

**КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ТАРАСА ШЕВЧЕНКО**

**АБДУЛОВ АЛЕКСАНДР РАДИКОВИЧ**

536.653:546.56'72'74'82'831

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti И  
МОДЕЛИРОВАНИЕ ИХ СКЛОННОСТИ К АМОРФИЗАЦИИ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

КИЕВ – 2008

Диссертацией является рукопись

Работа выполнена в Донбасской государственной машиностроительной академии

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, доцент  
**Турчанин Михаил Анатольевич**,  
Донбасская государственная машиностроительная  
академия, профессор кафедры технологии и  
оборудования литейного производства

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор  
**Судацова Валентина Савельевна**  
Киевский национальный университет  
имени Тараса Шевченко,  
профессор кафедры физической химии

кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник отдела физической химии  
неорганических материалов  
**Бондар Анатолий Адольфович**  
Институт проблем материаловедения  
им. И.Н. Францевича НАН Украины

Защита состоится ” 29 ” сентября 2008 г. в 16 ч. на заседании специализированного Ученого совета Д.26.001.03 Киевского национального университета имени Тараса Шевченко по адресу: 01601, г. Киев, ул. Владимирская, 64, Химический факультет, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Киевского национального университета имени Тараса Шевченко по адресу: 01601, г. Киев, ул. Владимирская, 58.

Автореферат разослан ” \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2008 г.

Ученый секретарь  
специализированного ученого совета,  
доктор химических наук



Ищенко Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последнее время возрос интерес к металлическим системам, которые в условиях неравновесного синтеза склонны образовывать аморфные сплавы. Ряд уникальных механических (твердость, прочность, пластичность), химических (коррозионная стойкость, способность поглощать газы), магнитных и электрических свойств этих сплавов генерирует к ним интерес в плане практического использования. Преобладающее большинство этих материалов было получено закалкой расплавов при скоростях охлаждения  $10^5 - 10^6$  К/с. Ежегодно объемы промышленного использования быстрозакаленных аморфных сплавов увеличиваются, не смотря на то, что их получение связано с целой серией технологических трудностей, а сами аморфные сплавы могут быть получены лишь в виде тонких лент, чешуек, нитей или порошков. Новое семейство аморфных сплавов на базе многокомпонентных систем, примерами которых могут быть трехкомпонентные системы меди с переходными металлами, демонстрирует экстраординарную склонность к аморфизации, что позволяет получать из них аморфные сплавы при низких скоростях охлаждения  $10^{-1} - 10^2$  К/с, близких к технологическим условиям традиционной литейной технологии. Сплавы этого семейства получили название объемные аморфные сплавы.

Несмотря на то, что возможность разработки и использования быстрозакаленных и объемных аморфных сплавов кажется широкой и многообещающей, круг известных систем и составов остается сильно ограниченным. Такая ситуация сложилась из-за отсутствия систематического теоретического исследования явления. С момента открытия аморфных сплавов основной акцент был сделан на разработку новых точечных многокомпонентных составов. И если для таких точечных составов механические и некоторые другие физические свойства аморфных сплавов, как правило, исследованы, их термодинамические свойства и термодинамические свойства расплавов, из которых они образуются, остаются практически не исследованными.

На сегодняшний день из-за отсутствия информации о термодинамических свойствах равновесных и переохлажденных расплавов в соответствующих системах невозможно провести сопоставление термодинамической стабильности фаз, которые конкурируют в ходе процесса аморфизации. Поэтому, невозможно дать точное количественное описание феномена и определить факторы, которые на него влияют. Необходимо подчеркнуть важную роль термодинамического подхода при анализе объемной аморфизации расплавов, когда влияние кинетических характеристик на ход процесса не так велико.

В качестве объектов экспериментального исследования и моделирования в настоящей работе были выбраны трехкомпонентные расплавы систем Cu-Ti-Zr, Cu-Ni-Ti, Cu-Fe-Ti, Cu-Ni-Zr и граничные двойные системы.

**Связь работы с научными программами, планами, темами.** Тема диссертации является составной частью научно-исследовательских работ, которые проводились в лаборатории "Физико-химические свойства металлических расплавов" Донбасской государственной машиностроительной академии и финансировались за счет средств государственного бюджета: "Исследование термодинамических свойств жидких сплавов и моделирование фазовых равновесий в системах на основе переходных металлов", (2000–2002 г., номер госрегистрации 0100U001550); "Исследование термодинамических свойств

жидких сплавов и моделирование стабильных фазовых равновесий в системах на основе переходных металлов" (2003–2005 г., номер госрегистрации 0103U003510); "Термодинамическое исследование многокомпонентных расплавов и моделирование их объемной аморфизации" (2006–2008 г., номер госрегистрации 0106U001621).

**Цели и задачи исследований.** Цель работы заключалась в установлении особенностей температурно-концентрационной зависимости термодинамических функций смешения расплавов аморфообразующих систем, их взаимосвязи со способностью к образованию быстроохлажденных и объемных аморфных сплавов.

Для достижения цели был решен ряд задач, основными из которых были:

- калориметрическое исследование концентрационной зависимости энтальпии смешения расплавов систем Fe–Ti, Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti и Cu–Fe–Ti при 1873 К;
- калориметрическое исследование энтальпии смешения металлов-добавок, повышающих склонность к аморфизации, с трехкомпонентными расплавами;
- моделирование термодинамических функций смешения расплавов Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti и Cu–Ni–Zr и их температурно-концентрационной зависимости в рамках феноменологических и математических моделей;
- моделирование степени ближнего химического порядка в рассматриваемых расплавах и анализ его влияния на процесс образования аморфных сплавов;
- термодинамическое описание двухкомпонентных систем Cu–Ti, Ti–Zr и трехкомпонентной аморфообразующей системы Cu–Ti–Zr на основе оптимизации данных о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях, расчет диаграмм состояния систем;
- моделирование метастабильных фазовых превращений с участием переохлажденных расплавов системы Cu–Ti–Zr и теоретическая оценка концентрационной области образования быстроохлажденных и объемных аморфных сплавов.

**Объекты исследования** – расплавы систем Fe–Ti, Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti, Cu–Ni–Zr и многокомпонентные расплавы на их основе.

**Предмет исследования** – термодинамические функции смешения расплавов, закономерности их температурно-концентрационной зависимости, связь этих закономерностей с характером взаимодействия компонентов и склонностью расплавов к аморфизации; равновесные и метастабильные превращения с участием жидких сплавов.

**Методы исследования** – высокотемпературная изопериболическая калориметрия для экспериментального исследования энтальпии смешения жидких сплавов; математическое моделирование энтальпии смешения; моделирование термодинамических функций смешения и степени ближнего порядка жидких сплавов в рамках модели идеального ассоциированного раствора (ИАР); моделирование равновесных и метастабильных превращений с участием жидких сплавов в рамках CALPHAD-метода.

**Научная новизна полученных результатов.** В работе получили дальнейшее развитие физико-химическая теория многокомпонентных металлических расплавов и теоретические основы получения аморфных сплавов на их основе:

- впервые исследована интегральная энтальпия смешения жидких трехкомпонентных сплавов Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti и Cu–Fe–Ti, показана ее экзотермичность и установлено, что ее минимальные значения находятся в соответствующих граничных двойных системах Cu–Zr, Ni–Ti и Fe–Ti;

– впервые исследована первая парциальная энтальпия смешения Al, Si, Sn, Y, Ni, Zr, Hf, Fe с тройными расплавами, установлен ее экзотермический характер, и показано, что растворение таких добавок приводит к росту термодинамической стабильности жидкой фазы;

– впервые на основе анализа изотерм интегральной энтальпии смешения расплавов Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti и Cu–Ni–Zr показано, что в рассматриваемых системах определяющую роль играют двойные взаимодействия между компонентами, а тройной вклад имеет знакопеременный характер;

– впервые в рамках модели ИАР получены модели термодинамических функций смешения жидких сплавов, позволяющие прогнозировать их в широком температурном интервале вплоть до температуры стеклования, и дающие возможность количественной оценки степени ближнего химического порядка в них;

– впервые показано, что ориентировочные границы концентрационных областей получения многокомпонентных аморфных сплавов методом закалки могут быть оценены по суммарному содержанию ассоциатов, рассчитанному при температуре стеклования;

– в рамках CALPHAD-метода выполнены новые термодинамические описания двойных систем Cu–Ti и Ti–Zr, и тройной системы Cu–Ti–Zr с привлечением последних экспериментальных данных о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фаз;

– впервые в рамках CALPHAD-метода, выполнено моделирование метастабильных превращений с участием переохлажденных расплавов Cu–Ti–Zr и показано, что на основании подобных расчетов могут быть корректно оценены концентрационные области образования многокомпонентных быстрозакаленных и объемных аморфных сплавов.

**Практическая ценность полученных результатов** заключается в том, что полученная экспериментальная информация об энтальпии смешения трехкомпонентных расплавов, модели температурно-концентрационной зависимости термодинамических функций смешения расплавов и сделанные на основании их анализа выводы необходимы для научно обоснованного выбора концентрационных областей и технологических параметров получения быстрозакаленных и объемных аморфных сплавов. Показана пригодность полученных моделей термодинамических свойств для корректного моделирования превращений с участием переохлажденных расплавов. Практическое значение полученных результатов подтверждается их использованием для термодинамического описания и расчета диаграммы состояния трехкомпонентной системы Cu–Ti–Zr. Полученные в работе экспериментальные данные и результаты моделирования термодинамических функций смешения двухкомпонентных и трехкомпонентных расплавов, также как рассчитанные в ней диаграммы состояния двухкомпонентных систем Cu–Ti и Ti–Zr, и трехкомпонентной системы Cu–Ti–Zr могут быть использованы в термодинамических базах данных и в справочных изданиях.

**Личный вклад соискателя.** Анализ литературных данных о термодинамических свойствах, фазовых равновесиях и склонности расплавов граничных бинарных и трехкомпонентных систем к аморфизации, расчет параметров моделей описывающих термодинамические свойства расплавов, разработка методики калориметрического исследования энтальпии смешения трехкомпонентных расплавов выполнены автором самостоятельно. Обработка результатов калориметрического исследования была выполнена аспиранткой Древаль Л.А. Обсуждение результатов, анализ результатов моделирования термодинамических свойств расплавов выполнены совместно с

научным руководителем д.х.н., доц. Турчаниным М.А. Расчеты в рамках CALPHAD-метода выполнены совместно с к.х.н., ст. научн. сотр. Агравалом П.Г.

**Апробация результатов диссертации.** Материалы диссертации были представлены и обсуждены на следующих конференциях: Международная конференция «Современное материаловедение: достижения и проблемы», Киев, 26–30 сентября, 2005; 15<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE'06", Krakow, Poland, July 15–20, 2006; Киевская конференция молодых ученых «Новые материалы и технологии» НМТ–2006, Киев, 16–17 ноября, 2006; Международная конференция «HighMatTech 2007» , Киев, 15–19 октября, 2007.

**Публикации.** По теме диссертационного исследования опубликовано 6 статей в научных журналах, 1 статья – в сборнике научных трудов и 8 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 разделов, выводов и списка использованных источников (163 наименований). Диссертация изложена на 253 страницах, включает 135 страниц текста, 103 рисунка и 26 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, охарактеризованы научная новизна и практическая ценность работы.

**В первом разделе** рассмотрены литературные данные о фазовых равновесиях и термодинамических функциях смешения расплавов систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti и соответствующих граничных двойных систем, проведен анализ экспериментальных работ, посвященных исследованию склонности расплавов данных систем к аморфизации методом закалки из жидкости. Отмечено, что концентрационная зависимость интегральной энтальпии смешения сплавов системы железо–титан нуждается в уточнении, термодинамические функции смешения тройных систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti и Cu–Fe–Ti не были исследованы.

**Во втором разделе** описано устройство высокотемпературного изопериболического калориметра, созданного на базе высокотемпературной вакуумной печи СШВЛ. Методика проведения эксперимента состояла в последовательном введении в расплав добавок металлов, термостатированных при стандартных условиях, и фиксировании соответствующих кривых теплообмена, связанных с нагреванием и растворением образцов. Парциальная энтальпия смешения металла рассчитывалась по площади калориметрического пика. Калибровка калориметра осуществлялась в начале и конце каждого опыта. Высокотемпературная составляющая энтальпии компонентов исследуемых расплавов рассчитывалась на основании данных SGTE [CALPHAD. – 1991. – V. 15, N 4. – P. 317–425].

Изучение парциальной энтальпии смешения компонента в тройных расплавах осуществлялась вдоль разрезов с постоянным отношением двух других компонентов. Аппроксимация результатов экспериментов состояла в построении простой полиномиальной модели, описывающей концентрационную зависимость  $\alpha_i$ -функции парциальной энтальпии смешения:  $(\alpha_i = \Delta \bar{H}_i / (1 - x_i)^2)$ . Оптимальная степень полинома устанавливалась с использованием статистического критерия Фишера. Доверительные интервалы были рассчитаны для уровня значимости 0,95. Расчет интегральной энтальпии смешения вдоль исследованного разреза осуществлялся интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема. Для

описания интегральной энтальпии смешения расплавов тройной системы А–В–С была использована математическая модель Редлиха-Кистера-Муджиану

$$\Delta H = x_A x_B \sum_{i=0}^k (x_A - x_B)^i L_{AB}^i + x_B x_C \sum_{i=0}^l (x_B - x_C)^i L_{BC}^i + x_A x_C \sum_{i=0}^m (x_A - x_C)^i L_{AC}^i + x_A x_B x_C (x_A L_A + x_B L_B + x_C L_C), \quad (1)$$

где  $L_{AB}^k$ ,  $L_{BC}^l$ ,  $L_{AC}^m$  – параметры модели, учитывающие двойные взаимодействия в соответствующих системах;  $k$ ,  $l$  и  $m$  – степени полиномов Редлиха-Кистера;  $L_A$ ,  $L_B$ ,  $L_C$  – коэффициенты модели, учитывающие тройное взаимодействие в системе.

Введение в тигель образцов металлов-добавок, повышающих склонность к аморфизации, осуществлялось после окончания изучения энтальпии смешения компонентов вдоль каждого из разрезов в тройной системе.

**В третьем разделе** представлены результаты исследования энтальпий смешения расплавов систем Fe–Ti, Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti и первых парциальных энтальпий смешения Al, Sn, Si, Y, Zr, Hf, Fe и Ni с тройными расплавами.

Контейнеры для расплавов были изготовлены из диоксида циркония. Эксперименты проводились в атмосфере аргона (99,997 об.%). В работе использовали металлы: электролитические медь и никель, олово ЧДА, кремний полупроводниковый КМ–1 (99,99 вес. %), иодидный титан (99,94 вес. %), иодидный цирконий и гафний, вольфрам марки А–2 (99,96 вес. %), алюминий ЧДА (99,90 вес. %), иттрий дистиллированный ИтМД–1, железо карбонильное класса А–2 (99,95 вес. %).

Исследование парциальной энтальпии смешения титана в расплавах Fe–Ti было выполнено в ходе двух опытов при 1873 К в интервале составов  $x_{Ti} = 0–0,55$ , рис. 1. Во всем исследованном интервале интегральная энтальпия смешения имеет экзотермические значения с минимумом  $-20,9 \pm 1,2$  кДж/моль вблизи эквимолярного состава. Первая парциальная энтальпия смешения титана составила  $\Delta \bar{H}_{Ti}^{\infty} = -68,4 \pm 4,6$  кДж/моль.

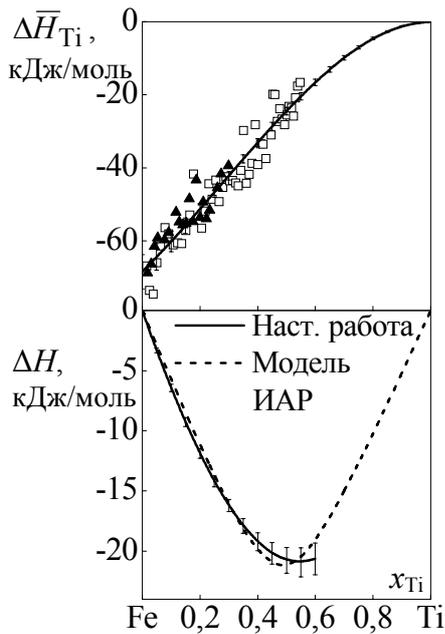


Рис. 1 Энтальпии смешения расплавов системы Fe–Ti при 1873 К

В настоящей работе впервые была исследована энтальпия смешения расплавов Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti и с использованием данных об энтальпии смешения расплавов граничных двойных систем впервые были получены уравнения, описывающие концентрационную зависимость функции  $\Delta H$  расплавов Cu–Ti–Zr (2), Cu–Ni–Ti (3) и Cu–Fe–Ti (4) при 1873 К:

$$\Delta H = x_{Cu} x_{Ti} (-39,41 + 23,50 \cdot (1 - 2 \cdot x_{Ti}) - 9,85 \cdot (1 - 2 \cdot x_{Ti})^2) + x_{Cu} x_{Zr} (-69,22 - 5,08 \cdot (1 - 2 \cdot x_{Zr}) - 12,82 \cdot (1 - 2 \cdot x_{Zr})^2) + x_{Ti} x_{Zr} (-20,8) + x_{Cu} x_{Ti} x_{Zr} (127,00 \cdot x_{Cu} + 198,00 \cdot x_{Ti} - 256,00 \cdot x_{Zr}) \text{ кДж/моль}; \quad (2)$$

$$\Delta H = x_{Cu} x_{Ti} (-39,41 + 23,50 \cdot (1 - 2 \cdot x_{Ti}) - 9,85 \cdot (1 - 2 \cdot x_{Ti})^2) + 14,26 \cdot x_{Cu} x_{Ni} + x_{Ni} x_{Ti} (-157,54 - 61,06 \cdot (1 - 2 \cdot x_{Ti}) - 113,54 \cdot (1 - 2 \cdot x_{Ti})^2 + 68,46 \cdot (1 - 2 \cdot x_{Ti})^3 + 220,80 \cdot (1 - 2 \cdot x_{Ti})^4 - 153,00 \cdot (1 - 2 \cdot x_{Ti})^5) + x_{Cu} x_{Ni} x_{Ti} (-301,41 \cdot x_{Cu} - 422,10 \cdot x_{Ni} + 495,50 \cdot x_{Ti}) \text{ кДж/моль}; \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta H = & x_{\text{Cu}}x_{\text{Ti}}(-39,41 + 23,50 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Ti}}) - 9,85 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Ti}})^2) + x_{\text{Fe}}x_{\text{Ti}}(-83,07 + 14,65 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Ti}})) + \\ & + x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}(43,69 + 9,10 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Fe}}) + 2,43 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Fe}})^2 - 0,23 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Fe}})^3) + \\ & + x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}x_{\text{Ti}}(-244,28 \cdot x_{\text{Cu}} - 23,02 \cdot x_{\text{Fe}} + 701,29 \cdot x_{\text{Ti}}) \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (4)$$

На рис. 2(а-в) представлены изотермы функции  $\Delta H$  трехкомпонентных жидких сплавов в виде набора изоэнтальпийных кривых. Как видно из рисунков, в системе Cu–Ti–Zr во всей концентрационной области и в системах Cu–Ni–Ti и Cu–Fe–Ti в широких концентрационных областях функция  $\Delta H$  экзотермична. Ее минимальные значения, указывающие на интенсивное взаимодействие компонентов, связаны с граничными системами Cu–Zr, Ni–Ti и Fe–Ti.  $\Delta H$  эндотермична в узких концентрационных областях, связанных с граничными системами Cu–Ni и Cu–Fe.

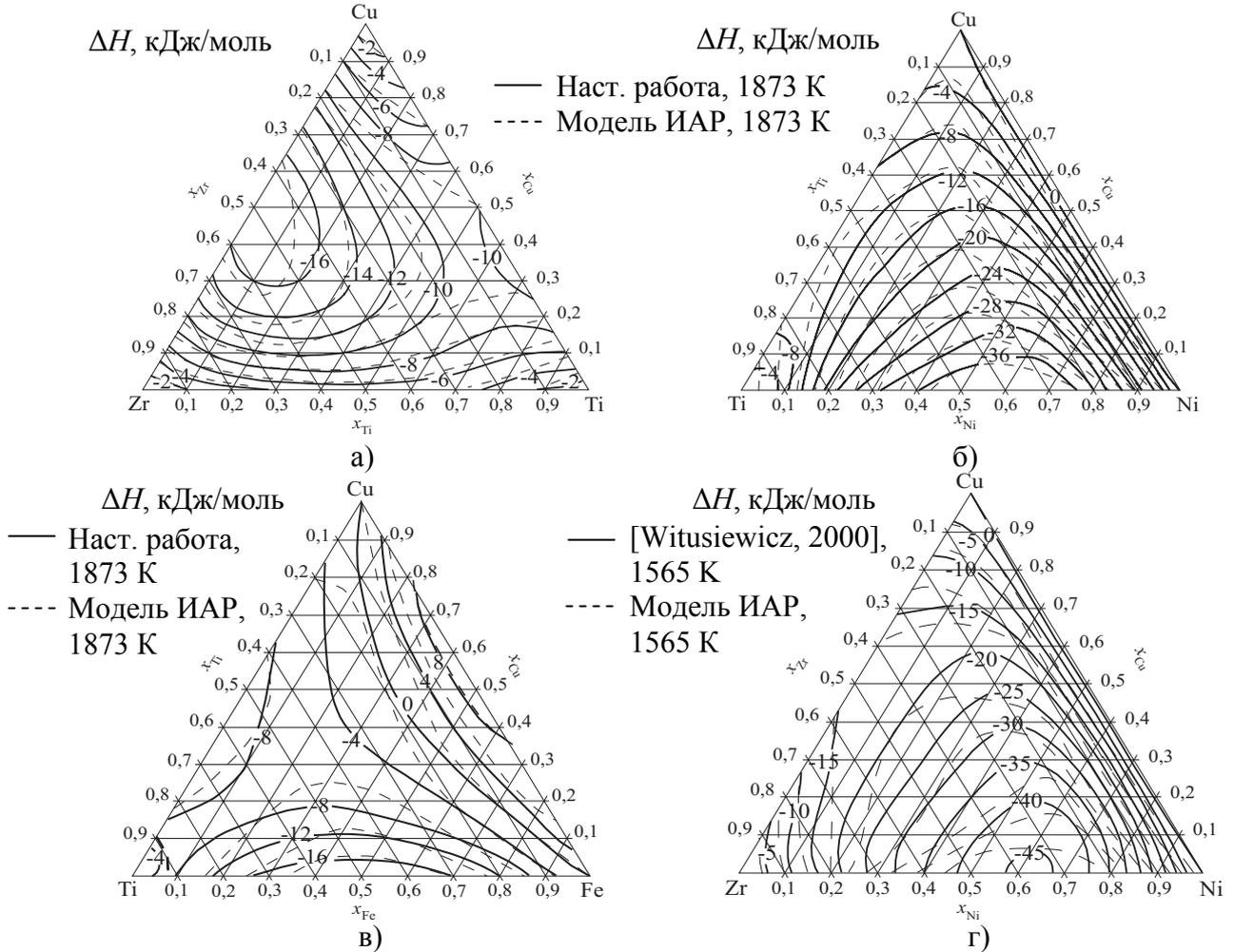


Рис. 2 Энтальпия смешения (кДж/моль) расплавов систем: а) Cu–Ti–Zr; б) Cu–Ni–Ti; в) Cu–Fe–Ti; г) Cu–Ni–Zr

Для выяснения характера взаимодействия добавок Al, Sn, Si, Y, Zr, Hf, Fe и Ni с расплавами тройных систем были исследованы их первые парциальные энтальпии смешения. Результаты изучения  $\Delta \bar{H}_{\text{Me}}^{\infty}$  и соответствующие им составы трехкомпонентных сплавов представлены в табл. 1. Как следует из таблицы, первые парциальные энтальпии смешения добавок данных металлов с расплавами систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti и Cu–Fe–Ti имеют экзотермические значения. Таким образом, одним из результатов взаимодействия таких добавок с расплавами является рост термодинамической стабильности жидкой фазы, что способствует аморфизации расплавов этих систем.

Парциальные энтальпии смешения металлов при бесконечном разбавлении  $\Delta \bar{H}_{Me}^{\infty}$  с жидкими тройными сплавами систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti и Cu–Fe–Ti при 1873 К

Металл	Состав тройного расплава	$\Delta \bar{H}_{Me}^{\infty}$ , кДж/моль	Металл	Состав тройного расплава	$\Delta \bar{H}_{Me}^{\infty}$ , кДж/моль	Металл	Состав тройного расплава	$\Delta \bar{H}_{Me}^{\infty}$ , кДж/моль
Система Cu–Ti–Zr			Система Cu–Ni–Ti			Система Cu–Fe–Ti		
Al	$x_{Ti} = 0,18$	$-84 \pm 8$	Al	$x_{Ni} = 0,10$	$-73 \pm 3$	Al	$x_{Fe} = 0,10$	$-88 \pm 1$
Si	$x_{Zr} = 0,42$	$-182 \pm 16$	Sn	$x_{Cu} = 0,30$	$-73 \pm 4$	Sn	$x_{Cu} = 0,30$	$-79 \pm 8$
Sn		$-107 \pm 5$	Si		$-180 \pm 11$	Si		$-174 \pm 13$
Al	$x_{Ti} = 0,30$	$-57 \pm 5$	Al	$x_{Ni} = 0,20$	$-72 \pm 1$	Al	$x_{Fe} = 0,20$	$-69 \pm 3$
Y	$x_{Zr} = 0,30$	$-69 \pm 12$	Y	$x_{Cu} = 0,20$	$-27 \pm 2$	Y	$x_{Cu} = 0,20$	$-46 \pm 5$
Al	$x_{Ti} = 0,42$	$-94 \pm 8$	Zr		$-10 \pm 1$	Ni		$-59 \pm 3$
Ni	$x_{Zr} = 0,18$	$-84 \pm 3$	Al	$x_{Ni} = 0,30$	$-74 \pm 4$	Al	$x_{Fe} = 0,30$	$-72 \pm 1$
			Hf	$x_{Cu} = 0,10$	$-73 \pm 18$	Hf	$x_{Cu} = 0,10$	$-15 \pm 1$
			Fe		$-42 \pm 2$	Zr		$-2 \pm 1$

В четвертом разделе выполнен анализ концентрационной зависимости термодинамических функций смешения трехкомпонентных систем. С использованием выражений

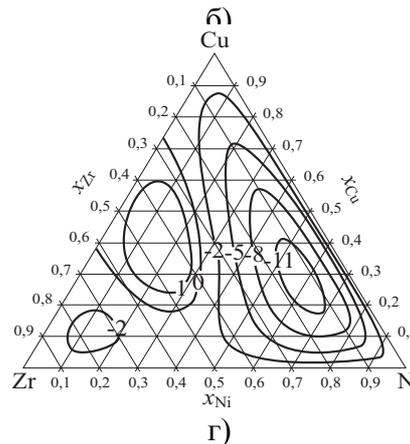
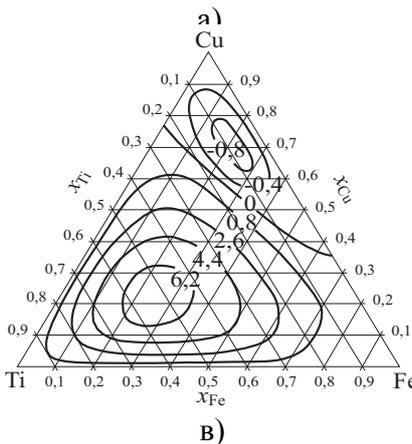
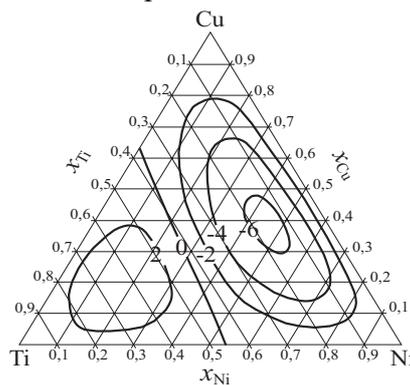
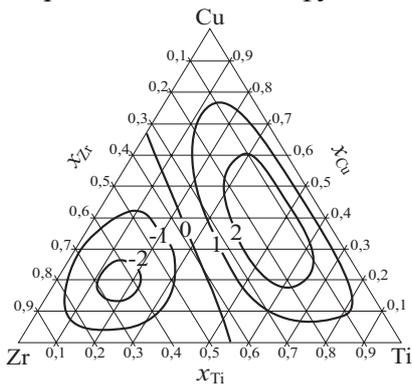


Рис. 3 Тройной вклад (кДж/моль) в энтальпию смешения жидких сплавов систем: а) Cu–Ti–Zr; б) Cu–Ni–Ti; в) Cu–Fe–Ti при 1873 К; г) Cu–Ni–Zr при 1565 К

(2–4) был рассчитан вклад тройного взаимодействия в энтальпию смешения (рис. 3). К анализу также были привлечены экспериментальные данные об энтальпии смешения в системе Cu–Ni–Zr (рис. 2г), полученные в работе [Witusiewicz V. T., Sommer F. // Met. Trans. B. – 2000. – V. 31B. – P. 277–284.]. Тройной вклад в энтальпию смешения расплавов изученных систем является знакопеременным. Таким образом, можно отметить, что решающую роль в определении знака и значений функции  $\Delta H$  тройных расплавов во всем интервале составов играют двойные взаимодействия в граничных системах.

Термодинамические функции смешения расплавов были описаны в рамках модели ИАР, в которой отрицательные отклонения свойств расплавов от идеальности связываются с наличием в них ассоциатов определенного состава и существованием в расплаве динамического равновесия между атомами чистых компонентов и ассоциатами из них. Такое равновесие подчиняется закону действующих масс и определяется параметрами модели –

энтальпиями  $\Delta H_{\text{acc}}$  и энтропиями  $\Delta S_{\text{acc}}$  образования двойных и тройных ассоциатов, их числом и составом. Параметры модели могут быть найдены при описании экспериментальных данных о термодинамических свойствах соответствующих расплавов.

Информацией для определения параметров модели ИАР в системе Fe–Ti послужили:

Таблица 2  
Параметры моделей ИАР, описывающие термодинамические функции смешения систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti и Cu–Ni–Zr, и двойных граничных систем

Система	Состав ассоциата,					
	$\Delta H_{\text{acc}}$ (кДж/моль), $\Delta S_{\text{acc}}$ (Дж/(моль·К))		$\Delta H_{\text{acc}}$ (кДж/моль), $\Delta S_{\text{acc}}$ (Дж/(моль·К))		$\Delta H_{\text{acc}}$ (кДж/моль), $\Delta S_{\text{acc}}$ (Дж/(моль·К))	
	$\Delta H_{\text{acc}}$	$\Delta S_{\text{acc}}$	$\Delta H_{\text{acc}}$	$\Delta S_{\text{acc}}$	$\Delta H_{\text{acc}}$	$\Delta S_{\text{acc}}$
	Cu <sub>2</sub> Me		CuMe		CuMe <sub>2</sub>	
Cu–Ti*	–	–	–29,5	–10,0	–67,5	–23,7
Cu–Zr*	–66,6	–21,3	–70,5	–31,9	–63,6	–16,6
	Ni <sub>3</sub> Me		NiMe		–	
Ni–Ti*	–201,0	–71,0	–100,8	–31,2	–	–
Ni–Zr*	–234,9	–85,6	–107,5	–29,6	–	–
	Fe <sub>2</sub> Ti		FeTi		–	
Fe–Ti	–80,0	–23,6	–54,3	–0,7	–	–
Cu–Ti–Zr	CuTiZr <sub>3</sub> : $\Delta H = -115,1$ ; $\Delta S = -15,2$					
Cu–Ni–Ti	CuNiTi: $\Delta H = -69,2$ ; $\Delta S = -5,6$					
Cu–Ni–Zr	CuNi <sub>3</sub> Zr: $\Delta H = -188,2$ ; $\Delta S = -33,9$					

\* литературные данные

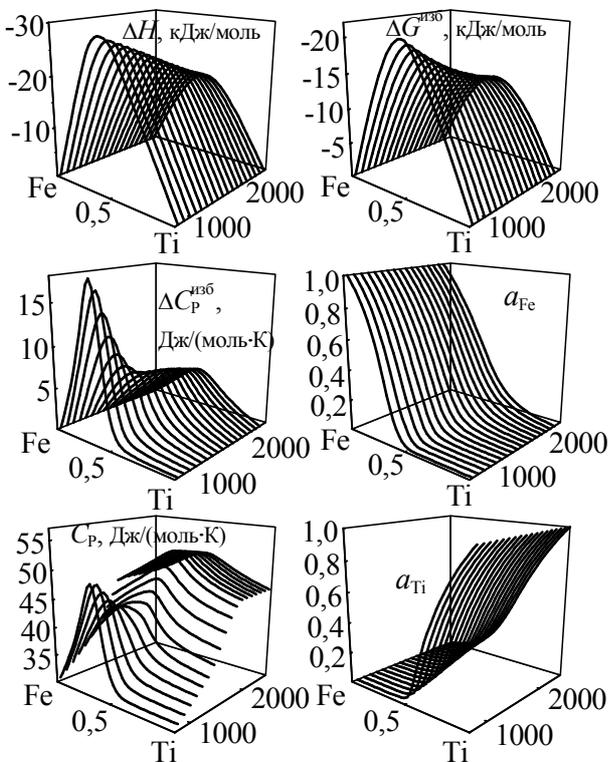


Рис. 4 Температурная зависимость термодинамических функций смешения расплавов системы Fe–Ti, рассчитанных в рамках модели ИАР

полученные в настоящей работе данные о  $\Delta H$ , литературные данные о термодинамической активности компонентов расплавов [Furukawa T. and Kato E. // Tetsu to Hagane. – 1975. – V.61, N 15. – P. 3060–3068.] и особенности строения диаграммы состояния. Хорошего описания экспериментальных данных (рис. 1) удалось добиться с привлечением модели с двумя ассоциатами составов Fe<sub>2</sub>Ti и FeTi, отвечающих составам интерметаллических соединений системы (ИМС). Полученные параметры модели (табл. 2) были использованы для расчета термодинамических функций смешения расплавов в широком интервале температур (рис. 4). При понижении температуры вплоть до температурных областей существования переохлажденных расплавов значения  $\Delta H$  и  $\Delta G^{\text{изб}}$  уменьшаются, демонстрируя тем самым повышение термодинамической стабильности расплавов при переохлаждении. Избыточная теплоемкость расплавов  $\Delta C_p^{\text{изб}}$  положительна и возрастает с ростом переохлаждения. Для функции  $C_p$  характерна сложная температурно-концентрационная зависимость, которая качественно согласуется с представлениями об изменении теплоемкости стеклообразующих расплавов, а именно, с увеличением  $C_p$  вблизи температуры стеклования [Zhou S.H., Sommer F // J. Non-Crystalline Solids. – 1999. – V. 250–252. – P. 572–576].

Ранее в наших работах было показано, что в рамках модели ИАР степень ближнего химического порядка в расплаве может быть охарактеризована суммарной мольной долей ассоциатов  $\Sigma x_{\text{acc}}$ . Согласно эмпирическому правилу [Турчанин М.А., Белоконенко И.В., Агравал П.Г. // Расплавы. – 2001. – №3. – С. 53–60.] аморфизация закалкой из жидкости протекает успешно для двухкомпонентных расплавов, суммарная мольная доля ассоциатов в которых при температурах близких к температуре стеклования превышает 0,3–0,5. Расчеты показали, что для системы Fe–Ti  $\Sigma x_{\text{acc}}$  достигает 0,3–0,5 в интервале

составов  $x_{Ti} = 0,25-0,75$ , который может рассматриваться как прогнозируемый интервал аморфизации закалкой. Однако доминирующую роль в ближнем порядке расплавов Fe–Ti играет ассоциат FeTi, составу которого соответствует интерметаллическое соединение, имеющее структурный тип CsCl. Подобная ситуация может приводить к подавлению процесса аморфизации расплавов в широком интервале составов. В подтверждение этим соображениям, аморфные сплавы в системе Fe–Ti, согласно литературным данным, были получены только в узком интервале составов ( $x_{Ti} \approx 0,16$ ), где содержание ассоциата Fe<sub>2</sub>Ti, который отвечает по составу фазе Лавеса, превышает содержание ассоциата FeTi.

При описании в рамках модели ИАР температурно-концентрационной зависимости термодинамических функций смешения тройных расплавов помимо информации о параметрах образования ассоциатов двойных граничных систем была принята во внимание возможность образования тройных ассоциатов, состав которых был определен исходя из информации о вели-

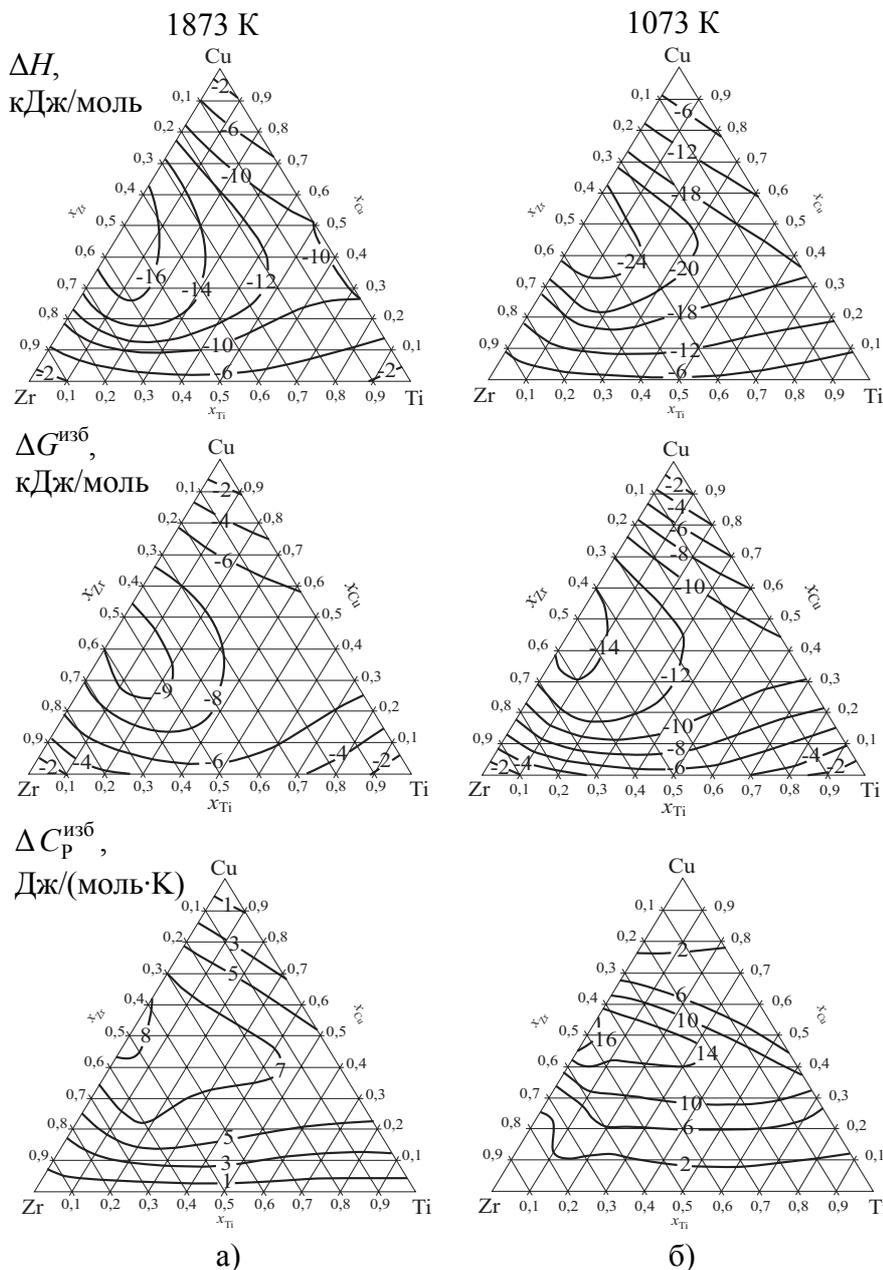


Рис. 5 Избыточные термодинамические функции смешения расплавов системы Cu–Ti–Zr, рассчитанные в рамках модели ИАР при 1873 (а) и 1073 К (б)

чине и знаке вклада тройного взаимодействия в энтальпию смешения (рис. 3). В табл. 2 приведены параметры модели ИАР для трехкомпонентных и граничных двухкомпонентных систем. На рис. 2 показаны результаты расчета изотерм  $\Delta H$  расплавов систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti и Cu–Ni–Zr в рамках модели ИАР. Наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными изотермами. Полученные параметры модели ассоциированного раствора были использованы для расчета полного набора термодинамических функций смешения расплавов и их экстраполяции в температурную область существования переохлажденных жидких сплавов. Рассчитанные изотермы функций  $\Delta H$ ,  $\Delta G^{\text{изб}}$  и  $\Delta C_p^{\text{изб}}$  расплавов системы Cu–Ti–Zr при 1873 К и 1073 К представлены на рис. 5а и 5б соответственно. Общей чертой термодинамических свойств расплавов рассмотренных систем является увеличение отрицательных

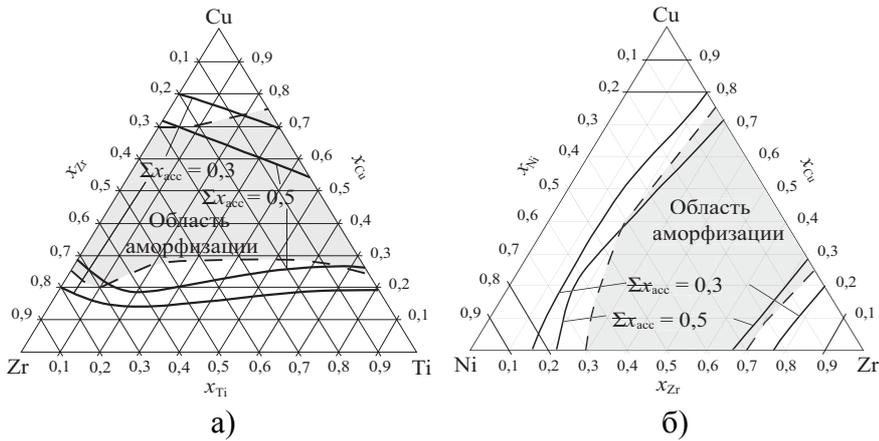


Рис. 6 Изоконцентраты суммарной доли ассоциатов 0,3 и 0,5 (сплошные линии) и концентрационные области аморфизации расплавов трехкомпонентных систем (штриховые линии): а) система Cu–Ti–Zr; б) система Cu–Ni–Zr

параметры моделей были использованы для расчета  $\Sigma x_{acc}$ . Состав ассоциированного раствора был рассчитан при 1000 К. Изотермы  $\Sigma x_{acc} = 0,3$  и  $\Sigma x_{acc} = 0,5$  для систем Cu–Ti–Zr и Cu–Ni–Zr показаны на рис. 6 совместно с экспериментальной информацией о концентрационных областях аморфизации тройных расплавов. Наблюдается удовлетворительное согласие между прогнозируемыми (граница области находится между изотермами  $\Sigma x_{acc}$  0,3 и 0,5) и установленным экспериментально концентрационными областями аморфизации сплавов. Удовлетворительный прогноз области аморфизации в рамках данного подхода был сделан также для расплавов Cu–Ni–Ti. Для системы Cu–Fe–Ti прогнозируемая область аморфизации оказывается значительно шире известного из эксперимента. Это может быть связано с влиянием, которое на ход аморфизации может оказывать ассоциат FeTi. Аморфные сплавы в системе Cu–Fe–Ti были получены в концентрационной области, где  $x_{FeTi}$  согласно расчетам, не превышала 0,2.

Таким образом, предложенная ранее методика прогнозирования концентрационных областей аморфизации методом закалки для расплавов двухкомпонентных систем, основанная на анализе ближнего химического порядка, может быть с успехом применена для рассмотренных в настоящей работе трехкомпонентных систем. Можно ожидать, что применение подобного подхода окажется эффективным не только для расплавов двойных и тройных систем, но и для многокомпонентных.

**В пятом разделе** в рамках CALPHAD-метода было выполнено термодинамическое описание граничных систем Cu–Ti, Ti–Zr и тройной системы Cu–Ti–Zr. В настоящей работе температурно-концентрационная зависимость энергии Гиббса фазы  $\Phi$ , являющейся раствором, была описана выражением

$$G^{\Phi}(x_i, T) = \sum x_i ({}^{\circ}G_i^{\Phi}(T) - H_i^{SER}) + RT \sum x_i \ln(x_i) + \Delta G^{изб, \Phi}(x_i, T), \quad (5)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента;  ${}^{\circ}G_i^{\Phi}(T) - H_i^{SER}$  – энергия Гиббса  $i$ -го чистого компонента;  $\Delta G^{изб, \Phi}(x_i, T)$  – избыточная составляющая энергии Гиббса раствора. В настоящей работе для описания избыточной составляющей термодинамических свойств расплавов Cu–Ti–Zr, Cu–Ti и Cu–Zr была использована модель ИАР. Избыточная энергия Гиббса смешения граничных твердых растворов (Cu), ( $\alpha$ Ti, Zr), ( $\beta$ Ti, Zr) и расплавов Ti–Zr была описана моделью Редлиха-Кистера-Муджиану. Энергия Гиббса интерметаллических соединений  $Cu_2Ti$ ,  $Cu_3Ti_2$ ,  $Cu_4Ti_3$ ,

отклонений от идеальности с понижением температуры. Об этом свидетельствует изменение с температурой интегральной энтальпии смешения, избыточных термодинамических функций смешения. Эта тенденция сохраняется в широкой температурной области, включающей температурный интервал существования равновесных и переохлажденных расплавов.

Представленные в табл. 2

$\text{CuTi}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{CuZr}$ ,  $\text{CuZr}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{TiZr}$  ( $\tau_1$ -фаза), не имеющих области гомогенности, была описана выражением (на моль атомов):

$$G^{\text{IMC}}(x_i, T) = \sum x_i ({}^\circ G_i^{\text{SER}} - H_i^{\text{SER}}) + \Delta_f H^{\text{IMC}} - T \Delta_f S^{\text{IMC}}, \quad (6)$$

где  $\Delta_f H^{\text{IMC}}$  и  $\Delta_f S^{\text{IMC}}$  – энтальпия и энтропия образования соединения. Для моделирования температурно-концентрационной зависимости энергии Гиббса интерметаллических соединений  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  и  $\text{CuTi}$  с областью гомогенности был использован Compound Energy Formalism (CEF) [Hillert M. // J. Alloys Compd. – 2001. – V. 320. – P. 161–176]. Для соединения  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  использована подрешеточная формула  $(\underline{\text{Cu}}, \underline{\text{Ti}})_4 : (\text{Cu}, \text{Ti})_1$ , а для соединения  $\text{CuTi}$  –  $(\underline{\text{Cu}}, \underline{\text{Ti}})_1 : (\text{Cu}, \text{Ti})_1$  [Kumar H., Ansara I., Wollants P., Delaey L. // Z. Metallkd. – 1996. – V. 87, N 8. – P. 666–672]. В данных моделях с двумя подрешетками знак подчеркивания обозначает главный компонент в соответствующей подрешетке. Температурно-концентрационная зависимость энергии Гиббса  $\gamma$ -фазы (непрерывный твердый раствор между изоморфными интерметаллическими соединениями  $\text{CuTi}_2$  и  $\text{CuZr}_2$ ) была описана в рамках CEF моделью с двумя подрешетками  $(\text{Ti}, \text{Zr})_2 : \text{Cu}_1$ , в первой из которых титан и цирконий могут смешиваться [Arroyave R., Eagar T.W., Kaufman L. // J. Alloys Compd. – 2003. – V. 351. – P. 158–170].

Для моделирования системы  $\text{Cu-Ti-Zr}$  были получены новые термодинамические модели систем  $\text{Cu-Ti}$  и  $\text{Ti-Zr}$ . Выполненное в настоящей работе термодинамическое описание двойной системы  $\text{Cu-Ti}$  имеет следующие особенности: при описании термодинамических свойств расплавов системы учтена информация о температурной зависимости интегральной энтальпии смешения; при моделировании фазовых равновесий принята во внимание информация о существовании области гомогенности фаз  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  и  $\text{CuTi}$ . Рассчитанная в настоящей работе диаграмма состояния системы  $\text{Cu-Ti}$  и участки диаграммы в областях существования интерметаллических соединений  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  и  $\text{CuTi}$  представлены на рис. 7. Рассчитанная область гомогенности соединения  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  (рис. 7б) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Согласно результатам расчета, это соединение образуется по перитектической реакции при 1169 К. Хорошее согласие с экспериментальными данными достигнуто при описании области гомогенности соединения  $\text{CuTi}$  (рис. 7в). Рассчитанная температура плавления данного соединения составляет 1251 К.

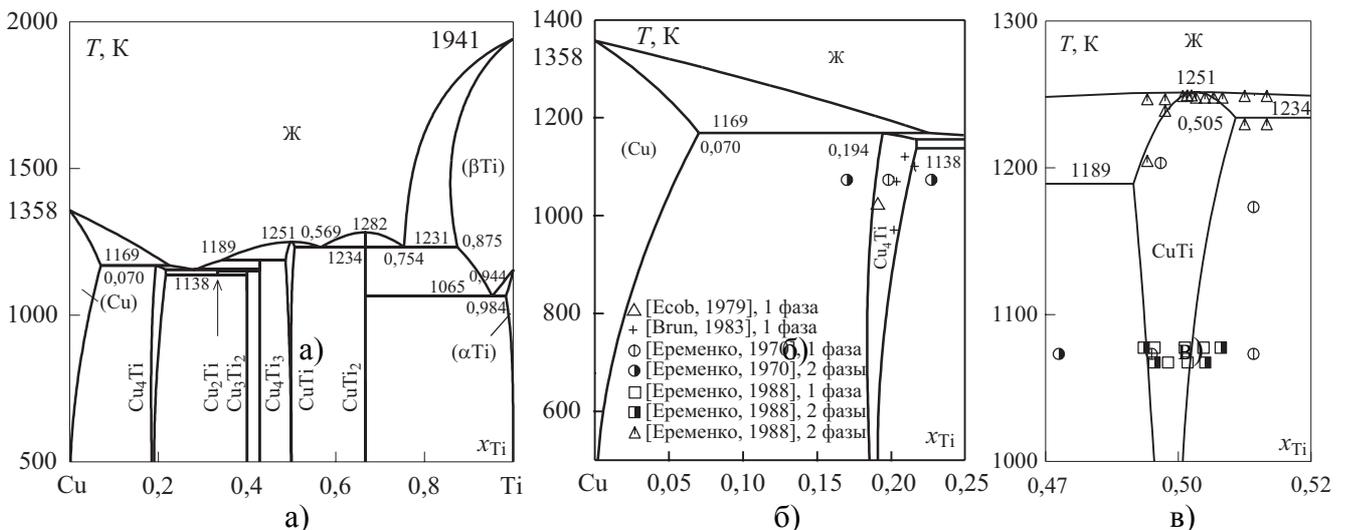


Рис. 7 Диаграмма состояния системы  $\text{Cu-Ti}$  (а) и участки диаграммы в областях существования интерметаллических соединений  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  (б) и  $\text{CuTi}$  (в)

В настоящей работе выполнено новое термодинамическое описание системы  $\text{Ti-Zr}$ , в

котором использованы экспериментальных данных об энтальпии смешения жидких сплавов, не учитывавшиеся в более ранних термодинамических описаниях Дж. Мюррей и Х. Кумара. Это является важным преимуществом настоящего термодинамического описания. Рассчитанные в настоящей работе диаграмма состояния и энтальпия смешения расплавов системы Ti–Zr представлены на рис. 8. Как следует из рис. 8а, результат расчета равновесной диаграммы состояния системы, хорошо согласуется с экспериментальными данными о фазовых равновесиях. Полученное нами термодинамическое описание хорошо описывает экспериментальные данные о термодинамических свойствах расплавов (рис. 8б). Это особенно важно при использовании параметров термодинамических моделей двойных фаз системы Ti–Zr в термодинамическом описании трехкомпонентной системы Cu–Ti–Zr и моделировании фазовых превращений с участием ее расплавов в широком температурном интервале.

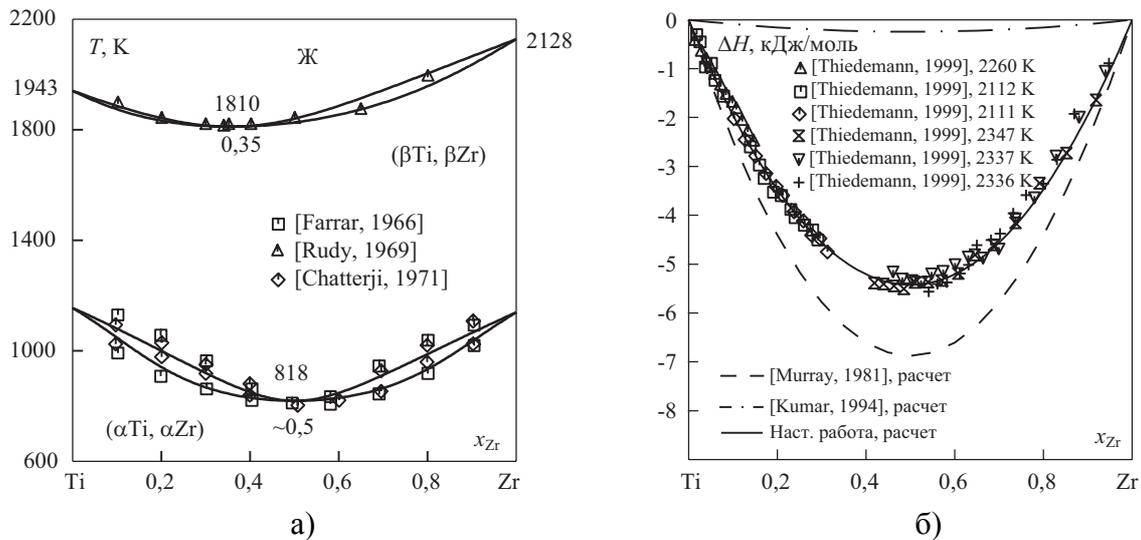


Рис. 8 Диаграмма состояния (а) и интегральная энтальпия смешения расплавов (б) системы Ti–Zr

Для моделирования термодинамических свойств и фазовых равновесий в бинарной системе Cu–Zr нами было использовано ее термодинамическое описание, полученное ранее в [Турчанин М.А. Термодинамика жидких сплавов меди с переходными металлами: Автореф. дис. доктора хим. наук / Киевский национальный университет. – К., 2007. – 35 с.].

Представленные выше термодинамические описания двойных систем были использованы при выполнении нового термодинамического описания системы Cu–Ti–Zr. Для оптимизации параметров термодинамических моделей тройных фаз были использованы данные о  $\Delta H$  тройных расплавов, полученные в настоящей работе, о равновесиях в богатых Ti сплавах [Энке, 1961], о политермических разрезах  $\text{CuTi}_2\text{–CuZr}_2$  ( $\gamma$ -фаза) [Чеботников, 1990] и  $\text{CuTi–CuZr}$  [Ковнеристый, 1992], об изотермическом разрезе при 976 К [Войчик, 1988], а также данных о температурах ликвидуса и солидуса сплавов системы [Артюх, 2007]. Полученная термодинамическая модель системы Cu–Ti–Zr была использована для расчета координат четырех-, трех- и двухфазных равновесий. На рис. 9 показаны проекция поверхности ликвидуса и ее увеличенный участок. В соответствии с данными расчета, температуры четырехфазных невариантных реакций оказываются ниже температур невариантных реакций с участием жидких сплавов в граничных системах. Температура плавления  $\tau_1$ -фазы составила 1146 К. Эта фаза имеет протяженную область первичной кристаллизации и принимает участие в семи невариантных реакциях с участием жидкой фазы.

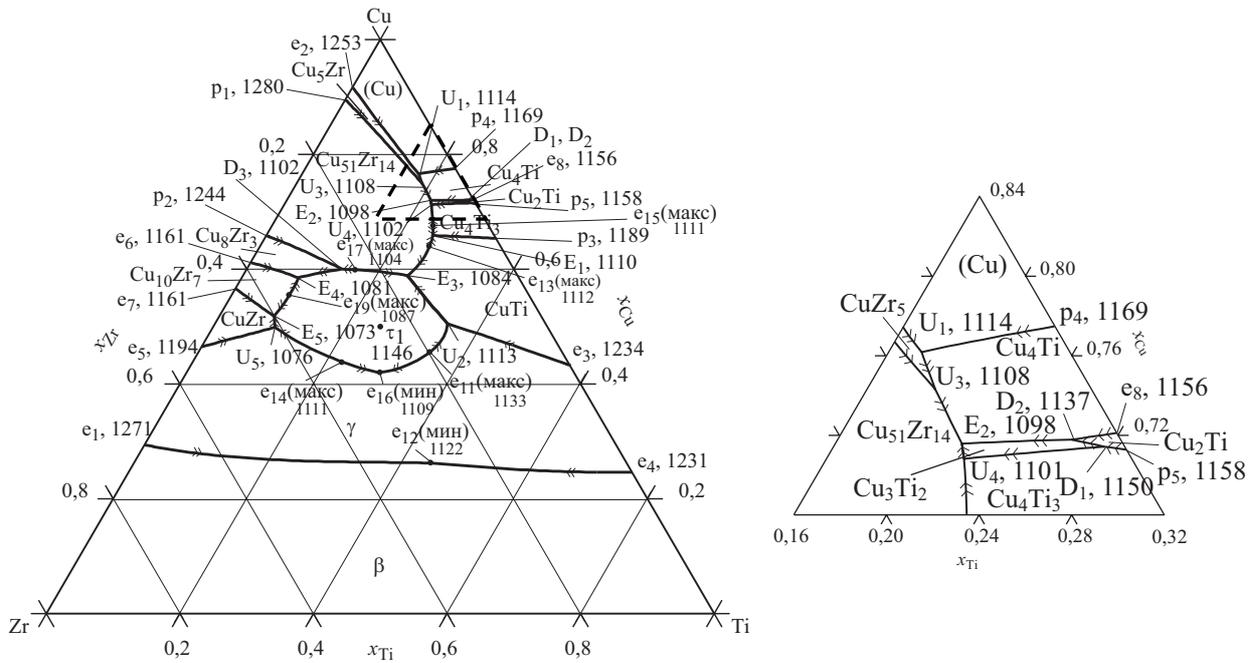


Рис. 9 Проекция поверхности ликвидуса в системе Cu–Ti–Zr и ее увеличенный участок

На рис. 10 представлены результаты расчета изотермического и политермического разрезов системы. В рамках настоящего термодинамического описания удалось в целом воспроизвести трехфазные области с участием двухкомпонентных ИМС и  $\tau_1$ -фазы [Войчик, 1988] и трехфазные области  $\alpha+\beta+\gamma$ , указание на существование которых дано в [Энке, 1961] (рис. 10а). Результат выполненного нами расчета политермического сечения диаграммы состояния (рис. 10б) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными о температурах ликвидуса и солидуса, полученных [Артюх, 2007].

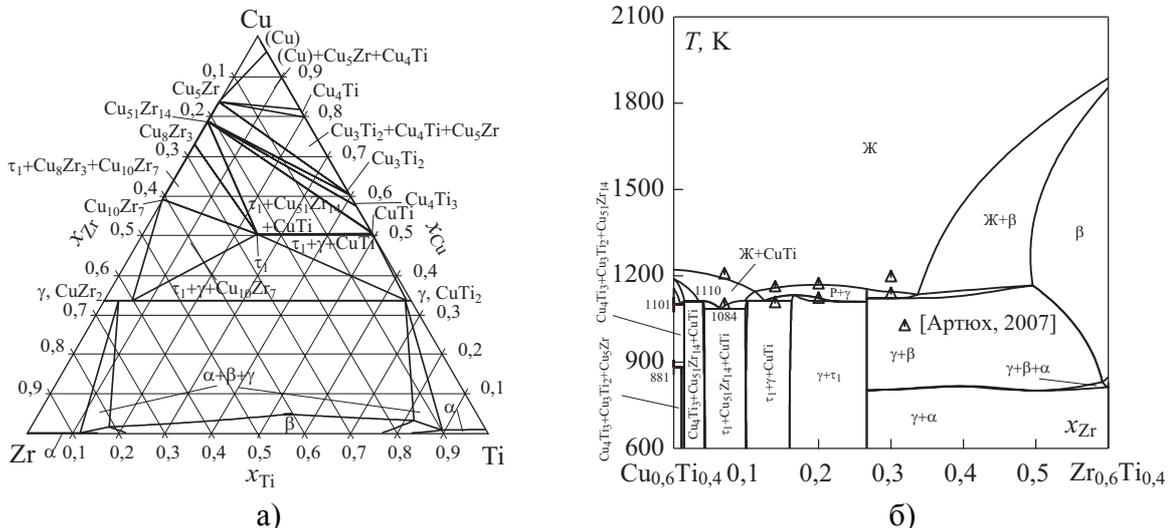


Рис. 10 Изотермическое сечение при 1123 К (а) и политермическое сечение  $\text{Cu}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{--Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}$  (б)

Одним из преимуществ представленного в настоящем разделе термодинамического описания системы Cu–Ti–Zr является то, что оно опирается на последние экспериментальные данные о температуре ликвидуса тройных сплавов, новую экспериментальную информацию о термодинамических свойствах двухкомпонентных и трехкомпонентных жидких сплавов. Ставшие основой расчета термодинамические свойства расплавов системы были исследованы в

интервале температур 1573–2337 К, температура ликвидуса была исследована в интервале от температур плавления чистых компонентов до ~1100 К. Данное обстоятельство позволяет считать полученную термодинамическую модель системы корректной и пригодной для расчета метастабильных превращений с участием жидких сплавов.

В наших работах было показано, что концентрационные области аморфизации двухкомпонентных расплавов методом закалки могут быть корректно оценены на основании термодинамического расчета сопоставлением термодинамических стабильностей переохлажденной жидкости и граничных твердых растворов. В этом случае предполагается, что образование ИМС в ходе быстрого охлаждения сплава подавлено кинетически. При поиске предельных составов жидких сплавов, способных к аморфизации закалкой, целесообразно руководствоваться относительным положением метастабильной линии ликвидуса между переохлажденной жидкостью и предельным твердым раствором  $\Phi$  и положением соответствующей линии  $T_0^{Ж/\Phi}$  при температуре стеклования. Одной из задач настоящей работы стало распространение данного подхода на расплавы трехкомпонентных систем. С этой целью нами были проведены расчеты метастабильных равновесий с участием переохлажденной жидкой фазы,  $\beta$ - и (Cu)-фазы. Расчеты были проведены вдоль ряда сечений с различным соотношением титана и циркония. На рис. 11 представлены рассчитанные метастабильные диаграммы состояния вдоль разрезов  $\text{Cu-Ti}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}$  и  $\text{Cu-Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}$  и соответствующие линии  $T_0^{Ж/(Cu)}$  и  $T_0^{Ж/\beta}$ . Результаты расчетов, выполненных для сечений системы  $\text{Cu-Ti-Zr}$  и двойных систем  $\text{Cu-Ti}$  и  $\text{Cu-Zr}$ , обобщены на рис. 12. Как видно из рис. 12а, прогнозируемая концентрационная область удовлетворительно согласуется с экспериментально установленными составами быстрозакаленных аморфных сплавов. Для переохлажденной жидкой (аморфной) фазы получен широкий концентрационный интервал относительной термодинамической стабильности, ограниченный положением метастабильных линий ликвидуса. Согласно принятому нами подходу этим концентрационным интервалам при температурах аморфизации отвечает возможность образования объемных аморфных сплавов. Как видно из рис. 12б, прогнозируемая подобным образом концентрационная область получения объемных аморфных сплавов удовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

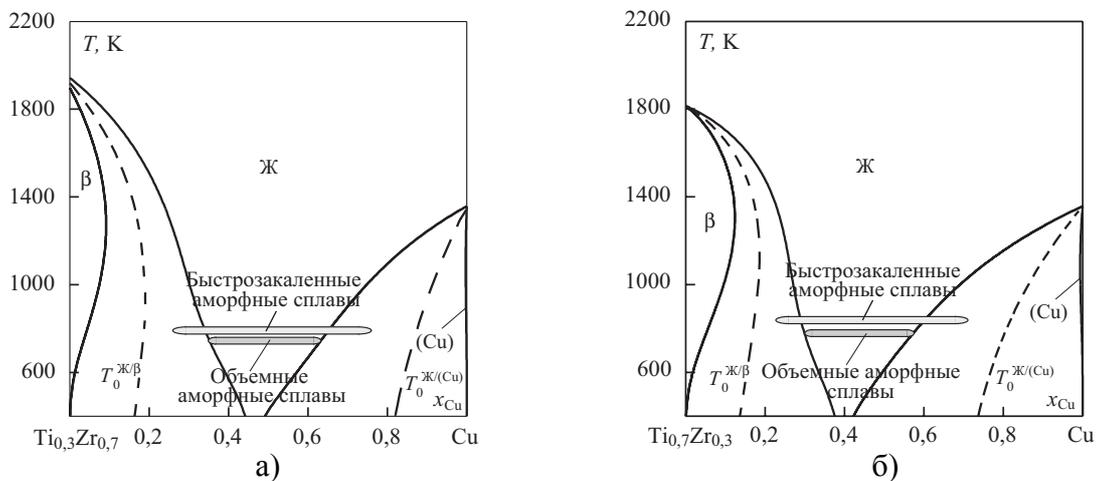


Рис. 11 Метастабильные диаграммы состояния в системе  $\text{Cu-Ti-Zr}$  вдоль разрезов с  $x_{\text{Ti}}/x_{\text{Zr}} = 3/7$  (а) и  $x_{\text{Ti}}/x_{\text{Zr}} = 7/3$  (б), а также прогнозируемые интервалы получения быстрозакаленных и объемных аморфных сплавов

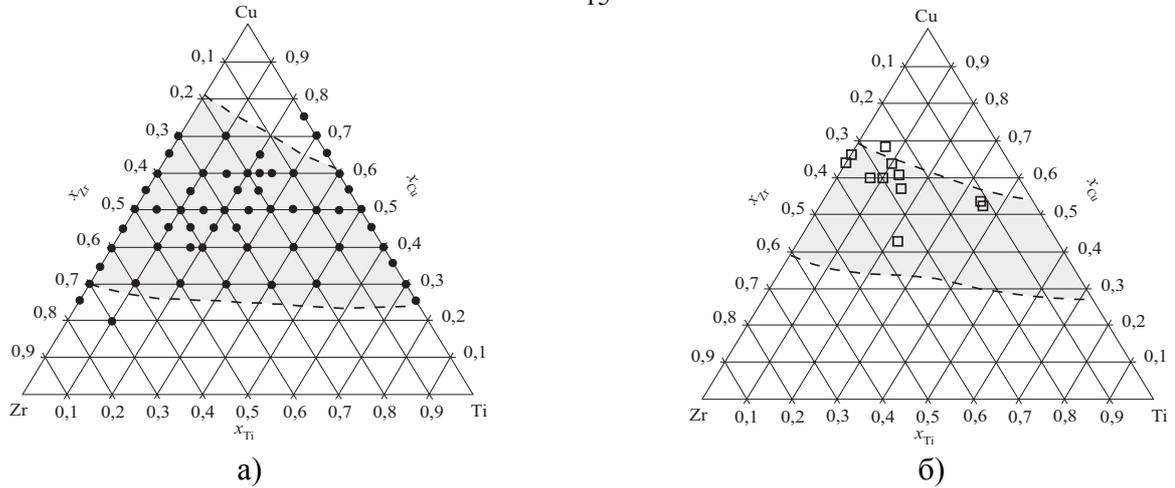


Рис. 12 Экспериментально установленные составы (показаны символами) и прогнозируемые концентрационные области (ограничены штриховыми линиями) получения быстрозакаленных (а) и объемных (б) аморфных сплавов в системе Cu–Ti–Zr

Возможность корректного прогнозирования концентрационной области аморфизации объемных сплавов по положению метастабильной линии ликвидуса при температуре стеклования указывает на решающую роль термодинамических факторов в ходе её протекания и на вторичную роль кинетических факторов. Данный результат открывает широкие возможности для прогнозирования концентрационных областей аморфизации в системах с сильным взаимодействием компонентов, для которых существуют корректные термодинамические описания, способные послужить надежной базой для проведения соответствующих расчетов.

## ВЫВОДЫ

1. Методом высокотемпературной изопериболической калориметрии исследованы энтальпии смешения расплавов систем Fe–Ti, Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti и Cu–Fe–Ti. Энтальпия смешения тройных расплавов изучена впервые. В исследованных интервалах составов интегральные энтальпии смешения двойных и тройных расплавов имеют экзотермические значения. Установлено, что минимальные значения функции  $\Delta H$  расплавов тройных систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti и Cu–Fe–Ti находятся в соответствующих граничных двойных системах Cu–Zr, Ni–Ti и Fe–Ti.

2. Исследованы первые парциальные энтальпии смешения Al, Si, Sn, Y, Ni, Zr, Hf, Fe с тройными расплавами изученных систем, установлен ее экзотермический характер, и показано, что растворение таких добавок приводит к росту термодинамической стабильности жидкой фазы. Наиболее сильное взаимодействие с расплавами исследованных систем демонстрируют Al, Si и Sn. Показано, что первая парциальная энтальпия смешения алюминия имеет значительные экзотермические значения  $-120 \dots -70$  кДж/моль в широком интервале составов.

3. В рамках модели ИАР выполнен расчет термодинамических свойств расплавов Fe–Ti во всем интервале составов и в широком интервале температур. Избыточные термодинамические функции смешения жидких сплавов системы демонстрируют значительные отрицательные отклонения от идеальности, увеличивающиеся при понижении температуры. Параметры модели ИАР были использованы для расчета состава ассоциированного раствора. Показано, что для расплавов системы характерен ближний химический порядок, в котором доминирующую роль играет ассоциат состава FeTi.

4. В рамках математических моделей, описывающих концентрационную зависимость интегральных энтальпий смешения расплавов Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti и Cu–Ni–Zr, проведен анализ изотерм интегральных энтальпий смешения. Показано, что в рассматриваемых системах определяющую роль играют двойные взаимодействия между компонентами, приводящие к экзотермическим значениям функции интегральной энтальпии смешения. Тройной вклад в энтальпию смешения расплавов изученных систем имеет знакопеременный характер. Расчет в рамках модели ИАР избыточных термодинамических функций смешения тройных расплавов показал, что, как правило, изотермы  $\Delta H$ ,  $\Delta G^{\text{изб}}$ ,  $\Delta S^{\text{изб}}$  имеют минимумы, а изотермы  $\Delta C_p^{\text{изб}}$  максимумы в одной из граничных бинарных систем (за исключением  $\Delta C_p^{\text{изб}}$  системы Cu–Fe–Ti и  $\Delta G^{\text{изб}}$  системы Cu–Ni–Zr). Для изотерм энергии Гиббса смешения  $\Delta G$  характерно расположение минимумов в тройной области (за исключением системы Cu–Fe–Ti).

5. Расчет в рамках модели ИАР избыточных термодинамических функций смешения тройных расплавов показал, что с понижением температуры отрицательные отклонения от идеальности и связанный с ними вклад взаимодействия компонентов в термодинамическую стабильность жидких сплавов увеличиваются. Отрицательные значения функций  $\Delta H$  и  $\Delta G^{\text{изб}}$  с понижением температуры растут по абсолютной величине. Для расплавов тройных систем характерны положительные значения избыточной теплоемкости  $\Delta C_p^{\text{изб}}$ , которые растут при понижении температуры вплоть до области переохлаждения (системы Cu–Ti–Zr, Cu–Fe–Ti и Cu–Ni–Zr) или проходят через максимум (система Cu–Ni–Ti). Уменьшение значений избыточной энтропии смешения  $\Delta S^{\text{изб}}$  с понижением температуры указывает на усиление упорядочения в расплавах, связанного с образованием в них ближнего химического порядка.

6. Рассчитанные в рамках модели ИАР состав ассоциированного раствора и суммарная мольная доля ассоциатов позволили количественно оценить степень ближнего химического порядка в расплавах систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti и Cu–Ni–Zr. Показано, что ориентировочные границы концентрационных областей получения аморфных сплавов методом закалки из жидкости могут быть спрогнозированы по относительному положению изотерм суммарного содержания ассоциатов 0,3 и 0,5, рассчитанных при температуре стеклования.

7. В рамках CALPHAD-метода выполнены термодинамические описания двойных систем Cu–Ti и Ti–Zr, и тройной системы Cu–Ti–Zr. Полученные параметры моделей энергии Гиббса фаз двух- и трехкомпонентной систем, позволяют с высокой степенью точности описать информацию о термодинамических свойствах фаз и фазовых превращениях в системах. Термодинамическое описание системы Cu–Ti–Zr послужило основой для расчета невариантных реакций, реакционной схемы, поверхности ликвидуса, набора изотермических сечений и политермических разрезов.

8. Термодинамические модели жидкой фазы и твердых растворов на основе чистых компонентов системы Cu–Ti–Zr были использованы для моделирования метастабильных превращений с участием переохлажденных расплавов. Показано, что границы концентрационных областей получения быстрозакаленных аморфных сплавов системы могут быть корректно спрогнозированы по относительному положению метастабильной линии ликвидуса и линии  $T_0^{\text{Ж/Ф}}$ , а объемных аморфных сплавов – по положению метастабильной линии ликвидуса при температуре стеклования.

**Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:**

1. Турчанин М.А. Термодинамика жидких сплавов и метастабильные фазовые равновесия в системе медь–титан / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.Н. Фесенко, А.Р. Абдулов // Порошковая металлургия. – 2005. – № 5/6. – С. 67-80.

*Личный вклад:* соискателем обработаны экспериментальные данные и выполнен их анализ.

2. Турчанин М.А. Энтальпия смешения жидких сплавов Cu–Ni–Ti при 1873 К / М.А. Турчанин, А.Р. Абдулов, П.Г. Агравал, Л.А. Древаль // Металлы. – 2006. – № 6. – С. 16–21.

*Личный вклад:* соискателем выполнены и обработаны данные калориметрического исследования, рассчитаны параметры моделей для описания концентрационной зависимости энтальпии смешения трехкомпонентных расплавов.

3. 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.

*Личный вклад:* соискателем рассчитаны параметры моделей идеального ассоциированного раствора для трехкомпонентных расплавов, выполнен прогноз областей аморфизации.

4. Турчанин М.А. Термодинамика жидких сплавов железа с цирконием / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.Р. Абдулов // Расплавы. – 2006. – № 6. – С. 25–29.

*Личный вклад:* соискателем рассчитаны параметры моделей идеального ассоциированного раствора для двухкомпонентных расплавов, выполнен прогноз интервалов аморфизации.

5. Абдулов А.Р. Энтальпия смешения жидких сплавов системы Cu–Ti–Zr / А.Р. Абдулов, М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.А. Солорев // Металлы. – 2007. – № 1. – С. 28–34.

*Личный вклад:* соискателем выполнены и обработаны данные калориметрического исследования, рассчитаны параметры моделей для описания концентрационной зависимости энтальпии смешения трехкомпонентных расплавов.

6. 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.

*Личный вклад:* соискателем выполнен анализ литературных данных о фазовых превращениях и термодинамических свойствах фаз системы, рассчитаны параметры термодинамической модели жидкой фазы.

7. Абдулов А.Р., Конник Ю.В. Анализ методов обработки результатов калориметрического эксперимента на основании уравнения теплового баланса Тиана-Кальве / А.Р. Абдулов, Ю.В. Конник // Студенческий вестник ДГМА: Тематический сборник научных работ. Краматорск, 2003. – С. 123–126.

*Личный вклад:* соискателем выполнено определение наилучшего метода обработки калориметрического эксперимента.

8. Abdulov A.R. Mixing enthalpy of liquid alloys in glass forming ternary Cu–Ti–Zr system / Turchanin M.A., Agraval P.G. // *Modern Materials Science: Achievements and Problems: international conference, 26–30 September 2005.* – Kiev, Ukraine, 2005. – P. 150–151.
9. Turchanin M.A. Thermodynamic properties and glass forming ability of (Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf) binary liquid alloys / Agraval P.G., Abdulov A.R // *Modern Materials Science: Achievements and Problems: international conference, 26–30 September 2005.* – Kiev, Ukraine, 2005. – P. 146–147.
10. Mixing enthalpy of liquid alloys in glass forming ternary Cu–Ni–Ti system / Abdulov A.R., Turchanin M.A., Agraval P.G., Velikanova T.Ya. // *Solid Compounds of Transition Elements SCTE'06: 15th international conference, 15–20 July 2006.* – Krakow, Poland, 2006. – P. 52.
11. Абдулов А.Р. Применение модели идеального ассоциированного раствора для прогнозирования областей аморфизации трехкомпонентных расплавов / Турчанин М.А., Агравал П.Г. // *Новые материалы и технологии – 2006: киевская конференция молодых ученых, 16–17 нояб. 2006 г.: тезисы докл.* – Киев, 2006. – С. 11.
12. Абдулов А.Р. Термодинамика склонных к объемной аморфизации жидких сплавов системы Cu–Fe–Ti при 1873 К / Турчанин М.А., Агравал П.Г. // *Новые материалы и технологии – 2006: киевская конференция молодых ученых, 16–17 нояб. 2006 г.: тезисы докл.* – Киев, 2006. – С. 132.
13. Абдулов А.Р., Турчанин М.А., Агравал П.Г. Энтальпия смешения жидких сплавов системы Fe–Ti при 1873 К // *Новые материалы и технологии – 2006: киевская конференция молодых ученых, 16–17 нояб. 2006 г.: тезисы докл.* – Киев, 2006. – С. 133.
14. Турчанин М.А. Термодинамическое моделирование концентрационных интервалов аморфизации трехкомпонентных металлических расплавов / Абдулов А.Р., Агравал П.Г. // *HighMatTech 2007: международная конференция, 15–19 окт. 2007 г.: тезисы докл.* – Киев, 2007. – С. 87.
15. Термодинамическое описание и расчет стабильных и метастабильных фазовых превращений в системе Cu–Ti–Zr / Агравал П.Г., Абдулов А.Р., Древаль Л.А., Турчанин М.А., Сторчак-Федюк А.М. // *HighMatTech 2007: международная конференция, 15–19 окт. 2007 г.: тезисы докл.* – Киев, 2007. – С. 142.

**Анотація**

**Абдулов О.Р. Термодинамічні властивості розплавів Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti і моделювання їх схильності до аморфізації.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2008.

Ентальпія змішування розплавів систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti та Fe–Ti була досліджена за допомогою високотемпературного ізоперіболічного калориметра при 1873 К. Вперше були досліджені парціальні ентальпії змішування компонентів з розплавів трикомпонентних систем і металів-добавок з ними та встановлено їх екзотермічний характер.

В рамках моделі ідеального асоційованого розчину (IAP) розраховані термодинамічні функції змішування дво- та трикомпонентних розплавів в широкому концентраційному інтервалі. Аналіз ближнього порядку в рамках моделі IAP в досліджених розплавах та застосування встановлених емпіричних критеріїв дозволили виконати оцінку концентраційних областей аморфізації розплавів методом загартування.

В рамках CALPHAD-методу проведено термодинамічний опис системи Cu–Ti–Zr і описи граничних систем Cu–Ti та Ti–Zr із врахуванням останніх експериментальних даних щодо фазових рівноваг і термодинамічних властивостей розплавів відповідних систем. Отримані термодинамічні моделі фаз системи Cu–Ti–Zr використані для розрахунку метастабільних перетворень за участю переохолоджених розплавів.

Ключові слова: *високотемпературний ізоперіболічний калориметр, розплави, парціальні і інтегральні ентальпії змішування, надлишкові термодинамічні функції, модель ідеального асоційованого розчину, ближній порядок, аморфні сплави, критерії аморфізації, CALPHAD-метод, термодинамічний опис систем, метастабільні перетворення.*

**Аннотация**

**Абдулов А.Р. Термодинамические свойства расплавов Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti и моделирование их склонности к аморфизации.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2008.

Энтальпия смешения жидких сплавов систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti и Fe–Ti была исследована методом высокотемпературной изоперіболической калориметрии при 1873 К и установлена ее экзотермичность. Первые парциальные энтальпии смешения Al, Sn, Si, Y, Zr, Hf и Fe с расплавами тройных систем являются экзотермическими величинами, что свидетельствует о росте термодинамической стабильности жидкой фазы в результате растворения добавок этих металлов.

Концентрационная зависимость интегральной энтальпии смешения жидких сплавов изученных систем была описана с использованием полиномов Редлиха–Кистера–Муджиану. С использованием полученных зависимостей был рассчитан вклад от тройного взаимодействия в энтальпию смешения расплавов систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti и Cu–Ni–Zr и показан их знакопеременный характер.

В рамках модели идеального ассоциированного раствора (ИАР) с использованием экспериментальных данных об энтальпии смешения были найдены параметры образования ассоциатов в расплавах исследованных систем. Показано, что отрицательные отклонения от идеальности избыточных термодинамических функций смешения расплавов систем увеличиваются с понижением температуры. Представления модели ИАР были использованы для оценки степени ближнего порядка в расплавах. Был выполнен прогноз концентрационных интервалов получения быстрозакаленных аморфных сплавов.

В рамках CALPHAD-метода выполнены новые термодинамические описания и рассчитаны диаграммы состояния систем Cu–Ti, Ti–Zr и Cu–Ti–Zr. Термодинамическое описание системы Cu–Ti–Zr послужило основой для расчета нонвариантных реакций, реакционной схемы, поверхности ликвидуса, набора изотермических сечений и политермических разрезов. Термодинамические модели фаз системы Cu–Ti–Zr использованы для расчета метастабильных превращений с участием жидкой фазы и твердых растворов на основе чистых компонентов. Оценка концентрационного интервала легкой аморфизации выполнена на основе сопоставления термодинамической стабильности конкурирующих фаз.

Ключевые слова: *высокотемпературный изопериболический калориметр, расплавы, парциальные и интегральные энтальпии смешения, избыточные термодинамические функции смешения, модель идеального ассоциированного раствора, ближний порядок, аморфные сплавы, критерии аморфизации, CALPHAD-метод, термодинамическое описание систем, метастабильные превращения.*

## Abstract

**Abdulov A.R. Thermodynamic properties of Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti liquid alloys and modeling of their glass-forming ability.** – Manuscript.

The mixing enthalpies of liquid Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti and Fe–Ti alloys were studied at 1873 K using the high-temperature isoperibolic calorimeter. The partial mixing enthalpies of the components of the ternary systems and addition of metals with them were studied for the first time, and it was found that the partial enthalpies have exothermal character.

The thermodynamic mixing functions of binary and ternary liquid alloys were modeled using the ideal associated solution model in wide composition ranges. The analysis of the short-range order in the investigated melts carried out in the framework of the ideal associated solution model, and the application of the determined empirical criteria allow to evaluate the concentration range of amorphization of melt-spun alloys.

The thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system and the description of the boundary Cu–Ti and Ti–Zr systems taking into account the latest experimental data on the phase equilibria and the thermodynamic properties of the melts of the relevant systems have been carried out in the spirit of the CALPHAD-approach. Obtained thermodynamic models of Cu–Ti–Zr phases system have been used to calculate the metastable phase transformations including the supercooled liquid.

Keywords: *high temperature isoperibolic calorimeter, melts, partial and integral mixing enthalpies, excess thermodynamic functions of mixing, ideal associated solution model, short-range order, amorphous alloys, amorphization criteria, CALPHAD-approach, thermodynamic assessment of systems, metastable phase transformations.*