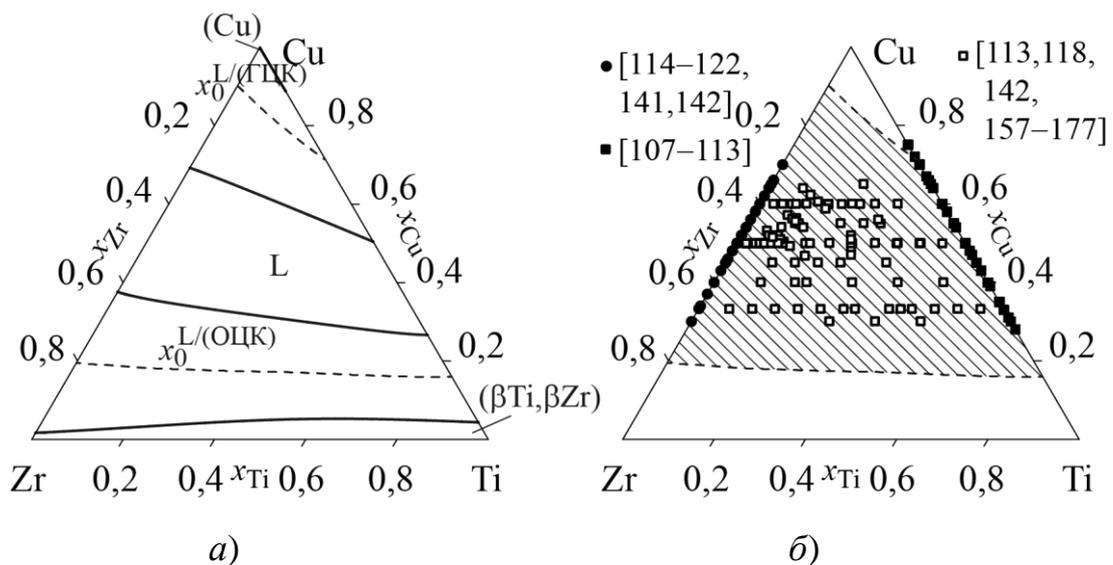


Рис. 7.6 – Метастабільна фазова діаграма системи Cu–Ti–Zr при 800 К (а), експериментально встановлені склади і прогнозована концентраційна область отримання аморфних сплавів (б). Різними символами показані відомі з експерименту склади аморфних сплавів

Розглянутий вище приклад відноситься до системи, в якій досить докладно вивчено утворення аморфних сплавів швидким загартуванням з рідини, і переконливо свідчить про можливість застосування розглянутого вище підходу до прогнозування концентраційних областей одержання не тільки для

двокомпонентних аморфних сплавів, але і для сплавів з більшим числом компонентів.

Тому запропонована методика була апробована на більш широкому колі трикомпонентних систем. Як показали результати моделювання, розглянуті системи за морфологією розрахованих метастабільних ізотермічних перерізів можна поділити на два типи. Перший тип складають трикомпонентні системи, в яких дві пари компонентів демонструють сильну взаємодію, а для третьої пари компонентів властива помірна взаємодія, що призводить до невеликих відхилень термодинамічних властивостей рідких і твердих розчинів від ідеальності. Такі системи можуть бути утворені одним перехідним металом другої половини $3d$ -ряду і двома IVB-металами (TM-IVB1-IVB2: Cu-Ti-Zr, Cu-Ti-Hf, Cu-Zr-Hf, Ni-Ti-Zr, Ni-Ti-Hf, Ni-Zr-Hf) або двома перехідними металами другої половини $3d$ -ряду і одним IVB-металом (TM1-TM2-IVB: 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). Для ізотермічних перерізів таких систем, що відображають метастабільні фазові перетворення за участю переохолодженої рідини і граничних твердих розчинів при 800 К, властива наявність тільки однофазних і двофазних полів. Другий тип систем утворений металами, з яких для однієї з пар властиві помітні додатні відхилення термодинамічних властивостей рідких і твердих розчинів від ідеальної поведінки. Прикладами таких систем можуть стати системи TM1-TM2-IVB: 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. Для ізотермічних перерізів таких систем характерна наявність окрім одно- і двофазних полів трифазного поля, утвореного рідиною і двома граничними твердими розчинами.

На рис. 7.7, *а, в* показні результати розрахунків метастабільних фазових діаграм при температурі 800 К для трикомпонентних систем Cu-Ti-Hf і Cu-Zr-Hf, які утворені одним перехідним металом другої половини $3d$ -ряду (міддю) і двома IVB-металами. Ці діаграми характеризуються наявністю однофазних та двофазних полів з переохолоджених рідких сплавів і твердих

розчинів на основі чистих металів. На основі міді утворюється ГЦК розчин. Між IVB-металами спостерігається безперервна область ОЦК розчинів (βHf , βZr) або (βHf , βTi). На рис. 7.7, а, в також показано положення ліній $x_0^{L/\text{ГЦК}}$ і $x_0^{L/\text{ОЦК}}$.

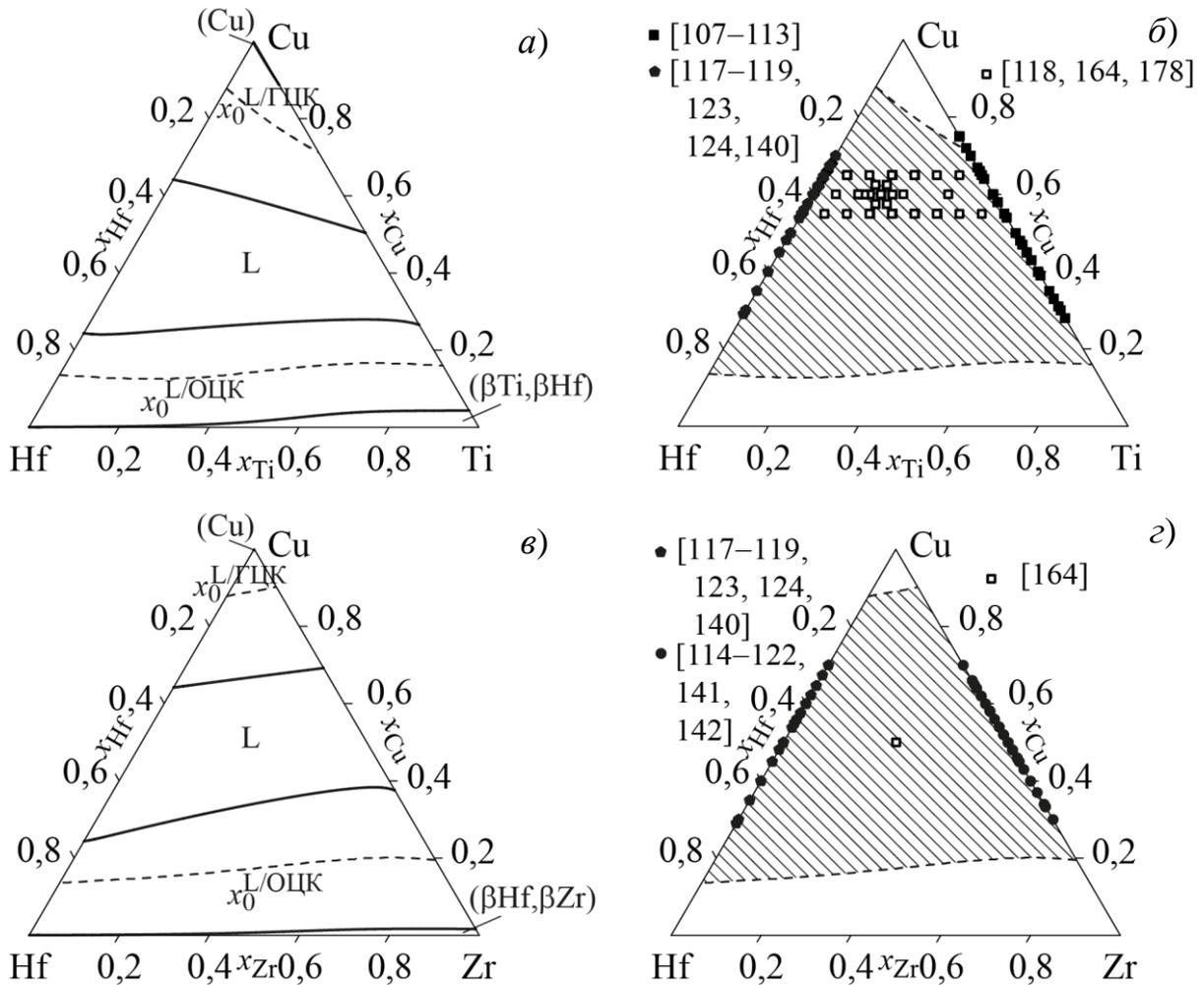


Рис. 7.7 – Ізотермічний перетин метастабільних фазових діаграм систем Cu–Ti–Hf (а) і Cu–Zr–Hf (в) при 800 К. Експериментально встановлені склади аморфних сплавів (показані символами) та прогнозовані концентраційні області отримання аморфних сплавів (показані штриховкою) в системах Cu–Ti–Hf (б) і Cu–Zr–Hf (г)

Проведені розрахунки дозволяють прогнозувати концентраційні області отримання аморфних сплавів в системах Cu–Ti–Hf і Cu–Zr–Hf, які показано на рис. 7.7, б, г низхідним штрихуванням між лініями $x_0^{L/\text{ГЦК}}$ і $x_0^{L/\text{ОЦК}}$.

Ґрунтуючись на даному прогнозі, можна очікувати успішного отримання аморфних сплавів загартуванням з рідини в області складів $x_{\text{Cu}} \approx 0,16\text{--}0,8$ для системи Cu–Ti–Hf (рис. 7.7, б) та в області складів $x_{\text{Cu}} \approx 0,18\text{--}0,9$ для системи Cu–Zr–Hf (рис. 7.7, з).

Ізотермічні перетини метастабільних фазових діаграм, розраховані при 800 К для систем Ni–Ti–Hf, Ni–Zr–Hf і Ni–Ti–Zr, також характеризуються наявністю однофазних і двофазних полів, як це видно з рис. 7.8, а, в, д. Між IVB-металами утворюється безперервна область ОЦК розчину, де ОЦК це (βTi , βZr), (βHf , βZr) або (βHf , βTi). Також на цих рисунках показано положення відповідних ліній $x_0^{\text{L/ГЦК}}$ та $x_0^{\text{L/ОЦК}}$.

Прогнозовані концентраційні області отримання аморфних сплавів загартуванням з рідкого стану, показані на рис. 7.8, становлять $x_{\text{Ni}} \approx 0,14\text{--}0,89$ для системи Ni–Ti–Hf (рис. 7.8, б), в області складів $x_{\text{Ni}} \approx 0,12\text{--}0,91$ для системи Ni–Zr–Hf (рис. 7.8, з), в області складів $x_{\text{Ni}} \approx 0,15\text{--}0,84$ для системи Ni–Ti–Zr (рис. 7.8, е).

На рис. 7.9, а, в, д показані результати розрахунків метастабільних фазових діаграм при 800 К для систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, утворених двома перехідними металами другої половини 3d-ряду (міддю та нікелем) і одним IVB-металом. Як видно з рис. 7.9, а, в, д, визначальну роль на метастабільній фазовій діаграмі також відіграють однофазні (L, (Cu, Ni), (βTi), (βZr) та (βHf)) та відповідні двофазні області. Також на рис. 7.9, а, в, д, показано положення ліній $x_0^{\text{L/ГЦК}}$ (де ГЦК – (Cu, Ni)) та $x_0^{\text{L/ОЦК}}$ (де (ОЦК) – (βTi), (βZr) та (βHf)).

За результатами розрахунків комбінуванням ліній $x_0^{\text{L/ГЦК}}$ та $x_0^{\text{L/ОЦК}}$ були прогнозовані концентраційні області отримання аморфних сплавів у трикомпонентних системах Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf. Вони показані на рис. 7.9, б, з, е, низхідним штрихуванням і становлять $x_{\text{Ti}} \approx 0,18\text{--}0,84$ для системи Cu–Ni–Ti, $x_{\text{Zr}} \approx 0,11\text{--}0,85$ для системи Cu–Ni–Zr та $x_{\text{Hf}} \approx 0,07\text{--}0,88$ для системи Cu–Ni–Hf. На даних рисунках символами також показані склади аморфних сплавів, відомі з експерименту.

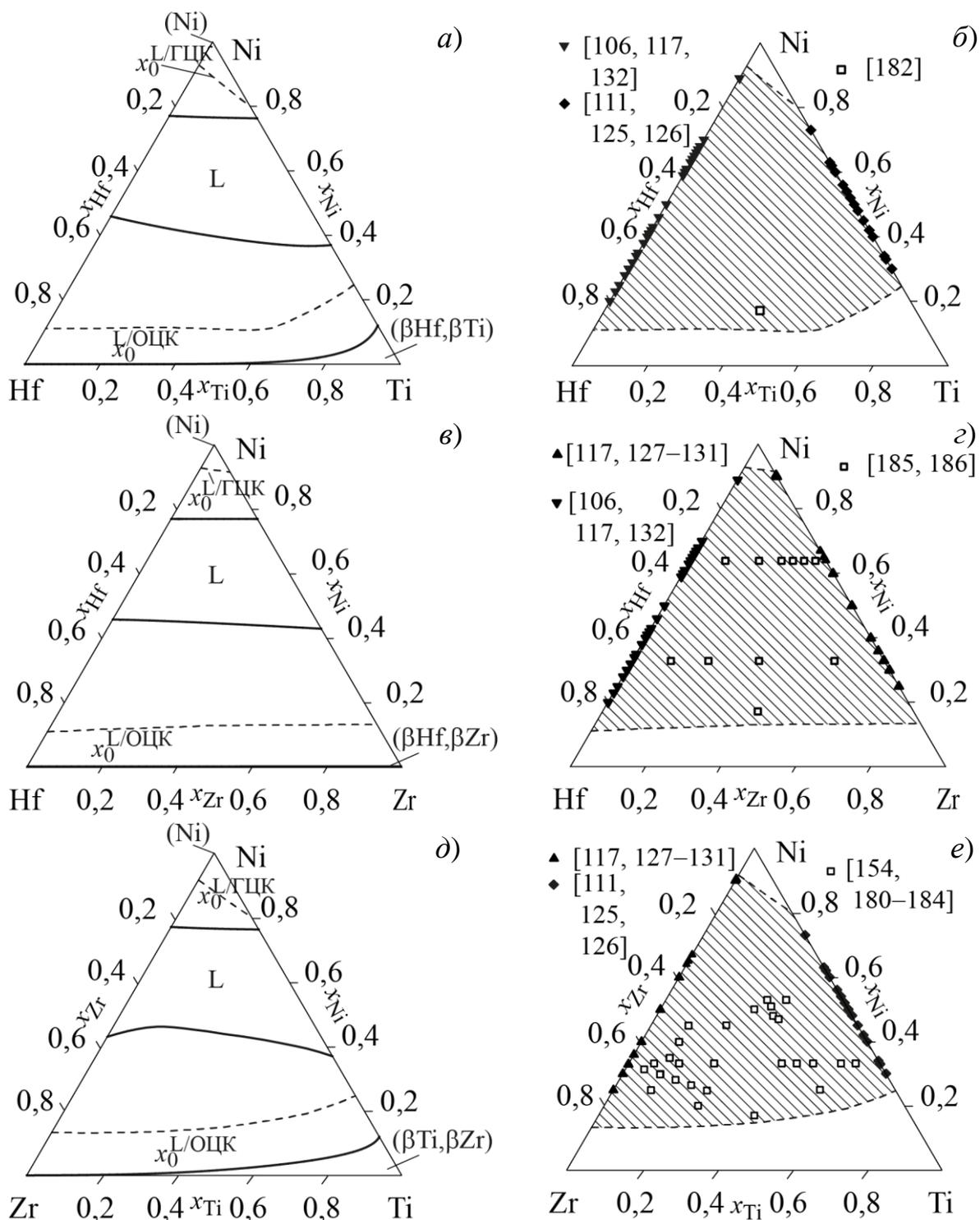


Рис. 7.8 – Ізотермічний перетин метастабільних фазових діаграм систем Ni–Ti–Hf (a), Ni–Zr–Hf (e) і Ni–Ti–Zr (d) при температурі 800 К. Експериментально встановлені склади аморфних сплавів (показані символами) та прогнозовані концентраційні області отримання аморфних сплавів (показані штриховкою) в системах Ni–Ti–Hf (б), Ni–Zr–Hf (z) і Ni–Ti–Zr (e)

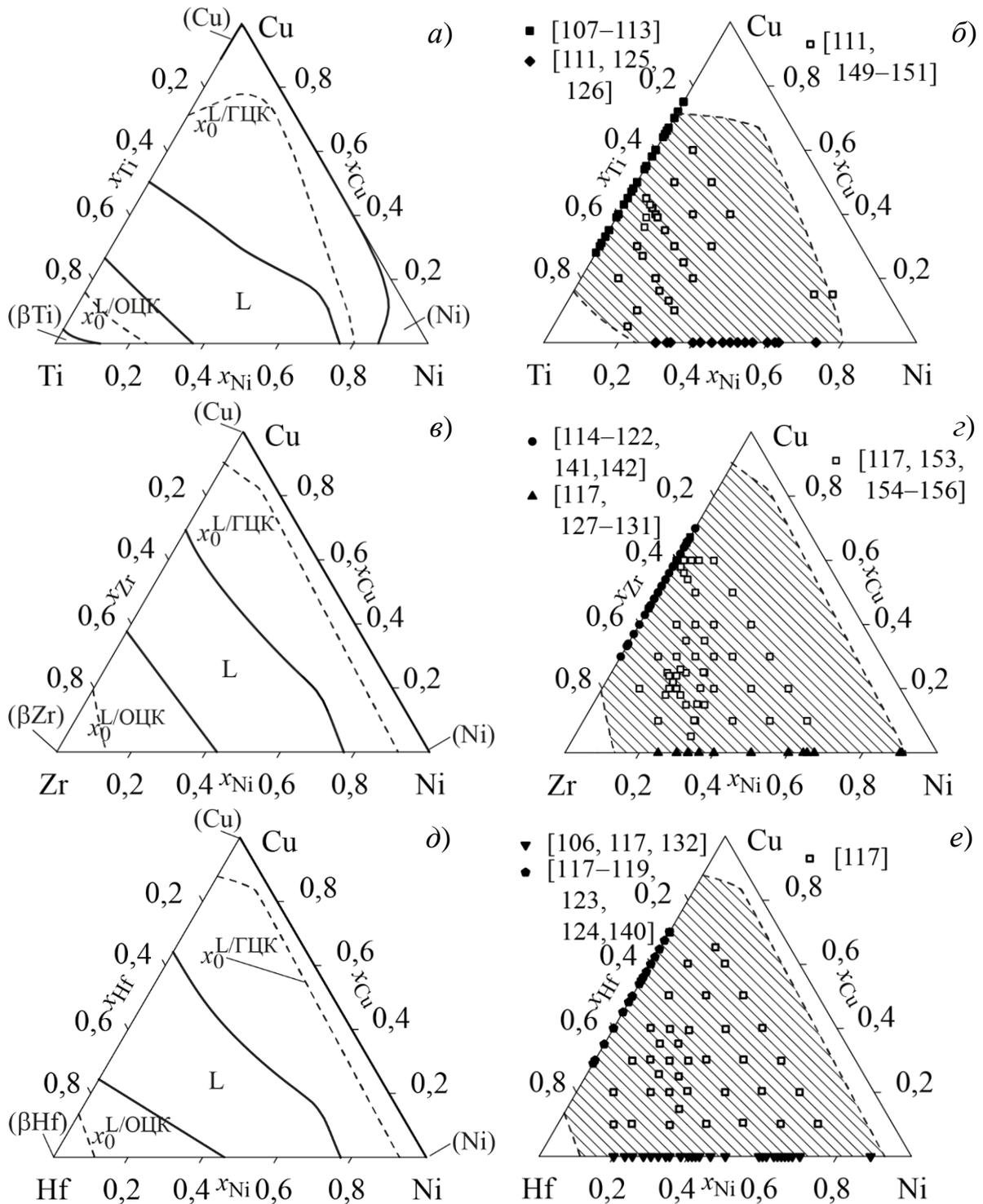


Рис. 7.9 – Ізотермічний перетин метастабільних фазових діаграм систем Cu–Ni–Ti (а), Cu–Ni–Zr (в) і Cu–Ni–Hf (д) при 800 К. Експериментально встановлені склади аморфних сплавів (показані символами) та прогнозовані концентраційні області отримання аморфних сплавів (показані штриховкою) в системах Cu–Ni–Ti (б), Cu–Ni–Zr (z) і Cu–Ni–Hf (е)

У випадку систем Co–Cu–Ti, Co–Cu–Zr та Co–Cu–Hf, утворених двома перехідними металами другої половини 3d-ряду (міддю та кобальтом) і одним IVB-металом, визначальну роль на ізотермічному перерізі 800 К відіграють трифазні області (L + (βCo) + (Cu)), рис. 7.10, а, в, д. Також на цьому рисунку показано положення ліній $x_0^{L/\Gamma\text{ЦК}}$ (де ГЦК – (αCo) та (Cu)), $x_0^{L/\text{ОЦК}}$ (де (ОЦК) – (βTi), (βZr) та (βHf)). Склади експериментально одержаних аморфних сплавів позначені на цих рисунках різними символами. Як видно на цих рисунках, для систем Co–Cu–Ti та Co–Cu–Zr концентраційні області аморфізації розплавів експериментально вивчені фрагментарно, а для системи Co–Cu–Hf не вивчені. Ґрунтуючись на нашому прогнозі, можна очікувати успішного отримання аморфних сплавів загартуванням з рідини в значно ширших концентраційних областях, ніж відомо з експерименту: в області складів $x_{\text{Ti}} \approx 0,23\text{--}0,82$ для системи Co–Cu–Ti (рис. 7.10, б) і в області складів $x_{\text{Zr}} \approx 0,10\text{--}0,85$ для системи Co–Cu–Zr (рис. 7.10, з). Для системи Co–Cu–Hf може бути прогнозована концентраційна область аморфізації $x_{\text{Hf}} \approx 0,11\text{--}0,86$ (рис. 7.10, е). Слід відзначити, що прогнозовані області аморфізації задовільним чином узгоджуються з наявними даними про склади аморфних сплавів у двокомпонентних граничних системах.

На рис. 7.11, а, з і рис. 7.12, а показані результати розрахунку метастабільних ізотермічних перетинів систем Cu–Fe–IVB–Me при 800 К. Визначальну роль на ізотермічних перетинах грає трикомпонентна область (L + (αFe) + (Cu)), яка у випадку систем Cu–Fe–Zr і Cu–Fe–Hf є дотичною до мідно-залізної сторони концентраційного трикутника, а у випадку системи Cu–Fe–Ti відділена від неї двофазною областю (αFe) + (Cu). Також на рис. 7.11, а, з і рис. 7.12, а показано положення ліній $x_0^{L/\Gamma\text{ЦК}}$ (де ГЦК – (γFe) та (Cu)), $x_0^{L/\text{ОЦК}}$ (де ОЦК – (αFe), (βTi), (βZr)) або (βHf)). Проведені розрахунки дозволяють прогнозувати концентраційні області отримання аморфних сплавів в трикомпонентних системах Cu–Fe–IVB–Me. На рис. 7.11, в, е і рис. 7.12, в показані прогнозовані концентраційні області отримання швидкозагартованих аморфних сплавів. Даний рисунок отримано шляхом

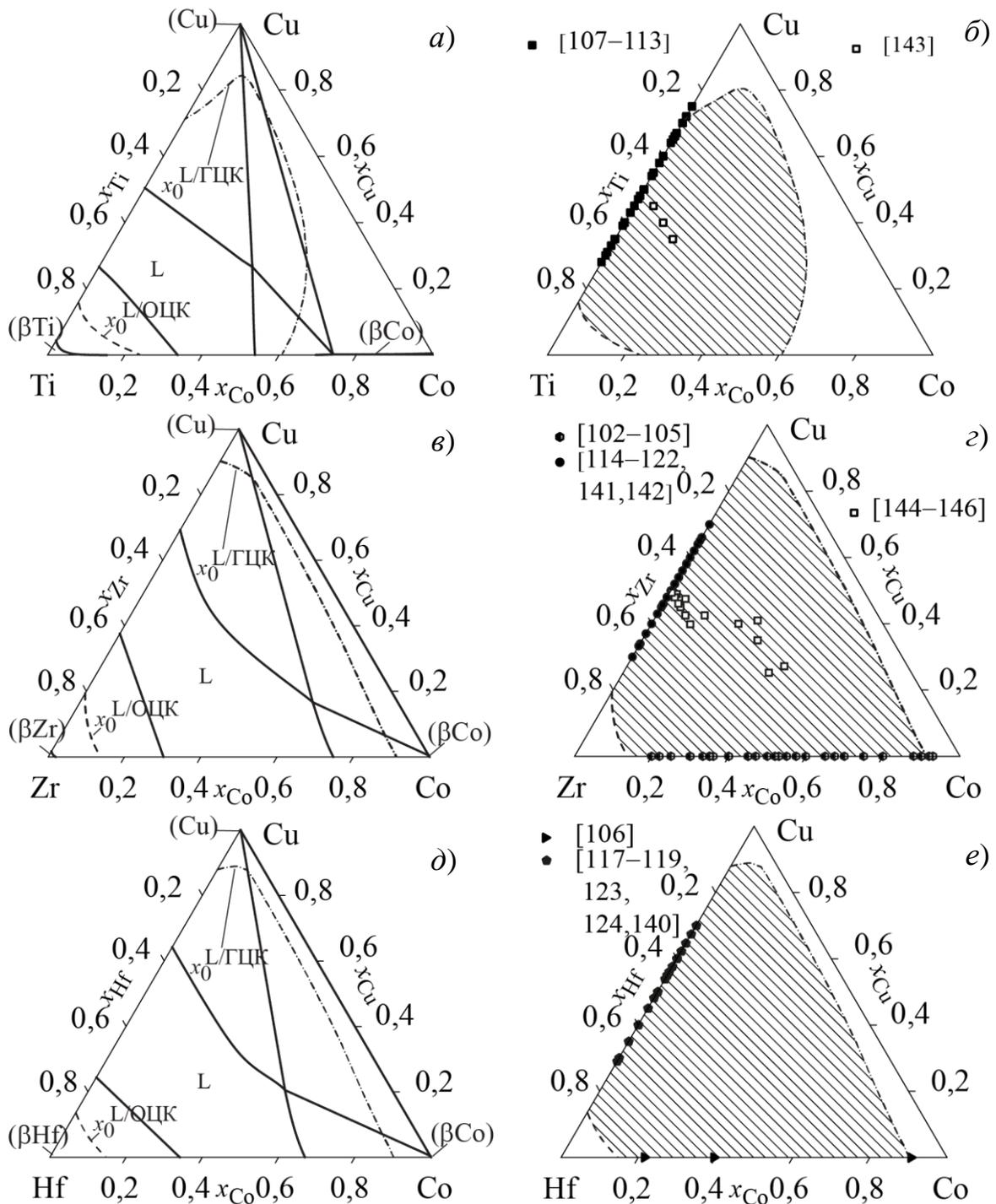


Рис. 7.10 – Ізотермічний перетин метастабільних фазових діаграм систем Co–Cu–Ti (а), Co–Cu–Zr (в) і Co–Cu–Hf (д) при 800 К. Експериментально встановлені склади аморфних сплавів (показані символами) та прогнозовані концентраційні області отримання аморфних сплавів (показані штриховкою) в системах Co–Cu–Ti (б), Co–Cu–Zr (z) і Co–Cu–Hf (e)

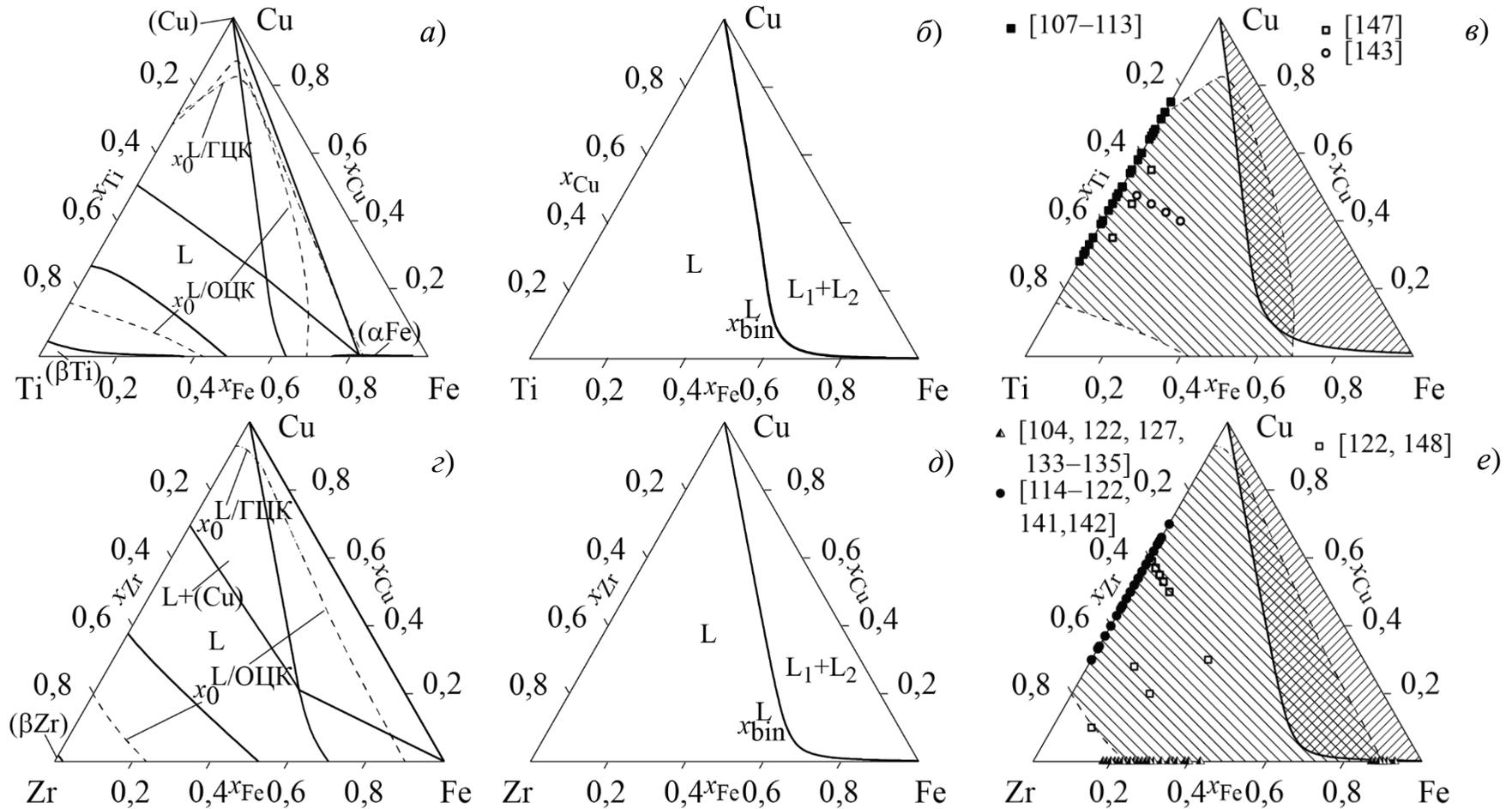


Рис. 7.11 – Ізотермічний перетин метастабільних фазових діаграм (*a*, *z*) і перетин купола розшарування переохолоджених рідких сплавів (*б*, *д*) при 800 К та прогнозовані концентраційні області отримання аморфних сплавів: *a*, *б*, *в*) система Cu–Fe–Ti і *z*, *д*, *е*) Cu–Fe–Zr

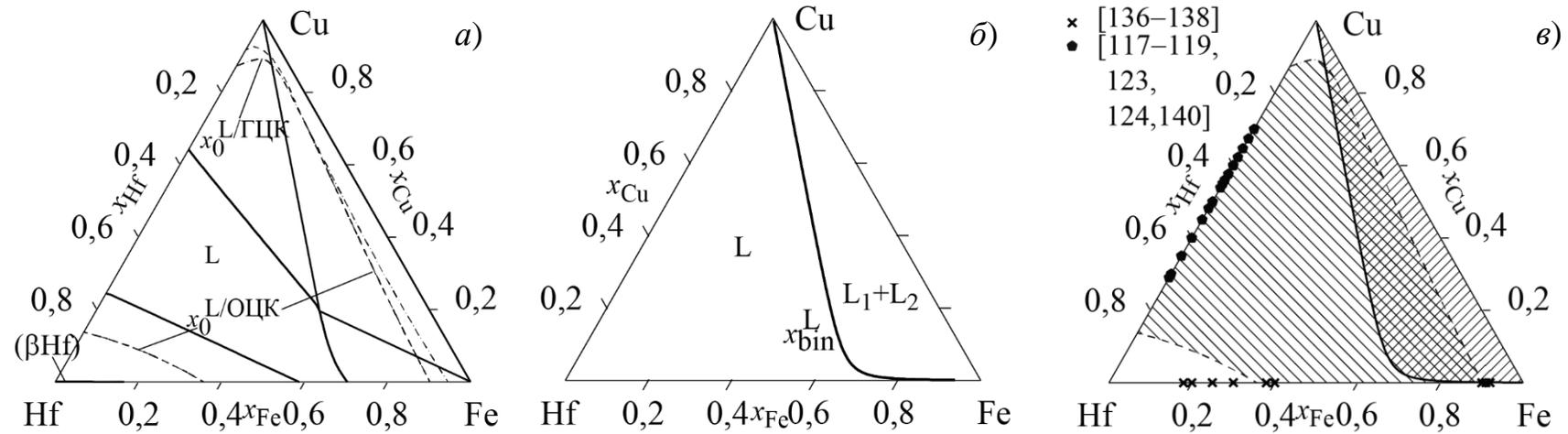


Рис. 7.12 – Ізотермічний перетин метастабільних фазових діаграм (а) і проекція купола розшарування переохолоджених рідких сплавів (б) при 800 К та прогнозована концентраційна область отримання аморфних сплавів системи Cu–Fe–Hf

узагальнення положень ліній $x_0^{L/ГЦК}$ і $x_0^{L/ОЦК}$ при температурі 800 К. Область, обмежена цими лініями показана низхідним штрихуванням. У даній концентраційній області, згідно з прийнятим підходом, можна очікувати утворення аморфних сплавів в ході швидкого охолодження розплавів: в області складів $x_{Ti} \approx 0,18-0,78$ для системи Cu–Fe–Ti (рис. 7.11, в), в області складів $x_{Zr} \approx 0,08-0,81$ для системи Cu–Fe–Zr (рис. 7.11, е), в області складів $x_{Hf} \approx 0,09-0,78$ для системи Cu–Fe–Hf (рис. 7.12, в). Можна відзначити, що всі відомі склади трикомпонентних аморфних сплавів систем Cu–Fe–Ti і Cu–Fe–Zr потрапляють в прогнозовані області аморфізації.

На рис. 7.11, б, д, і рис. 7.12, б, для кожної із систем Cu–Fe–IVB–Me показано перетин розрахованого куполу розшарування переохолоджених рідких сплавів x_{bin}^L при 800 К. Як видно, розшарування можливе в переохолоджених розплавах, багатих міддю і залізом. Максимальний вміст третього компонента в розшарованих розплавах Cu–Fe–Me досягає $x_{Me} \approx 0,30$. Топологія купола розшарування подібна для всіх розглянутих систем, що пов'язано з подібним характером взаємодії компонентів в них. Найглибше (до $x_{Ti} = 0,32$) купол розшарування проникає в потрійну область в системі Cu–Fe–Ti, для якої характерні найменші по абсолютній величині від'ємні відхилення термодинамічних властивостей розплавів від ідеальності.

Концентраційна область розшарування переохолоджених розплавів, обмежена ізотермою x_{bin}^L , показана на рис. 7.11, в, е і рис. 7.12, в висхідним штрихуванням. У цій області аморфізації переохолодженого розплаву передують його розшарування. Тому для сплавів, які попадають в область перекриття обговорюваних областей, можна очікувати формування двофазної аморфної структури. Для даних систем це припущення потребує експериментального підтвердження.

Підсумовуючі отримані результати прогнозування концентраційних областей отримання швидкозагартованих аморфних сплавів, слід відмітити, що задовільне узгодження з експериментально встановленими складами

аморфних сплавів систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf та Ni–Ti–Zr вказує не лише на коректність даного підходу, а й дозволяє поширити його на чотири- та п'ятикомпонентні системи.

Підбиваючи підсумки представлених в даному підрозділі розрахунків для трикомпонентних систем і результати їх порівняння з відомими складами трикомпонентних аморфних сплавів необхідно зазначити таке: раніше, в Розділі 1, системи Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr були виділені як ті, в яких концентраційні області аморфізації досліджені детально, і для яких дані про склади двокомпонентних і трикомпонентних аморфних сплавів добре узгоджуються і взаємно доповнюють одне одного. Порівнюючи цю інформацію з результатами прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів трикомпонентних систем Cu–Ti–Zr (рис. 7.6), Ni–Ti–Zr (рис. 7.8, е) Cu–Ni–Ti (рис. 7.9, б), Cu–Ni–Zr (рис. 7.9, з) і Cu–Ni–Hf (рис. 7.9, е), можна відзначити їх однозначну відповідність. 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 в [87,254,256,312,313] методика прогнозування складів двокомпонентних аморфних сплавів з успіхом поширена в даній роботі на трикомпонентні сплави. Результати, одержані для систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr, є тому підтвердженням. Ця методика дозволяє в рамках єдиного підходу узагальнити відомі дані про склади дво- і трикомпонентних сплавів систем і прогнозувати границі концентраційних областей аморфізації із середньою похибкою, що не перевищує 10 % (ат.).

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 прогнозують їх одержання в концентраційних межах, значно ширших, ніж відомо натепер з експерименту:

Co–Cu–Ti (рис. 7.10, б), Co–Cu–Zr (рис. 7.8, з), Cu–Fe–Ti (рис. 7.11, в) Cu–Fe–Zr (рис. 7.11, е) Cu–Ti–Hf (рис. 7.7, б), Ni–Zr–Hf (рис. 7.8, з).

Запропонований підхід дозволяє зробити ґрунтовний прогноз концентраційних областей аморфізації для розплавів систем, в яких це явище не досліджене – Co–Cu–Hf (рис. 7.10, е) і Cu–Fe–Hf (рис. 7.12, в), або для систем, для яких наявна інформація тільки про одиночні склади аморфних сплавів – Ni–Ti–Hf (рис. 7.8, б) і Cu–Zr–Hf (рис. 7.7, з).

Таким чином, розглянута методика прогнозування концентраційних областей аморфізації і запропонована база параметрів моделей термодинамічних властивостей фаз можуть бути обґрунтовано використані для поширення запропонованого підходу на системи з більшим числом компонентів. Таким об'єктом для моделювання стала п'ятикомпонентна система Cu–Ni–Ti–Zr–Hf і граничні чотирикомпонентні системи, що обмежують її.

7.5 Результати прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів чотирикомпонентних систем

Нижче наведені результати прогнозування концентраційних інтервалів аморфізації чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf та Ni–Ti–Zr–Hf. Схема проведення розрахунків відповідає представленій раніше на рис. 7.5. Для чотирикомпонентних систем розрахунки проводились вздовж променевих перерізів що проходять від чистого металу до еквіатомного сплаву у протилежній трикомпонентній системі.

Розглянемо результати розрахунків на прикладі чотирикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr. На рис. 7.13 показані метастабільні фазові діаграми за участю переохолоджених розплавів системи, розраховані уздовж променевих перерізів NiTiZr–Cu, CuTiZr–Ni, CuNiZr–Ti і CuNiTi–Zr. Для кожного випадку з боку чистого металу на діаграмах показаний переріз солідуса і ліквідуса відповідної фази на основі чистого компонента, а також показано положення

відповідних ліній $T_0^{L/\phi}$. З протилежного боку для перерізів NiTiZr–Cu і CuTiZr–Ni показана лінія метастабільного ліквідуса (β Ti, β Zr)-фази, а для перерізів CuNiZr–Ti і CuNiTi–Zr – фази (Cu, Ni). З цього боку перерізів лінії $T_0^{L/\phi}$ відсутні у зв'язку з тим, що у відповідних трикомпонентних системах еквіатомні сплави потрапляють в прогнозовану концентраційну область аморфізації, як це видно з рис. 7.9, *г*, і 7.9, *б*. Для кожного з перерізів спостерігається концентраційна область термодинамічної стабільності переохолодженої рідкої фази відносно граничних твердих розчинів.

Таким чином, у рамках прийнятих уявлень для розглянутих перерізів прогнозовані області аморфізації розплавів загартуванням складають: переріз NiTiZr–Cu $x_{Cu} = 0-0,85$, переріз CuTiZr–Ni $x_{Ni} = 0-0,83$, переріз CuNiZr–Ti $x_{Ti} = 0-0,74$ і переріз CuNiTi–Zr $x_{Zr} = 0-0,77$. Відповідно до результатів розрахунків, найбільші за протяжністю концентраційні інтервали аморфізації спостерігається для перерізів з нікелем і міддю. Еквіатомний сплав CuNiTiZr (на кожному з перерізів він позначений вертикальною лінією) потрапляє у прогнозований інтервал аморфізації.

На рис. 7.14 на розгорнутих концентраційних тетраедрах показано прогнозовані області аморфізації для граничних дво- і трикомпонентних систем в чотирикомпонентних системах Cu–Ni–Ti–Zr та Cu–Ni–Ti–Hf. На цьому рисунку символами позначені експериментальні склади аморфних сплавів: круглими символами для двокомпонентних систем і трикутними символами для трикомпонентних систем. Як видно з рисунка і як обговорювалось вище, спостерігається задовільна відповідність між експериментальними даними про склади аморфних сплавів в граничних подвійних і потрійних системах та результатами розрахунків.

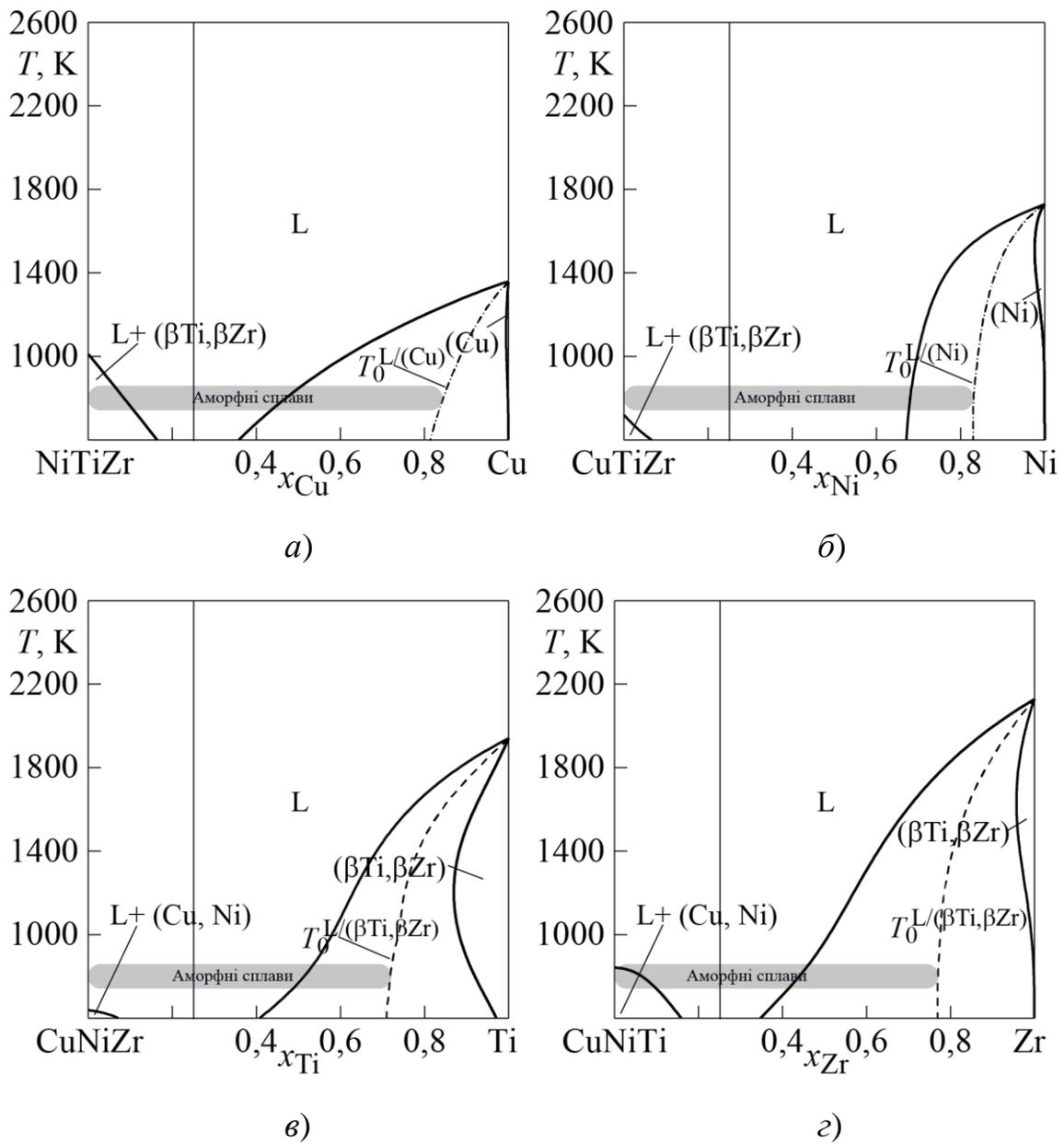


Рис. 7.13 – Метастабільні фазові діаграми системи Cu–Ni–Ti–Zr уздовж перерізів NiTiZr–Cu (а), CuTiZr–Ni (б), CuNiZr–Ti (в) і CuNiTi–Zr (г)

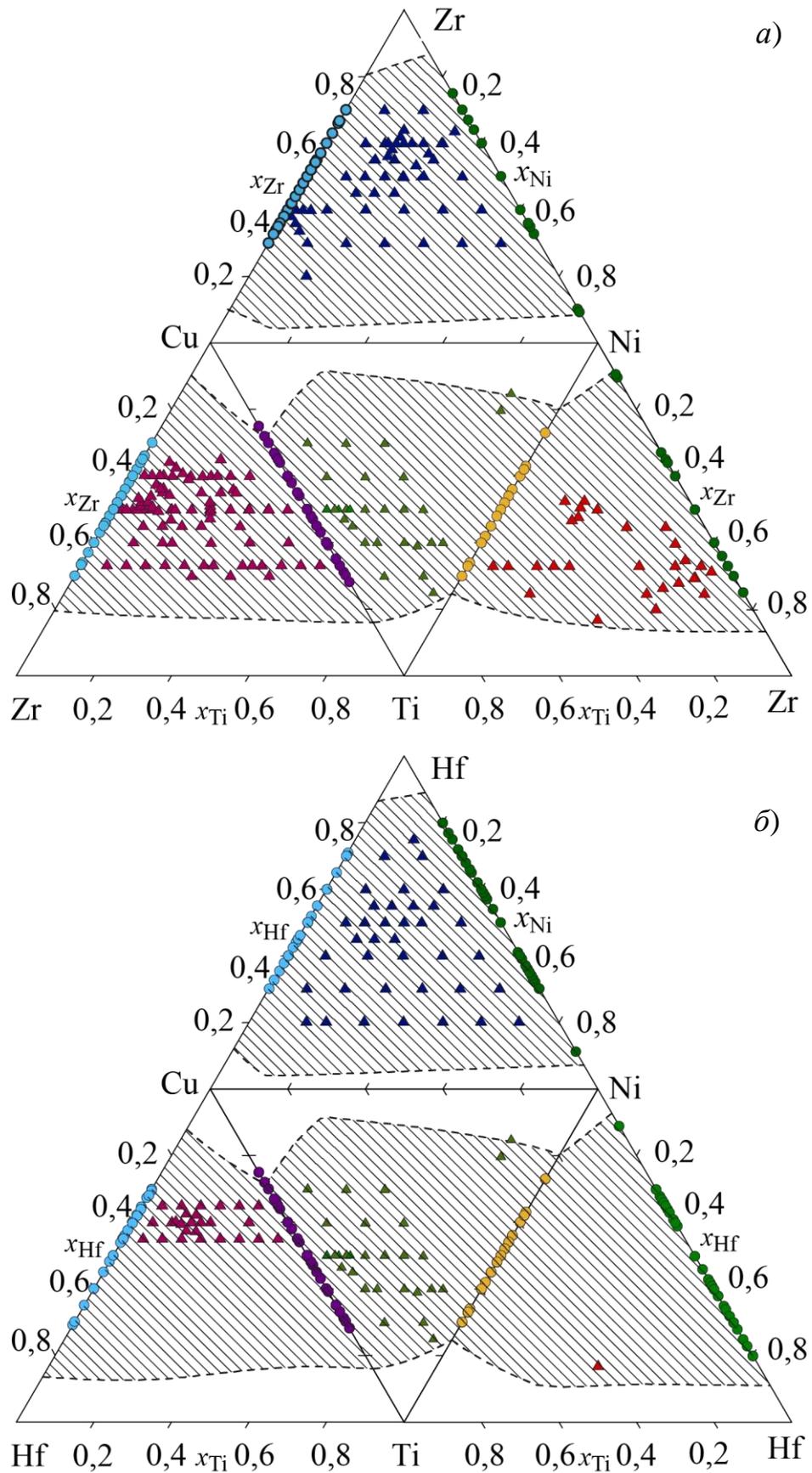


Рис. 7.14 – Прогнозовані і експериментальні склади аморфних сплавів граничних чотирьохкомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr (а) і Cu–Ni–Ti–Hf (б)

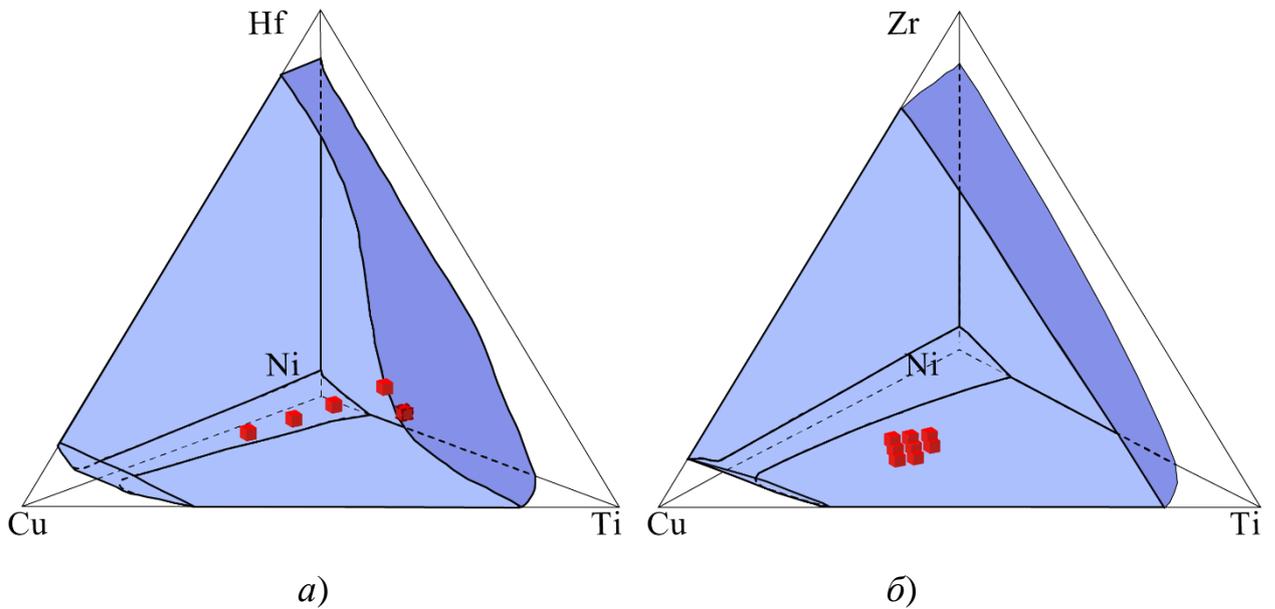


Рис. 7.15 – Прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів і експериментальні склади аморфних сплавів чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr (а) і Cu–Ni–Ti–Hf (б), та експериментальні дані щодо складів аморфних сплавів [282], [280] та [281]

На рис. 7.15 показано, як прогнозована область аморфізації сплавів систем Cu–Ni–Ti–Zr та Cu–Ni–Ti–Hf розташовується в об'ємі відповідних концентраційних тетраедрів. Проведені розрахунки задовільно узгоджуються зі складами експериментально отриманих аморфних сплавів Cu–Ni–Ti–Zr [282], які показані на рис. 7.15, а кубиками. Задовільна відповідність спостерігається і щодо експериментально отриманих аморфних сплавів Cu–Ni–Ti–Hf [280] та [281], які показані на рис. 7.15, б кубиками. Еквіатомні сплави CuNiTiZr та CuNiTiHf знаходяться практично в центрі прогнозованих областей аморфізації.

У табл. 7.2 зібрана інформація про прогнозовані інтервали отримання аморфних сплавів уздовж двадцяти політермічних перерізів у п'яти чотирикомпонентних системах. Як випливає з результатів розрахунків, у кожній з чотирикомпонентних систем еквіатомний сплав може бути отриманий загартуванням з рідини у аморфному стані.

Таблиця 7.2 – Прогнозовані інтервали аморфізації рідких сплавів чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr–Hf

Переріз	Прогнозований концентраційний інтервал
	Аморфні сплави
Система Cu–Ni–Ti–Hf	
NiTiHf–Cu	$x_{Cu} = 0–0,83$
CuTiHf–Ni	$x_{Ni} = 0–0,85$
CuNiHf–Ti	$x_{Ti} = 0–0,73$
CuNiTi–Hf	$x_{Hf} = 0–0,79$
Система Cu–Ni–Ti–Zr	
NiTiZr–Cu	$x_{Cu} = 0–0,85$
CuTiZr–Ni	$x_{Ni} = 0–0,83$
CuNiZr–Ti	$x_{Ti} = 0–0,74$
CuNiTi–Zr	$x_{Zr} = 0–0,77$
Система Cu–Ni–Zr–Hf	
NiZrHf–Cu	$x_{Cu} = 0–0,88$
CuZrHf–Ni	$x_{Ni} = 0–0,89$
CuNiHf–Zr	$x_{Zr} = 0–0,77$
CuNiZr–Hf	$x_{Hf} = 0–0,81$
Система Cu–Ti–Zr–Hf	
TiZrHf–Cu	$x_{Cu} = 0,19–0,86$
CuZrHf–Ti	$x_{Ti} = 0–0,40$
CuTiHf–Zr	$x_{Zr} = 0–0,42$
CuTiZr–Hf	$x_{Hf} = 0–0,42$
Система Ni–Ti–Zr–Hf	
TiZrHf–Ni	$x_{Ni} = 0,14–0,90$
NiZrHf–Ti	$x_{Ti} = 0–0,55$
NiTiHf–Zr	$x_{Zr} = 0–0,61$
NiTiZr–Hf	$x_{Hf} = 0–0,66$

Таким чином, розрахунки метастабільних фазових перетворень між переохолодженою рідиною і чистими металами підтверджують відомі склади аморфних сплавів чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr і Cu–Ni–Ti–Hf, а також дозволяють прогнозувати обширні концентраційні області аморфізації розплавів в них і в системах Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr–Hf.

7.6 Результати прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf і фактори, що впливають на утворення високоентропійних аморфних сплавів

На рис. 7.17 показані результати розрахунку метастабільних фазових діаграм за участю переохолоджених розплавів уздовж політермічних перерізів п'ятикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, що проходять від чистих компонентів до протилежних чотирикомпонентних еквіатомних сплавів. Виходячи з відносного положення ліній $T_0^{L/\phi}$, прогнозовані за результатами розрахунків інтервали аморфізації складають: переріз NiTiZrHf–Cu – $x_{Cu} = 0-0,85$; переріз CuTiZrHf–Ni – $x_{Ni} = 0-0,87$; переріз CuNiZrHf–Ti – $x_{Ti} = 0-0,65$; переріз CuNiTiHf–Zr – $x_{Zr} = 0-0,69$ і переріз CuNiTiZr–Hf – $x_{Hf} = 0-0,72$.

Найбільший за протяжністю інтервал аморфізації спостерігається уздовж перерізів NiTiZrHf–Cu і CuTiZrHf–Ni. Протяжність інтервалів аморфізації уздовж перетинів по концентрації IVB-металів виявляється меншою. Можливим поясненням цього є необхідність мати у розплаві досить високу концентрацію нікелю і міді. Для сплавів перерізів CuNiZrHf–Ti, CuNiTiHf–Zr и CuNiTiZr–Hf, 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. При цьому прогнозовані нами концентраційні області аморфізації виявилися значно ширшими еквіатомного складу. Тим самим надано підтвердження відомому експериментальному факту про одержання еквіатомного сплаву CuHfNiTiZr в

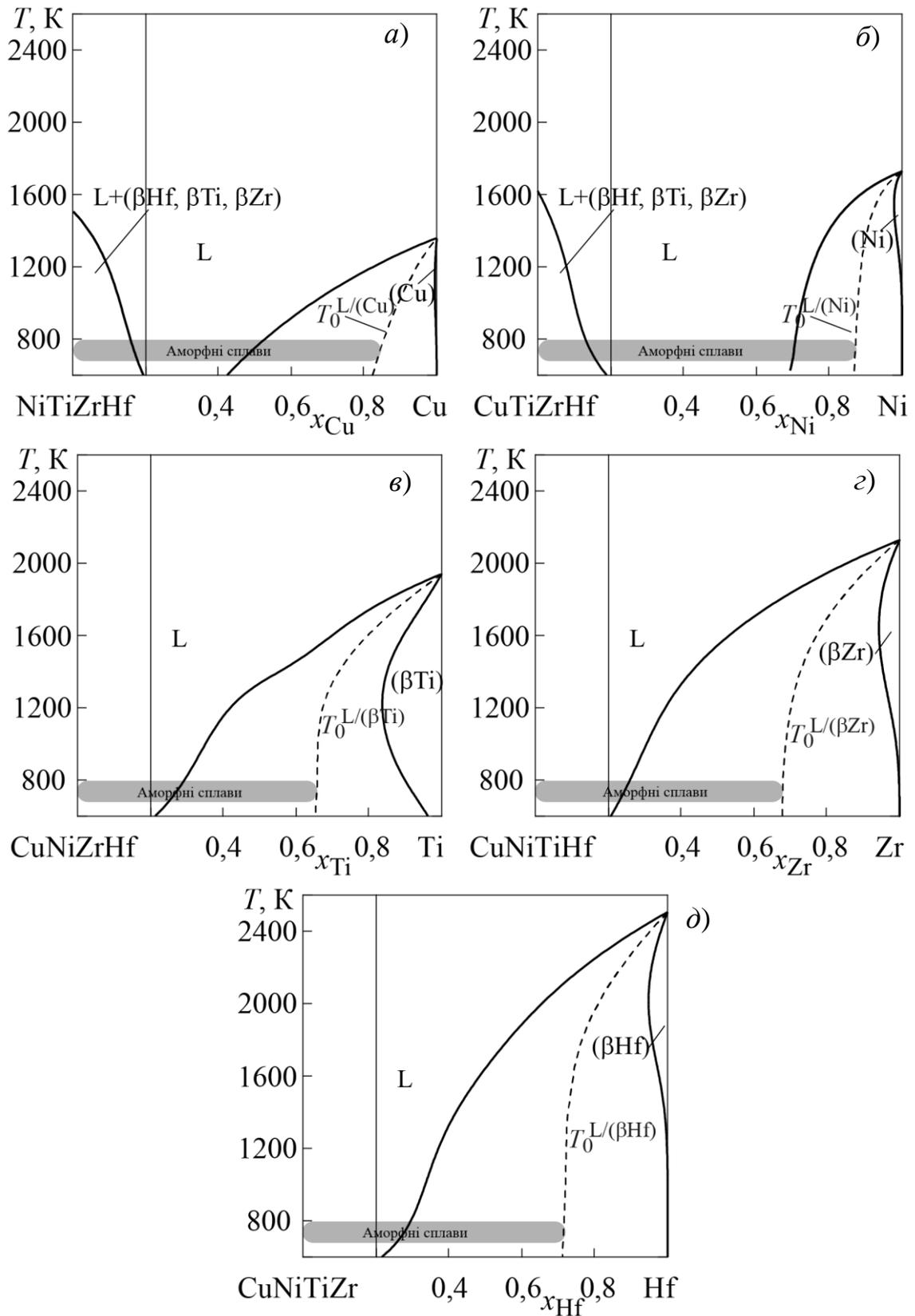


Рис. 7.17 – Метастабільні фазові діаграми системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf уздовж перерізів NiTiZrHf–Cu (а), CuTiZrHf–Ni (б), CuNiZrHf–Ti (в), CuNiTiHf–Zr (г) і CuNiTiZr–Hf (д)

аморфному стані у вигляді у вигляді аморфних стрічок і прутків діаметром 1, 1,5 і 2 мм [5].

Як було зазначено вище, фактором, який контролює 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.

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, внутрішньо несуперечливі 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. Одна з них представлена в даному розділі. Інша, заснована на

аналізі ступеня ближнього хімічного порядку в розплавах аморфоутворюючих систем, була представлена в Розділі 5. Для п'ятнадцяти трикомпонентних систем прогнозування областей аморфізації було виконано в рамках обох методик і його результати можуть бути порівняні: система Co–Cu–Ti – рис. 7.11, *a*, і 5.9, *a*; система Co–Cu–Zr – рис. 7.11, *в*, і 5.9, *б*; система Co–Cu–Hf – рис. 7.11, *д*, і 5.10, *a*; система Cu–Fe–Ti – рис. 7.11, *б*, і 5.9, *г*; система Cu–Fe–Zr – рис. 7.11, *г*, і 5.9, *в*; система Cu–Fe–Hf – рис. 7.11, *е*, і 5.10, *г*; система Cu–Ti–Zr – рис. 7.7, *б*, і 5.8, *a*; система Cu–Ni–Ti – рис. 7.12, *a*, і 5.8, *в*; система Cu–Ni–Zr – рис. 7.12, *в*, і 5.8, *г*; система Cu–Ni–Hf – рис. 7.12, *д*, і 5.8, *д*; система Ni–Ti–Zr – рис. 7.12, *б*, і 5.8, *д*; система Ni–Ti–Hf – рис. 7.12, *г*, і 5.10, *a*; система Ni–Zr–Hf – рис. 7.12, *е*, і 5.9, *е*; система Cu–Hf–Ti – рис. 7.13, *a*, і 5.9, *д*; система Cu–Zr–Hf – рис. 7.13, *б*, і 5.10, *б*.

Як видно із зіставлення, в результаті застосування обох методик прогнозування для всіх систем отримані близькі за змістом результати. До аналогічного висновку можна дійти, зіставляючи результати моделювання концентраційних областей аморфізації за двома методиками і для чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Hf та Cu–Ni–Ti–Zr (рис. 5.13 і рис. 7.16) і п'ятикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf (рис. 5.15 і рис. 7.17). 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.

Запропоновані бази даних будуть викорисні при пошуку нових складів аморфних сплавів на основі багатоконпонентної системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf фахівцями в галузі хімічного і фізичного матеріалознавства. Розроблені моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей фаз можуть бути корисні при визначенні рушійних сил процесів, що перебігають в аморфних сплавах в ході їх подальшої термічної обробки і експлуатації виробів з них.

ВИСНОВКИ

1. Методом високотемпературної ізопериметричної 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 багатоконпонентних 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'ятикомпонентних 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 $\Sigma x_{\text{assoc}} > 0,3$ 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 область, 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 , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 в подвійних та потрійній системах і утворення безперервного твердого розчину $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Hf})_2$, – γ -фази. Опис системи Cu–Ti–Zr враховує області гомогенності сполук CuTi , $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr в подвійних і потрійній системах, утворення безперервного твердого розчину $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Zr})_2$, – γ -фази і потрійної сполуки τ_1 . Для трикомпонентних систем розраховані діаграми стану у вигляді проекцій 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 $x_0^{L/ГЦК}$ 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 $x_{Cu} + x_{Ni} > 0,15$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Yamaura, S. Introduction to Amorphous Alloys and Metallic Glasses / S. Yamaura, W. Zhang, A. Inoue // *Novel Structured Metallic and Inorganic Materials* Springer, 2019. — P. 3–22.
- 2 Inoue, A. Peculiarities and usefulness of multicomponent bulk metallic alloys / A. Inoue, F. Kong, S. Zhu, F. Al-Marzouki // *J. Alloys Compd.* — 2017. — Vol. 707. — P. 12–19.
- 3 Guo, S. Identify the best glass forming ability criterion / S. Guo, Z. Lu, C. Liu // *Intermetallics.* — 2010. — Vol. 18, № 5. — P. 883–888.
- 4 Gargarella, P. Phase formation and mechanical properties of Ti–Cu–Ni–Zr bulk metallic glass composites / P. Gargarella, S. Pauly, M.S. Khoshkhou, U. Kühn, J. Eckert // *Acta Mater.* — 2014. — Vol. 65. — P. 259–269.
- 5 Ma, L. Bulk glass formation of Ti-Zr-Hf-Cu-M (M= Fe, Co, Ni) alloys / L. Ma, L. Wang, T. Zhang, e.a. // *Materials Transactions.* — 2002. — Vol. 43, № 2. — P. 277–280.
- 6 Chattopadhyay, C. Critical evaluation of glass forming ability criteria / C. Chattopadhyay, K. Satish Idury, J. Bhatt, K. Mondal, B. Murty // *Materials Science and Technology.* — 2016. — Vol. 32, № 4. — P. 380–400.
- 7 Zhang, A. Predicting the thermal stability of RE-based bulk metallic glasses / A. Zhang, D. Chen, Z. Chen // *Intermetallics.* — 2010. — Vol. 18, № 1. — P. 74–76.
- 8 Takeuchi, A. Mixing enthalpy of liquid phase calculated by Miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys / A. Takeuchi, A. Inoue // *Intermetallics.* — 2010. — Vol. 18, № 9. — P. 1779–1789.
- 9 Dokken, R. N. Calorimetry at 1100 °C to 1200 °C: The Copper-Nickel, Copper-Silver, Copper-Cobalt Systems / R.N. Dokken, J.F. Elliott // *Trans. Metal. Soc. AIME.* — 1965. — Vol. 233, № 7. — P. 1351–1358.
- 10 Iguchi, Y. Калориметрическое исследование теплот смешения сплавов никеля и кобальта / Y. Iguchi, Y. Tozaki, M. Kakizaki, e. a. // *J. Iron Steel Inst. Jap.* — 1977. — Vol. 63. — P. 953–961.
- 11 Sato, S., Enthalpies of formation of borides of iron, cobalt, and nickel by solution calorimetry in liquid copper / S. Sato, O. Kleppa // *Metall. Trans. B.* — 1982. — Vol. 13, № 2. — P. 251–257.

- 12 Nikolaenko, I. V. Enthalpies of formation of liquid binary (copper + iron, cobalt, and nickel) alloys / I.V. Nikolaenko, M.A. Turchanin // *Metall. Mater. Trans B.* — 1997. — Vol. 28, № 6. — P. 1119–1130.
- 13 Турчанин, М. А. Фазовые равновесия и термодинамика систем меди с 3d-металлами: Часть 5. Система медь–кобальт / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал // *Порошковая металлургия.* — 2007. — № 1–2. — С. 45–57.
- 14 Timberg, L. A thermodynamic study of copper–iron and copper–cobalt liquid alloys by mass spectrometry / L. Timberg, J.M. Toguri, T. Azakami // *Met. Trans. B.* — 1981. — Vol. 12. — P. 275–279.
- 15 Taskinen, P. Activities and Thermodynamic Properties of Molten Co-Cu Alloys / P. Taskinen // *Z. Metallkd.* — 1982. — Vol. 73. — P. 445–450.
- 16 Минцис, В. П. О термодинамических свойствах расплавов Co-Cu / В.П. Минцис, Л.Ш. Цемехман, Б.П. Бурьлев // *Изв. АН СССР Металлы.* — 1982. — № 3. — С. 196–198.
- 17 Kubista, J. Thermodynamics of the Liquid Co-Cu System and Calculation of Phase Diagram / J. Kubista, J. Vrestal // *J. Phase Equilibria.* — 2000. — Vol. 21, № 2. — P. 125–129.
- 18 Wang, H. Thermodynamic investigation of the cobalt–titanium system / H. Wang, R. Luck, B. Predel // *Z. Metallkd.* — 1992. — Vol. 83, № 7. — P. 528–532.
- 19 Есин, Ю. О. Энтальпии образования жидких сплавов кобальта и олова с титаном / Ю.О. Есин, М.Г. Валишев, А.Ф. Ермаков, и др. // *ЖФХ.* — 1981. — Т. 55, № 3. — С. 747–748.
- 20 Турчанин, М. А. Энтальпии смешения жидких сплавов титана, циркония и гафния с кобальтом / М.А. Турчанин, Агравал П. Г // *Расплавы.* — 2002. — С. С. 8-16.
- 21 Ueda, Y. Термодинамическое исследование жидких сплавов Ti-Co масс-спектрометрическим методом / Y. Ueda, T. Nishi, T. Oishi, e.a. // *J. Jap. Inst. Metals.* — 1986. — Vol. 50, № 12. — P. 1081–1088.
- 22 Есин, Ю. О. Энтальпии образования жидких сплавов циркония с кобальтом / Ю.О. Есин, О.Ю. Сидоров, М.Г. Валишев, и др. // *Теплофизика высоких температур.* — 1989. — Т. 27, № 2. — С. 394–396.
- 23 Lueck, R. Calorimetric determination of the mixing enthalpy of liquid cobalt-zirconium alloys / R. Lueck, H. Wang, B. Predel // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1993. — Vol. 619. — P. 447–452.

- 24 Oelsen, W. Zur kalorimetrie und thermodynamik der Eisen-Kupfer-Legierungen / W. Oelsen, E. Schurmann, C. Florin // Arch. Eisenhüttenwes. — 1961. — Vol. 32, № 10. — P. 719–728.
- 25 Подгорник, А. Цитируется по Oelsen W., Schurmann E., Florin C. Zur kalorimetrie und thermodynamik der Eisen-Kupfer-Legierungen / А. Подгорник // Arch. Eisenhüttenwes. — 1961. — Vol. 32, № 10. — P. 719–728.
- 26 Wooley, F. Heats of solution of aluminum, copper and silicon in liquid iron / F. Wooley, J.F. Elliot // Trans. Metal. Soc. AIME. — 1967. — Vol. 239, № 12. — P. 1872–1883.
- 27 Tozaki, Y. Heat of mixing of iron alloys / Y. Tozaki, Y. Iguchi, Ban-ya-Shiro, e.a. // Iron Steel Inst.— 1973. — P. 130–132.
- 28 Froberg, M. G. Die Messung von Legierungswarmen hochschmelzender metallischer Systeme im elektromagnetischen Schwebefeld / M.G. Froberg, G. Betz // Arch. Eisenhüttenwes. — 1980. — Vol. 51, № 6. — P. 235–240.
- 29 Баталин, Г. И. Термодинамические свойства жидких сплавов Fe–Cu / Г.И. Баталин, В.С. Судацова // Изв. АН СССР. Металлы. — 1980. — № 2. — С. 45–49.
- 30 Турчанин, М. А. Термодинамика жидких сплавов, стабильные и метастабильные равновесия в системе медь–железо / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал // Порошковая металлургия. — 2001. — № 7/8. — С. 34–53.
- 31 Turchanin, M. A. Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper–iron system / M.A. Turchanin, P.G. Agraval, I.V. Nikolaenko // J. Phase Equilibria. — 2003. — Vol. 24, № 4. — P. 307–319.
- 32 Morris, J. P. Vapor pressure of liquid copper and activities in liquid Fe–Cu alloys / J.P. Morris, G.R. Zellars // J. Met. — 1956. — Vol. 8. — P. 1086–1091.
- 33 Maruyama, N. Measurement of activities in iron–copper, iron–chromium and iron–tin alloys by a transportation method / N. Maruyama, Ban-Ya Shiro // J. Iron Steel Inst. Jap. — 1980. — Vol. 44, № 12. — P. 1422–1431.
- 34 Цемехман, Л. Ш. Физико-химические взаимодействия в системе Fe–Cu–Ni / Л.Ш. Цемехман, В.П. Минцис, Б.П. Бурyleв, и др. // Изв. вузов. Черн. металлургия. — 1985. — № 3. — С. 1–4.
- 35 Park, Y. G. The thermodynamic activities of copper and iron in the system copper–iron–platinum at 1300°C / Y.G. Park, D.R. Gaskell // Met. Trans. B. — 1989. — Vol. 20, № 2. — P. 127–135.
- 36 Benz, M. G. High Temperature Heats of Mixing for the Liquid Copper-Tin System and the Liquid Copper-Nickel System / M. Benz, J. Elliott // Trans. Met. Soc AIME. — Vol. 230. — P. 706–716.

- 37 Predel, B. Thermodynamische untersuchung flussiger Nickel–Kupfer Legierungen / B. Predel, R. Mohs // Arch. Eisenhüttenwes. — 1971. — Vol. 42, № 8. — P. 575–579.
- 38 Stolz, U. K. Determination of the enthalpy of mixing of liquid alloys using a high-temperature mixing calorimeter / U.K. Stolz, I. Arpshofen, F. Sommer, e.a. // J. Phase Equilibria. — 1993. — Vol. 14, № 4. — P. 473–478.
- 39 Турчанин, М. А. Термодинамические свойства жидких сплавов медь–никель / М.А. Турчанин, С.В. Порохня, Л.В. Белевцов, и др. // Расплавы. — 1994. — № 4. — С. 8–12.
- 40 Schultz, C. W. Activities of copper and nickel in liquid copper–nickel alloys / C.W. Schultz, G.R. Zellars, S.L. Payne, e.a. // Bureau of Mines Report of Investigations. — 1964. — Vol. 6410, № 4. — P. 9.
- 41 Kulkarni, A. D. Thermodynamic studies of liquid copper alloys by electromotive force method. II. Copper–nickel–oxygen and copper–nickel systems / A.D. Kulkarni, R.E. Johnson // Met. Trans. — 1973. — Vol. 4, № 7. — P. 1723–1727.
- 42 Tomiska, J. Knudsen cell-mass spectrometry for the determination of the thermodynamic properties of liquid copper–nickel alloys / J. Tomiska, A. Neckel // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics. — 1983. — Vol. 47. — P. 223–226.
- 43 Березуцкий, В. В. Термодинамические свойства жидких сплавов никеля с медью / В.В. Березуцкий, Г.М. Лукашенко // Укр. хим. журн. — 1987. — № 10. — С. 1029–1032.
- 44 Турчанин, М. А. Фазовые равновесия и термодинамика систем меди с 3d-металлами: Часть 6. Система медь–никель / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.Р. Абдулов // Порошковая металлургия. — 2007. — № 9/10. — С. 65–77.
- 45 Турчанин, М. А. Энтальпии образования жидких сплавов меди с титаном и цирконием / М.А. Турчанин, С.В. Порохня // Порошк. металлургия. — 1995. — № 5. — С. 29–32.
- 46 Турчанин, М. А. Термодинамика жидких сплавов и метастабильные фазовые равновесия в системе медь–титан / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.Н. Фесенко, и др. // Порошк. металлургия. — 2005. — № 5–6. — С. 67–80.
- 47 Sommer, F. Thermodynamic investigations of liquid copper–titanium alloys / F. Sommer, K.H. Klappert, I. Arpshofen, e.a. // Z. Metallkd. — 1982. — Vol. 73, № 9. — P. 581–584.
- 48 Турчанин, М. А. Термодинамическое описание системы Cu–Ti–Zr: Часть 1. Система Cu–Ti / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.Р. Абдулов // Порошковая металлургия. — 2008. — № 5/6. — С. 102–121.

- 49 Kleppa, O. J. Thermochemistry of alloys of transition metals: Part III. Copper-silver, -titanium, -zirconium and -hafnium at 1373 K / O.J. Kleppa, S. Watanabe // *Met. Trans. B.* — 1982. — Vol. 13, № 1–4. — P. 391–401.
- 50 Судавацова, В. С. Энтальпии смешения жидких двойных сплавов меди с иттрием и цирконием / В.С. Судавацова, Г.И. Баталин, А.В. Калмыков, и др. // *Известия вузов Цветная металлургия.* — 1983. — № 6. — С. 107–108.
- 51 Sommer, F. Thermodynamic investigation of liquid and glassy copper – zirconium alloys / F. Sommer, D.K. Choi // *Z. Metallkd.* — 1989. — Vol. 80. — P. 263–269.
- 52 Турчанин, М. А. Энтальпии образования жидких сплавов меди с титаном, цирконием и гафнием / М.А. Турчанин, Г.Б. Билык // *Металлы.* — 1998. — № 2. — С. 14–19.
- 53 Turchanin, M. A. Enthalpies of solution of titanium, zirconium, and hafnium in liquid copper / M.A. Turchanin, I.V. Nikolaenko // *J. Alloys Compd.* — 1996. — Vol. 236, № 1–2. — P. 236–242.
- 54 Turchanin, A. A. Enthalpies of formation of liquid and amorphous Zr–Cu alloys / A.A. Turchanin, I.A. Tomilin, M.A. Turchanin, e.a. // *J. Non-Crystalline Solids.* — 1999. — Vol. 250–252. — P. 582–585.
- 55 Turchanin, A. A. Thermodynamics of undercooled liquid and amorphous binary metallic alloys / A.A. Turchanin, M.A. Turchanin, P.G. Agraval // *Metastable and Nanocrystalline Materials.* — 2001. — Vol. 10. — P. 481–486.
- 56 Witusiewicz, V. Thermodynamics of Liquid Cu–Si and Cu–Zr Alloys / V. Witusiewicz, I. Arpshofen, F. Sommer // *Z. Metallkd.* — 1997. — Vol. 88, № 11. — P. 866–872.
- 57 Yamaguchi, K. Thermodynamic investigation of the Cu–Zr system / K. Yamaguchi, Y.-C. Song, T. Yoshida, e.a. // *J. Alloys Compd.* — 2008. — Vol. 452, № 1. — P. 73–79.
- 58 Березуцкий, В. В. Термодинамические свойства жидких сплавов меди с цирконием / В.В. Березуцкий // *Укр. химич. журнал.* — 1993. — Т. 59. — С. 1051–1053.
- 59 Зайцев, А. И. Термодинамические свойства расплавов и фазовые равновесия в системе Cu–Zr / А.И. Зайцев, Н.Е. Зайцева, Ю.П. Алексеева, Е.М. и др. // *Неорганические материалы.* — 2003. — Т. 39, № 8. — С. 954–963.
- 60 Турчанин, М. А. Термодинамическое описание системы Cu–Ti–Zr: Часть 2. Системы Cu–Zr и Ti–Zr / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.Р. Абдулов // *Порошковая металлургия.* — 2008. — № 7/8. — С. 69–90.
- 61 Турчанин, М. А. Калориметрическое исследование теплот образования жидких сплавов меди с IIIА- и IVА-металлами / М.А. Турчанин // *Порошковая металлургия.* — 1997. — № 5–6. — С. 25–36.

- 62 Березуцкий, В. В. Энтальпии смешения в расплавах меди с гафнием / В.В. Березуцкий // Порошковая металлургия. — 2001. — № 7–8. — С. 85–88.
- 63 Berezutski, V. V. Thermodynamics of binary liquid Cu–Hf alloys / V.V. Berezutski, M.I. Ivanov // *J. Alloys Compd.* — 2000. — Vol. 306, № 1. — P. L1–L2.
- 64 Турчанин, М. А. Термодинамическое описание системы медь–гафний / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал // Порошковая металлургия. — 2008. — № 3/4. — С. 84–96.
- 65 Thiedermann, U. Mixing Enthalpy Measurements of Liquid Fe-Ti Alloys by Levitation Alloying Calorimetry and Calculation of the Thermodynamic Properties of Mixing. / U. Thiedemann, J. Qin, K. Schaefers, M. Rösner-Kuhn, M.G. Froberg // *ISIJ international.* — 1995. — Vol. 35, № 12. — P. 1518–1522.
- 66 Есин, Ю.О. Парциальные и интегральные энтальпии образования жидких сплавов титана с железом / Ю.О. Есин, М.Г. Валишев, А.Ф. Ермаков, П.В. Гельд, М.С. Петрушевский // *Изв. АН СССР. Металлы.* — 1981. — № 3. — С. 30–32.
- 67 Баталин, Г. И. Энтальпии смешения жидких сплавов систем Fe–Cr, Fe–Ti / Г.И. Баталин, В.П. Курач, В.С. Судавцова // *Журн. физ. химии.* — 1984. — Т. 84. — С. 481–483.
- 68 Wang, H. Kalorimetrische Bestimmung der Misschungsenthalpie flüssiger Eisen-Titan-Legierungen / H. Wang, R. Lueck, B. Predel // *Zeitschrift für Metallkunde.* — 1991. — Vol. 82, № 8. — P. 659–665.
- 69 Wagner, S. Thermodynamics of the liquid binary iron-titanium by mass spectrometry / S. Wagner, G.R.S. Pierre // *Metall. Trans.* — 1974. — Vol. 5, № 4. — P. 887–889.
- 70 Furukawa, T. Thermodynamic Properties of Liquid Fe-Ti Alloys Measured by Mass-Spectrometry / T. Furukawa, E. Kato // *Tetsu-to-Hagané.* — 1975. — Vol. 61, № 15. — P. 3060–3068.
- 71 Kumar, K. C. H. Thermodynamic reassessment and calculation of Fe-Ti phase diagram / K.H. Kumar, P. Wollaiits, L. Delaey // *Calphad.* — 1994. — Vol. 18, № 2. — P. 223–234.
- 72 Судавцова, В. С. Термохимические свойства жидких двойных сплавов Fe-(Y, Zr, Nb, Mo) / В.С. Судавцова, В.П. Курач, Г.И. Баталин // *Металлы.* — 1987. — № 3. — С. 60–61.
- 73 Сидоров, О. Ю. Энтальпии образования жидких сплавов циркония с железом / О.Ю. Сидоров, М.Г. Валишев, Ю.О. Есин // *Металлы.* — 1988. — № 6. — С. 23–25.

- 74 Wang, H. Kalorimetrische Bestimmung der Mischungsenthalpien flüssiger Eisen-Zirkonium-Legierungen / H. Wang, R. Lueck, B. Predel // *Z Metallkd.* — 1990. — Vol. 81, № 11. — P. 843–846.
- 75 Roesner-Kuhn, M. Temperature dependence of the mixing enthalpy and excess heat capacity in the liquid system iron-zirconium / M. Roesner-Kuhn, J. Qin, T. Schaeffers // *Z. Metallkd.* — 1995. — Vol. 86, № 10. — P. 682–685.
- 76 Chatain, S. Thermodynamic activity measurements of iron in Fe–Zr alloys by high temperature mass spectrometry / S. Chatain, B. Larousse, C. Maillault, C. Guéneau, C. Chatillon // *J. Alloys Compd.* — 2008. — Vol. 457, № 1–2. — P. 157–163.
- 77 Servant, C. Experimental and thermodynamic assessment of the Fe-Zr system / C. Servant, C. Guéneau, I. Ansara // *J. Alloys Compd.* — 1995. — Vol. 220, № 1–2. — P. 19–26.
- 78 Sudavtsova, V. S. Interactions in Fe-Hf and Ni-Hf melts / V. Sudavtsova, N. Sharkina // *Inorganic materials.* — 1998. — Vol. 34, № 12. — P. 1231–1232.
- 79 Idbenali, M. Thermodynamic assessment of the Fe–Hf binary system / M. Idbenali, N. Selhaoui, L. Bouirden, e.a. // *J. Alloys Compd.* — 2008. — Vol. 456, № 1. — P. 151–158.
- 80 Kaptay, G. A new equation for the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solution phases / G. Kaptay // *CALPHAD.* — 2004. — Vol. 28, № 2. — P. 115–124.
- 81 Есин, Ю. О. Энтальпии образования жидких сплавов германия и никеля с титаном / Ю.О. Есин, М.Г. Валишев, А.Ф. Ермаков, и др. // *ЖФХ.* — 1981. — Т. 55, № 3. — С. 753–754.
- 82 Николаенко, И. В. Энтальпии смешения титана с 3d-переходными металлами / И.В. Николаенко, Г.И. Баталин, Е.А. Белобородова // *ЖФХ.* — 1987. — Т. 61, № 2. — С. 492–494.
- 83 Lueck, R. Calorimetric determination of the enthalpies of formation of liquid Ni-Ti alloys / R. Lueck, I. Arpshofen, B. Predel, e.a. // *Thermochim. Acta.* — 1988. — Vol. 131. — P. 171–181.
- 84 Thiedemann, U. Temperature dependence of the mixing enthalpy of liquid Ti–Ni and Fe–Ti–Ni alloys / U. Thiedemann, M. Rösner-Kuhn, K. Drewes, e.a. // *J. Non-Crystalline Solids.* — 1999. — Vol. 250. — P. 329–335.
- 85 Турчанин, М. А. Теплоты образования жидких сплавов никеля с IVA-металлами / М.А. Турчанин, И.В. Белоконенко, П.Г. Агравал // *Расплавы.* — 2001. — № 3. — С. 53–60.

- 86 German, R. M. The High Temperature Thermodynamic Properties of Ni-Ti Alloys / R.M. German, G.R.S. Pierre // *Metall. Trans.* — 1972. — Vol. 3, № 11. — P. 2919–2823.
- 87 Агравал, П. Г. Термодинамическое моделирование стабильных и метастабильных фазовых превращений в системе Ni–Ti / П.Г. Агравал, А.Р. Абдулов, Л.А. Древаль, М.А. и др. // *Вестник ДГМА.* — 2011. — № 4(25). — С. 6–13.
- 88 Сидоров, О. Ю. Парциальные и интегральные энтальпии образования жидких сплавов циркония с никелем / О.Ю. Сидоров, Ю.О. Есин, П.В. Гельд // *Расплавы.* — 1988. — № 3. — С. 9–11.
- 89 Arpshofen, I. Calorimetric Determination of the Enthalpies of Formation of Liquid Ni–Zr Alloys / I. Arpshofen, R. Lueck., B. Predel., e. a. // *J. Phase Equilibria.* — 1991. — Vol. 12, № 2. — P. 141–147.
- 90 Roesner-Kuhn, M. Temperature dependence of the mixing enthalpy and excess heat capacity in the liquid system nickel–zirconium / M. Roesner–Kuhn, J. Qin, K. Schaefer, e.a. // *Int. J. Thermophysics.* — 1996. — Vol. 17, № 4. — P. 959–966.
- 91 Witusiewicz, V. T. Enthalpy of Mixing of Liquid Ni-Zr and Cu-Ni-Zr Alloys / V.T. Witusiewicz, F. Sommer // *Metall. Trans. B.* — 2000. — Vol. 31, № 4. — P. 277–284.
- 92 Zaitsev, A.I. Thermodynamic properties and phase equilibria in the nickel–zirconium system. The liquid to amorphous state transition / A. Zaitsev, N. Zaitseva, E.K. Shakhpazov, A.A. Kodentsov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 4, № 24. — P. 6047–6058.
- 93 Selhaoui, N. Enthalpies of formation of some solid hafnium nickel compounds and of the Ni-Rich HfNi liquid by direct reaction calorimetry / N. Selhaoui, J.-C. Gachon, J. Hertz // *Metall. Trans. B.* — 1992. — Vol. 23, № 6. — P. 815–819.
- 94 Sudavtsova, V. V. Thermodynamic properties of Ni–Hf melts / V.V. Sudavtsova, N.V. Podoprigora, M.A. Shevchenko // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* — 2010. — Vol. 49, № 7–8. — P. 478–483.
- 95 Bencze, L. Thermochemistry of the Ni-Hf system—Intermetallic phases / L. Bencze, K. Hilpert // *Metallurgical and Materials Transactions A.* — 1996. — Vol. 27, № 11. — P. 3576–3590.
- 96 Thiedemann, U. Mixing enthalpy measurements of liquid Ti–Zr, Fe–Ti–Zr and Fe–Ni–Zr alloys / U. Thiedemann, M. Rosner-Kuhn, K. Drewes, e.a. // *J. Steel Research.* — 1999. — Vol. 70, № 1. — P. 3–8.

- 97 Bittermann, H. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron-hafnium-titanium (B-Hf-Ti) / H. Bittermann, P. Rogl // *J. Phase Equilibria*. — 1997. — Vol. 18, № 1. — P. 24–47.
- 98 Соколовская, Е.М. Металлохимия: Учебное пособие / Е.М. Соколовская, Л.С. Гузей. — Москва: МГУ, 1986. — 264 с.
- 99 Турчанин, М.А. Термодинамика жидких сплавов меди с переходными металлами : Автореф. дис. докт. хим. наук: 02.00.04. / Турчанин М. А. — Киев. ун-т. им. Тараса Шевченко, 2007.
- 100 Zhou, S. H. Calorimetric study of liquid and undercooled liquid Al–Ni–Zr alloys / S.H. Zhou, F. Sommer // *J. Non-Crystalline Solids*. — 1999. — Vol. 250. — P. 572–576.
- 101 Mondal, K. On the parameters to assess the glass forming ability of liquids / K. Mondal, B. Murty // *Journal of non-crystalline solids*. — 2005. — Vol. 351, № 16–17. — P. 1366–1371.
- 102 Buschow, K. H. J. Thermal stability and electronic properties of amorphous Zr-Co and Zr-Ni alloys / K.H.J. Buschow, N.M. Beekmans // *Physical Review B*. — 1979. — Vol. 19, № 8. — P. 3843.
- 103 Destry, J. Pressure dependence of the room-temperature resistance of $\text{Co}_{100-x}\text{Zr}_x$ and $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ glasses / J. Destry, M. El Amrani, R. Cochrane // *Physical Review B*. — 1985. — Vol. 31, № 4. — P. 2499–2501.
- 104 From, M. Thermoelectric power of Fe-Zr and Co-Zr metallic glasses / M. From, W. Muir // *Physical Review B*. — 1986. — Vol. 33, № 6. — P. 3736.
- 105 Gaertner, F. Phase separation in amorphous Zr-Co and Zr-Fe alloys / F. Gaertner, C. Michaelsen, R. Bormann // *Philosophical Magazine B*. — 1997. — Vol. 76, № 4. — P. 511–517.
- 106 Buschow, K. H. J. Formation, decomposition, and electrical transport properties of amorphous Hf-Ni and Hf-Co alloys / K.H.J. Buschow, N.M. Beekmans // *Journal of Applied Physics*. — 1979. — Vol. 50, № 10. — P. 6348–6352.
- 107 Sakata, M. Chemical short-range order in liquid and amorphous 66:34 copper-titanium alloys / M. Sakata, N. Cowlam, H.A. Davies // *J. Physics F: Metal Physics*. — 1981. — Vol. 11, № 7. — P. L157–L162.
- 108 Hwang, Ch.-H. Electrical resistivity and crystallization of amorphous Cu-Ti alloys / C.-H. Hwang, Y.-J. Ryeom, K. Cho // *J. Less Common Metals*. — 1982. — Vol. 86. — P. 187–194.

- 109 Buschow, K. H. J. Effect of short-range ordering on the thermal stability of amorphous titanium–copper alloys / K.H.J. Buschow // *Scr. Metall.* — 1983. — Vol. 17, № 9. — P. 1135–1139.
- 110 Reeve, J. Glass forming ability studies in the copper–titanium system / J. Reeve, G.P. Gregan, H.A. Davies // *Proc. Int. Conf., 5th, Meeting Date 1984, North-Holland, Amsterdam, 1984.* — Vol. 1. — P. 203–206.
- 111 Aoki, K. *Proc. Inst. Meet. on Advanced Materials* / K. Aoki, T. Masumoto // *Materials Research Society, Pittsburgh, PA.* — 1989. — Vol. 3. — P. 393–398.
- 112 Colinet, C. Enthalpies of formation of Ti-Cu intermetallic and amorphous phases / C. Colinet, A. Pasturel, K. Buschow // *J. Alloys Compd.* — 1997. — Vol. 247, № 1. — P. 15–19.
- 113 Woychik, C. G. Solidification structures in melt-spun and pulsed laser-quenched copper-titanium alloys / C.G. Woychik, D.H. Lowndes, T.B. Massalski // *Acta Metallurgica.* — 1985. — Vol. 33, № 10. — P. 1861–1871.
- 114 Buschow, K. H. J. Thermal stability of amorphous Zr-Cu alloys / K.H.J. Buschow // *Journal of Applied Physics.* — 1981. — Vol. 52. — C. P. 3319-3323.
- 115 Altounian, Z. Crystallization characteristics of Cu-Zr metallic glasses from $\text{Cu}_{70}\text{Zr}_{30}$ to $\text{Cu}_{25}\text{Zr}_{75}$ / Z. Altounian, T. Guo-hua, J. Strom-Olsen // *J. Appl. Phys.* — 1982. — Vol. 53, № 7. — P. 4755–4760.
- 116 Kneller, E. The Alloy System Copper–Zirconium. Part II. Crystallization of the Glasses from $\text{Cu}_{70}\text{Zr}_{30}$ to $\text{Cu}_{26}\text{Zr}_{74}$ / E. Kneller, Y. Khan, U. Gorres // *Z. Metallkd.* — 1986. — Vol. 77. — P. 152–163.
- 117 Zhang, T. Amorphous (Ti, Zr, Hf)-Ni-Cu ternary alloys with a wide supercooled liquid region / T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto // *Materials Science and Engineering: A.* — 1994. — Vol. 181. — P. 1423–1426.
- 118 Inoue, A. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu–Zr–Ti and Cu–Hf–Ti ternary systems / A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, e.a. // *Acta Mater.* — 2001. — Vol. 49. — P. 2645–2652.
- 119 Inoue, A. Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr and Cu-Hf binary glassy alloy rods / A. Inoue, W. Zhang // *Materials Transactions.* — 2004. — Vol. 45, № 2. — P. 584–587.
- 120 Nagase, T. Phase stability of amorphous and crystalline phases in melt-spun Zr 66.7 Cu 33.3 alloy under electron irradiation / T. Nagase, Y. Umakoshi // *Scripta materialia.* — 2003. — Vol. 48, № 9. — P. 1237–1242.

- 121 Lu, B.F. Correlation between mechanical behavior and glass forming ability of Zr–Cu metallic glasses / B. Lu, J. Li, L. Kong, Y. Zhou // *Intermetallics*. — 2011. — Vol. 19, № 7. — P. 1032–1035.
- 122 Sun, X. Microstructure formation and electrical resistivity behavior of rapidly solidified Cu-Fe-Zr immiscible alloys / X. Sun, J. He, B. Chen, L. Zhang, H. Jiang, J. Zhao, H. Hao // *Journal of Materials Science and Technology*. — 2020. — Vol. 44. — P. 201–208.
- 123 Buschow, K. H. J. Thermal stability of amorphous alloys / K.H.J. Buschow, N.M. Beekmans // *Solid State Commun.* — 1980. — Vol. 35, № 3. — P. 233–236.
- 124 Ristic, R. Properties and atomic structure of amorphous early transition metals / R. Ristić, E. Babić, D. Pajić, K. Zadro, A. Kuršumović, I. Figueroa, H. Davies, I. Todd, L. Varga, I. Bakonyi // *J. All. Compd.* — 2010. — Vol. 504. — P. S194–S197.
- 125 Bormann, R. Determination of the Thermodynamic Functions and Calculation of Phase Diagrams for Metastable Phases / R. Bormann, K. Zoelter // *Phys. Stat. Sol. (a)*. — 1992. — Vol. 131. — P. 691–705.
- 126 Bormann, R. Thermodynamics of undercooled liquids and its application to amorphous phase formation / R. Bormann // *Mater. Sci. Eng., A*. — 1994. — Vol. 178, № 1–2. — P. 55–60.
- 127 Altounian, Z. Crystallization characteristics of late transition metal-Zr glasses around the composition $M_{90}Zr_{10}$ / Z. Altounian, E. Batalla, J. Strom-Olsen // *J. Appl. Phys.* — 1986. — Vol. 59, № 7. — P. 2364–2367.
- 128 Russew, K. Viscous flow behaviour of Ni_xZr_{100-x} metallic glasses from $Ni_{30}Zr_{70}$ to $Ni_{64}Zr_{36}$ / K. Russew, F. Sommer, P. Duhaj, I. Bakonyi // *J. Mater. Scienc.* — 1992. — Vol. 27, № 13. — P. 3565–3569.
- 129 Gavrichev, K.S. The absolute entropy of $Ni_{0.667}Zr_{0.333}$ and $Ni_{0.333}Zr_{0.667}$ amorphous alloys / K. Gavrichev, L. Golushina, V. Gorbunov, A. Zaitsev, N. Zaitseva, B. Mogutnov, V. Molokanov, A. Khoroshilov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2004. — Vol. 16, № 12. — P. 1995.
- 130 Louzguine-Luzgin, D. V. Glass-forming ability and crystallization behavior of some binary and ternary Ni-based glassy alloys / D.V. Louzguine-Luzgin, L.V. Louzguina-Luzgina, G. Xie, S. Li, W. Zhang, A. Inoue // *J. Alloys Compd.* — 2008. — Vol. 460, № 1. — P. 409–413.
- 131 Liu, X. J. Local atomic structures in Zr–Ni metallic glasses / X. Liu, X. Hui, G. Chen, T. Liu // *Phys. Lett. A*. — 2009. — Vol. 373, № 29. — P. 2488–2493.

- 132 Buschow, K.H.J. Influence of short-range order on the thermal stability in amorphous Hf-Ni alloys / K. Buschow // *J Non-Crystalline Solids*. — 1984. — Vol. 68, № 1. — P. 43–51.
- 133 Buschow, K.H.J. Short-range order and thermal stability in amorphous alloys / K. Buschow // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1984. — Vol. 14, № 3. — P. 593.
- 134 Krebs, H.-U. Comparison of sputtered, solid-state-reacted and melt-spun Zr-Fe alloys / H.-U. Krebs // *J. Less Common Metals*. — 1988. — Vol. 145. — P. 97–103.
- 135 Liu, X. D. Structural evolution of Fe₃₃Zr₆₇ and Fe₉₀Zr₁₀ metallic glasses / X.D. Liu, X.B. Liu, Z. Altounian // *J. Non-Crystalline Solids*. — 2005. — Vol. 351, № 6. — P. 604–611.
- 136 Buschow, K. H. J. Note on the formation, crystallization and electrical resistivity of amorphous hafnium-iron alloys / K.H.J. Buschow, N.M. Beekmans // *Journal of the Less Common Metals*. — 1980. — Vol. 72, № 1. — P. 141–145.
- 137 Ryan, D. H. Magnetic properties of iron-rich Fe-Hf glasses / D.H. Ryan, J.M.D. Coey, J.O. Ström-Olsen // *J. Magn. Magn. Mat.* — 1987. — Vol. 67. — C. P. 148-154.
- 138 Pajic, D. Evolution of magnetism in Hf-Fe metallic glasses / D. Pajić, Ž. Marohnić, \DJuro Drobac, K. Zadro, R. Ristić, E. Babić // *J. Alloys Compd.* — 2012. — Vol. 536. — P. S370–S373.
- 139 Xu, D. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series – Cu_{100-x}Zr_x (x = 34, 36, 38.2, 40 at.%) and mechanical properties of bulk Cu₆₄Zr₃₆ glass / D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, e.a. // *Acta Mater.* — 2004. — Vol. 52. — P. 2621–2624.
- 140 Duan, G. High copper content bulk glass formation in bimetallic Cu-Hf system / G. Duan, D. Xu, W.L. Johnson // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2005. — Vol. 36, № 2. — P. 455–458.
- 141 Eckert, J. High strength ductile Cu-base metallic glass / J. Eckert, J. Das, K. Kim, F. Baier, M. Tang, W. Wang, Z. Zhang // *Intermetallics*. — 2006. — Vol. 14, № 8. — P. 876–881.
- 142 Lee, S.-W. Crystallization-induced plasticity of Cu-Zr containing bulk amorphous alloys / S.-W. Lee, M.-Y. Huh, E. Fleury, J.-C. Lee // *Acta Mater.* — 2006. — Vol. 54, № 2. — P. 349–355.
- 143 Alisova, S. P. Phase constitution of the TiCu-TiNi-TiCo (TiFe) systems in the equilibrium and metastable states / S.P. Alisova, N.V. Lutskaya, P.B. Budberg, e. a. // *Izv. Ross. Akad. Nauk. Metally*. — 1993. — № 3. — P. 222–229.
- 144 Schwarz, B. Combined in-situ SAXS/WAXS and HRTEM study on crystallization of (Cu₆₀Co₄₀)_{1-x}Zr_x metallic glasses / B. Schwarz, U. Vainio, N. Mattern, e.a. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2011. — Vol. 357, № 6. — P. 1538–1546.

- 145 Kosiba, K. Predicted glass-forming ability of Cu-Zr-Co alloys and their crystallization behavior / K. Kosiba, P. Gargarella, S. Pauly, U. Kühn, J. Eckert // *J. Appl. Phys.* — 2013. — Vol. 113, № 12. — P. 123505.
- 146 Javid, F.A. Phase formation of $\text{Cu}_{50-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{50}$ ($x= 0-20$ at.%) alloys: Influence of cooling rate / F. Javid, N. Mattern, M.S. Khoshkhoo, M. Stoica, S. Pauly, J. Eckert // *J. All. Compd.* — 2014. — Vol. 590. — P. 428–434.
- 147 Dunlap, R. A. Properties of as-quenched and hydrogenated Cu-Fe-Ti alloys / R.A. Dunlap, G. Stroink, Z.M. Stadnik, e.a. // *Materials Science and Engineering.* — 1988. — Vol. 99, № 1. — P. 543–546.
- 148 Taniwaki, M. Local structure and stability of amorphous Cu-Fe-Zr alloys / M. Taniwaki, E. Hatta, M. Maeda // *Mater. Sci. Eng.* — 1988. — Vol. 99, № 1. — P. 285–288.
- 149 Fukunaga, T. Short range structure of $(\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60})_x (\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60})_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) ternary metallic glasses studied by neutron diffraction / T. Fukunaga, K. Suzuki, U. Mizutani // *Journal of non-crystalline solids.* — 1992. — Vol. 150, № 1–3. — P. 10–14.
- 150 Алисова, С. П. Фазовое строение системы TiCu–TiNi–TiCo (TiFe) в равновесном и метастабильном состояниях / С.П. Алисова, Н.В. Луцкая, П.Б. Будберг, и др. // *Металлы.* — 1993. — № 3. — С. 222–229.
- 151 Wu, X. F. Bulk metallic glass formation in a ternary Ti–Cu–Ni alloy system / X.F. Wu, Z.Y. Suo, Y. Si, e.a. // *J. All. Compd.* — 2008. — Vol. 452, № 2. — P. 268–272.
- 152 Wang, Y.-L. Ti (Zr)-Cu-Ni bulk metallic glasses with optimal glass-forming ability and their compressive properties / Y.-L. Wang, J. Xu // *Metallurgical and Materials Transactions A.* — 2008. — Vol. 39, № 12. — P. 2990–2996.
- 153 Lasocka, M. The thermal stability of Cu-Zr-M glasses and its dependence on the average enthalpy of atomization / M. Lasocka, M. Harmelin, J. Bigot // *Proc. 5th Int. Conf. Rapidly Quenched Met., Würzburg: Vol. 1.* — Würzburg: Elsevier Science Publishers B.V., 1985. — P. 353–356.
- 154 Yamada, Y. Electronic structure of $(\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{67})_{1-x}\text{X}_x$ ($\text{X} \equiv \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ or Cu) ternary metallic glasses studied by low temperature specific heat measurements / Y. Yamada, Y. Itoh, U. Mizutani // *Mater. Sci. Eng.* — 1988. — Vol. 99, № 1–2. — P. 289–293.
- 155 Yang, H. Glass formation in the ternary Zr–Zr₂Cu–Zr₂Ni system / H. Yang, J. Wang, Y. Li // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2006. — Vol. 352, № 8. — P. 832–836.
- 156 Fujita, K. Effects of loading rates, notch root radius and specimen thickness on fracture toughness in bulk metallic glasses / K. Fujita, A. Okamoto, N. Nishiyama, Y. Yokoyama, H. Kimura, A. Inoue // *J. All. Compd.* — 2007. — Vol. 434. — P. 22–27.

- 157 Baxi, H. Measurement and interpretation of glass transition temperature T_g in a number of metallic systems / H. Baxi, T. Massalski // *Materials Science and Engineering*. — 1988. — Vol. 97. — P. 291–296.
- 158 Чеботников, В. Н. Структура и свойства сплавов разреза Ti_2Cu-Zr_2Cu системы $Ti-Zr-Cu$ в аморфном и кристаллическом состояниях / В.Н. Чеботников, В.В. Молоканов // *Изв. АН СССР Неорган. матер.* — 1990. — Т. 26, № 5. — С. 960–964.
- 159 Ковнеристый, Ю. К. Объемная аморфизация сплавов интерметаллидосодержащей системы $Ti-Cu-Zr$ / Ю.К. Ковнеристый, А.Г. Пашковская // *Аморф. (стеклообраз.) Мет. Матер.* — М.: РАН. Ин-т Металлургии, 1992. — С. 153–157.
- 160 Amiya, K. Mechanical strength and thermal stability of Ti-based amorphous alloys with large glass-forming ability / K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue, T. Masumoto // *Mater. Sci. Eng., A*. — 1994. — Vol. 179. — P. 692–696.
- 161 Concustell, A. Thermal characterization of $Cu_{60}Zr_xTi_{40-x}$ metallic glasses ($x=15, 20, 22, 25, 30$) / A. Concustell, M. Zielinska, Á. Révész, L. Varga, S. Surinach, M. Baró // *Intermetallics*. — 2004. — Vol. 12, № 10–11. — P. 1063–1067.
- 162 Men, H. Glass-forming ability and mechanical properties of $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alloys / H. Men, S.J. Pang, T. Zhang // *Materials Science and Engineering: A*. — 2005. — Vol. 408, № 1. — P. 326–329.
- 163 Dai, C.-L. A new composition zone of bulk metallic glass formation in the Cu–Zr–Ti ternary system and its correlation with the eutectic reaction / C.-L. Dai, H. Guo, Y. Li, J. Xu // *Journal of non-crystalline solids*. — 2008. — Vol. 354, № 31. — P. 3659–3665.
- 164 Basu, J. Glass forming ability and stability: Ternary Cu bearing Ti, Zr, Hf alloys / J. Basu, S. Ranganathan // *Intermetallics*. — 2009. — Vol. 17, № 3. — P. 128–135.
- 165 Pauly, S. Phase formation and thermal stability in Cu–Zr–Ti (Al) metallic glasses / S. Pauly, J. Das, N. Mattern, D.H. Kim, J. Eckert // *Intermetallics*. — 2009. — Vol. 17, № 6. — P. 453–462.
- 166 Kailath, A. J. The effect of Sn addition on the crystallization and thermal stability of Cu–Zr–Ti metallic glasses / A.J. Kailath, S. Mandal // *J. Alloys Compd.* — 2012. — Vol. 537. — P. 275–279.
- 167 Cai, A. H. Structural and thermal sensitivity of Cu-Zr-Ti amorphous alloys to tension / A. Cai, X. Xiong, Y. Liu, W. An, G. Zhou, Y. Luo, T. Li, X. Li // *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*. — 2013. — Vol. 56, № 8. — P. 1606–1610.

- 168 Vincent, S. Corrosion characterization on melt spun $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ metallic glass: An experimental case study / S. Vincent, A. Khan, B. Murty, J. Bhatt // *J. Non-Crystalline Solids*. — 2013. — Vol. 379. — P. 48–53.
- 169 Ďurišin, J. Atomic structure of Cu–Zr–Ti metallic glasses subjected to high temperature annealing / J. Ďurišin, D. Balga, K. Saksl, A. Pietriková // *J. Alloys Compd.* — 2014. — Vol. 608. — P. 241–246.
- 170 Wang, Q. Cu–Zr–Al (Ti) bulk metallic glasses: Cluster selection rules and glass formation / Q. Wang, J. Qiang, J. Xia, J. Wu, Y. Wang, C. Dong // *Intermetallics*. — 2007. — Vol. 15, № 5–6. — P. 711–715.
- 171 Zhang, Q. S. Formation of bulk metallic glass in situ composites in $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Ti}_5$ alloy / Q. Zhang, W. Zhang, G. Xie, K. Nakayama, H. Kimura, A. Inoue // *J. Alloys Compd.* — 2007. — Vol. 431, № 1–2. — P. 236–240.
- 172 Cao, H. Synthesis of copper-rich amorphous alloys by computational thermodynamics / H. Cao, Y. Pan, L. Ding, C. Zhang, J. Zhu, K.-C. Hsieh, Y.A. Chang // *Acta Mater.* — 2008. — Vol. 56, № 9. — P. 2032–2036.
- 173 Dai, C.-L. Cu- Zr- Ti ternary bulk metallic glasses correlated with ($\text{L} \rightarrow \text{Cu}_8\text{Zr}_3 + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$) univariant eutectic reaction / C.-L. Dai, J.-W. Deng, Z.-X. Zhang, J. Xu // *Journal of Materials Research*. — 2008. — Vol. 23, № 5. — P. 1249–1257.
- 174 Pauly, S. Effect of Titanium on Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50-x}\text{Ti}_x$ ($2.5 \leq x \leq 7.5$) Glass Matrix Composites / S. Pauly, J. Das, C. Duhamel, J. Eckert // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2008. — Vol. 39, № 8. — P. 1868–1873.
- 175 Pan, Y. Novel bulkier copper-rich ternary metallic glasses from computational thermodynamics / Y. Pan, H. Cao, L. Ding, C. Zhang, Y.A. Chang // *Journal of non-crystalline solids*. — 2010. — Vol. 356, № 41–42. — P. 2168–2171.
- 176 Kim, B. J. Microstructure evolution during solidification of Cu–Zr–Ti alloy forming B2 phase particles embedded in a glassy matrix / B.J. Kim, Y.S. Yun, W.T. Kim, D.H. Kim // *Metals and Materials International*. — 2018. — Vol. 24, № 5. — P. 926–933.
- 177 Wang, Q. Bulk metallic glass formation in Cu–Zr–Ti ternary system / Q. Wang, J. Qiang, Y. Wang, e.a. // *J. Non-Cryst. Solids*. — 2007. — Vol. 353, № 32. — P. 3425–3428.
- 178 Figuerua, I.A. Formation of Cu–Hf–Ti bulk metallic glasses / I. Figuerua, H. Davies, I. Todd // *J. Alloys Compd.* — 2007. — Vol. 434. — P. 164–166.
- 179 Choi-Yim, H. Amorphous alloys in the Cu–Hf–Ti system / H. Choi-Yim, R. Conner // *J. Alloys Compd.* — 2008. — Vol. 459, № 1. — P. 160–162.

- 180 Молоканов, В. В. Структура и свойства сплавов разреза Ti_2Ni-Zr_2Ni системы $Ti-Ni-Zr$ в аморфном и кристаллическом состояниях / В.В. Молоканов, В.Н. Чеботников, Ю.К. Ковнеристый // Неорганические материалы. — 1989. — Т. 25, № 1. — С. 61–65.
- 181 Murty, B. S. Nanocrystalline icosahedral phase formation in melt spun Ti-Zr-Ni alloys / B. Murty, W.T. Kim, D.H. Kim, K. Hono // Materials Transactions. — 2001. — Vol. 42, № 2. — P. 372–375.
- 182 Basu, J. Glass-forming ability and stability of ternary Ni-early transition metal (Ti/Zr/Hf) alloys / J. Basu, S. Ranganathan // Acta Mater. — 2006. — Vol. 54, № 14. — P. 3637–3646.
- 183 Liu, X. J. Thermodynamic calculation and experimental investigation of glass formation in Zr-Ni-Ti alloy system / X.J. Liu, X.D. Hui, G.L. Cheng // Intermetallics. — 2008. — Vol. 16. — P. 262–266.
- 184 Kornfield, J.A. Annual Report and Continuation Request: T. 202003NSF / J.A. Kornfield MRSEC, California Institute of Technology, 2003.
- 185 Freitag, J. M. Transport properties of isostructural Ni-Zr-Hf metallic glasses / J. Freitag, H. Guo, Z. Altounian // Materials Science and Engineering: A. — 1997. — Vol. 226. — P. 1042–1044.
- 186 Hara, S. Hydrogen solution properties in a series of amorphous Zr-Hf-Ni alloys at elevated temperatures / S. Hara, H.-X. Huang, M. Ishitsuka, M. Mukaida, K. Haraya, N. Itoh, K. Kita, K. Kato // J. All. Compd. — 2008. — Vol. 458, № 1–2. — P. 307–312.
- 187 Николаенко, И. В. Высокотемпературный калориметр для исследования энтальпий образования металлических расплавов / И.В. Николаенко, М.А. Турчанин, Г.И. Баталин, и др. // Укр. хим. журн. — 1987. — Т. 53, № 8. — С. 795–799.
- 188 Turchanin, M. A. Enthalpies of solution of vanadium and chromium in liquid copper by high temperature calorimetry / M.A. Turchanin, I.V. Nikolaenko // J. Alloys and Compounds. — 1996. — Vol. 235, № 1. — P. 128–132.
- 189 Colinet, C. Comparison of enthalpies of formation and enthalpies of mixing in transition metal based alloys / C. Colinet // Thermochemica acta. — 1998. — Vol. 314, № 1–2. — P. 229–245.
- 190 Abdulov, A. R. Enthalpy of mixing of liquid Cu-Ti-Zr alloys / A. Abdulov, M. Turchanin, P. Agraval, A. Solorev // Russian Metallurgy (Metally). — 2007. — Vol. 2007, № 1. — P. 23–28.

- 191 Turchanin, M. A. Enthalpies of formation of liquid (copper + manganese) alloys / M.A. Turchanin, I.V. Nikolaenko // Metallurgical and Materials Transactions B. — 1997. — Vol. 28. — P. 473–478.
- 192 Agraval, P. Enthalpy of mixing of liquid Cu–Fe–Hf alloys at 1 873 K / P. Agraval, L. Dreval, M. Turchanin // International Journal of Materials Research. — 2016. — Vol. 107, № 12. — P. 1121–1128.
- 193 Agraval P. Enthalpy of mixing of liquid Ni–Ti–Zr alloys at 1873 K / P. Agraval, L. Dreval, M. Turchanin, A. Storchak-Fedyuk, L. Artyukh, T. Velikanova // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 2017. — Vol. 106. — P. 309–316.
- 194 Turchanin, M. A. Investigation of Thermodynamic Functions of Mixing for Fe–Ti Melts / M. Turchanin, A. Abdulov, P. Agraval, L.A. Dreval // Russian Metallurgy (Metally). — 2008. — Vol. 2008, № 5. — P. 370–376.
- 195 Николаенко, И. В. О применении ортогональных функций для представления данных в термодинамике двойных сплавов / И.В. Николаенко, Г.И. Баталин // Теорет. и эксперим. химия. — 1987. — Т. 23, № 2. — С. 198–203.
- 196 Турчанин, М.А. Избыточные термодинамические функции смешения в системе медь-цинк / М.А. Турчанин, С.В. Порохня // Расплавы. — 1996. — № 5. — С. 3–8.
- 197 Турчанин, М. А. Термодинамика образования жидких сплавов меди и железа / М.А. Турчанин, С.В. Порохня // Расплавы. — 1995. — № 1. — С. 9–13.
- 198 Forsythe, G. E. Generation and use of orthogonal polynomials for data-fitting with a digital computer / G.E. Forsythe // Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics. — 1957. — Vol. 5, № 2. — P. 74–88.
- 199 Muggianu, Y. M. Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth–gallium–tin at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial excess functions of mixing / Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros // J. Chimie Phys. — 1975. — Vol. 72, № 1. — P. 83–88.
- 200 Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей. — Новосибирск: Наука, 1966. — 510 с.
- 201 Морачевский, А.Г. Анализ поведения функции избыточной стабильности на основе модели идеального ассоциированного раствора. Система $A_1 + B_1 + A_1B_m$ / А. Морачевский, А. Мокриевич, Е. Майорова // Журнал общей химии. — 1989. — Т. 59, № 6. — С. 1209–1214.
- 202 Турчанин, М. А. О применении теории идеального ассоциированного раствора для описания температурно-концентрационной зависимости термодинамических

- свойств бинарных расплавов / М.А. Турчанин, И.В. Белокопченко, П.Г. Агравал // *Расплавы*. — 2001. — № 1. — С. 58–69.
- 203 Bergman, C. Configurational entropy and the regular associated model for compound-forming binary systems in the liquid state / C. Bergman, R. Castanet, H. Saïd, e. a. // *Journal of the Less Common Metals*. — 1982. — Vol. 85. — P. 121–135.
- 204 Турчанин, М. А. Термодинамика жидких сплавов железа с цирконием / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.Р. Абдулов // *Расплавы*. — 2006. — № 6. — С. 25–29.
- 205 Kattner, U. R. The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria / U.R. Kattner // *J. Metals*. — 1997. — Vol. 49, № 12. — P. 14–19.
- 206 Saunders, N. CALPHAD (Caluculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide / N. Saunders, A.P. Miodownik. — Oxford: Pergamon Press, 1998. — 496 p.
- 207 Coelho, G. C. Thermodynamic calculations for Nb-containing high-speed steels and white-cast-iron alloys / G. Coelho, J. Golczewski, H. Fischmeister // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2003. — Vol. 34, № 9. — P. 1749–1758.
- 208 Liu, X.J. Thermodynamic database on microsolders and copper-based alloy systems / X. Liu, I. Ohnuma, C. Wang, M. Jiang, R. Kainuma, K. Ishida, M. Ode, T. Koyama, H. Onodera, T. Suzuki // *Journal of electronic materials*. — 2003. — Vol. 32, № 11. — P. 1265–1272.
- 209 Dupin, N. A thermodynamic database for Ni-base superalloys / N. Dupin, B. Sundman // *Scandinavian journal of metallurgy*. — 2001. — Vol. 30, № 3. — P. 184–192.
- 210 Cui, S. Thermodynamic modeling of the quaternary Al-Cu-Mg-Si system / S. Cui, I.-H. Jung // *CALPHAD*. — 2017. — Vol. 57. — P. 1–27.
- 211 Dinsdale, A. T. SGTE data for pure elements / A.T. Dinsdale // *CALPHAD*. — 1991. — Vol. 15, № 4. — P. 317–425.
- 212 Kattner, U. R. The Calphad method and its role in material and process development / U.R. Kattner // *Tecnologia em metalurgia, materiais e mineracao*. — 2016. — Vol. 13, № 1. — P. 3.
- 213 Lukas, H. L. Strategies for the calculation of phase diagrams / H.L. Lukas, J. Weiss, E.-Th. Henig // *Calphad*. — 1982. — Vol. 6, № 3. — P. 229–251.
- 214 Andersson, J.-O. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science / J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, e. a. // *Calphad*. — 2002. — Vol. 26, № 2. — P. 273–312.
- 215 Eriksson, G. ChemSage – a computer program for the calculation of complex chemical equilibria / G. Eriksson, K. Hack // *Met. Trans. B*. — 1990. — Vol. 21, № 6. — P. 1013–1023.

- 216 Davies, R. H. Application of MTDATA to the modeling of multicomponent equilibria / R.H. Davies, A.T. Dinsdale, T.G. Chart, e. a. // *High Temp. Sci.* — 1990. — T. 26. — C. 252–262.
- 217 Cao, W. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation / W. Cao, S.-L. Chen, F. Zhang, K. Wu, Y. Yang, Y. Chang, R. Schmid-Fetzer, W. Oates // *CALPHAD.* — 2009. — Vol. 33, № 2. — P. 328–342.
- 218 Sundman, B. OpenCalphad - a free thermodynamic software / B. Sundman, U.R. Kattner, M. Palumbo, S.G. Fries // *Integrating Materials and Manufacturing Innovation.* — 2015. — Vol. 4, № 1. — P. 1.
- 219 Hari Kumar, K. C. Some guidelines for thermodynamic optimisation of phase diagrams / K.C. Hari Kumar, P. Wollants // *J. All. Compd.* — 2001. — Vol. 320, № 2. — P. 189–198.
- 220 Hillert, M. A model for alloying effects in ferromagnetic metals / M. Hillert, M. Jarl // *Calphad.* — 1978. — Vol. 2. — P. 227–238.
- 221 Hillert, M. The compound energy formalism / M. Hillert // *J. Alloys Compd.* — 2001. — Vol. 320, № 2. — P. 161–176.
- 222 Ansara, I. Group 2: Alloy system I Thermodynamic Modelling of Selected Topologically Close-Packed Intermetallic Compounds / I. Ansara, T.G. Chart, Fernandez Guillermet, A. // *Calphad.* — 1997. — Vol. 21, № 2. — P. 171–218.
- 223 Agraval, P. G. Thermodynamic properties of iron melts with titanium, zirconium, and hafnium / P. Agraval, L. Dreval, M. Turchanin // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2017. — Vol. 55, № 11–12. — P. 707–716.
- 224 Agraval, P.G. Enthalpy of mixing of hafnium in liquid iron by high-temperature calorimetry / P.G. Agraval, L.A. Dreval, M.A. Turchanin // *J. All. Compd.* — 2014. — Vol. 604. — P. 273–275.
- 225 Агравал, П.Г. Экспериментальное изучение термодинамических свойств расплавов аморфообразующей системы Co–Cu–Ti / П.Г. Агравал, Л.А. Древаль, С.С. Жижченко, М.А. Турчанин // *Вісник ДДМА.* — 2016. — № 1 (37). — С. 10–13.
- 226 Dreval, L. A. Calorimetric investigation of the mixing enthalpy of liquid Co–Cu–Ti alloys at 1873 K / L.A. Dreval, P.G. Agraval, M.A. Turchanin // *Physics and Chemistry of Liquids.* — 2018. — Vol. 56, № 5. — P. 674–684.
- 227 Древаль, Л. А. Экспериментальное исследование энтальпии смешения жидких сплавов системы Co–Cu–Zr / Л. Древаль, П. Агравал, М. Турчанин // *Вісник ДДМА.* — 2013. — № 1(32). — С. 65–70.

- 228 Agraval, P.G. Calorimetric investigation of mixing enthalpy of liquid (Co+ Cu+ Zr) alloys at T= 1873K / P.G. Agraval, M.A. Turchanin, L.A. Dreval // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. — 2015. — Vol. 86. — P. 27–36.
- 229 Abdulov, A. R. Partial and integral enthalpies of mixing of Cu-Fe-Ti melts at 1873 K / A. Abdulov, P. Agraval, M. Turchanin, others // *Russian Metallurgy (Metally)*. — 2009. — Vol. 2009, № 5. — P. 371–376.
- 230 Agraval, P. G. Interaction of components in Cu-Fe glass-forming melts with titanium, zirconium, and hafnium. I. Calorimetric study of mixing enthalpies / P. Agraval, L. Dreval, M. Turchanin // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2017. — Vol. 56, № 3–4. — P. 231–238.
- 231 Dreval, L.A. Enthalpy of Mixing of Liquid Cu-Fe-Zr Alloys at 1873 K (1600° C) / L.A. Dreval, P.G. Agraval, M.A. Turchanin // *Metallurgical and Materials Transactions B*. — 2015. — Vol. 46, № 5. — P. 2234–2245.
- 232 Древаль, Л. А. Калориметрическое исследование энтальпий смешения жидких сплавов системы Cu-Fe-Hf / Л. Древаль, П. Агравал, А. Солянова, М. Турчанин // *Вісник ДДМА*. — 2016. — № 1. — С. 30–33.
- 233 Turchanin, M. A. Enthalpy of mixing of liquid Cu-Ni-Ti alloys at 1873 K / M. Turchanin, A. Abdulov, P. Agraval, others // *Russian Metallurgy (Metally)*. — 2006. — Vol. 2006, № 6. — P. 500–504.
- 234 Agraval, P. Investigation of the components interaction in the liquid glass forming Cu-Ni-Hf alloys / P. Agraval, M. Turchanin, L. Dreval, A. Solianova, S. Zhischenko // *XVI Intern. Scientific Conf. New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng., Czestochowa, Poland, 28-29 May, 2015*. — 2015. — Vol. 1, № Series Monografie Nr 48. — P. 53–58.
- 235 Agraval, P. Mixing enthalpy of liquid Cu-Hf-Ni alloys at 1873 K / P. Agraval, M. Turchanin, L. Dreval, A. Vodopyanova // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2017. — Vol. 128, № 3. — P. 1753–1763.
- 236 Турчанин, М. А. Парциальные и интегральные энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu-Ni-Hf / М.А. Турчанин, Л.А. Древаль, Солянова А.А., П.Г. Агравал // *Вісник ДДМА*. — 2016. — № 1 (37). — С. 79–83.
- 237 Абдулов, А. Р. Энтальпия смешения жидких сплавов системы Cu-Ti-Zr / А.Р. Абдулов, М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, и др. // *Металлы*. — 2007. — № 1. — С. 28–34.
- 238 Турчанин, М. А. Термодинамическое описание системы Cu-Ti-Zr: Часть 3. Система Cu-Ti-Zr / М.А. Турчанин, Т.Я. Великанова, П.Г. Агравал, и др. // *Порошковая металлургия*. — 2008. — № 9/10. — С. 106–130.

- 239 Водопьянова, А.А. Парциальные и интегральные энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu–Ti–Hf / А.А. Водопьянова, М.А. Турчанин, Л.А. Древал, П.Г. Агравал // Вісник ДДМА. — 2017.
- 240 Vodopyanova, A. Investigation of the components interaction in the liquid glass-forming Ni–Ti–Hf alloys / A.A. Vodopyanova, L.A. Dreval, P.G. Agraval, M. Turchanin // XVIII Intern. Scientific Conf. New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng., Czestochowa, Poland, 31 May -2 June, 2017. — 2017. — P. 88–91.
- 241 Turchanin, A. A. Enthalpy of formation of amorphous and liquid nickel-zirconium alloys / A. Turchanin, M. Turchanin, I. Tomilin // Materials science forum: Vol. 269 Trans Tech Publ, 1998. — P. 571–576.
- 242 Turchanin, A. A. Enthalpies of formation of liquid and amorphous Cu–Zr alloys / A.A. Turchanin, I.A. Tomilin, M.A. Turchanin, I.V. Belokonenko, P.G. Agraval // J. Non-Crystalline Solids. — 1999. — Vol. 250. — P. 582–585.
- 243 Turchanin, M. A. Enthalpies of Formation of Liquid Binary Co + (Ti, Zr and Hf) Alloys / M.A. Turchanin, I.V. Belokonenko, P.G. Agraval, Turchanin A. A // International Conference “Progress in Computing of Physicochemical Properties”, Warszawa, Poland, 18–20 November, 1999. — 1999. — P. 361–370.
- 244 Turchanin, M. A. Enthalpies of formation of liquid binary Ni + (Ti, Zr, and Hf) alloys / M.A. Turchanin, I.V. Belokonenko, P.G. Agraval, e.a. // Schriften des Forschungszentrums Julich Reihe Energetechnik. Energy Technology. — 2000. — Vol. 15, Part 1. — P. 93–97.
- 245 Turchanin, M. A. Heats of formation of liquid alloys of nickel with IVA-metals (in Russian) / M.A. Turchanin, I.V. Belokonenko, P.G. Agraval // Rasplavy. — 2001. — № 3. — С. 53–60.
- 246 Turchanin, M. A. Thermodynamic assessment of the Cu-Ti-Zr system. I. Cu-Ti system / M. Turchanin, P. Agraval, A. Abdulov // Powder Metall. Met. Ceram. — 2008. — Vol. 47, № 5–6. — P. 344–360.
- 247 Turchanin, M. F. Thermodynamic Assessment of the Cu-Ti-Zr System. II. Cu-Zr and Ti-Zr Systems / M. Turchanin, P. Agraval, A. Abdulov // Powder Metall. Met. Ceram. — 2008. — Vol. 47, № 7–8. — P. 428.
- 248 Turchanin, M.A. Prediction of glass formation composition ranges for multicomponent melts in the framework of the CALPHAD method / M.A. Turchanin, P.G. Agraval, T.Y. Velikanova, A.A. Vodopyanova // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2018. — Vol. 57–70, № 1–2.
- 249 Турчанин, М. А. Моделирование температурно-концентрационной зависимости избыточных термодинамических свойств расплавов с сильным

- взаимодействием компонентов / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь: Збірник наукових праць. — К.: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2003. — С. 58–65.
- 250 Турчанин, М. А. Термодинамические свойства многокомпонентных аморфообразующих жидких сплавов / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.А. Водопьянова // Укр. Хім. Журн. — 2018. — Т. 84, № 5. — С. 34–49.
- 251 Massalski, T.V. Binary alloy phase diagrams / T.V. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, e.a. — Ohio: ASM International, Metals Park, 1986. — 3589 p.
- 252 Turchanin, M. A. Application of ideal associated solution model calculations for prediction of glass-forming ability of liquid alloys / М.А. Турчанин // Proc. Intern. Conf. “Modern Materials Science: Achievements and Problems”, September 26-30, 2005. — Kiev, Ukraine, 2005. — Vol. 1. — P. 31–32.
- 253 Сидоров, О. Ю. Энтальпии образования сплавов циркония с железом, кобальтом, никелем и медью / О.Ю. Сидоров, Ю.О. Есин, П.В. Гельд // Расплавы. — 1989. — № 3. — С. 28–33.
- 254 Turchanin, M. A. Thermodynamic assessment of the copper-hafnium system / М. Турчанин, Р. Агравал // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2008. — Vol. 47, № 3–4. — P. 223–233.
- 255 Абдулов, А. Р. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Cu–Fe–Ti при 1873 К / А.Р. Абдулов, П.Г. Агравал, Л.А. Древаль, и др. // Металлы. — 2009. — № 5. — С. 3–9.
- 256 Турчанин, М. А. Расчет метастабильных фазовых равновесий с участием переохлажденной жидкости и оценка концентрационных интервалов аморфизации расплавов систем (Co, Ni, Cu)–IVA–металл / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь: Збірник наукових праць. — К.: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2003. — С. 134–141.
- 257 Водопьянова А. А. Термодинамические свойства жидких сплавов систем Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf) / А.А. Водопьянова, П.Г. Агравал, М.А. Турчанин, Л.А. Древаль. — Краматорськ: ДДМА, 2017. — С. 39–40.
- 258 Ohnuma, I. Phase Equilibria in the Fe-Co Binary System / I. Ohnuma, H. Enoki, O. Ikeda, e.a. // Acta Mater. — 2002. — Vol. 50. — P. 379–393.
- 259 Guillermet, F. Assessment of the thermodynamic properties of the Ni-Co system / F. Guillermet // Zeitschrift für Metallkunde. — 1987. — Vol. 78, № 9. — P. 639–647.
- 260 Lee, B.J. Revision of thermodynamic descriptions of the Fe-Cr & Fe-Ni liquid phases / L. Byeong-Joo // CALPHAD. — 1993. — Vol. 17, № 3. — P. 251–268.

- 261 Bittermann, H. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system C-Hf-Zr (Carbon-Zirconium-Hafnium) / H. Bittermann, P. Rogl // *Journal of phase equilibria*. — 2002. — Vol. 23, № 3. — P. 218–235.
- 262 Turchanin, M.A. Mixing enthalpies of liquid alloys and thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Co system / M. Turchanin, L. Dreval, A. Abdulov, P. Agraval // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 2011. — Vol. 50, № 1–2. — P. 98–116.
- 263 Curiotto, S. Thermodynamics and mechanism of demixing in undercooled Cu–Co–Ni alloys / S. Curiotto, L. Battezzati, E. Johnson, N. Pryds // *Acta Mater.* — 2007. — Vol. 55, № 19. — P. 6642–6650.
- 264 Turchanin, M. A. Mixing enthalpies of liquid alloys and thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Ni system / M.A. Turchanin, T.Y. Velikanova, L.A. Dreval', e.a. // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2009. — Vol. 48, № 11–12. — P. 672–692.
- 265 Agraval, P. G. Interaction of components in Cu–Fe glass-forming melts with titanium, zirconium, and hafnium. II. Temperature–concentration dependence of thermodynamic mixing functions / P. Agraval, L. Dreval, M. Turchanin // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 2017. — Vol. 56, № 5–6. — P. 323–332.
- 266 Агравал, П. Г. Термодинамические свойства расплавов и критериальная оценка возможности получения высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов / П.Г. Агравал, Л.А. Древал, М.А. Турчанин // материалы VI Міжнародної науково-технічної конференції. — Краматорськ: ДДМА, 2017. — С. 13–14.
- 267 Турчанин, М. А. Об использовании термодинамических данных для критериального анализа возможности получения высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов / М. Турчанин, П. Агравал, Л. Древал // *Научный вестник ДГМА*. — 2017. — № 2 (41). — С. 68–75.
- 268 Abdulov, A. Modern approaches to prediction of composition ranges of glass formation in metallic systems / A.R. Abdulov, M.A. Turchanin, P.G. Agraval, e. a. // *Proceedings of 9th Int. Conf. RaDMI*. — Vol. 2. — P. 965–973.
- 269 Турчанин, М. А. Температурно-концентрационная зависимость термодинамических функций смешения жидких сплавов меди с редкоземельными металлами / М.А. Турчанин // *Порошковая металлургия*. — 2011. — № 7/8. — С. 157–177.
- 270 Турчанин, А. А. Энтальпии образования жидких, аморфных и кристаллических фаз в системе Ni–Zr / А.А. Турчанин, И.А. Томилин, М.А. Турчанин, и др. // *ЖФХ*. — 1999. — Т. 73, № 11. — С. 1911–1918.

- 271 Турчанин, М. А. Энтальпии смешения жидких сплавов титана, циркония и гафния с кобальтом / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал // Расплавы. — 2002. — № 2. — С. 8–16.
- 272 Турчанин, М.А. Термодинамическое моделирование концентрационных интервалов аморфизации трехкомпонентных металлических расплавов / М.А. Турчанин, А.Р. Абдулов, П.Г. Агравал // Тез. докл. Международной конференции «HighMatTech 2007», Киев, Украина, 15–19 октября, 2007. — 2007. — С. 87.
- 273 Абдулов, А. Р. Применение модели идеального ассоциированного раствора для прогнозирования областей аморфизации трехкомпонентных расплавов / А.Р. Абдулов, М.А. Турчанин, П.Г. Агравал // Металлофизика и новейшие технологии. — 2006. — Т. 28. — С. 1247–1256.
- 274 Агравал, П.Г. Термодинамические свойства расплавов железа с титаном, цирконием и гафнием / П.Г. Агравал, Л.А. Древаль, М.А. Турчанин // Порошковая металлургия. — 2016. — № 11–12. — С. 93–104.
- 275 Агравал, П.Г. Температурно-концентрационная зависимость термодинамических свойств жидких сплавов кобальта, никеля и меди с титаном, цирконием, гафнием: Дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / ДГМА, Краматорск. / П.Г. Агравал 2004. — 189 с.
- 276 Агравал, П. Г. Результати прогнозування концентраційних областей утворення аморфних сплавів загартуванням з розплавів подвійних систем (Fe, Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf) / П.Г. Агравал, М.А. Турчанин // Научний вестник ДГМА. — 2019. — № 1 (45). — С. 202–207.
- 277 Turchanin, m. 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 / M. Turchanin, P. Agraval, L. Dreval, A. Vodopyanova // J. Phase Equilib. Diffusion. — 2020. — Vol. 41. — P. 469–490.
- 278 Schwarz, B. Surface oxidation and magnetic properties of $(\text{Cu}_{60}\text{Co}_{40})_{68}\text{Zr}_{32}$ glassy ribbons / B. Schwarz, N. Mattern, S. Oswald, e.a. // J. Alloys Compd. — 2010. — Vol. 506, № 2. — P. 520–525.
- 279 McCluskey, P. J. Glass transition and crystallization of amorphous Ni–Ti–Zr thin films by combinatorial nano-calorimetry / P.J. McCluskey, J.J. Vlassak // Scripta Materialia. — 2011. — Vol. 64, № 3. — P. 264–267.
- 280 Meng, X. L. Cu content and annealing temperature dependence of martensitic transformation of $\text{Ti}_{36}\text{Ni}_{49-x}\text{Hf}_{15}\text{Cu}_x$ melt spun ribbons / X. Meng, Y. Fu, W. Cai, Q. Li, L. Zhao // Intermetallics. — 2009. — Vol. 17, № 12. — P. 1078–1084.

- 281 Resnina, N. Influence of the dynamic crystallization conditions on the martensitic transformation in the $\text{Ti}_{40.7}\text{Hf}_{9.5}\text{Ni}_{39.8}\text{Cu}^{10}$ shape memory alloy / N. Resnina, S. Belyaev, A. Shelyakov // *International Journal of Materials Research*. — 2009. — Vol. 100, № 3. — P. 356–358.
- 282 Yang, Y.J. A new way of designing bulk metallic glasses in Cu-Ti-Zr-Ni system / Y.J. Yang, D.W. Xing, C.P. Li, S.D. Wei, J.K. Sun, Q.K. Shen // *Materials Science and Engineering A*. — 2007. — Vol. 448, № 1–2. — P. 15–19.
- 283 Kumar, K.C.H. Thermodynamic optimisation of the Cu-Ti system / K.H. Kumar, I. Ansara, P. Wollants, L. Delaey // *Z. Metallkd.* — 1996. — Vol. 87, № 8. — P. 666–672.
- 284 Lundin, C. E. System zirconium-copper / C.E. Lundin, D.J. McPherson, M. Hansen // *J. Metals*. — 1953. — Vol. 5, № 2. — P. 273–278.
- 285 Farrar, P. A. On the system titanium-zirconium / P.A. Farrar, S. Adler // *Trans. Metal. Soc. AIME*. — 1966. — Vol. 236, № 7. — P. 1061–1064.
- 286 Rudy, E. Compilation of phase diagram data / E. Rudy // *Technical Rept. AFML-TR-65-2, Part V, Wright Patterson Air Force Base*. — 1969.
- 287 Chatterji, D. System Ti-Zr / D. Chatterji, M. Hepworth, S. Hruska // *Met. Trans.* — 1971. — Vol. 2. — P. 1271–1272.
- 288 Ruch, M. Comments on the equilibrium diagram of the Ti-Zr system / M. Ruch, D. Arias // *Scripta metallurgica et materialia*. — 1993. — Vol. 29, № 4. — P. 533–538.
- 289 Auffredic, J.-P. Remarks on the Ti-Zr phase diagram: microcalorimetric study of the α forms and its formation from β transition / J.-P. Auffredic, E. Etchessahar, J. Debuigne // *Journal of the Less-Common Metals*. — 1982. — Vol. 84, № 1. — P. 49–64.
- 290 Blacktop, J. The $\alpha \rightarrow \beta$ transformation in the Ti-Zr system and the influence of additions of up to 50 at.% Hf / J. Blacktop, J. Crangle, B. Argent // *Journal of the Less Common Metals*. — 1985. — Vol. 109, № 2. — P. 375–380.
- 291 Murray, J.L. The Ti-Zr (Titanium-Zirconium) system / J. Murray // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1981. — Vol. 2, № 2. — P. 197–201.
- 292 Kumar, K. C. H. Thermodynamic assessment of the Ti-Zr system and calculation of the Nb-Ti-Zr phase diagram / K.H. Kumar, P. Wollants, L. Delaey // *J. All. Compd.* — 1994. — Vol. 206, № 1. — P. 121–127.
- 293 Ence, E. A study of the Ti-Cu-Zr system and the structure of Ti_2Cu / E. Ence, H. Margolin // *Trans. Met. Soc. AIME*. — 1961. — Vol. 221. — P. 320–322.
- 294 Woychik, C. G. Phase diagram relationships in the system Cu-Ti-Zr / C.G. Woychik, T.B. Massalski // *Z. Metallkd.* — 1988. — Vol. 79, № 3. — P. 149–153.

- 295 Chiang, W.-R. Phase equilibrium in the Cu-Ti-Zr system at 800°C / W.-R. Chiang, K.-C. Hsieh, Y.A. Chang, G. Fan, D. Qiao, F. Jiang, P.K. Liaw // *Materials Transactions*. — 2007. — Vol. 48, № 7. — P. 1631–1634.
- 296 Klotz, U. E. Experimental investigation of the Cu–Ti–Zr system at 800 C / U.E. Klotz, C. Liu, P.J. Uggowitzer, e.a. // *Intermetallics*. — 2007. — Vol. 15, № 12. — P. 1666–1671.
- 297 Сторчак-Федюк А. М. Дослідження литих сплавів системи Cu–Ti–Zr / А.Н. Сторчак-Федюк, В.М. Петюх, Л.В. Артюх // *Современные проблемы материаловедения. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов»*. — Киев: ИПМ НАНУ, 2007. — С. 22–26.
- 298 Сторчак-Федюк, А. М. Фазові рівноваги в системі Cu–Ti–Zr при температурі 750 °С I. Ізотермічний переріз при вмісті міді від 0 до 50% (ат.) / А.М. Сторчак-Федюк, Л.В. Артюх, Л.А. Дума, П.Г. Агравал, М.А. Турчанин, Т.Я. Великанова // *Порошковая металлургия*. — 2017. — № 1/2. — С. 102–114.
- 299 Сторчак-Федюк, А. М. Фазові рівноваги в системі Cu–Ti–Zr при температурі 750 °С. II. Ізотермічний переріз при вмісті міді від 50 до 100% (ат.) / А.М. Сторчак-Федюк, Л.В. Артюх, А.В. Гриців, П.Г. Агравал, М.А. Турчанин, Т.Я. Великанова // *Порошковая металлургия*. — 2017. — № 3/4. — С. 131–142.
- 300 Qin, P. G. The isothermal section of the Cu-Ti-Zr system at 1023 K measured with diffusion-triple approach / P.G. Qin, H. Wang, L.G. Zhang, H.S. Liu, Z.P. Jin // *Materials Science and Engineering A*. — 2008. — Vol. 476, № 1–2. — P. 83–88.
- 301 Hermans, G. N. Phase equilibria of the Cu-Zr-Ti ternary system at 703° C and the thermodynamic assessment and metallic glass region prediction of the Cu-Zr-Ti ternary system / G.N. Hermans, H.-M. Hsiao, P.-C. Kuo, P.K. Liaw, Y.-C. Li, S. Iikubo, Y.-W. Yen // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2021. — Vol. 551. — P. 120387.
- 302 Turchanin, M. A. Thermodynamic assessment of the Cu-Ti-Zr system. III. Cu-Ti-Zr system / M. Turchanin, T.Y. Velikanova, P. Agraval, A. Abdulov, others // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2008. — Vol. 47, № 9–10. — P. 586–606.
- 303 Yan, X. Crystal structure, phase stability and elastic properties of the Laves phase ZrTiCu₂ / X. Yan, X.-Q. Chen, A. Grytsiv, e.a. // *Intermetallics*. — 2008. — Vol. 16, № 5. — P. 651–657.
- 304 Турчанин, М. А. Термодинамическое описание системы Cu–Ti–Zr: Часть 1. Система Cu–Ti / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.Р. Абдулов // *Порошковая металлургия*. — 2008. — № 5/6. — С. 102–121.

- 305 Liu, J.L. Experimental investigation on phase equilibria of Cu–Ti–Hf system and performance of Cu (Ti, Hf)₂ phase / J. Liu, X. Huang, G. Li, G. Cai, H. Liu, Z. Jin // *Journal of Materials Science*. — 2018. — Vol. 53, № 10. — P. 7809–7821.
- 306 Ronto, V. Investigation of Solidification Behaviour in Cu-based Cu-Hf-Ti alloy system / V. Rontó, F. Tranta, J. Sólyom, Á. Kovács, P. Pekker // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. — 2012. — Vol. 27. — P. 012022.
- 307 Ronto, V. Microstructure and phase analysis by TEM in Cu-Hf-Ti alloys / V. Rontó, J. Sólyom, Á. Kovács, P. Pekker, I. Dódy // *Materials Science Forum*. — 2013. — Vol. 729. — P. 266–271.
- 308 Турчанин, М.А. Термодинамічне моделювання фазових рівноваг системі Cu–Hf–Ti / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, Г.О. Водопр'янова // *Современные проблемы физического материаловедения. Вып. 26: Труды Института пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ. Серия “Физико-химические основы технологии порошковых материалов”*. — Киев. — 2018. — P. 236–241.
- 309 Schwarz, R. B. The use of thermodynamic models in the prediction of the glass-forming range of binary alloys / R.B. Schwarz, P. Nash, D. Turnbull // *Journal of Materials Research*. — 1987. — Vol. 2, № 04. — P. 456–460.
- 310 Bormann, R. Application of the CALPHAD method for the prediction of amorphous phase formation / R. Bormann, F. Gärtner, K. Zöltzer // *Journal of the Less Common Metals*. — 1988. — Vol. 145. — P. 19–29.
- 311 Saunders, N. Free Energy Criteria for Glass Forming Alloys / N. Saunders, A.P. Miodownik // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. — 1983. — Vol. 87, № 9. — P. 830–834.
- 312 Турчанин, М. А. Термодинамика жидких сплавов и метастабильные фазовые равновесия в системе медь–титан / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.Н. Фесенко, и др. // *Порошк. металлургия*. — 2005. — № 5–6. — С. 67–80.
- 313 Turchanin, M. A. Thermodynamic assessment of the Cu-Ti-Zr system. II. Cu-Zr and Ti-Zr systems / M. Turchanin, P. Agraval, A. Abdulov // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 2008. — Vol. 47, № 7–8. — P. 428.
- 314 Agraval, P.G. Thermodynamic assessment of the Ni–Zr system / P.G. Agraval, M.A. Turchanin, I.S. Aliev // *XIV Intern. Scientific Conf. New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng., Czestochowa, Poland, 6-7 June, 2013. Ser. Monografie Nr 31*. — 2013. — Vol. 1. — P. 149–152.
- 315 Wang, T. Experimental study and reassessment of the Ni-Hf binary system / T. Wang, Z. Jin, J.-C. Zhao // *Zeitschrift für Metallkunde*. — 2001. — Vol. 92, № 5. — P. 441–446.

- 316 Agraval, P. Thermodynamic assessment of the glass-forming Fe-(Ti, Zr, Hf) systems / P.G. Agraval, M. Turchanin, L.A. Dreval // XVIII Intern. Scientific Conf. New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng., Czestochowa, Poland, 31 May -2 June, 2017. — 2017. — P. 47–52.
- 317 Buschow, K. H. J. Note on the formation, crystallization and electrical resistivity of amorphous hafnium-iron alloys / K.H.J. Buschow, N.M. Beekmans // Journal of the Less Common Metals. — 1980. — Vol. 72, № 1. — P. 141–145.
- 318 Servant, C. Thermodynamic Assessment of the Cu-Fe-Ni System / C. Servant, B. Sundman, O. Lyon // CALPHAD. — 2001. — Vol. 25, № 1. — P. 79–95.
- 319 Турчанин, М. А. Фазовые равновесия и термодинамика систем меди с 3d-металлами: Часть 5. Система медь–кобальт / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал // Порошковая металлургия. — 2007. — № 1–2. — С. 45–57.
- 320 Турчанин, М. А. Энтальпии смешения жидких сплавов и термодинамическое описание системы Cu–Fe–Co / М.А. Турчанин, Л.А. Древаль, А.Р. Абдулов, П.Г. Агравал // Порошковая металлургия. — 2011. — № 1–2. — С. 123–146.
- 321 Ohnuma, I. Phase Equilibria in the Fe-Co Binary System / I. Ohnuma, H. Enoki, O. Ikeda, e.a. // Acta Mater. — 2002. — Vol. 50. — P. 379–393.
- 322 Turchanin, M. A. Mixing enthalpies of liquid alloys and thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Ni system / M.A. Turchanin, T.Y. Velikanova, L.A. Dreval', e.a. // Powder Metall. Met. Ceram. — 2009. — Vol. 48, № 11–12. — P. 672–692.
- 323 Zhu, W.J. Experimental study and thermodynamic assessment of the Cu–Ni–Ti system / W. Zhu, L. Duarte, C. Leinenbach // CALPHAD. — 2014. — Vol. 47. — P. 9–22.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Список опублікованих праць за темою дисертації

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 сплавов железа с цирконием // Расплавы. – 2006. – № 6. – С. 25–29. (*Особистий внесок здобувача: планування, підготовка та проведення калориметричних досліджень, обробка результатів експериментів, розрахунки по MAP, 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 Abdulov1 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)*

написанні статті)

Видання 2-го квартилію 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.**, Водоп'янова 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 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. Турчанин 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, розрахунок 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 обговоренні 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*)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

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. Водоп'янова 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. Водоп'янова 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. Водоп'янова 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. Результати 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)*

ДОДАТОК Б

Склади швидкозагартованих та об'ємних аморфних сплавів систем
Co–(Ti, Zr, Hf), Cu–(Ti, Zr, Hf), Fe–(Ti, Zr, Hf) та Ni–(Ti, Zr, Hf) і температури
їх кристалізації T_x

Таблиця Б.1–Склади швидкозагартованих та об’ємних аморфних сплавів систем Co–(Ti, Zr, Hf), Cu–(Ti, Zr, Hf), Fe–(Ti, Zr, Hf) та Ni–(Ti, Zr, Hf) і температури їх кристалізації T_x

Система	Склад сплаву	T_x , К	Посилання
1	2	3	4
Co–Zr	Co ₂₂ Zr ₇₈	643	[102], метод спінінгування
	Co ₃₀ Zr ₇₀	700	
	Co ₃₆ Zr ₆₄	740	
	Co ₅₃ Zr ₄₇	785	
	Co ₉₀ Zr ₁₀	833	
	Co ₂₀ Zr ₈₀	-	[103], метод спінінгування
	Co ₃₀ Zr ₇₀	-	
	Co _{33,3} Zr _{66,7}	-	
	Co ₃₅ Zr ₆₅	-	
	Co ₄₀ Zr ₆₀	-	
	Co ₄₅ Zr ₅₅	-	
	Co ₅₂ Zr ₄₈	-	
	Co ₉₀ Zr ₁₀	-	
	Co ₉₃ Zr ₀₇	-	[104], метод спінінгування
	Co ₉₃ Zr ₀₈	-	
	Co ₉₀ Zr ₁₀	-	
	Co ₈₈ Zr ₁₂	-	
	Co ₅₀ Zr ₅₀	-	
	Co ₄₇ Zr ₅₃	-	
	Co ₄₅ Zr ₅₅	-	
	Co ₄₀ Zr ₆₀	-	
	Co ₂₅ Zr ₇₅	-	
	Co ₃₃ Zr ₆₇	-	
	Co ₂₀ Zr ₈₀	-	
	Co ₃₀ Zr ₇₀	-	[105], метод спінінгування
	Co ₃₅ Zr ₆₅	-	
	Co ₄₀ Zr ₆₀	-	
	Co ₄₅ Zr ₅₅	-	
	Co ₅₀ Zr ₅₀	-	
	Co _{57,5} Zr _{42,5}	-	
	Co ₆₀ Zr ₄₀	-	
	Co ₆₅ Zr ₃₅	-	
	Co _{67,5} Zr _{32,5}	-	
	Co ₇₀ Zr ₃₀	-	
	Co ₇₅ Zr ₂₅	-	
	Co ₈₀ Zr ₂₀	-	

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4
Co–Hf	Co ₂₂ Hf ₇₈	758	[102], метод спінінгування
	Co ₄₀ Hf ₆₀	823	
	Co ₉₁ Hf ₉	828	
Cu–Ti	Cu ₆₆ Ti ₃₄	697	[107], метод спінінгування
	Cu ₅₈ Ti ₄₂	701	
	Cu ₇₅ Ti ₂₅	627	
	Cu ₇₂ Ti ₂₈	677	
	Cu ₇₀ Ti ₃₀	692	
	Cu ₅₀ Ti ₅₀	680	
	Cu ₄₃ Ti ₅₇	680	
	Cu ₃₉ Ti ₆₁	657	
	Cu ₃₅ Ti ₆₅	639	
	Cu ₃₁ Ti ₆₉	630	
	Cu ₆₅ Ti ₃₅	653	[108], метод спінінгування
	Cu ₆₀ Ti ₄₀	663	
	Cu ₅₅ Ti ₄₅	648	
	Cu ₅₀ Ti ₅₀	623	
	Cu ₄₅ Ti ₅₅	603	
	Cu ₄₀ Ti ₆₀	598	
	Cu ₃₅ Ti ₆₅	583	
	Cu ₇₅ Ti ₂₅	644	[109], метод спінінгування
	Cu ₇₂ Ti ₂₈	673	
	Cu ₆₇ Ti ₃₃	700	
	Cu ₅₈ Ti ₄₂	700	
	Cu ₄₈ Ti ₅₂	692	
	Cu ₄₀ Ti ₆₀	674	
	Cu ₃₃ Ti ₆₇	661	
Cu ₃₀ Ti ₇₀	671		
Cu ₂₈ Ti ₇₂	682		
Cu ₇₀ Ti ₃₀	693	[110], метод спінінгування	
Cu ₆₆ Ti ₃₄	688		
Cu ₆₀ Ti ₄₀	683		
Cu ₅₈ Ti ₄₂	676		
Cu ₅₄ Ti ₄₆	673		
Cu ₅₀ Ti ₅₀	668		
Cu ₄₇ Ti ₅₃	654		
Cu ₄₃ Ti ₅₇	635		
Cu ₄₀ Ti ₆₀	630		
Cu ₆₆ Ti ₃₄	626	[113], метод спінінгування	
Cu ₆₀ Ti ₄₀	663		
Cu ₅₀ Ti ₅₀	683		

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4
Cu–Ti	$\text{Cu}_{43}\text{Ti}_{57}$	636	[113], метод спінінгування
	$\text{Cu}_{35}\text{Ti}_{65}$	597	
	$\text{Cu}_{75}\text{Ti}_{25}$	-	[111], метод спінінгування
	$\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$	-	
	$\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$	-	
	$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$	-	
	$\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60}$	-	
	$\text{Cu}_{35}\text{Ti}_{65}$	-	
	$\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$	-	[112], метод спінінгування
	$\text{Cu}_{55}\text{Ti}_{45}$	-	
$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$	-		
$\text{Cu}_{45}\text{Ti}_{55}$	-		
$\text{Cu}_{33}\text{Ti}_{67}$	-		
Cu–Zr	$\text{Cu}_{25}\text{Zr}_{75}$	-	[114], метод спінінгування
	$\text{Cu}_{28}\text{Zr}_{72}$	-	
	$\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{60}$	-	
	$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$	-	
	$\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{52}$	-	
	$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	-	
	$\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$	-	
	$\text{Cu}_{62}\text{Zr}_{38}$	-	
	$\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$	-	
	$\text{Cu}_{70}\text{Zr}_{30}$	-	
	$\text{Cu}_{88}\text{Zr}_{12}$	-	
	$\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$	-	
	$\text{Cu}_{25}\text{Zr}_{75}$	612	[115], метод спінінгування
	$\text{Cu}_{30}\text{Zr}_{70}$	668	
	$\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$	687	
	$\text{Cu}_{35}\text{Zr}_{65}$	684	
	$\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{60}$	720	
	$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$	719	
	$\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{53}$	725	
	$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	779	
	$\text{Cu}_{52}\text{Zr}_{48}$	738	
	$\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$	755	
	$\text{Cu}_{59}\text{Zr}_{41}$	789	
	$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$	753	
	$\text{Cu}_{70}\text{Zr}_{30}$	793	
$\text{Cu}_{26}\text{Zr}_{74}$	566	[116], метод спінінгування	
$\text{Cu}_{27}\text{Zr}_{73}$	557		
$\text{Cu}_{30}\text{Zr}_{70}$	590		
$\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$	623		

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4
Cu–Zr	Cu ₃₅ Zr ₆₅	637	[116], метод спінінгування
	Cu ₄₀ Zr ₆₀	748	
	Cu ₄₅ Zr ₅₅	685	
	Cu ₄₅ Zr ₅₄	673	
	Cu ₄₈ Zr ₅₂	675	
	Cu ₂₆ Zr ₇₄	566	
	Cu ₂₇ Zr ₇₃	557	
	Cu ₃₀ Zr ₇₀	590	
	Cu ₃₃ Zr ₆₇	623	
	Cu ₃₅ Zr ₆₅	637	
	Cu ₄₀ Zr ₆₀	748	
	Cu ₄₅ Zr ₅₅	685	
	Cu ₄₅ Zr ₅₄	673	
	Cu ₄₈ Zr ₅₂	675	
	Cu ₅₀ Zr ₅₀	675	
	Cu ₅₂ Zr ₄₈	717	
	Cu ₅₄ Zr ₄₆	694	
	Cu ₅₆ Zr ₄₄	689	
	Cu ₅₉ Zr ₄₁	719	
	Cu ₆₁ Zr ₃₉	739	
	Cu ₆₂ Zr ₃₈	744	
	Cu ₆₄ Zr ₃₆	747	
	Cu ₆₅ Zr ₃₅	752	
	Cu ₆₆ Zr ₃₄	745	
	Cu ₆₈ Zr ₃₂	728	
	Cu ₇₀ Zr ₃₀	698	
	Cu ₇₀ Zr ₃₀	660	[117], метод спінінгування
	Cu ₆₀ Zr ₄₀	680	
	Cu ₃₀ Zr ₇₀	650	
	Cu ₅₀ Zr ₅₀	695	
Cu ₄₀ Zr ₆₀	670		
Cu ₇₀ Zr ₃₀	767	[118], метод спінінгування	
Cu ₆₅ Zr ₃₅	788		
Cu ₆₀ Zr ₄₀	791		
Cu ₅₀ Zr ₅₀	722		
Cu ₄₅ Zr ₅₅	719		
Cu ₄₀ Zr ₆₀	687		
Cu ₃₀ Zr ₇₀	655		
Cu _{33,3} Zr _{66,7}	593	[120], метод спінінгування	
Cu ₄₅ Zr ₅₅	719	[119], метод спінінгування та лиття у мідну форму	
Cu ₆₀ Zr ₄₀	791		

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4
	Cu ₆₄ Zr ₃₆	787	[139], лиття у мідну форму
	Cu _{61,2} Zr _{38,2}	811	
	Cu ₆₀ Zr ₄₀	820	
	Cu ₅₀ Zr ₅₀	717	[141], лиття у мідну форму
	Cu ₄₈ Zr ₅₂	716	
	Cu ₅₄ Zr ₄₆	731	[142], лиття у мідну форму
	Cu ₆₂ Zr ₃₈	777	
	Cu ₆₄ Zr ₃₆	773	
	Cu ₆₆ Zr ₃₄	782	
	Cu _{58,2} Zr _{41,8}	752	[121], метод спінінгування
	Cu ₅₈ Zr ₄₂	750	
	Cu ₅₆ Zr ₄₄	737	
	Cu ₅₄ Zr ₄₆	731	
	Cu ₅₂ Zr ₄₈	726	
	Cu ₅₀ Zr ₅₀	719	
Cu ₄₈ Zr ₅₂	713		
Cu _{45,7} Zr _{54,3}	705		
Cu ₄₃ Zr ₅₇	696		
Cu ₄₀ Zr ₆₀	685		
Cu ₃₇ Zr ₆₃	679		
Cu ₃₄ Zr ₆₆	665		
Cu _{33,33} Zr _{66,67}	670		
Cu ₄₀ Zr ₆₀	-	[122], метод спінінгування	
Cu–Hf	Cu ₂₉ Hf ₇₁	740	[123], метод спінінгування
	Cu ₃₅ Hf ₆₅	750	
	Cu ₄₀ Hf ₆₀	760	
	Cu ₄₅ Hf ₅₅	770	
	Cu ₅₀ Hf ₅₀	780	
	Cu ₅₅ Hf ₄₅	790	
	Cu ₅₆ Hf ₄₄	831	
	Cu ₆₀ Hf ₄₀	765	
	Cu ₇₀ Hf ₃₀	780	[117], метод спінінгування
	Cu ₆₀ Hf ₄₀	780	
	Cu ₅₀ Hf ₅₀	800	
	Cu ₄₀ Hf ₆₀	770	
	Cu ₃₀ Hf ₇₀	760	
	Cu ₇₀ Hf ₃₀	825	[118], метод спінінгування
	Cu ₆₀ Hf ₄₀	822	
Cu ₅₅ Hf ₄₅	830		
Cu ₅₀ Hf ₅₀	817		
Cu ₄₀ Hf ₆₀	786		
Cu ₃₀ Hf ₇₀	734		

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4
Cu–Hf	Cu ₆₀ Hf ₄₀	827	[119], метод спінінгування та лиття у мідну форму
	Cu ₅₅ Hf ₄₅	830	
	Cu ₆₂ Hf ₃₈	850	
	Cu ₆₄ Hf ₃₆	784	
	Cu ₆₆ Hf ₃₄	784	
	Cu ₆₈ Hf ₃₂	792	[140], лиття у мідну форму
	Cu ₇₀ Hf ₃₀	-	[124], метод спінінгування
Cu ₆₅ Hf ₃₅	-		
Cu ₆₀ Hf ₄₀	-		
Cu ₅₀ Hf ₅₀	-		
Cu ₄₀ Hf ₆₀	-		
Cu ₃₀ Hf ₇₀	-		
Ni–Ti	Ni ₄₅ Ti ₅₅	-	[111], метод спінінгування
	Ni ₄₀ Ti ₆₀	-	
	Ni ₃₃ Ti ₆₇	-	
	Ni ₃₀ Ti ₇₀	-	
	Ni ₆₃ Ti ₃₇	772	[125], метод спінінгування
	Ni ₆₆ Ti ₄₄	902	
	Ni ₆₄ Ti ₄₆	890	
	Ni ₅₂ Ti ₄₈	878	
	Ni ₅₀ Ti ₅₀	851	
	Ni ₄₈ Ti ₅₂	921	
	Ni ₄₂ Ti ₅₈	807	
	Ni ₄₄ Ti ₆₆	740	
	Ni ₇₃ Ti ₂₇	-	[126], метод спінінгування
Ni ₆₂ Ti ₃₈	-		
Ni ₆₀ Ti ₄₀	-		
Ni–Zr	Ni _{92,5} Zr _{09,5}	717	[127], метод спінінгування
	Ni ₉₀ Zr ₁₀	741	
	Ni ₆₄ Zr ₃₆	845	[128], метод спінінгування
	Ni ₅₀ Zr ₅₀	660	
	Ni ₄₀ Zr ₆₀	684	
	Ni ₃₀ Zr ₇₀	612	
	Ni ₆₀ Zr ₄₀	645	[117], метод спінінгування
	Ni ₅₀ Zr ₅₀	650	
	Ni ₄₀ Zr ₆₀	670	
	Ni ₃₀ Zr ₇₀	660	
Ni ₆₇ Zr ₃₃	851	[129], метод спінінгування	
Ni ₃₃ Zr ₆₇	600		
Ni ₆₅ Zr ₃₅	863	[130], метод спінінгування	

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4
Ni–Zr	Ni ₅₀ Zr ₅₀	785	[131], метод спінінгування
	Ni ₃₆ Zr ₆₄	721	
	Ni ₃₃ Zr ₆₇	723	
	Ni ₃₀ Zr ₇₀	652	
Ni–Hf	Ni ₈₉ Hf ₁₁	728	[106], метод спінінгування
	Ni ₆₄ Hf ₃₆	923	
	Ni ₃₈ Hf ₆₂	808	
	Ni ₂₅ Hf ₇₅	753	
	Ni ₂₀ Hf ₈₀	738	
	Ni ₇₀ Hf ₃₀	879	[132], метод спінінгування
	Ni ₆₈ Hf ₃₂	899	
	Ni ₆₇ Hf ₃₃	904	
	Ni ₆₆ Hf ₃₄	912	
	Ni ₆₅ Hf ₃₅	911	
	Ni ₆₃ Hf ₃₇	888	
	Ni ₆₁ Hf ₃₉	824	
	Ni ₅₉ Hf ₄₁	761	
	Ni ₄₆ Hf ₅₄	839	
	Ni ₄₃ Hf ₅₇	835	
	Ni ₄₂ Hf ₅₈	828	
	Ni ₄₁ Hf ₅₉	825	
	Ni ₃₈ Hf ₆₂	804	
	Ni ₃₅ Hf ₆₅	787	
	Ni ₃₄ Hf ₆₆	779	
	Ni ₃₂ Hf ₆₈	771	
	Ni ₃₀ Hf ₇₀	765	
	Ni ₂₈ Hf ₇₂	761	[117], метод спінінгування
	Ni ₂₂ Hf ₇₇	721	
	Ni ₇₀ Hf ₃₀	690	
	Ni ₆₀ Hf ₄₀	700	
	Ni ₅₀ Hf ₅₀	760	
	Ni ₄₀ Hf ₆₀	780	
Ni ₃₀ Hf ₇₀	800		
Fe–Zr	Fe ₉₃ Zr ₀₇	-	[133], метод спінінгування
	Fe ₉₂ Zr ₀₈	-	
	Fe ₉₁ Zr ₀₉	-	
	Fe ₉₀ Zr ₁₀	-	
	Fe ₈₉ Zr ₁₁	-	
	Fe ₈₈ Zr ₁₂	-	
	Fe ₄₃ Zr ₅₇	-	
	Fe ₄₀ Zr ₆₀	-	
	Fe ₃₇ Zr ₆₃	-	
Fe ₃₅ Zr ₆₅	-		

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4
Fe–Zr	Fe ₃₃ Zr ₆₇	-	[133], метод спінінгування
	Fe ₂₉ Zr ₇₁	-	
	Fe ₂₄ Zr ₇₆	-	
	Fe ₃₁ Zr ₆₉	684	[133], метод спінінгування
	Fe ₃₀ Zr ₇₀	676	
	Fe ₂₉ Zr ₇₁	687	
	Fe ₂₈ Zr ₇₂	692	
	Fe ₂₇ Zr ₇₃	698	
	Fe ₂₆ Zr ₇₄	687	
	Fe ₂₄ Zr ₇₆	662	
	Fe ₂₂ Zr ₇₈	677	
	Fe ₂₁ Zr ₇₉	689	
	Fe ₂₀ Zr ₈₀	664	
	Fe ₁₉ Zr ₈₁	673	
	Fe ₁₈ Zr ₈₂	668	
	Fe ₉₃ Zr ₀₇	806	[127], метод спінінгування
	Fe ₉₀ Zr ₁₀	867	
	Fe ₈₈ Zr ₁₂	882	
	Fe ₉₃ Zr ₀₇	-	[104], метод спінінгування
Fe ₉₂ Zr ₀₈	-		
Fe ₉₀ Zr ₁₀	-		
Fe ₈₉ Zr ₁₁	-		
Fe ₈₈ Zr ₁₂	-		
Fe ₄₃ Zr ₅₇	-		
Fe ₄₀ Zr ₆₀	-		
Fe ₃₇ Zr ₆₃	-		
Fe ₃₅ Zr ₆₅	-		
Fe ₃₃ Zr ₆₇	-		
Fe ₂₉ Zr ₇₁	-		
Fe ₂₄ Zr ₇₆	-		
Fe ₉₁ Zr ₀₉	-		
Fe ₉₀ Zr ₁₀	-		
Fe ₈₉ Zr ₁₁	-	[134], метод спінінгування	
Fe ₃₀ Zr ₇₀	-		
Fe ₂₉ Zr ₇₁	-		
Fe ₂₈ Zr ₇₂	-		
Fe ₄₃ Zr ₅₇	-		
Fe ₃₅ Zr ₆₅	-		
Fe ₉₀ Zr ₁₀	820	[135], метод спінінгування	
Fe ₃₃ Zr ₆₇	700		
Fe ₂₅ Zr ₇₅	-	[122], метод спінінгування	

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4
Fe–Hf	Fe ₄₀ Hf ₆₀	866	[123], метод спінінгування
	Fe ₃₈ Hf ₆₂	845	
	Fe ₃₀ Hf ₇₀	779	
	Fe ₃₅ Hf ₇₅	768	
	Fe ₂₀ Hf ₈₀	745	
	Fe ₁₈ Hf ₈₂	740	
	Fe ₉₂ Hf ₀₈	805	[137], метод спінінгування
	Fe ₉₁ Hf ₀₉	863	
	Fe ₉₀ Hf ₁₀	874	
	Fe ₉₀ Hf ₁₀	-	[138], метод спінінгування
	Fe ₄₃ Hf ₅₇	-	
	Fe ₄₀ Hf ₆₀	-	
	Fe ₃₅ Hf ₆₅	-	
	Fe ₃₅ Hf ₇₅	-	
	Fe ₂₀ Hf ₈₀	-	

ДОДАТОК В

Склади аморфних трикомпонентних сплавів і
температури їх кристалізації T_x та методи отримання

Таблиця В.1 – Склади аморфних трикомпонентних сплавів і температури їх кристалізації T_x та методи отримання

Система	Склад сплаву	T_x , К	Посилання
1	2	3	4
Co–Cu–Ti	Co ₅ Cu ₄₅ Ti ₅₀	-	[150], метод спінігування
	Co ₁₀ Cu ₄₀ Ti ₅₀	-	
	Co ₁₅ Cu ₃₅ Ti ₅₀	-	
Co–Cu–Zr	Co _{40,8} Cu _{27,2} Zr ₃₂	787	[144], метод спінігування
	Co _{37,8} Cu _{25,2} Zr ₃₇	780	
	Co ₂ Cu ₄₉ Zr ₄₉	714	[145], метод спінігування
	Co ₅ Cu _{47,5} Zr _{47,5}	717	
	Co _{12,5} Cu _{42,5} Zr ₄₅	726	
	Co _{22,5} Cu ₄₀ Zr _{22,5}	764	
	Co ₃₀ Cu ₃₅ Zr ₃₅	767	
	Co _{0,5} Cu _{49,5} Zr ₅₀	713	[146], метод спінігування
	Co ₂ Cu ₄₈ Zr ₅₀	713	
	Co ₄ Cu ₄₆ Zr ₅₀	729	
	Co ₅ Cu ₄₅ Zr ₅₀	712	
	Co _{7,5} Cu _{42,5} Zr ₅₀	717	
	Co ₁₀ Cu ₄₀ Zr ₅₀	728	
	Cu–Fe–Ti	Cu ₃₅ Fe ₅ Ti ₆₀	671
Cu ₄₅ Fe ₅ Ti ₅₀		690	
Cu ₅₅ Fe ₅ Ti ₄₀		715	
Cu _{47,5} Fe ₅ Ti _{47,5}		-	[150], метод спінігування
Cu ₄₅ Fe ₁₀ Ti ₄₅		-	
Cu _{42,5} Fe ₁₅ Ti _{42,5}	-		
Cu ₄₀ Fe ₂₀ Ti ₄₀	-		
Cu–Fe–Zr	Cu ₅₉ Fe ₁ Zr ₄₀	793	[148], метод спінігування
	Cu ₅₇ Fe ₃ Zr ₄₀	790	
	Cu ₅₅ Fe ₅ Zr ₄₀	788	
	Cu ₅₃ Fe ₇ Zr ₄₀	783	
	Cu ₅₀ Fe ₁₀ Zr ₄₀	763	
	Cu ₃₀ Fe ₃₀ Zr ₄₀	-	[122], метод спінігування
	Cu ₂₀ Fe ₂₀ Zr ₆₀	-	
	Cu ₂₈ Fe ₁₂ Zr ₆₀	-	
	Cu ₁₀ Fe ₁₀ Zr ₈₀	-	
Cu–Ni–Ti	Cu ₅₀ Ni ₁₀ Ti ₄₀	-	[111], метод спінігування
	Cu ₄₅ Ni ₁₀ Ti ₄₅	-	

Продовження табл. В.1

1	2	3	4
Cu–Ni–Ti	Cu ₄₀ Ni ₁₀ Ti ₅₀	-	[111], метод спінінгування
	Cu ₃₀ Ni ₁₀ Ti ₆₀	-	
	Cu ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₇₀	-	
	Cu ₁₀ Ni ₂₀ Ti ₇₀	-	
	Cu ₂₀ Ni ₁₀ Ti ₇₀	-	
	Cu ₁₅ Ni ₂₀ Ti ₆₅	-	
	Cu ₂₀ Ni ₂₀ Ti ₆₀	-	
	Cu ₃₀ Ni ₂₀ Ti ₅₀	-	
	Cu ₄₀ Ni ₂₀ Ti ₄₀	-	
	Cu ₅₀ Ni ₂₀ Ti ₃₀	-	
	Cu ₄₀ Ni ₂₀ Ti ₃₀	-	
	Cu ₃₀ Ni ₃₀ Ti ₄₀	-	
	Cu ₂₅ Ni ₂₅ Ti ₅₀	707	
	Cu ₂₀ Ni ₃₀ Ti ₅₀	-	
	Cu ₁₀ Ni ₃₀ Ti ₆₀	-	
	Cu ₁₅ Ni ₆₅ Ti ₂₀	-	
	Cu ₁₅ Ni ₇₀ Ti ₁₅	-	
	Cu ₁₆ Ni ₂₃ Ti ₆₁	-	
	Cu ₁₃ Ni ₂₇ Ti ₆₀	-	[149], метод спінінгування
	Cu ₂₀ Ni ₂₀ Ti ₆₀	-	
	Cu ₂₇ Ni ₁₃ Ti ₆₀	-	
	Cu ₄₅ Ni ₅ Ti ₅₀	-	[150], метод спінінгування
	Cu ₄₀ Ni ₁₀ Ti ₅₀	-	
Cu ₃₅ Ni ₁₅ Ti ₅₀	-		
Cu ₃₀ Ni ₂₀ Ti ₅₀	-		
Cu ₄₃ Ni ₇ Ti ₅₀	704	[152], лиття в мідну форму	
Cu ₃₉ Ni ₈ Ti ₅₃	698		
Cu ₃₆ Ni ₉ Ti ₅₅	692		
Cu ₄₅ Ni ₅ Ti ₅₀	689	[151], лиття в мідну форму	
Cu ₄₂ Ni ₈ Ti ₅₀	713		
Cu ₃₉ Ni ₁₁ Ti ₅₀	677		
Cu–Ni–Zr	Cu ₅₈ Ni ₂ Zr ₄₀	-	[153], метод спінінгування
	Cu ₅₆ Ni ₄ Zr ₄₀	-	
	Cu ₅₄ Ni ₆ Zr ₄₀	-	
	Cu ₅₀ Ni ₁₀ Zr ₄₀	-	
	Cu ₆₀ Ni ₂ Zr ₃₈	-	
	Cu ₆₀ Ni ₄ Zr ₄₆	-	
	Cu ₆₀ Ni ₆ Zr ₃₄	-	
	Cu ₆₀ Ni ₁₀ Zr ₃₀	-	

Продовження табл. В.1

1	2	3	4
Cu–Ni–Zr	Cu ₄₀ Ni ₁₀ Zr ₅₀	-	[156], лиття в мідну форму
Cu–Ni–Hf	Cu ₆₀ Ni ₂₀ Hf ₂₀	660	[117], метод спінінгування
	Cu ₅₀ Ni ₃₀ Hf ₂₀	700	
	Cu ₄₀ Ni ₄₀ Hf ₂₀	700	
	Cu ₃₀ Ni ₅₀ Hf ₂₀	720	
	Cu ₂₀ Ni ₅₀ Hf ₂₀	740	
	Cu ₁₀ Ni ₇₀ Hf ₂₀	750	
	Cu ₁₀ Ni ₆₀ Hf ₃₀	720	
	Cu ₂₀ Ni ₅₀ Hf ₃₀	740	
	Cu ₃₀ Ni ₄₀ Hf ₃₀	745	
	Cu ₅₀ Ni ₂₀ Hf ₃₀	755	
	Cu ₆₀ Ni ₁₀ Hf ₃₀	765	
	Cu ₁₀ Ni ₅₀ Hf ₄₀	780	
	Cu ₂₀ Ni ₄₀ Hf ₄₀	740	
	Cu ₁₀ Ni ₅₀ Hf ₄₀	750	
	Cu ₃₀ Ni ₃₀ Hf ₄₀	760	
	Cu ₄₀ Ni ₂₀ Hf ₄₀	770	
	Cu ₃₀ Ni ₃₀ Hf ₄₀	780	
	Cu ₅₀ Ni ₁₀ Hf ₄₀	765	
	Cu ₃₀ Ni ₂₅ Hf ₄₅	770	
	Cu ₂₀ Ni ₃₅ Hf ₄₅	775	
	Cu ₁₀ Ni ₅₀ Hf ₄₀	765	
	Cu ₁₀ Ni ₄₀ Hf ₅₀	760	
	Cu ₂₀ Ni ₃₀ Hf ₅₀	770	
	Cu ₂₅ Ni ₂₅ Hf ₅₀	775	
	Cu ₃₀ Ni ₂₀ Hf ₅₀	780	
	Cu ₃₅ Ni ₁₅ Hf ₅₀	730	
	Cu ₄₀ Ni ₁₀ Hf ₅₀	780	
	Cu ₁₅ Ni ₃₀ Hf ₅₅	780	
	Cu ₂₅ Ni ₂₀ Hf ₅₅	780	
	Cu ₃₀ Ni ₁₅ Hf ₅₅	780	
	Cu ₁₀ Ni ₃₀ Hf ₆₀	780	
	Cu ₂₀ Ni ₂₀ Hf ₆₀	780	
	Cu ₃₀ Ni ₁₀ Hf ₆₀	790	
Cu ₆₅ Ni ₁₅ Hf ₂₀	780		
Cu ₁₀ Ni ₂₀ Hf ₇₀	760		
Cu ₂₀ Ni ₁₀ Hf ₇₀	750		
Cu ₁₀ Ni ₁₅ Hf ₇₅	760		
Cu ₁₀ Ni ₆₀ Hf ₃₀	720		
Cu ₂₀ Ni ₅₀ Hf ₃₀	740		

Продовження табл. В.1

1	2	3	4
Cu–Ni–Hf	Cu ₃₀ Ni ₄₀ Hf ₃₀	745	[117], метод спінінгування
	Cu ₅₀ Ni ₂₀ Hf ₃₀	755	
	Cu ₆₀ Ni ₁₀ Hf ₃₀	765	
	Cu ₁₀ Ni ₅₀ Hf ₄₀	780	
	Cu ₂₀ Ni ₄₀ Hf ₄₀	740	
	Cu ₁₀ Ni ₅₀ Hf ₄₀	750	
	Cu ₃₀ Ni ₃₀ Hf ₄₀	760	
	Cu ₄₀ Ni ₂₀ Hf ₄₀	770	
	Cu ₃₀ Ni ₃₀ Hf ₄₀	780	
	Cu ₅₀ Ni ₁₀ Hf ₄₀	765	
	Cu ₃₀ Ni ₂₅ Hf ₄₅	770	
	Cu ₂₀ Ni ₃₅ Hf ₄₅	775	
	Cu ₁₀ Ni ₅₀ Hf ₄₀	765	
	Cu ₁₀ Ni ₄₀ Hf ₅₀	760	
	Cu ₂₀ Ni ₃₀ Hf ₅₀	770	
	Cu ₂₅ Ni ₂₅ Hf ₅₀	775	
	Cu ₃₀ Ni ₂₀ Hf ₅₀	780	
	Cu ₃₅ Ni ₁₅ Hf ₅₀	730	
	Cu ₄₀ Ni ₁₀ Hf ₅₀	780	
	Cu ₁₅ Ni ₃₀ Hf ₅₅	780	
	Cu ₂₅ Ni ₂₀ Hf ₅₅	780	
	Cu ₃₀ Ni ₁₅ Hf ₅₅	780	
	Cu ₁₀ Ni ₃₀ Hf ₆₀	780	
	Cu ₂₀ Ni ₂₀ Hf ₆₀	780	
	Cu ₃₀ Ni ₁₀ Hf ₆₀	790	
	Cu ₆₅ Ni ₁₅ Hf ₂₀	780	
	Cu ₁₀ Ni ₂₀ Hf ₇₀	760	
	Cu ₂₀ Ni ₁₀ Hf ₇₀	750	
Cu ₁₀ Ni ₁₅ Hf ₇₅	760		
Cu–Ti–Zr	Cu ₃₉ Ti ₁₇ Zr ₄₄	-	[113], метод спінінгування
	Cu ₃₉ Ti ₂₁ Zr ₄₀	-	
	Cu ₄₀ Ti ₃₀ Zr ₃₀	-	
	Cu ₄₄ Ti ₁₀ Zr ₄₆	-	
	Cu ₄₄ Ti ₁₆ Zr ₄₀	-	
	Cu ₄₅ Ti ₂₀ Zr ₃₅	-	
	Cu ₄₅ Ti ₂₅ Zr ₃₀	-	
	Cu ₄₇ Ti ₃₅ Zr ₁₈	-	
	Cu ₅₀ Ti ₁₅ Zr ₃₅	-	
	Cu ₅₀ Ti ₃₀ Zr ₂₀	-	
	Cu ₅₄ Ti ₁₁ Zr ₃₅	-	

Продовження табл. В.1

1	2	3	4
Cu–Ti–Zr	Cu ₅₅ Ti ₂₀ Zr ₂₅	-	[113], метод спінігування
	Cu ₅₅ Ti ₂₅ Zr ₂₀	-	
	Cu ₆₀ Ti ₂₅ Zr ₁₅	-	
	Cu ₆₅ Ti ₂₀ Zr ₁₅	-	
	Cu ₆₀ Ti ₂₅ Zr ₁₅	-	[157], метод спінігування
	Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr ₅	-	[158], метод спінігування
	Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr ₁₀	-	
	Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr ₁₅	-	
	Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr ₂₀	-	
	Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr _{22,5}	-	
	Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr ₂₅	-	
	Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr _{32,5}	-	
	Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr ₃₅	-	
	Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr ₄₀	-	
	Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr ₄₅	-	
Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr ₅₀	-		
Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr ₅₅	-		
Cu _{33,3} Ti _{61,7} Zr ₆₀	-		
Cu ₅₀ Ti _{2,5} Zr _{47,5}	-	[159], метод спінігування	
Cu ₅₀ Ti ₅ Zr ₄₅	-		
Cu ₅₀ Ti ₁₀ Zr ₄₀	-		
Cu ₅₀ Ti _{12,5} Zr _{37,5}	-		
Cu ₅₀ Ti ₁₅ Zr ₃₅	-		
Cu ₅₀ Ti _{17,5} Zr _{32,5}	-		
Cu ₅₀ Ti ₂₀ Zr ₃₀	-		
Cu ₅₀ Ti _{22,5} Zr _{27,5}	-	[159], метод спінігування	
Cu ₅₀ Ti ₂₅ Zr ₂₅	-		
Cu ₅₀ Ti _{27,5} Zr _{22,5}	-		
Cu ₅₀ Ti ₃₀ Zr ₂₀	-		
Cu ₅₀ Ti _{32,5} Zr _{17,5}	-		
Cu ₅₀ Ti ₃₅ Zr ₁₅	-		
Cu ₅₀ Ti _{37,5} Zr _{12,5}	-		
Cu ₅₀ Ti ₄₀ Zr ₁₀	-		
Cu ₅₀ Ti _{42,5} Zr _{7,5}	-		
Cu ₅₀ Ti ₄₅ Zr ₅	-		
Cu ₅₀ Ti _{47,5} Zr _{2,5}	-		
Cu ₃₀ Ti ₃₀ Zr ₄₀	-		
Cu ₃₀ Ti ₄₀ Zr ₃₀	-		

Продовження табл. В.1

1	2	3	4
Cu–Ti–Zr	Cu ₃₀ Ti ₅₀ Zr ₂₀	-	[160], метод спінінгування
	Cu ₄₀ Ti ₁₀ Zr ₅₀	-	
	Cu ₄₀ Ti ₂₀ Zr ₄₀	-	
	Cu ₄₀ Ti ₃₀ Zr ₃₀	-	
	Cu ₄₀ Ti ₄₀ Zr ₂₀	-	
	Cu ₄₀ Ti ₅₀ Zr ₁₀	-	
	Cu ₅₀ Ti ₁₀ Zr ₄₀	-	
	Cu ₅₀ Ti ₂₀ Zr ₃₀	-	
	Cu ₅₀ Ti ₃₀ Zr ₂₀	-	
	Cu ₅₀ Ti ₄₀ Zr ₁₀	-	
	Cu ₆₀ Ti ₁₀ Zr ₃₀	-	
	Cu ₆₀ Ti ₂₀ Zr ₂₀	-	
	Cu ₆₀ Ti ₃₀ Zr ₁₀	-	
	Cu ₆₀ Ti ₁₀ Zr ₃₀	-	
	Cu ₆₀ Ti ₂₀ Zr ₂₀	-	
	Cu ₆₀ Ti ₃₀ Zr ₁₀	-	
	Cu ₆₀ Ti ₁₀ Zr ₃₀	741	[161], метод спінінгування
	Cu ₆₀ Ti ₁₅ Zr ₂₅	729	
	Cu ₆₀ Ti ₁₈ Zr ₂₂	735	
	Cu ₆₀ Ti ₂₀ Zr ₂₀	718	
	Cu ₆₀ Ti ₂₅ Zr ₁₅	736	
	Cu ₅₀ Ti ₅ Zr ₄₅	740	[162], метод спінінгування та лиття в мідну форму
	Cu ₅₀ Ti _{7,5} Zr _{42,5}	717	
	Cu ₅₀ Ti ₁₀ Zr ₄₀	743	
	Cu ₅₀ Ti ₁₅ Zr ₃₅	705	
	Cu ₅₀ Ti ₂₅ Zr ₂₅	697	
	Cu ₅₀ Ti ₃₅ Zr ₁₅	694	
Cu ₅₀ Ti ₄₀ Zr ₁₀	696		
Cu ₅₀ Ti ₄₅ Zr ₅	687		
Cu ₆₀ Ti ₁₈ Zr ₂₂	780	[142], лиття у мідну форму	
Cu ₅₀ Ti ₉ Zr ₄₁	704		
Cu ₆₀ Ti ₁₀ Zr ₃₀	754		
Cu ₆₄ Ti _{7,5} Zr _{28,5}	769	[177], лиття в мідну форму	
Cu _{62,3} Ti ₁₀ Zr _{27,7}	756		
Cu _{60,6} Ti _{12,5} Zr _{26,9}	740		
Cu _{58,8} Ti ₁₅ Zr _{26,2}	729		
Cu _{57,2} Ti _{7,5} Zr _{35,3}	732		
Cu _{56,2} Ti ₉ Zr _{34,8}	725		
Cu _{55,6} Ti ₁₀ Zr _{34,4}	718		

Продовження табл. В.1

1	2	3	4
Cu–Ti–Zr	Cu ₅₅ Ti ₁₁ Zr ₃₄	716	[177], лиття в мідну форму
	Cu _{54,1} Ti _{12,5} Zr _{33,4}	678	
	Cu _{53,2} Ti ₅ Zr _{41,8}	741	
	Cu _{51,5} Ti ₈ Zr _{40,5}	710	
	Cu _{50,4} Ti ₁₀ Zr _{39,6}	702	
	Cu _{49,3} Ti ₁₂ Zr _{38,7}	660	
	Cu _{46,8} Ti _{16,5} Zr _{36,7}	685	
	Cu ₅₀ Ti ₅ Zr ₄₅	-	[171], лиття в мідну форму
	Cu _{54,1} Ti _{7,7} Zr _{38,2}	723	[172], лиття в мідну форму
	Cu ₅₂ Ti ₆ Zr ₄₂	745	[163], метод спінінгування та лиття в мідну форму
	Cu ₅₁ Ti ₇ Zr ₄₂	738	
	Cu ₅₁ Ti ₈ Zr ₄₂	727	
	Cu ₅₁ Ti ₉ Zr ₄₀	724	
	Cu ₆₀ Ti ₃ Zr ₃₇	777	[173], лиття в мідну форму
	Cu ₆₀ Ti ₅ Zr ₃₅	773	
	Cu ₆₀ Ti ₇ Zr ₃₃	768	
	Cu ₆₀ Ti ₈ Zr ₃₂	760	
	Cu ₆₀ Ti ₁₀ Zr ₃₀	741	
	Cu ₅₀ Ti _{2,5} Zr _{47,5}	731	[174], лиття в мідну форму
	Cu ₅₀ Ti ₅ Zr ₄₅	741	
Cu ₅₀ Ti _{7,5} Zr _{42,5}	723		
Cu ₅₀ Ti ₂₅ Zr ₂₅	719	[164], метод спінінгування	
Cu ₅₀ Ti ₁₆ Zr ₃₄	720		
Cu ₅₀ Ti _{2,5} Zr _{47,5}	728	[165], метод спінінгування	
Cu ₅₀ Ti ₅ Zr ₄₅	740		
Cu ₅₀ Ti _{7,5} Zr _{42,5}	722		
Cu ₅₀ Ti ₁₀ Zr ₄₀	708		
Cu ₅₆ Ti ₂₈ Zr ₁₆	713	[175], лиття в мідну форму	
Cu _{56,4} Ti _{9,8} Zr _{33,8}	726		
Cu ₆₀ Ti ₁₅ Zr ₂₅	762	[166], метод спінінгування	
Cu ₅₅ Ti ₁₀ Zr ₃₅	-	[167], метод спінінгування	
Cu ₅₀ Ti ₁₀ Zr ₄₀	-		
Cu ₆₀ Ti ₂₀ Zr ₂₀	-	[168], метод спінінгування	
Cu ₅₅ Ti ₂₉ Zr ₁₆	-	[169], метод спінінгування	
Cu ₆₀ Ti ₂₀ Zr ₂₀	-		

Продовження табл. В.1

1	2	3	4
Cu–Ti–Zr	$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_8\text{Zr}_{42}$	716	[176], лиття в мідну форму
	$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_6\text{Zr}_{44}$	734	
	$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_4\text{Zr}_{46}$	738	
	$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_2\text{Zr}_{48}$	733	
Cu–Ti–Hf	$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_5\text{Ti}_{35}$	-	[118], метод спінігування та МФ
	$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{30}$	-	
	$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{15}\text{Ti}_{25}$	-	
	$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{20}\text{Ti}_{20}$	-	
	$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$	795	
	$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{10}$	785	
	$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{40}\text{Ti}_5$	799	[178], метод спінігування та лиття в мідну форму
	$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$	763	
	$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$	755	
	$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$	743	
	$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{20}\text{Ti}_{25}$	734	
	$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{15}\text{Ti}_{30}$	721	
	$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{35}$	707	
	$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_5\text{Ti}_{40}$	696	
	$\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_5$	795	
	$\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{10}$	785	
	$\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{20}\text{Ti}_{15}$	765	
	$\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{15}\text{Ti}_{20}$	754	
	$\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{25}$	707	
	$\text{Cu}_{65}\text{Hf}_5\text{Ti}_{30}$	723	
	$\text{Cu}_{57.5}\text{Hf}_{27.5}\text{Ti}_{15}$	729	[179], лиття в мідну форму
	$\text{Cu}_{57.5}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{17.5}$	722	
	$\text{Cu}_{62.5}\text{Hf}_{22.5}\text{Ti}_{15}$	737	
	$\text{Cu}_{62.5}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{12.5}$	743	
	$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{22.5}\text{Ti}_{17.5}$	723	
	$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{27.5}\text{Ti}_{12.5}$	730	
	$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{28.75}\text{Ti}_{11.25}$	746	
	$\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{25}$	>738	[164], метод спінігування
Cu–Zr–Hf	$\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{25}\text{Zr}_{25}$	783	[164], метод спінігування
Ni–Ti–Zr	$\text{Ni}_{31,35}\text{Ti}_5\text{Zr}_{63,65}$	-	[154], метод спінігування
	$\text{Ni}_{29,7}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{60,3}$	-	
	$\text{Ni}_{28,05}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{56,95}$	-	
	$\text{Ni}_{26,4}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{53,6}$	-	
	$\text{Ni}_{24,75}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{50,25}$	-	

Продовження табл. В.1

1	2	3	4
Ni-Ti-Zr	Ni _{33,3} Ti _{60,4} Zr _{6,3}	757	[180], метод спінігування
	Ni _{33,3} Ti _{56,5} Zr _{10,2}	776	
	Ni _{33,3} Ti ₄₉ Zr _{17,7}	817	
	Ni _{33,3} Ti _{44,7} Zr ₂₂	820	
	Ni _{33,3} Ti _{40,7} Zr ₂₆	806	
	Ni _{33,3} Ti _{22,7} Zr ₄₄	775	
	Ni _{33,3} Ti _{13,3} Zr _{53,4}	753	
	Ni _{33,3} Ti _{6,7} Zr ₆₀	669	
	Ni ₂₀ Ti ₂₅ Zr ₅₅	757	[181], метод спінігування
	Ni ₂₅ Ti ₅₅ Zr ₂₀	-	
Ni-Ti-Zr	Ni ₁₇ Zr _{41,5} Ti _{41,5}	675	[182], метод спінігування
	Ni ₅₀ Zr ₂₅ Ti ₂₅	675	
	Ni ₂₅ Zr ₆₅ Ti ₁₀	623	[183], метод спінігування
	Ni ₃₀ Zr ₆₀ Ti ₁₀	668	
	Ni ₃₅ Zr ₅₅ Ti ₁₀	688	
	Ni ₄₀ Zr ₅₀ Ti ₁₀	712	
Ni ₄₅ Zr ₄₅ Ti ₁₀	786		
Ni ₄₅ Zr ₃₅ Ti ₂₀	-	[184]	
Ni-Ti-Hf	Ni ₁₇ Ti _{41,5} Hf _{41,5}	738	[182], метод спінігування
Ni-Zr-Hf	Ni ₃₃ Zr _{10,05} Hf _{56,95}	-	[185], метод спінігування
	Ni ₃₃ Zr _{20,1} Hf _{46,9}	-	
	Ni ₃₃ Zr _{33,5} Hf _{33,5}	-	
	Ni ₃₃ Zr _{53,6} Hf _{13,4}	-	
	Ni ₁₇ Zr _{41,5} Hf _{41,5}	728	[182], метод спінігування
	Ni ₆₄ Zr ₃₃ Hf ₃	-	[186], метод спінігування
	Ni ₆₄ Zr ₃₀ Hf ₆	-	
	Ni ₆₄ Zr ₂₇ Hf ₉	-	
	Ni ₆₄ Zr ₂₄ Hf ₁₂	-	
Ni ₆₄ Zr ₁₈ Hf ₁₈	-		
Ni ₆₄ Zr ₉ Hf ₂₇	-		

ДОДАТОК Г

Приклад протоколу калориметричного експерименту по вивченню парціальної ентальпії змішування цирконію в розплавах системи Cu–Ti–Zr

Таблиця Г.1 – Протокол калориметричного експерименту від 25.03.2005 р. по вивченню парціальної ентальпії змішування цирконію в розплавах трикомпонентної системи Cu–Ti–Zr уздовж перерізу $x_{Ti}/x_{Cu} = 3/7$

Температура, К		$T_{експ} = 1873; T_{зр} = 298$					
Метал		Cu	Zr	Ti	W		
Молекулярна маса, г/моль		63,546	91,22	47,867	183,84		
Маса, г		Початкова навіска металу-розчинника		Тигель			
		1,9265		11,7937			
Високотемпературна складова ентальпії металу, кДж/моль		$\Delta H_{298,Cu}^{1873}$	$\Delta H_{298,Zr}^{1873}$	$\Delta H_{298,Ti}^{1873}$	$\Delta H_{298,W}^{1873}$		
		58,73	70,89	66,82	41,61		
№ зразка	Me	Маса зразка, г	Маса піка, г	Коефіцієнт теплообміну К, кДж/г	Маса сплаву $m_{спл}$, Г	x_{Me}	$\Delta_m \bar{H}_{Me}$, Дж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Cu	0,0944	0,0195	4,454	2,0209	–	–
2	Cu	0,0975	0,0194	4,624	2,1184	–	–
3	Cu	0,0946	0,0179	4,862	2,213	–	–
4	Cu	0,1034	0,0211	4,508	2,3164	–	–
5	Cu	0,1112	0,0211	4,849	2,4276	–	–
6	Cu	0,1146	0,0225	4,686	2,5422	–	–
7	Cu	0,1243	0,0224	5,105	2,6665	–	–
8	Cu	0,1251	0,0229	5,026	2,7916	–	–
9	Cu	0,1298	0,0242	4,935	2,9214	–	–
10	Cu	0,1380	0,0268	4,737	3,0594	–	–
11	Ti	0,1617	–	–	3,2211	0,066	–
12	Ti	0,2017	–	–	3,4228	0,136	–

Продовження табл. Г.1

1	2	3	4	5	6	7	8
13	Ti	0,2023	–	–	3,6251	0,197	–
14	Ti	0,2040	–	–	3,8291	0,250	–
15	Ti	0,2044	–	–	4,0335	0,297	–
16	Zr	0,0836	0,0026	–	4,1171	0,007	–56,6264
17	Zr	0,0850	0,0032	–	4,2021	0,020	–53,672
18	Zr	0,0900	0,0048	–	4,2921	0,033	–46,6044
19	Zr	0,0944	0,0057	–	4,3865	0,047	–43,3982
20	Zr	0,0950	0,0096	–	4,4815	0,060	–34,9946
21	Zr	0,0974	0,0086	–	4,5789	0,074	–36,2789
22	Zr	0,0980	0,0067	–	4,6769	0,087	–39,6617
23	Zr	0,1004	0,0065	–	4,7773	0,100	–41,2524
24	Zr	0,1037	0,0080	–	4,881	0,113	–35,5803
25	Zr	0,1050	0,0092	–	4,986	0,126	–30,7654
26	Zr	0,1051	0,0084	–	5,0911	0,139	–34,198
27	Zr	0,1055	0,0096	–	5,1966	0,151	–29,092
28	Zr	0,1067	0,0103	–	5,3033	0,163	–26,4938
29	Zr	0,1071	0,0106	–	5,4104	0,175	–25,3023
30	Zr	0,1075	0,0092	–	5,5179	0,187	–31,3572
31	Zr	0,1107	0,0098	–	5,6286	0,198	–29,9362
32	Zr	0,1187	0,0117	–	5,7473	0,209	–25,2443
33	Zr	0,1176	0,0119	–	5,8649	0,221	–23,9516
34	Zr	0,1185	0,0104	–	5,9834	0,233	–30,0585
35	Zr	0,1195	0,0113	–	6,1029	0,243	–26,8398
36	Zr	0,1217	0,0133	–	6,2246	0,254	–19,9361
37	Zr	0,1240	0,0131	–	6,3486	0,265	–21,5259
38	Zr	0,1241	0,0137	–	6,4727	0,276	–19,2215
39	Zr	0,1252	0,0129	–	6,5979	0,286	–22,549
40	Zr	0,1267	0,0138	–	6,7246	0,296	–19,7069

Продовження табл. Г.1

1	2	3	4	5	6	7	8
41	Zr	0,1293	0,0123	–	6,8539	0,306	–26,0545
42	Zr	0,1295	0,0142	–	6,9834	0,316	–19,1565
43	Zr	0,1308	0,0140	–	7,1142	0,326	–20,2814
44	Zr	0,1338	0,0115	–	7,248	0,335	–27,9891
45	Zr	0,1348	0,0134	–	7,3828	0,344	–23,6679
46	Zr	0,1351	0,0156	–	7,5179	0,354	–15,9778
47	Zr	0,1353	0,0150	–	7,6532	0,362	–18,0444
48	Zr	0,1358	0,0151	–	7,789	0,371	–17,7783
49	Zr	0,1404	0,0136	–	7,9294	0,380	–24,4782
50	Zr	0,1410	0,0135	–	8,0704	0,388	–24,9127
51	Zr	0,1424	0,0136	–	8,2128	0,397	–24,927
52	Zr	0,1457	0,0158	–	8,3585	0,405	–18,6315
53	Zr	0,1502	0,0150	–	8,5087	0,413	–22,6272
54	W	0,4474	0,0160	5,994	9,4256	–	–
55	W	0,5625	0,0229	5,529	9,9881	–	–
56	W	0,6046	0,00260	5,234	10,5927	–	–
57	W	0,5298	0,0213	5,599	11,1225	–	–
58	W	0,5266	0,0206	5,754	11,6491	–	–
59	W	0,6210	0,0267	5,235	12,2701	–	–

Рівняння залежності константи калориметру від маси розплава в тиглі:

$$K = 4,577 + 0,080 \cdot m_{\text{спл}}, \text{ (кДж/г)}$$

Сумарна маса сплаву та тигля, визначена після проведення експерименту, склала $\Sigma m = 23,9260$ г.

ДОДАТОК Д

Лістинг бази параметрів моделей термодинамічних властивостей фаз
системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf

\$ Database file written 2020- 12-18

ELEMENT CO	HCP_A3	5.8933E+01	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT CU	FCC_A1	6.3546E+01	5.0041E+03	3.3150E+01!
ELEMENT FE	BCC	5.5847E+01	4.4890E+03	2.7280E+01!
ELEMENT HF	HCP_A3	1.7849E+02	5.8450E+03	4.3560E+01!
ELEMENT NI	FCC_A1	5.8690E+01	4.7870E+03	2.9796E+01!
ELEMENT TI	HCP_A3	4.7880E+01	4.8240E+03	3.0720E+01!
ELEMENT ZR	HCP_A3	9.1220E+01	5.5663E+03	3.9181E+01!
ELEMENT VA	VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!

SPECIES SCUHF	CU1HF1!
SPECIES SCUHF3	CU1HF3!
SPECIES SCUTI	CU1TI1!
SPECIES SCUTI2	CU1TI2!
SPECIES SCUZR	CU1ZR1!
SPECIES SCUZR2	CU1ZR2!
SPECIES SCU2ZR	CU2ZR1!
SPECIES SNITI	NI1TI1!
SPECIES SNI3TI	NI3TI1!
SPECIES SNIZR	NI1ZR1!
SPECIES SNI3ZR	NI3ZR1!
SPECIES SNIHF	HF1NI1!
SPECIES SNI3HF	HF1NI3!
SPECIES SCOTI	CO1TI1!
SPECIES SCOTI2	CO1TI2!
SPECIES SCO2TI	CO2TI1!
SPECIES SCOZR	CO1ZR1!
SPECIES SCOZR2	CO1ZR2!
SPECIES SCO3ZR	CO3ZR1!
SPECIES SCOHF	CO1HF1!
SPECIES SCOHF2	CO1HF2!
SPECIES SCO2HF	CO2HF1!
SPECIES SFE2TI	FE2TI1!
SPECIES SFETI	FE1TI1!
SPECIES SFEZR	FE1ZR1!
SPECIES SFE2ZR	FE2ZR1!
SPECIES SFE2HF	FE2HF1!
SPECIES SFEHF	FE1HF1!
SPECIES SCUNI3ZR	CU1NI3ZR1!
SPECIES SNI3TIZR	NI3TI1ZR1!

FUNCTION GHSERCO 2.98150E+02 +310.241+133.36601*T-25.0861*T*LN(T)
 -.002654739*T**2-1.7348E-07*T**3+72527*T**(-1); 1.76800E+03 Y
 -17197.666+253.28374*T-40.5*T*LN(T)+9.3488E+30*T**(-9); 6.00000E+03
 N!

FUNCTION GHSERCU 2.98150E+02 -7770.458+130.485235*T-24.112392*T*LN(T)
 -.00265684*T**2+1.29223E-07*T**3+52478*T**(-1); 1.35777E+03 Y
 -13542.026+183.803828*T-31.38*T*LN(T)+3.64167E+29*T**(-9);
 3.20000E+03 N!

FUNCTION GHSERFE 2.98150E+02 +1225.7+124.134*T-23.5143*T*LN(T)
 -.00439752*T**2-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 1.81100E+03 Y
 -25383.581+299.31255*T-46*T*LN(T)+2.29603E+31*T**(-9); 6.00000E+03 N!

FUNCTION GHSERHF 2.98150E+02 -6987.297+110.744026*T-22.7075*T*LN(T)
 -.004146145*T**2-4.77E-10*T**3-22590*T**(-1); 2.50600E+03 Y
 -1446776.33+6193.60999*T-787.536383*T*LN(T)+.1735215*T**2
 -7.575759E-06*T**3+5.01742495E+08*T**(-1); 3.00000E+03 N!

FUNCTION GHSERNI 2.98150E+02 -5179.159+117.854*T-22.096*T*LN(T)
 -.0048407*T**2; 1.72800E+03 Y
 -27840.655+279.135*T-43.1*T*LN(T)+1.12754E+31*T**(-9); 3.00000E+03 N!

FUNCTION GHSERTI 2.98150E+02 -8059.921+133.615208*T-23.9933*T*LN(T)
 -.004777975*T**2+1.06716E-07*T**3+72636*T**(-1); 9.00000E+02 Y
 -7811.815+132.988068*T-23.9887*T*LN(T)-.0042033*T**2-9.0876E-08*T**3
 +42680*T**(-1); 1.15500E+03 Y

```

+908.837+66.976538*T-14.9466*T*LN(T)-.0081465*T**2+2.02715E-07*T**3
-1477660*T**(-1); 1.94100E+03 Y
-124526.786+638.806871*T-87.2182461*T*LN(T)+.008204849*T**2
-3.04747E-07*T**3+36699805*T**(-1); 4.00000E+03 N !
FUNCTION GHSERZR 1.30000E+02 -7827.595+125.64905*T-24.1618*T*LN(T)
-.00437791*T**2+34971*T**(-1); 2.12800E+03 Y
-26085.921+262.724183*T-42.144*T*LN(T)-1.342896E+31*T**(-9);
6.00000E+03 N !

FUNCTION GLIQCO 2.98150E+02 +15085.037-8.931932*T+GHSERCO#
-2.19801E-21*T**7; 1.76800E+03 Y
-846.61+243.599944*T-40.5*T*LN(T); 6.00000E+03 N !
FUNCTION GLIQCUC 2.98150E+02 +5194.277+120.973331*T-24.112392*T*LN(T)
-.00265684*T**2+1.29223E-07*T**3+52478*T**(-1)-5.8489E-21*T**7;
1.35777E+03 Y
-46.545+173.881484*T-31.38*T*LN(T); 3.20000E+03 N !
FUNCTION GLIQHF 2.98150E+02 +27402.256-10.953093*T+GHSERHF#;
1.00000E+03 Y
+49731.499-149.91739*T+12.116812*T*LN(T)-.021262021*T**2
+1.376466E-06*T**3-4449699*T**(-1); 2.50600E+03 Y
-4247.217+265.470523*T-44*T*LN(T); 3.00000E+03 N !
FUNCTION GLIQTIC 2.98150E+02 +12194.415-6.980938*T+GHSERTIC#;
9.00000E+02 Y
+12194.416-6.980938*T+GHSERTIC#; 1.30000E+03 Y
+369519.198-2554.0225*T+342.059267*T*LN(T)-.163409355*T**2
+1.2457117E-05*T**3-67034516*T**(-1); 1.94100E+03 Y
-19887.066+298.7367*T-46.29*T*LN(T); 4.00000E+03 N !
FUNCTION GLIQZR 1.30000E+02 +18147.69-9.080812*T+GHSERZR#
+1.6275E-22*T**7; 2.12800E+03 Y
-8281.26+253.812609*T-42.144*T*LN(T); 6.00000E+03 N !
FUNCTION GLIQFE 2.98150E+02 +13265.87+117.57557*T-23.5143*T*LN(T)
-.00439752*T**2-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1)-3.67516E-21*T**7;
1.81100E+03 Y
-10838.83+291.302*T-46*T*LN(T); 6.00000E+03 N !
FUNCTION GLIQNIC 2.98150E+02 +11235.527+108.457*T-22.096*T*LN(T)
-.0048407*T**2-3.82318E-21*T**7; 1.72800E+03 Y
-9549.775+268.598*T-43.1*T*LN(T); 6.00000E+03 N !

FUNCTION GBCCUC 2.98150E+02 -3753.458+129.230235*T-24.112392*T*LN(T)
-.00265684*T**2+1.29223E-07*T**3+52478*T**(-1); 1.35777E+03 Y
-9525.026+182.548828*T-31.38*T*LN(T)+3.64167E+29*T**(-9); 6.00000E+03
N !
FUNCTION GBCCNIC 2.98150E+02 +3535.925+114.298*T-22.096*T*LN(T)
-.0048407*T**2; 1.72800E+03 Y
-19125.571+275.579*T-43.1*T*LN(T)+1.12754E+31*T**(-9); 6.00000E+03 N
!
FUNCTION GFCCFE 2.98150E+02 -236.7+132.416*T-24.6643*T*LN(T)
-.00375752*T**2-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 1.81100E+03 Y
-27097.3963+300.252559*T-46*T*LN(T)+2.78854E+31*T**(-9); 6.00000E+03
N !
FUNCTION GHCPNIC 2.98150E+02 -4133.159+119.109*T-22.096*T*LN(T)
-.0048407*T**2; 1.72800E+03 Y
-26794.655+280.39*T-43.1*T*LN(T)+1.12754E+31*T**(-9); 3.00000E+03 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA !

TYPE_DEFINITION & GES A_P_D BCC_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 !
TYPE_DEFINITION A IF (CU AND FE AND NI) THEN
GES A_P_D @ C-S ,, FE:VA !
TYPE_DEFINITION B IF (CU AND FE AND NI) THEN
GES A_P_D @ M-C 1 CU:VA !

```

PHASE BCC_A2 %& 2 1 3!

CONSTITUENT BCC_A2 :TI,ZR,HF,NI,FE%,CU,CO : VA : !

PARAMETER G(BCC_A2,CO:VA;0) 298.15 +2938-.7138*T+GHSERCO ; 6000 N REFDIN !

PARAMETER TC(BCC_A2,CO:VA;0) 298.15 1450; 6000 N REFDIN !

PARAMETER G(BCC_A2,CU:VA;0) 2.98150E+02 +GBCCCU#;

3.20000E+03 N REFDIN !

PARAMETER G(BCC_A2,FE:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERF#; 6000 N REFDIN !

PARAMETER TC(BCC_A2,FE:VA;0) 2.98150E+02 1043; 6000 N REFDIN !

PARAMETER BMAGN(BCC_A2,FE:VA;0) 2.98150E+02 2.22; 6000 N REFDIN !

PARAMETER G(BCC_A2,HF:VA;0) 2.98150E+02 +5370.703+103.836026*T

-22.8995*T*LN(T)-.004206605*T**2+8.71923E-07*T**3-22590*T**(-1)

-1.446E-10*T**4; 2.50600E+03 Y

+1912456.77-8624.20573*T+1087.61412*T*LN(T)-.286857065*T**2

+1.3427829E-05*T**3-6.10085091E+08*T**(-1); 3000 N REFDIN !

PARAMETER G(BCC_A2,NI:VA;0) 2.98150E+02 +GBCCNI#; 6.00000E+03 N

REFDIN !

PARAMETER TC(BCC_A2,NI:VA;0) 2.98150E+02 575; 6.00000E+03 N REFDIN !

PARAMETER BMAGN(BCC_A2,NI:VA;0) 2.98150E+02 .85; 6.00000E+03 N REFDIN !

PARAMETER G(BCC_A2,TI:VA;0) 2.98150E+02 -1272.064+134.71418*T

-25.5768*T*LN(T)-6.63845E-04*T**2-2.78803E-07*T**3+7208*T**(-1);

1.15500E+03 Y

+6667.385+105.366379*T-22.3771*T*LN(T)+.00121707*T**2-8.4534E-07*T**3

-2002750*T**(-1); 1.94100E+03 Y

+26483.26-182.426471*T+19.0900905*T*LN(T)-.02200832*T**2

+1.228863E-06*T**3+1400501*T**(-1); 4.00000E+03 N REFDIN !

PARAMETER G(BCC_A2,ZR:VA;0) 1.30000E+02 -525.539+124.9457*T

-25.607406*T*LN(T)-3.40084E-04*T**2-9.729E-09*T**3+25233*T**(-1)

-7.6143E-11*T**4; 2.12800E+03 Y

-4620.034+1.55998*T+GHSEZR#+1.4103476E+32*T**(-9); 6.00000E+03

N REFDIN !

PARAMETER G(BCC_A2,CR,CU:VA;0) 2.98150E+02 +67800+6*T; 6.000E+03

N REF004 !

PARAMETER G(BCC_A2,CO,CU:VA;0) 2.98150E+02 +200000; 6.000E+03

N !

PARAMETER G(BCC_A2,CU,HF:VA;0) 2.98150E+02 -5825.7; 6.00000E+03

N REF010 !

PARAMETER G(BCC_A2,CU,FE:VA;0) 2.98150E+02 +40146.22-4.91*T;

6.00000E+03 N REF006 !

PARAMETER TC(BCC_A2,CU,FE:VA;0) 2.98150E+02 -41.4; 6.00000E+03

N REF006 !

PARAMETER G(BCC_A2,CO,TI:VA;0) 2.98150E+02 -125053+59.8*T;

3.00000E+03 N REF017 !

PARAMETER G(BCC_A2,CO,ZR:VA;0) 2.98150E+02 -7037;

3.00000E+03 N REF017 !

PARAMETER G(BCC_A2,CO,ZR:VA;1) 2.98150E+02 119939-67.4*T;

3.00000E+03 N REF017 !

PARAMETER G(BCC_A2,CO,HF:VA;0) 2.98150E+02 -49661+25.3*T;

3.00000E+03 N REF017 !

PARAMETER G(BCC_A2,CU,TI:VA;0) 2.98150E+02 -10881.2-9.66*T;

3.00000E+03 N REF002 !

PARAMETER G(BCC_A2,CU,TI:VA;1) 2.98150E+02 2341.6; 3.00000E+03

N REF002 !

PARAMETER G(BCC_A2,CU,V:VA;0) 2.98150E+02 42478.08; 4.00000E+03

N REF003 !

PARAMETER G(BCC_A2,CU,ZR:VA;0) 2.98150E+02 -11214; 3.00000E+03

N REF009 !

PARAMETER G(BCC_A2,TI,ZR:VA;0) 2.98150E+02 -9320.9+11.85*T;

3.00000E+03 N REF009 !

PARAMETER G(BCC_A2,HF,TI:VA;0) 2.98150E+02 +3003.24-7.41140*T;

3.00000E+03 N REF029 !

PARAMETER G(BCC_A2,HF,ZR:VA;0) 2.98150E+02 -838.621;

3.00000E+03 N REF029 !

PARAMETER G(BCC_A2,NI,TI:VA;0) 2.98150E+02 -1.2034700E+05+2.7900000E+01*T;
 6.00000E+03 N REF016 !
 PARAMETER G(BCC_A2,NI,TI:VA;1) 2.98150E+02 -4.0022000E+04; 6000 N REF016 !
 PARAMETER G(BCC_A2,NI,ZR:VA;0) 2.98150E+02 -21804; 6000 N REF017 !
 PARAMETER G(BCC_A2,HF,NI:VA;0) 2.98150E+02 15000; 6000 N REF017 !
 PARAMETER G(BCC_A2,CU,TI,ZR:VA;0) 2.98150E+02 -12000; 3.00000E+03
 N REF011 !
 PARAMETER G(BCC_A2,CU,TI,ZR:VA;1) 2.98150E+02 -12000; 3.00000E+03
 N REF011 !
 PARAMETER G(BCC_A2,CU,TI,ZR:VA;2) 2.98150E+02 -12000; 3.00000E+03
 N REF011 !
 PARAMETER G(BCC_A2,CU,FE,NI:VA;0) 2.98150E+02 +0;
 6.00000E+03 N REF012 !
 PARAMETER G(BCC_A2,CU,FE,NI:VA;1) 2.98150E+02 +0;
 6.00000E+03 N REF012 !
 PARAMETER G(BCC_A2,CU,FE,NI:VA;2) 2.98150E+02 +0;
 6.00000E+03 N REF012 !
 PARAMETER G(BCC_A2,CU,NI:VA;0) 2.98150E+02 +10000; 6000 N REF012 !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,NI:VA;0) 2.98150E+02 -956.63-1.28726*T;
 6.00000E+03 N REF031 !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,NI:VA;1) 2.98150E+02 +1789.03-1.92912*T;
 6.00000E+03 N REF031 !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,TI:VA;0) 2.98150E+02 -75176+26.43*T;
 6.00000E+03 N REF026 !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,TI:VA;1) 2.98150E+02 +5467-1.82*T; 6.00000E+03
 N REF026 !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,TI:VA;2) 2.98150E+02 +25262-15.83*T; 6.00000E+03
 N REF026 !
 PARAMETER TC(BCC_A2,FE,TI:VA;0) 2.98150E+02 +637.79; 6.00000E+03 N
 REF026 !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,ZR:VA;0) 2.98150E+02 -9225; 6000 N REF026 !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,HF:VA;0) 2.98150E+02 -61205+32.23*T; 6000
 N REF026 !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,HF:VA;1) 2.98150E+02 +30202-15*T; 6.00000E+03
 N REF026 !
 PARAMETER G(BCC_A2,CU,TI,HF:VA;0) 2.98150E+02 30000; 3.00000E+03
 N REF030 !
 PARAMETER G(BCC_A2,CU,TI,HF:VA;1) 2.98150E+02 0.0; 3.00000E+03
 N REF030 !
 PARAMETER G(BCC_A2,CU,TI,HF:VA;2) 2.98150E+02 -1228188+1057*T; 3000
 N REF030 !

TYPE_DEFINITION ' GES A_P_D FCC_A1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !

PHASE FCC_A1 %'AB 2 1 1 !

CONSTITUENT FCC_A1 :CO,CU%,TI,ZR,HF,NI,FE% : VA : !

PARAMETER G(FCC_A1,CO:VA;0) 2.98150E+02 +427.591-.615248*T+GHSESCO#;
 1.76800E+03 Y
 +427.591-.615253*T+GHSESCO#; 6.00000E+03 N REFDIN !
 PARAMETER TC(FCC_A1,CO:VA;0) 2.98150E+02 1396; 6.00000E+03
 N REFDIN !
 PARAMETER BMAGN(FCC_A1,CO:VA;0) 2.98150E+02 1.35; 6.00000E+03
 N REFDIN !
 PARAMETER G(FCC_A1,CU:VA;0) 2.98150E+02 +GHSESCU#; 3.20000E+03
 N REFDIN !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE:VA;0) 2.98150E+02 +GFCCFE#; 6.00000E+03
 N REFDIN !
 PARAMETER TC(FCC_A1,FE:VA;0) 2.98150E+02 -201; 6.00000E+03
 N REFDIN !
 PARAMETER BMAGN(FCC_A1,FE:VA;0) 2.98150E+02 -2.1; 6.00000E+03
 N REFDIN !
 PARAMETER G(FCC_A1,HF:VA;0) 2.98150E+02 +10000-2.2*T+GHSESRHF#;
 3.00000E+03 N REFDIN !

PARAMETER G(FCC_A1,NI:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERNI#; 3.00000E+03
N REFDIN !
PARAMETER TC(FCC_A1,NI:VA;0) 2.98150E+02 633; 6.00000E+03
N REFDIN !
PARAMETER BMAGN(FCC_A1,NI:VA;0) 2.98150E+02 .52; 6.00000E+03
N REFDIN !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:VA;0) 2.98150E+02 +6000-.1*T+GHSERTI#;
4.00000E+03 N REFDIN !
PARAMETER G(FCC_A1,ZR:VA;0) 2.98150E+02 +7600-.9*T+GHSERZR#;
6.00000E+03 N REFDIN !
PARAMETER G(FCC_A1,CO,TI:VA;0) 298.15 -156968+72.9*T;
6.00000E+03 N REF031 !
PARAMETER G(FCC_A1,CO,ZR:VA;0) 298.15 12097;
6.00000E+03 N REF032 !
PARAMETER G(FCC_A1,CO,HF:VA;0) 298.15 2638;
6.00000E+03 N REF033 !
PARAMETER G(FCC_A1,CO,CU:VA;0) 2.98150E+02 +4.4537300E+04-1.0095000E+01*T;
6.00000E+03 N REF007 !
PARAMETER G(FCC_A1,CO,CU:VA;1) 2.98150E+02 -7.4894000E+03+4.1610000E+00*T;
6.00000E+03 N REF007 !
PARAMETER TC(FCC_A1,CO,CU:VA;0) 2.98150E+02 6.0777500E+02;
6.00000E+03 N REF007 !
PARAMETER G(FCC_A1,CU,FE:VA;0) 2.98150E+02 +48885.74-11.51*T;
6.00000E+03 N REF006 !
PARAMETER G(FCC_A1,CU,FE:VA;1) 2.98150E+02 +12687.16-8.01*T;
6.00000E+03 N REF006 !
PARAMETER G(FCC_A1,CU,FE:VA;2) 2.98150E+02 +4054.11;
6.00000E+03 N REF006 !
PARAMETER G(FCC_A1,CU,HF:VA;0) 2.98150E+02 +6576.2;
6.00000E+03 N REF010 !
PARAMETER G(FCC_A1,CU,NI:VA;0) 2.98150E+02 +6877.12+4.6*T;
6.000E+03 N REF008 !
PARAMETER G(FCC_A1,CU,NI:VA;1) 2.98150E+02 -2450.1+1.87*T;
6.000E+03 N REF008 !
PARAMETER TC(FCC_A1,CU,NI:VA;0) 2.98150E+02 -935.5;
6.00000E+03 N REF008 !
PARAMETER TC(FCC_A1,CU,NI:VA;1) 2.98150E+02 -594.9;
6.00000E+03 N REF008 !
PARAMETER BMAGN(FCC_A1,CU,NI:VA;0) 2.98150E+02 -.7316;
6.000E+03 N REF008 !
PARAMETER BMAGN(FCC_A1,CU,NI:VA;1) 2.98150E+02 -.3174;
6.000E+03 N REF008 !
PARAMETER G(FCC_A1,CU,TI:VA;0) 2.98150E+02 -14326+2.9*T;
3.00000E+03 N REF002 !
PARAMETER G(FCC_A1,CU,V:VA;0) 2.98150E+02 +55000;
4.00000E+03 N REF003 !
PARAMETER G(FCC_A1,CU,ZR:VA;0) 2.98150E+02 +3040; 3.00000E+03
N REF009 !
PARAMETER G(FCC_A1,FE,NI:VA;0) 2.98150E+02 -12054+3.274*T;
6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(FCC_A1,FE,NI:VA;1) 2.98150E+02 +11082-4.451*T;
6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(FCC_A1,FE,NI:VA;2) 2.98150E+02 -725.8; 6.00000E+03 N
REF0 !
PARAMETER TC(FCC_A1,FE,NI:VA;0) 2.98150E+02 2133; 6.00000E+03 N
REF0 !
PARAMETER TC(FCC_A1,FE,NI:VA;1) 2.98150E+02 -682; 6.00000E+03 N
REF0 !
PARAMETER BMAGN(FCC_A1,FE,NI:VA;0) 2.98150E+02 9.55; 6.00000E+03 N
REF0 !
PARAMETER BMAGN(FCC_A1,FE,NI:VA;1) 2.98150E+02 7.23; 6.00000E+03 N
REF0 !
PARAMETER BMAGN(FCC_A1,FE,NI:VA;2) 2.98150E+02 5.93; 6.00000E+03 N

REF0 !
 PARAMETER BMAGN(FCC_A1,FE,NI:VA;3) 2.98150E+02 6.18; 6.00000E+03 N
 REF0 !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,TI:VA;0) 2.98150E+02 -12840+1.1*T; 6000 N REF026 !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,TI:VA;1) 2.98150E+02 -21348; 6000 N REF026 !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,ZR:VA;0) 2.98150E+02 -15135; 6000 N REF026 !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,HF:VA;0) 2.98150E+02 -74923.7+42.36*T; 6000
 N REF026 !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,HF:VA;1) 2.98150E+02 -36349.9+44.45*T; 6000
 N REF026 !
 PARAMETER G(FCC_A1,NI,TI:VA;0) 2.98150E+02 -1.2922000E+05+4.1700000E+01*T;
 6.00000E+03 N REF016 !
 PARAMETER G(FCC_A1,NI,TI:VA;1) 2.98150E+02 -1.1935600E+05; 6000 N
 REF016 !
 PARAMETER G(FCC_A1,NI,TI:VA;2) 2.98150E+02 +9.6785000E+04; 6000 N
 REF016 !
 PARAMETER TC(FCC_A1,NI,TI:VA;0) 2.98150E+02 -4670; 6.00000E+03 N
 REF016 !
 PARAMETER G(FCC_A1,NI,ZR:VA;0) 2.98150E+02 -69015; 6000 N REF017 !
 PARAMETER G(FCC_A1,HF,NI:VA;0) 2.98150E+02 -50714+15*T; 6000 N REF018 !
 PARAMETER G(FCC_A1,HF,NI:VA;1) 2.98150E+02 +15000; 6000 N REF018 !
 PARAMETER G(FCC_A1,HF,NI:VA;2) 2.98150E+02 -10000; 6000 N REF018 !
 PARAMETER G(FCC_A1,CU,FE,NI:VA;0) 2.98150E+02 -1.3043000E+05+
 7.0251000E+01*T; 6.00000E+03 N REF012 !
 PARAMETER G(FCC_A1,CU,FE,NI:VA;1) 2.98150E+02 +7.8396000E+04-
 6.5505000E+01*T; 6.00000E+03 N REF012 !
 PARAMETER G(FCC_A1,CU,FE,NI:VA;2) 2.98150E+02 -5.7712000E+04+
 4.8594000E+01*T; 6.00000E+03 N REF012 !
 PARAMETER TC(FCC_A1,CU,FE,NI:VA;0) 2.98150E+02 7000; 6.00000E+03 N
 REF012 !
 PARAMETER BMAGN(FCC_A1,CU,FE,NI:VA;0) 2.98150E+02 20; 6.00000E+03 N
 REF012 !
 PARAMETER G(FCC_A1,CU,NI,TI:VA;0) 2.98150E+02 -200000; 6000 N REF040 !
 PARAMETER G(FCC_A1,CU,NI,TI:VA;1) 2.98150E+02 -50000; 6000 N REF040 !
 PARAMETER G(FCC_A1,CU,NI,TI:VA;2) 2.98150E+02 250000; 6000 N REF040 !

PHASE LIQUID % 1 1.0 !
 CONSTITUENT LIQUID :CO,CU,FE,HF,NI,SCUHF,SCUHF3,
 SCUTI,SCUTI2,SCUZR,SCUZR2,SCU2ZR,SNI3TI,SNITI,SNI3ZR,
 SNIZR,SNI3HF,SNIHF,SCO2TI,SCOTI,SCOTI2,SCO3ZR,SCOZR,SCOZR2,SCO2HF,
 SCOHF,SCOHF2,SFE2TI,SFETI,SFE2ZR,SFEZR,SFE2HF,SFEHF,
 SCUNI3ZR,SNI3TIZR,SC,TI,V%,ZR : !

PARAMETER G(LIQUID,CO;0) 2.98150E+02 +15085.037-8.931932*T+GHSERCO#
 -2.19801E-21*T**7; 1.76800E+03 Y
 -846.61+243.599944*T-40.5*T*LN(T); 6.00000E+03 N REFDIN !
 PARAMETER G(LIQUID,CU;0) 2.98150E+02 +GLIQC#; 3.20000E+03 N REFDIN !
 PARAMETER G(LIQUID,FE;0) 2.98150E+02 +GLIQFE#; 6.00000E+03 N REFDIN !
 PARAMETER G(LIQUID,HF;0) 2.98150E+02 +GLIQHF#; 3.00000E+03 N REFDIN !
 PARAMETER G(LIQUID,NI;0) 2.98150E+02 +GLIQNI#; 3.00000E+03 N REFDIN !

PARAMETER G(LIQUID,TI;0) 2.98150E+02 +GLIQT#; 4.00000E+03 N REFDIN !

PARAMETER G(LIQUID,ZR;0) 2.98150E+02 +GLIQR#; 6.00000E+03 N REFDIN !
 PARAMETER G(LIQUID,SCUHF;0) 2.98150E+02 +GLIQC#+GLIQHF#-60500+20.2*T;
 6.00000E+03 N REF010 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCUHF3;0) 2.98150E+02 +GLIQC#+3*GLIQHF#-127200+46*T;
 6.00000E+03 N REF010 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCUTI;0) 2.98150E+02 -29500+10*T+GLIQC#+GLIQT#;
 3.00000E+03 N REF002 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCUTI2;0) 2.98150E+02 -67500+23.7*T+GLIQC#+2*GLIQT#;
 3.00000E+03 N REF002 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCUZR;0) 2.98150E+02 -70500+31.9*T+GLIQC#+GLIQR#;

3.00000E+03 N REF009 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCUZR2;0) 2.98150E+02 -63600+16.6*T+GLIQCUI#+2*GLIQZR#;
 3.00000E+03 N REF009 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCU2ZR;0) 2.98150E+02 -66000+21.3*T+2*GLIQCUI#+GLIQZR#;
 3.00000E+03 N REF009 !
 PARAMETER G(LIQUID,SNITI;0) 2.98150E+02 +GLIQNI#+GLIQTI#-9.85680E+04
 +2.4160000E+01*T; 3.00000E+03 N REF016 !
 PARAMETER G(LIQUID,SNI3TI;0) 2.98150E+02 +3*GLIQNI#+GLIQTI#-2.0730E+05
 +7.117000E+01*T; 3.00000E+03 N REF016 !
 PARAMETER G(LIQUID,SNIZR;0) 298.15 +GLIQNI#+GLIQZR#-107500+29.6*T;
 3000 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SNI3ZR;0) 298.15 +3*GLIQNI#+GLIQZR#-234900+85.6*T;
 3000 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SNIHf;0) 2.98150E+02 +GLIQNI#+GLIQHF#-1.3380000E+05
 +5.390000E+01*T; 3000 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SNI3HF;0) 2.98150E+02 +3*GLIQNI#+GLIQHF#-2.82600E+05
 +1.2720000E+02*T; 3000 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCOTI;0) 2.98150E+02 -115200+51.6*T+GLIQCO#+GLIQTI#;
 3.00000E+03 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCOTI2;0) 2.98150E+02 -123200+50.5*T+GLIQCO#+2*GLIQTI#;
 3.00000E+03 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCO2TI;0) 2.98150E+02 -123200+50.5*T+2*GLIQCO#+GLIQTI#;
 3.00000E+03 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCOZR;0) 2.98150E+02 -104300+42.8*T+GLIQCO#+GLIQZR#;
 3.00000E+03 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCOZR2;0) 2.98150E+02 -168700+68.3*T+GLIQCO#+2*GLIQZR#;
 3.00000E+03 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCO3ZR;0) 2.98150E+02 -161200+70.7*T+3*GLIQCO#+GLIQZR#;
 3.00000E+03 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCOHF;0) 2.98150E+02 -127200+53.1*T+GLIQCO#+GLIQHF#;
 3.00000E+03 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCOHF2;0) 2.98150E+02 -150500+57.4*T+GLIQCO#+2*GLIQHF#;
 3.00000E+03 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SCO2HF;0) 2.98150E+02 -150500+57.5*T+2*GLIQCO#+GLIQHF#;
 3.00000E+03 N REF017 !
 PARAMETER G(LIQUID,SFE2TI;0) 2.98150E+02 +2*GLIQFE#+GLIQTI#-97617+45.14*T;
 3.00000E+03 N REF023 !
 PARAMETER G(LIQUID,SFETI;0) 2.98150E+02 +GLIQFE#+GLIQTI#-55787+7.53*T;
 3.00000E+03 N REF023 !
 PARAMETER G(LIQUID,SFEZR;0) 2.98150E+02 +GLIQFE#+GLIQZR#-53630+11.6*T;
 6.00000E+03 N REF024 !
 PARAMETER G(LIQUID,SFE2ZR;0) 2.98150E+02 +2*GLIQFE#+GLIQZR#-129490
 +57.72*T; 6.00000E+03 N REF024 !
 PARAMETER G(LIQUID,SFE2HF;0) 2.98150E+02 +2*GLIQFE#+GLIQHF#-154580+60*T;
 3.00000E+03 N REF024 !
 PARAMETER G(LIQUID,SFEHF;0) 2.98150E+02 +GLIQFE#+GLIQHF#-75330+22.44*T;
 3.00000E+03 N REF024 !
 PARAMETER G(LIQUID,CU,V;0) 2.98150E+02 +121287.28-213.21*T+22.65*T*LN(T);
 4.00000E+03 N REF003 !
 PARAMETER G(LIQUID,CU,V;1) 2.98150E+02 +18829.2; 4.00000E+03 N REF003 !
 PARAMETER G(LIQUID,CU,V;2) 2.98150E+02 -15156.6; 4.00000E+03 N REF003 !
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE;0) 2.98150E+02 +73316.72-142.79*T+15.82*T*LN(T);
 6.00000E+03 N REF006 !
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE;1) 2.98150E+02 +9100.15-5.94*T; 6.000E+03
 N REF006 !
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE;2) 2.98150E+02 +2428.96; 6.000E+03 N REF006 !
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE;3) 2.98150E+02 -233.62; 6.000E+03 N REF006 !
 PARAMETER G(LIQUID,CO,CU;0) 2.98150E+02 +3.4709900E+04-3.9710000E+00*T;
 6.00000E+03 N REF007 !
 PARAMETER G(LIQUID,CO,CU;1) 2.98150E+02 -1.1649000E+03; 6.00000E+03 N
 REF007 !
 PARAMETER G(LIQUID,CO,CU;2) 2.98150E+02 +9.6390000E+03-4.6510000E+00*T;
 6.00000E+03 N REF007 !

PARAMETER G(LIQUID,CO,FE;0) 298.15 -9753.82; 6000 N REF021!
 PARAMETER G(LIQUID,CO,FE;2) 298.152 505.82; 6000 N REF021!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,NI;0) 2.98150E+02 +14259+0.45*T; 6.000E+03
 N REF008!
 PARAMETER G(LIQUID,TI,ZR;0) 2.98150E+02 -21700+14.7*T; 6.00000E+03
 N REF009!
 PARAMETER G(LIQUID,HF,TI;0) 2.98150E+02 -4993.5-7.10316*T; 3.00000E+03
 N REF029!
 PARAMETER G(LIQUID,HF,ZR;0) 2.98150E+02 8749.64 -4.91269*T; 3.00000E+03
 N REF029!
 PARAMETER G(LIQUID,FE,NI;0) 298.15 -16911+5.1622*T; 6000
 N REF022!
 PARAMETER G(LIQUID,FE,NI;1) 298.15 +10180-4.146656*T; 6000
 N REF022!
 PARAMETER G(LIQUID,CO,NI;0) 2.98150E+02 1331; 6.00000E+03 N REF020!
 PARAMETER G(LIQUID,SCUNI3ZR;0) 2.98150E+02 +GLIQCUN#*GLIQNI#+GLIQZR#
 -188200 +33.9*T; 3.00000E+03 N REF0!
 PARAMETER G(LIQUID,SNI3TIZR;0) 2.98150E+02 +3*GLIQNI#+GLIQTI#+GLIQZR#
 -336100 +105*T; 3.00000E+03 N REF0!
 PARAMETER G(LIQUID,HF,NI,TI;0) 2.98150E+02 -2.0360500E+05; 3000 N REF0!
 PARAMETER G(LIQUID,HF,NI,TI;1) 2.98150E+02 +4.5066900E+05; 3000 N REF0!
 PARAMETER G(LIQUID,HF,NI,TI;2) 2.98150E+02 -8.5000000E+05; 3000 N REF0!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE,TI;0) 2.98150E+02 -4.0827600E+05; 3000 N REF026!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE,TI;1) 2.98150E+02 -4.0106000E+05; 3000 N REF026!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE,TI;2) 2.98150E+02 -5.3079300E+05; 3000 N REF026!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE,ZR;0) 2.98150E+02 -4.0074000E+04; 3000 N REF026!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE,ZR;1) 2.98150E+02 -7.4101000E+04; 3000 N REF026!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE,ZR;2) 2.98150E+02 -8.2685900E+05; 3000 N REF026!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE,HF;0) 2.98150E+02 -2.8220000E+03; 3000 N REF026!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE,HF;1) 2.98150E+02 -3.7057600E+05; 3000 N REF026!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE,HF;2) 2.98150E+02 -4.5318900E+05; 3000 N REF026!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE,NI;0) 2.98150E+02 -5.2087000E+04
 +1.2642000E+01*T; 6.00000E+03 N REF012!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE,NI;1) 2.98150E+02 -3.7431000E+04
 +2.8286000E+01*T; 6.00000E+03 N REF012!
 PARAMETER G(LIQUID,CU,FE,NI;2) 2.98150E+02 +1.5145000E+05
 -1.0705000E+02*T; 6.00000E+03 N REF012!
 PARAMETER G(LIQUID,CO,CU,NI;0) 2.98150E+02 -27500+15*T; 6000 N REF027!
 PARAMETER G(LIQUID,CO,CU,NI;1) 2.98150E+02 -15150; 6000 N REF027!
 PARAMETER G(LIQUID,CO,CU,NI;2) 2.98150E+02 0; 6000 N REF027!
 PARAMETER G(LIQUID,CO,CU,FE;0) 298.15 207885.7-120.24633*T; 6000 N REF028!
 PARAMETER G(LIQUID,CO,CU,FE;1) 298.15 -32445.31-2.3227562*T; 6000 N REF028!
 PARAMETER G(LIQUID,CO,CU,FE;2) 298.15 1628.58-8.1679564*T; 6000 N REF028!

LIST_OF_REFERENCE

NUMBER SOURCE

- REF001 'Alan Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements, NPL Report
 DMA(A)195, Rev. August 1990 '
 REF002 'Turchanin M. A., Agraval P. G., and Abdulov A. R. Thermodynamic
 assessment of the Cu-Ti-Zr system. I. Cu-Ti system
 // Powder Metallurgy and Metal Ceramic. - 2008. - Vol. 47, N 5-6.
 - P. 344-360. CU-TI '
 REF006 'Turchanin M.A., Agraval P.G., and Nikolaenko I.V. Thermodynamics of
 Alloys and Phase Equilibria in the Copper-Iron System
 // J. Phase Equilibria. - 2003. - V. 24, N 4. - P. 307-319. CU-FE '
 REF007 'Turchanin M.A. and Agraval P.G. Phase equilibria and thermodynamics
 of binary copper systems with 3d-metals. V. Copper-Cobalt system
 // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 2007 - V. 46, N 1-2.
 P. 77-89. CU-CO '
 REF008 'Turchanin M.A., Agraval P.G. and Abdulov A.R. Phase equilibria and
 thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals.
 VI. Copper-Nickel system // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.
 - 2007 - V. 46, N 9-10. - pp 467-477. CU-NI '

- REF009 '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, N. 7-8. - P. 428-446. CU-ZR, TI-ZR '
- REF010 'Turchanin M. A. and Agraval P. G Thermodynamic assessment of the copper-hafnium system // Powder Metallurgy and Metal Ceramics - 2008. - Vol. 47, Nos. 3-4 - P. 223-233. CU-HF '
- REF011 '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. 106-129. CU-TI-ZR '
- REF012 'Turchanin M. A., Velikanova T. Ya., Dreval' L. A., Abdulov A. R., Agraval P. G. Mixing enthalpies of liquid alloys and thermodynamic assessment of the Cu-Fe-Ni system // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 2009. - Vol. 48, Nos. 11-12. - P. 672-692. CU-FE-NI '
- REF016 '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. - No. 4(25). - С. 6-13. Ni-Ti '
- REF017 'Турчанин М.А., Агравал П.Г. Расчет метастабильных фазовых равновесий с участием переохлажденной жидкости и оценка концентрационных интервалов аморфизации расплавов систем (Co, Ni, Cu)-IVA-металл // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь: Збірник наукових праць. - К.: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2003. - С. 134-141. Ni-Zr, Ni-Hf, Co-Ti, Co-Zr, Co-Hf '
- REF018 'Turchanin M. A. Prediction of glass formation composition ranges for multicomponent melts in the framework of the CALPHAD method / M. A. Turchanin, P. G. Agraval, T. Ya. Velikanova and A. A. Vodopyanova // Powder Metallurgy and Metal Ceramics - 2018. - Vol. 57, No. 1-2- P.57-70. Ni-Zr '
- REF020 'Guillermet, F. Assessment of the thermodynamic properties of the Ni-Co system // Zeitschrift für Metallkunde. - 1987. - Vol. 78, No 9. - P. 639-647. Co-Ni '
- REF021 'Ohnuma I., Enoki H., Ikeda O. et al. Phase equilibria in the Fe-Co binary system //Acta Mater. - 2002. - Vol. 50, No. 2. - P. 379-393. Co-Fe '
- REF022 'Byeong-Joo Lee Revision of thermodynamic descriptions of the Fe-Cr & Fe-Ni liquid phases //Calphad. - 1993. - V. 17, No. 3. - P. 251-268. Fe-Ni '
- REF023 'Turchanin M.A., Abdulov A.R., Agraval P.G., and Dreval' L.A. Thermodynamic Functions of Mixing for Fe-Ti Melts // Russian Metallurgy (Metally). - 2008. - V. 2008, N. 5. - P. 370-376. Fe-Ti '
- REF024 '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. Fe-Zr, Fe-Hf '
- REF026 '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. Cu-Fe-(Ti, Zr, Hf) '
- REF027 'Curiotto, S. Thermodynamics and mechanism of demixing in undercooled Cu-Co-Ni alloys / S. Curiotto, L. Battezzati, E. Johnson, N. Pryds // Acta Mater. - 2007. - Vol. 55, № 19. - P. 6642-6650. Co-Cu-Ni '
- REF028 'Turchanin M.A., Dreval L.A., Abdulov A.R., Agraval P.G. Mixing enthalpies of liquid alloys and thermodynamic assessment of the Cu-Fe-Co system // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 2011. - V. 50, Nos. 1/2. - P. 98-116. Co-Cu-Fe '
- REF029 'Bittermann, H. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron-hafnium-titanium (B-Hf-Ti) /H. Bittermann, P. Rogl // Journal of phase equilibria. - 1997. - Vol. 18, No. 1.

- P. 24–47. Hf-Ti ‘
- REF029 ‘Bittermann, H. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system C-Hf-Zr (Carbon-Zirconium-Hafnium) /H. Bittermann, P. Rogl // Journal of phase equilibria. – 2002. – Vol. 23, No. 3. – P. 218–235. Hf-Zr ‘
- REF030 ‘ Турчанін М. А. Термодинамічне моделювання фазових рівноваг в системі Cu–Hf–Ti / М. А. Турчанін, **П. Г. Агравал**, Г. О. Водоп’янова // 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 Cu-Ti-Hf ‘
- REF031 ‘2000Ser Fe-Ni ‘
- REF040 ‘Zhu W. J., Duarte L. I., Leinenbach C. Experimental study and thermodynamic assessment of the Cu-Ni-Ti system //Calphad. - 2014. – Vol. 47. – P. 9-22. Cu-Ni-Ti ‘

!

ДОДАТОК Е

Термодинамічні властивості трикомпонентних розплавів систем

Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf і Ni–Ti–Zr–Hf

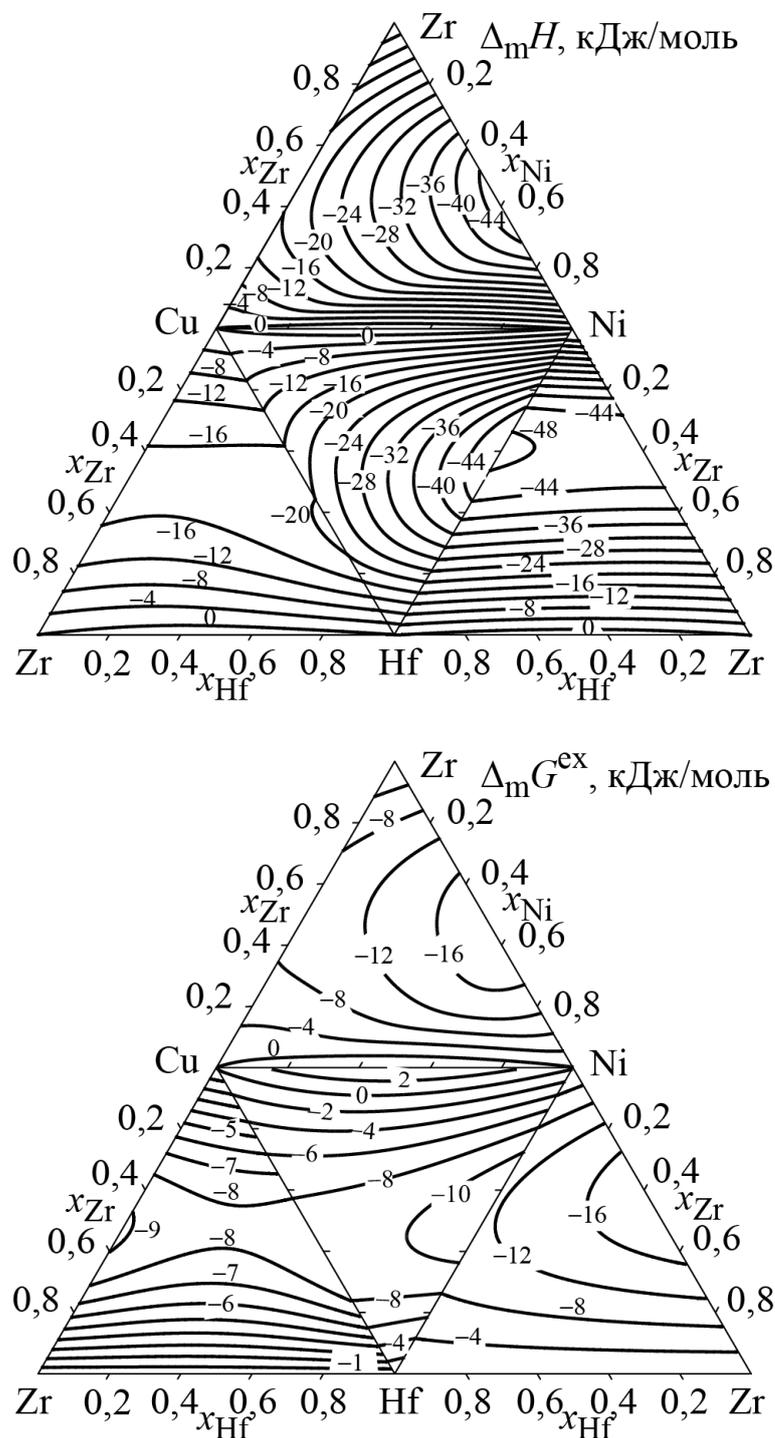


Рис.Е.1 – Ентальпія змішування $\Delta_m H$ та надлишкова енергія Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex}$ трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Zr–Hf при 1873 К

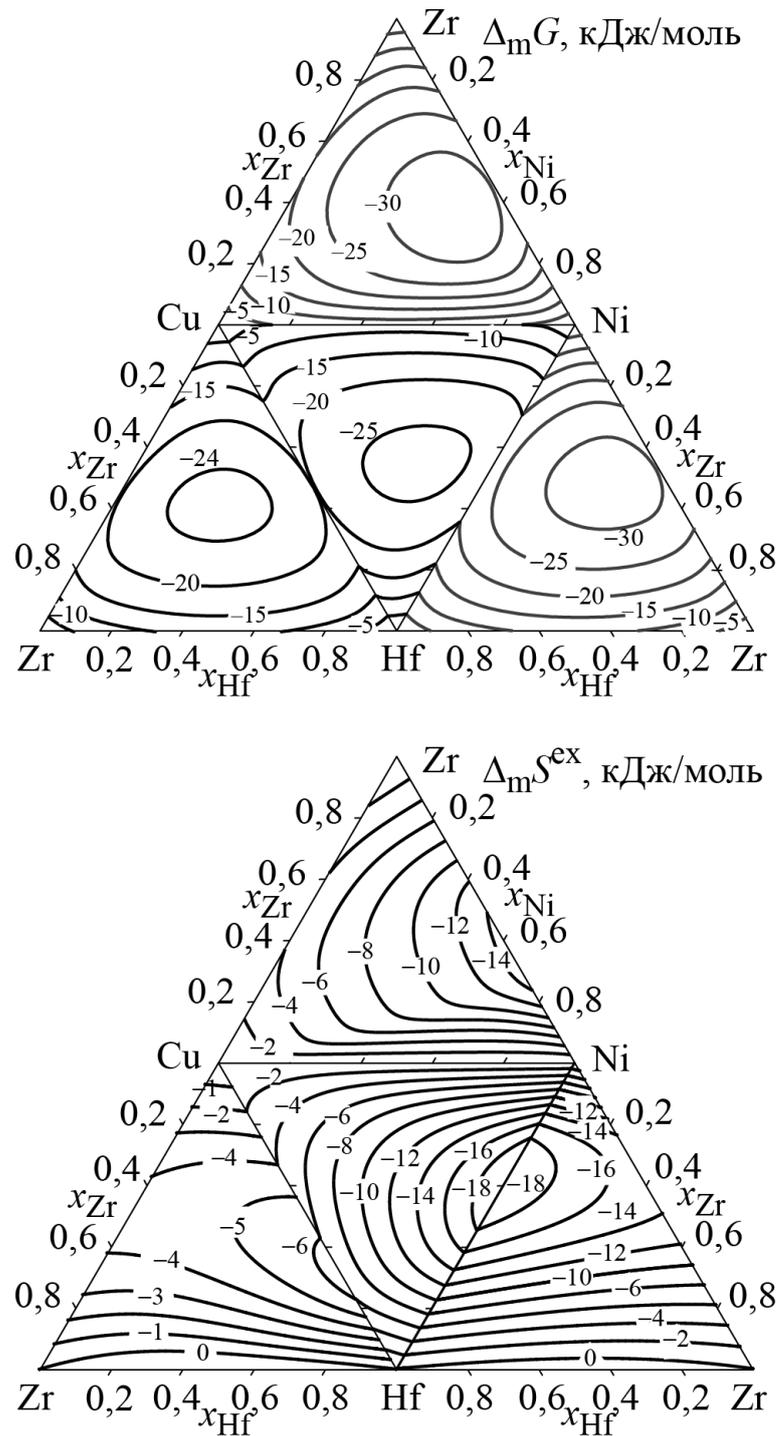


Рис. Е.2 – Енергія Гіббса змішування $\Delta_m G$ та надлишкова ентропія змішування $\Delta_m S^{ex}$ трикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Zr–Hf при 1873 К

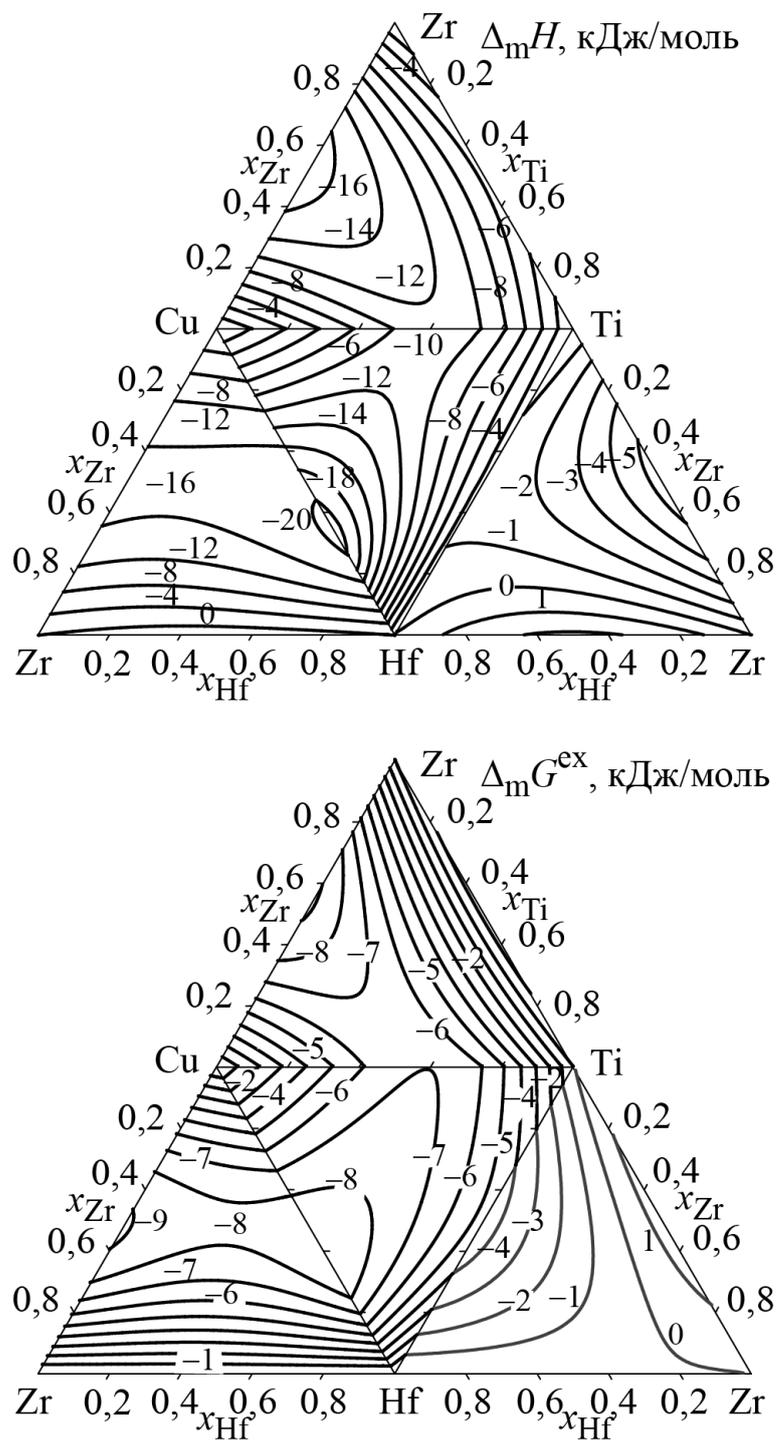


Рис. Е.3 – Ентальпія змішування $\Delta_m H$ та надлишкова енергія Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex}$ трикомпонентних розплавів системи Cu–Ti–Zr–Hf при 1873 К

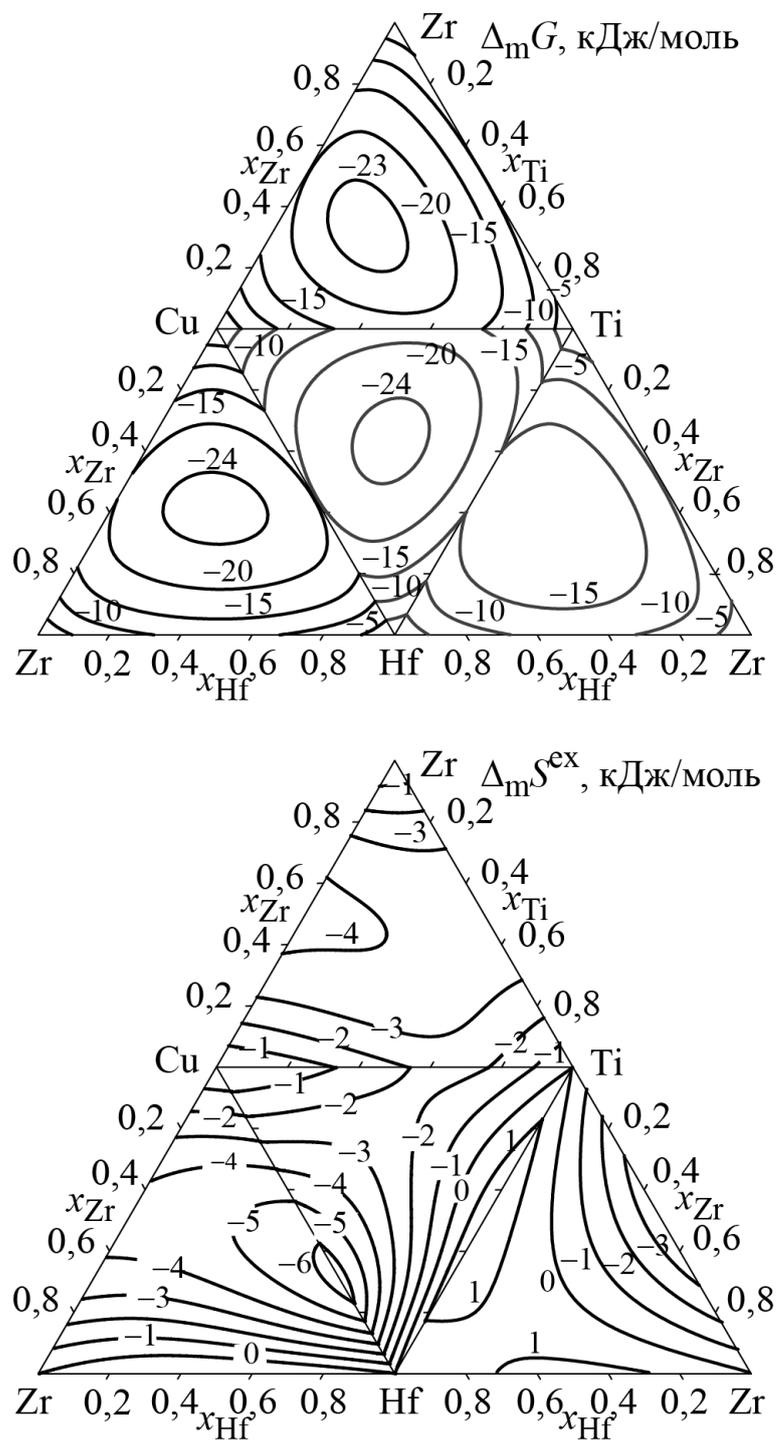


Рис. Е.4 – Енергія Гіббса змішування $\Delta_m G$ та надлишкова ентропія змішування $\Delta_m S^{ex}$ трикомпонентних розплавів системи Cu–Ti–Zr–Hf при 1873 К

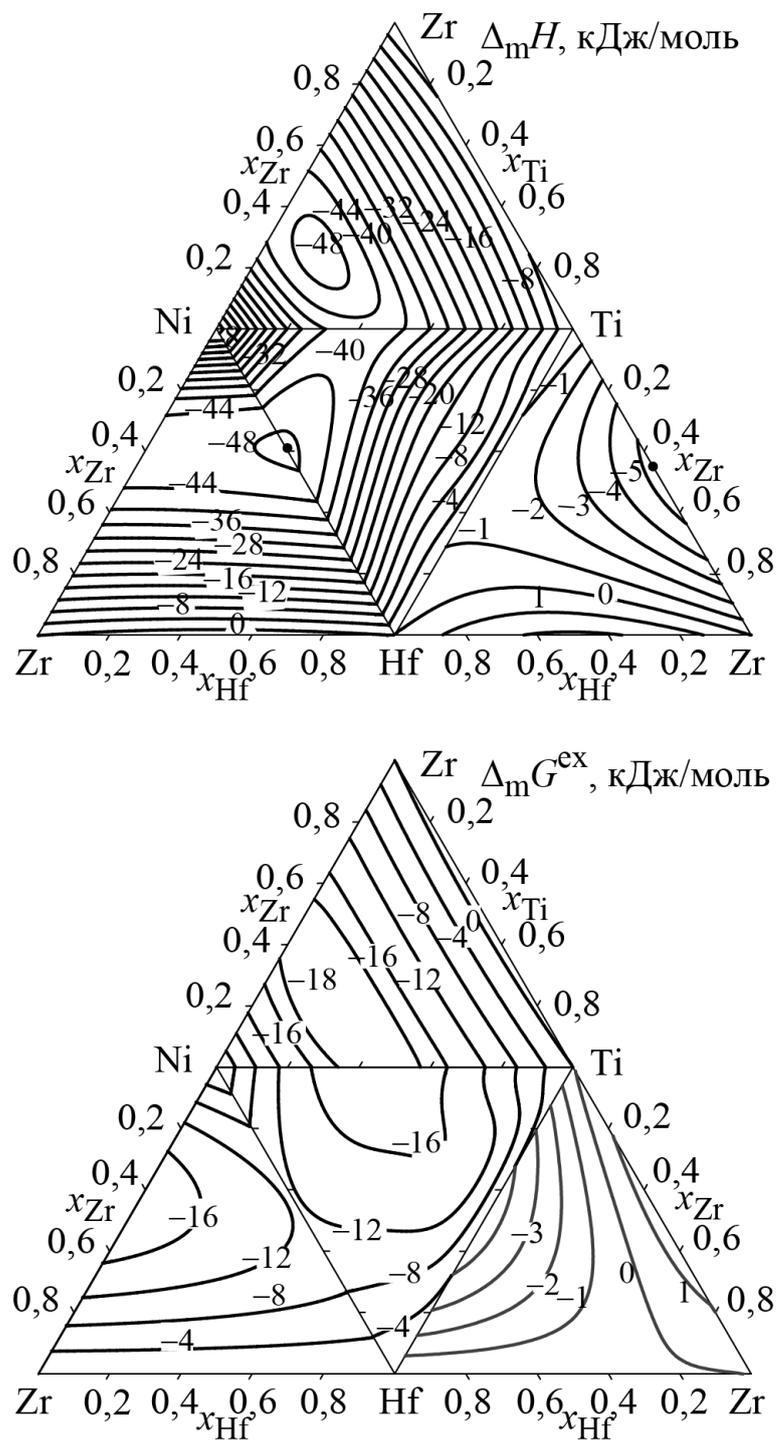


Рис. Е.5 – Ентальпія змішування $\Delta_m H$ та надлишкова енергія Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex}$ трикомпонентних розплавів системи Ni–Ti–Zr–Hf при 1873 К

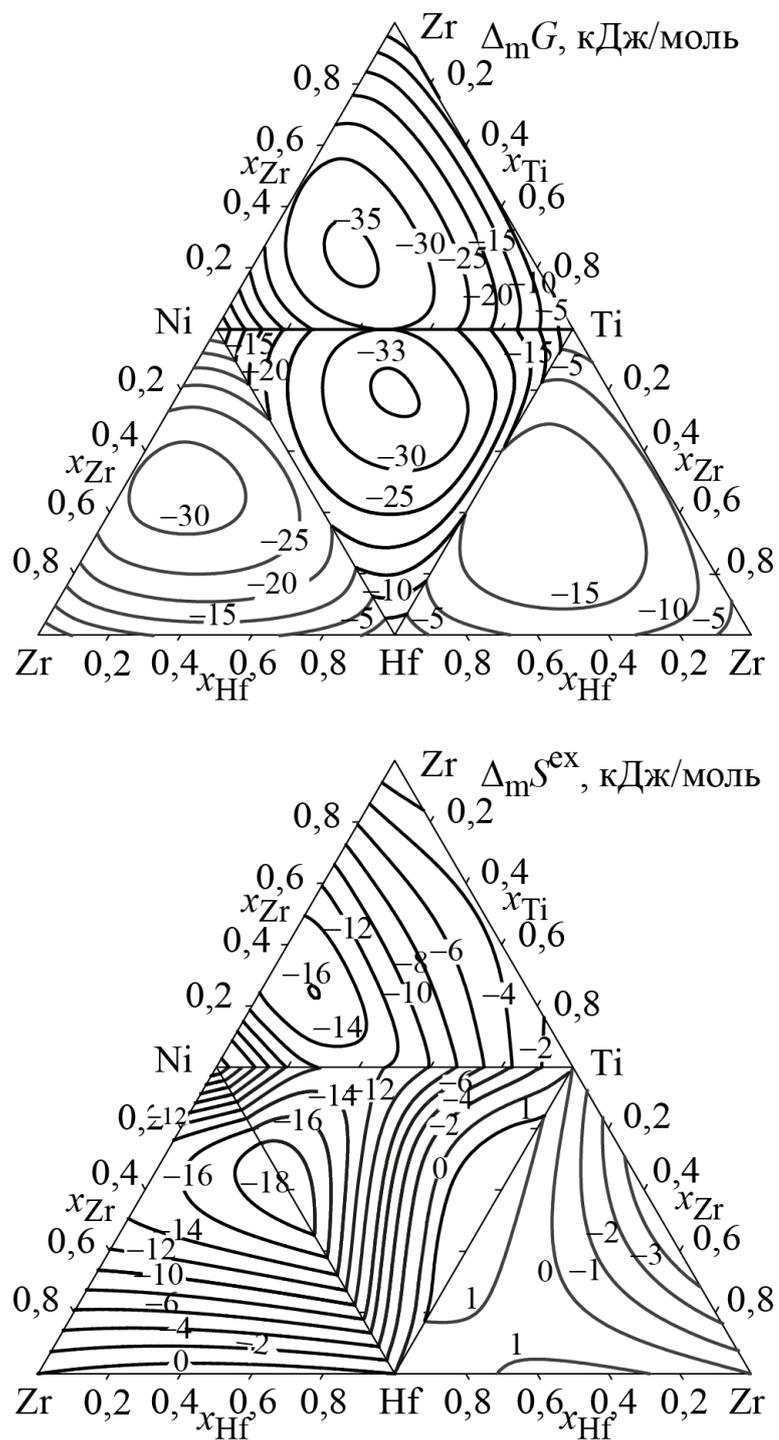


Рис. Е.6 – Енергія Гіббса змішування $\Delta_m G$ та надлишкова ентропія змішування $\Delta_m S^{ex}$ трикомпонентних розплавів системи Ni–Ti–Zr–Hf при 1873 К