

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКО**

**АБДУЛОВ ОЛЕКСАНДР РАДКОВИЧ**

536.653:546.56'72'74'82'831

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti І  
МОДЕЛЮВАННЯ ЇХ СХИЛЬНОСТІ ДО АМОРФІЗАЦІЇ**

02.00.04 - фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

КИЇВ - 2008

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Донбаській державній машинобудівній академії

**Науковий керівник:**

доктор хімічних наук, доцент

**Турчанін Михайло Анатолійович,**

Донбаська державна машинобудівна академія,  
кафедра “Технології та обладнання ливарного  
виробництва”

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, професор

**Судацова Валентина Савелівна**

Київський національний університет імені  
Тараса Шевченка,  
професор кафедри фізичної хімії

кандидат хімічних наук, старший науковий  
співробітник відділу фізичної хімії неорганічних  
матеріалів

**Бондар Анатолій Адольфович**

Інститут проблем матеріалознавства ім.  
І.М. Францевіча НАН України

Захист відбудеться ” 29 ” вересня 2008 р. о 16 годині на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д.26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий ” \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2008 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради,  
доктор хімічних наук, професор



Іщенко О. В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Останнім часом зріс інтерес до металічних систем, які в нерівноважних умовах схильні утворювати аморфні сплави. Ряд унікальних механічних (твердість, міцність, пластичність), хімічних (корозійна стійкість, здатність до поглинання газів), магнітних та електричних властивостей цих сплавів привертає до них інтерес у плані практичного використання. Переважна більшість аморфних матеріалів була отримана загартуванням розплавів при швидкостях охолодження  $10^5 - 10^6$  К/с. Щорічно об'єми промислового використання швидкозагартованих аморфних сплавів збільшуються, незважаючи на те, що їх одержання пов'язано із технологічними труднощами, а самі аморфні сплави можуть бути отримані лише у вигляді тонких стрічок, лусочок, ниток або порошків. Нове сімейство багатокомпонентних аморфних сплавів, прикладами яких можуть бути трикомпонентні системи міді з перехідними металами, демонструє екстраординарну схильність до аморфізації, що дозволяє одержувати з них аморфні композиції при низьких швидкостях охолодження  $10^{-1} - 10^2$  К/с, близьких до технологічних умов традиційної ливарної технології. Сплави цього сімейства одержали назву об'ємні аморфні сплави.

Незважаючи на те, що можливість розробки та використання швидкозагартованих та об'ємних аморфних сплавів виглядає широкою й багатообіцяючою, коло відомих систем та складів залишається дуже обмеженим. Така ситуація склалася через відсутність систематичного теоретичного дослідження аморфізації. З моменту відкриття аморфних сплавів основний акцент був зроблений на розробку нових багатокомпонентних сплавів із заданим складом. І якщо для таких точкових складів механічні та деякі інші фізичні властивості аморфних сплавів, як правило, досліджені, їхні термодинамічні властивості і термодинамічні властивості розплавів, з яких вони утворюються, залишаються практично не дослідженими.

На сьогоднішній день через відсутність інформації про термодинамічні властивості рівноважних і переохолоджених розплавів у відповідних системах неможливо провести співставлення термодинамічної стабільності фаз, які конкурують у ході процесу аморфізації. Тому, неможливо дати точний кількісний опис феномена й визначити фактори, які на нього впливають. Необхідно підкреслити важливу роль термодинамічного підходу при аналізі об'ємної аморфізації розплавів, коли вплив кінетичних характеристик на хід процесу не такий великий.

Як об'єкти експериментального дослідження та моделювання в роботі були обрані трикомпонентні розплави систем Cu-Ti-Zr, Cu-Ni-Ti, Cu-Fe-Ti, Cu-Ni-Zr і граничні подвійні системи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Тема дисертації є складовою частиною науково-дослідних робіт, які виконувалися в лабораторії "Фізико-хімічні властивості металевих розплавів" Донбаської державної машинобудівної академії і фінансувалися за рахунок державних коштів: "Дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів і моделювання фазових рівноваг у системах на основі перехідних металів" (2000–2002 рр., номер державної реєстрації 0100U001550); "Дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів і моделювання стабільних і метастабільних фазових рівноваг у системах на основі перехідних металів" (2003–2005 рр., номер державної реєстрації

0103U003510); "Термодинамічне дослідження багатокомпонентних розплавів і моделювання їх об'ємної аморфізації" (2006–2008 рр., номер державної реєстрації 0106U001621).

**Мета та задачі дослідження.** Мета роботи полягала у встановленні особливостей температурно-концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування розплавів аморфоутворюючих систем, їхнього зв'язку зі здатністю до утворення швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів.

Для досягнення мети було розв'язано ряд задач, основними з яких були:

- калориметричне дослідження концентраційної залежності ентальпії змішування розплавів систем Fe–Ti, Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti і Cu–Fe–Ti при 1873 К;
- калориметричне дослідження парціальної ентальпії змішування металів-добавок, що підвищують схильність до аморфізації, із трикомпонентними розплавами;
- моделювання термодинамічних функцій змішування розплавів Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti та Cu–Ni–Zr і їхньої температурно-концентраційної залежності в рамках феноменологічних та математичних моделей;
- моделювання ступеня ближнього хімічного порядку в розглянутих розплавах і аналіз його впливу на процес утворення аморфних сплавів;
- термодинамічний опис двокомпонентних систем Cu–Ti, Ti–Zr і трикомпонентної аморфоутворюючої системи Cu–Ti–Zr на основі оптимізації даних про термодинамічні властивості фаз і фазові рівноваги, розрахунок діаграм стану систем;
- моделювання метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів системи Cu–Ti–Zr і теоретична оцінка концентраційної області утворення швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів.

**Об'єкти дослідження** – розплави систем Fe–Ti, Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti, Cu–Ni–Zr і багатокомпонентні розплави на їх основі.

**Предмет дослідження** – термодинамічні функції змішування розплавів, закономірності їх температурно-концентраційної залежності, зв'язок цих закономірностей з характером взаємодії компонентів і схильністю розплавів до аморфізації; рівноважні та метастабільні перетворення за участю рідких сплавів.

**Методи дослідження** – високотемпературна ізоперіболічна калориметрія для експериментального дослідження ентальпії змішування рідких сплавів; математичне моделювання ентальпії змішування; моделювання термодинамічних функцій змішування та ступеня ближнього порядку рідких сплавів у рамках моделі ідеального асоційованого розчину (IAP); моделювання рівноважних і метастабільних перетворень за участю рідких сплавів у рамках CALPHAD-методу.

**Наукова новизна отриманих результатів.** У роботі одержали подальший розвиток фізико-хімічна теорія багатокомпонентних металічних розплавів і теоретичні основи одержання аморфних сплавів на їх основі:

- вперше досліджена інтегральна ентальпія змішування рідких трикомпонентних сплавів Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti та Cu–Fe–Ti, показана її екзотермічність і встановлено, що її мінімальні значення перебувають у відповідних граничних подвійних системах Cu–Zr, Ni–Ti та Fe–Ti;

– вперше досліджена перша парціальна ентальпія змішування Al, Si, Sn, Y, Ni, Zr, Hf та Fe з потрійними розплавами. Встановлено її екзотермічний характер і показано, що розчинення таких добавок призводить до росту термодинамічної стабільності рідкої фази;

– вперше на основі аналізу ізотерм інтегральної ентальпії змішування розплавів Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti і Cu–Ni–Zr показано, що в розглянутих системах значну роль відіграють подвійні взаємодії між компонентами, а потрійний внесок має знаковмінний характер;

– вперше в рамках моделі IAP отримані моделі термодинамічних функцій змішування рідких сплавів, що дозволяють прогнозувати їх у широкому температурному інтервалі аж до температури скловання та дають можливість кількісної оцінки ступеня ближнього порядку в них;

– вперше показано, що орієнтовні границі концентраційних областей одержання багатокомпонентних аморфних сплавів методом загартування можуть бути оцінені по сумарному вмісту асоціатів, розрахованому при температурі скловання;

– у рамках CALPHAD-методу виконані нові термодинамічні описи подвійних систем Cu–Ti і Ti–Zr та потрійної системи Cu–Ti–Zr із залученням останніх експериментальних даних про фазові рівноваги і термодинамічні властивості фаз;

– вперше в рамках CALPHAD-методу, виконане моделювання метастабільних перетворень за участю переохолоджених розплавів Cu–Ti–Zr і показано, що на підставі подібних розрахунків можуть бути коректно оцінені концентраційні області утворення багатокомпонентних швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів.

**Практична цінність одержаних результатів** полягає в тому, що отримана експериментальна інформація про ентальпії змішування трикомпонентних розплавів, моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування розплавів і зроблені на підставі їхнього аналізу висновки необхідні для науково обґрунтованого вибору концентраційної області і технологічних параметрів одержання швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів. Показана придатність отриманих моделей термодинамічних властивостей для коректного моделювання перетворень за участю переохолоджених розплавів. Практичне значення отриманих результатів підтверджується їхнім використанням для термодинамічного опису й розрахунку діаграми стану трикомпонентної системи Cu–Ti–Zr. Отримані в роботі експериментальні дані і результати моделювання термодинамічних функцій змішування дво- і трикомпонентних розплавів, а також розраховані в ній діаграми стану подвійних Cu–Ti і Ti–Zr та потрійної системи Cu–Ti–Zr можуть бути використані в термодинамічних базах даних і в довідникових виданнях.

**Особистий внесок здобувача.** Аналіз літературних даних про термодинамічні властивості, фазові рівноваги й схильність розплавів граничних бінарних і трикомпонентних систем до аморфізації, розрахунок параметрів моделей, що описують термодинамічні властивості розплавів, розробка методики калориметричного дослідження ентальпій змішування трикомпонентних розплавів виконані автором самостійно. Обробка результатів калориметричного дослідження ентальпій змішування рідких сплавів виконані у співавторстві з аспіранткою Древаль Л.А. Обговорення експериментальних даних та аналіз результатів моделювання термодинамічних властивостей розплавів виконані разом з науковим керівником

д.х.н., доц. Турчаніним М.А. Розрахунки в рамках CALPHAD-методу виконані разом з к.х.н., ст. наук. співр. Агравалом П.Г.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації були представлені та обговорені на наступних конференціях: Міжнародна конференція «Сучасне матеріалознавство: досягнення й проблеми», Київ, 26–30 вересня, 2005; 15<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE'06", Krakow, Poland, July 15–20, 2006; Київська конференція молодих вчених «Нові матеріали й технології» НМТ–2006, Київ, 16–17 листопада, 2006; Міжнародна конференція «HighMatTech 2007» , Київ, 15–19 жовтня, 2007.

**Публікації.** По темі дисертації опубліковано 6 статей у наукових журналах, 1 стаття – у збірнику наукових праць і 8 тез доповідей.

**Структура і об'єм роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків і списку використаних джерел (163 найменування). Дисертація викладена на 253 сторінках, включає 135 сторінок тексту, 103 рисунка і 26 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтована актуальність роботи, сформульовані мета і завдання досліджень, охарактеризовані наукова новизна і практична цінність роботи.

**У першому розділі** розглянуті літературні дані про фазові рівноваги і термодинамічні функції змішування розплавів систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti та відповідних граничних подвійних систем, проведено аналіз експериментальних робіт, присвячених дослідженню схильності розплавів даних систем до аморфізації методом загартування з рідини. Відзначено, що концентраційна залежність інтегральної ентальпії змішування сплавів системи Fe–Ti потребує уточнення, а термодинамічні функції змішування потрійних систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti і Cu–Fe–Ti не були досліджені.

**У другому розділі** наведено опис високотемпературного ізопериболічного калориметра, створеного на базі високотемпературної вакуумної печі СШВЛ. Методика проведення експерименту полягала в послідовному введенні в розплав зразків металів, термостатованих за стандартних умов, і в реєстрації відповідних кривих теплообміну, пов'язаних з їх нагріванням і розчиненням. Парціальна ентальпія змішування металу розраховувалася по площі калориметричного піка. Калібрування калориметра здійснювали на початку і в кінці кожного досліджу. Високотемпературну складову ентальпії компонентів досліджених розплавів розраховували по даним SGTE [CALPHAD. – 1991. – V. 15, N 4. – P. 317–425].

Вивчення парціальної ентальпії змішування компонента в потрійних розплавах здійснювалося уздовж перерізів з постійним відношенням двох інших компонентів. Апроксимація результатів експерименту полягала в побудові простої поліноміальної моделі, що описує концентраційну залежність  $\alpha_i$ -функції парціальної ентальпії змішування ( $\alpha_i = \Delta \bar{H}_i / (1 - x_i)^2$ ). Оптимальний ступінь полінома встановлено з використанням статистичного критерія Фішера. Довірчі інтервали були розраховані для рівня значимості 0,95. Розрахунок інтегральної ентальпії змішування уздовж дослідженого перерізу здійснювали інтегруванням рівняння Гіббса-Дюгема. Для опису інтегральної ентальпії змішування розплавів потрійної системи використана математична модель Редліха-Кістера-Муджиану

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

де  $L_{AB}^k$ ,  $L_{BC}^l$ ,  $L_{AC}^m$  – параметри моделі, що враховують подвійні взаємодії у відповідних системах;  $k$ ,  $l$  і  $m$  – степені поліномів Редліха-Кістера;  $L_A$ ,  $L_B$ ,  $L_C$  – коефіцієнти моделі, що враховують потрійні взаємодії в системі.

Введення в тигель зразків металів-добавок, що підвищують схильність до аморфізації, здійснювали після закінчення вивчення ентальпії змішування компонентів уздовж кожного з перерізів потрійної системи.

У третьому розділі представлені результати дослідження ентальпій змішування розплавів систем Fe–Ti, Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti і перших парціальних ентальпій змішування Al, Sn, Si, Y, Zr, Hf, Fe і Ni з потрійними розплавами.

Контейнери для розплавів були виготовлені із диоксиду цирконію. Експерименти проводили в атмосфері аргону (99,997 %). В роботі використали такі матеріали: електролітичні мідь і нікель, олово ЧДА, кремній напівпровідниковий КМ–1 (99,99 %), йодидні титан (99,94 %), цирконій і гафній, вольфрам класу А–2 (99,96 %), алюміній ЧДА (99,90 %), ітрій дистильований ІтМД–1, залізо карбонільне класу А–2 (99,95 %).

Дослідження парціальної ентальпії змішування титану в розплавах Fe–Ti було виконано в ході двох експериментів при 1873 К в інтервалі складів  $x_{Ti} = 0-0,55$  (рис. 1). У всьому дослідженому інтервалі інтегральна ентальпія змішування демонструє екзотермічні значення з мінімумом  $-20,9 \pm 1,2$  кДж/моль поблизу еквіатомного складу. Перша парціальна ентальпія змішування титану дорівнює  $\Delta \bar{H}_{Ti}^{\infty} = -68,4 \pm 4,6$  кДж/моль.

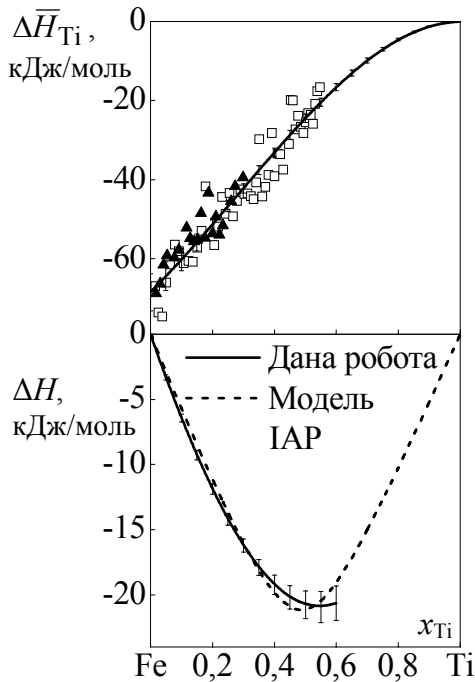


Рис. 1 Ентальпії змішування розплавів системи Fe–Ti при 1873 К

У роботі вперше була досліджена ентальпія змішування розплавів Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti і Cu–Fe–Ti і з використанням даних про ентальпії змішування в розплавах граничних подвійних систем вперше були отримані рівняння, що описують концентраційну залежність функції  $\Delta H$  розплавів Cu–Ti–Zr (2), Cu–Ni–Ti (3) і Cu–Fe–Ti (4) при 1873 К:

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

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

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

На рис. 2(а–в) представлені ізотермічні функції  $\Delta H$  трикомпонентних рідких сплавів у вигляді набору кривих. Як видно з рисунків, в системі Cu–Ti–Zr у всій концентраційній області та в системах Cu–Ni–Ti та Cu–Fe–Ti в широких концентраційних областях функція  $\Delta H$  екзотермічна. Її мінімальні значення, які вказують на інтенсивну взаємодію компонентів, пов'язані із граничними системами Cu–Zr, Ni–Ti і Fe–Ti.  $\Delta H$  ендотермічна в узьких концентраційних областях, пов'язаних з граничними системами Cu–Ni та Cu–Fe.

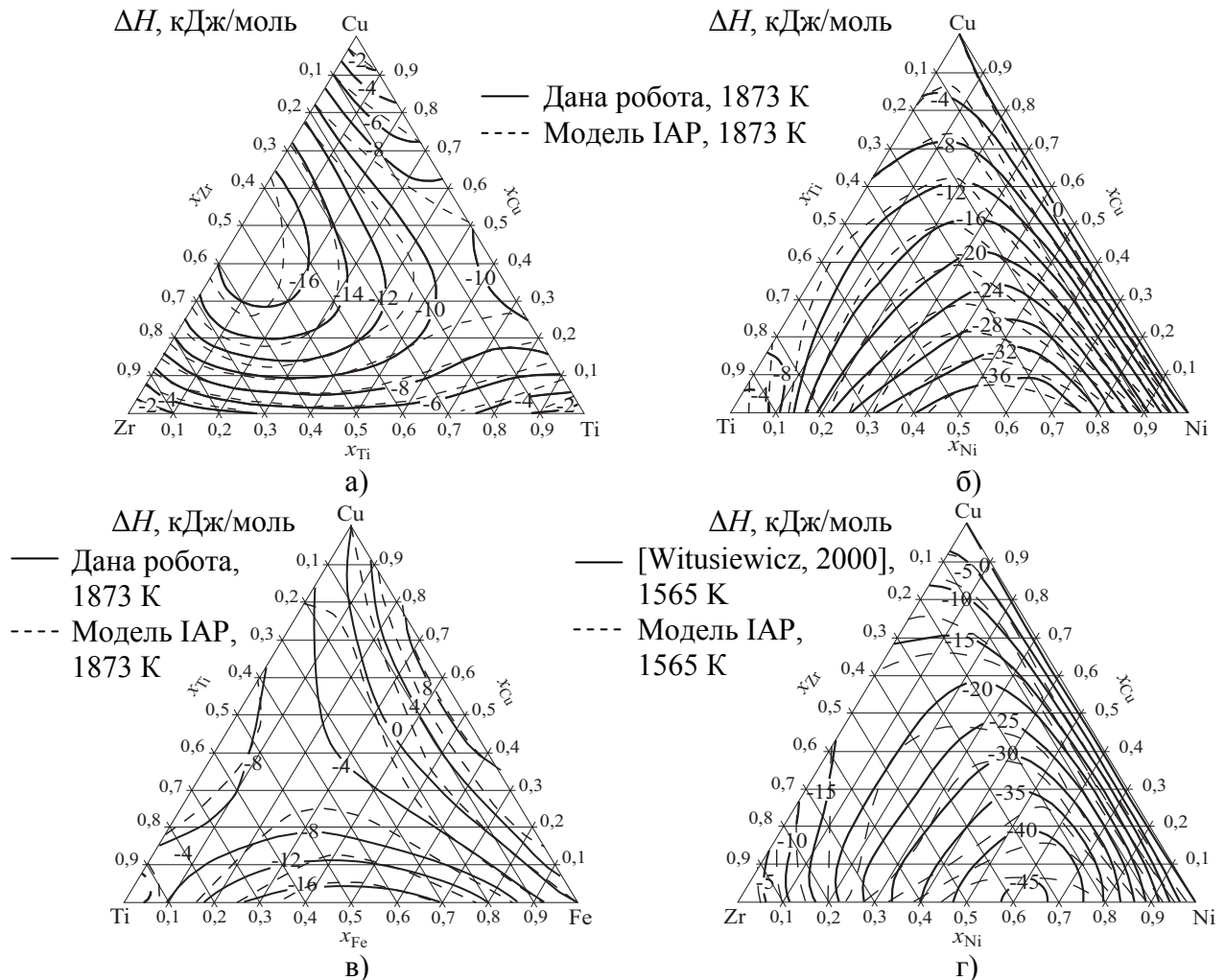


Рис. 2 Ентальпія змішування (кДж/моль) розплавів систем: а) Cu–Ti–Zr; б) Cu–Ni–Ti; в) Cu–Fe–Ti; г) Cu–Ni–Zr

Для з'ясування характеру взаємодії добавок Al, Sn, Si, Y, Zr, Hf, Fe й Ni з розплавами потрійних систем були досліджені їх перші парціальні ентальпії змішування. Результати вивчення  $\Delta \bar{H}_{Me}^{\infty}$  і відповідні їм склади трикомпонентних сплавів представлені в табл. 1. Як випливає з таблиці, перші парціальні ентальпії змішування добавок даних металів з розплавами систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti і Cu–Fe–Ti мають екзотермічні значення. Таким чином, одним з результатів взаємодії добавок з розплавами є зростання термодинамічної стабільності рідкої фази, що сприяє аморфізації розплавів цих систем.

У четвертому розділі виконано аналіз концентраційних залежностей термодинамічних функцій змішування трикомпонентних систем. З використанням виразів (2–4) був розрахований внесок потрійної взаємодії в ентальпію змішування (рис. 3). До аналізу також були залучені



Перші парціальні ентальпії змішування металів  $\Delta \bar{H}_{Me}^{\infty}$  одержані при їх розчиненні в рідких потрійних сплавах систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti і Cu–Fe–Ti при 1873 К

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

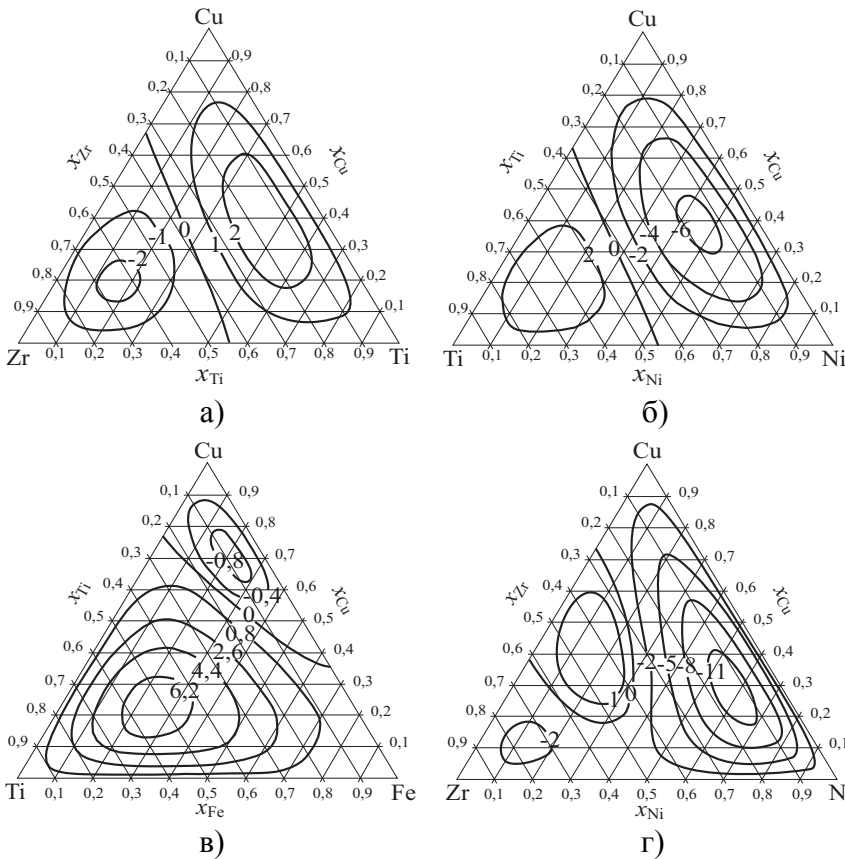


Рис. 3 Потрійний внесок (кДж/моль) в ентальпії змішування рідких сплавів систем: а) Cu–Ti–Zr; б) Cu–Ni–Ti; в) Cu–Fe–Ti при 1873 К; г) Cu–Ni–Zr (г) при 1565 К

експериментальні дані про ентальпію змішування в системі Cu–Ni–Zr (рис. 2г), отримані в роботі [Witusiewicz V. T., Sommer F. // Met. Trans. B. – 2000. – V. 31B. – P. 277–284.]. Потрійний внесок в ентальпію змішування розплавів вивчених систем є знаковим. Таким чином, можна відзначити, що вирішальну роль в визначенні знака та значень функції  $\Delta H$  потрійних розплавів в усьому інтервалі складів грають подвійні взаємодії в граничних системах.

Термодинамічні функції змішування розплавів були описані в рамках моделі IAP, у якій від'ємні відхилення властивостей розплавів від ідеальності пов'язані з наявністю в них асоціатів певного складу та

існуванням у розплаві динамічної рівноваги між атомами чистих компонентів і їх асоціатів. Така рівновага підкоряється закону діючих мас і визначається параметрами моделі – ентальпією  $\Delta H_{ac}$  і ентропією  $\Delta S_{ac}$  утворення подвійних і потрійних асоціатів, їх кількістю та складом. Параметри моделі можуть бути знайдені при описі експериментальних даних про термодинамічні властивості відповідних розплавів.

Інформацією для визначення параметрів моделі ІАР у системі Fe–Ti стали: отримані в роботі дані про  $\Delta H$ , літературні дані про термодинамічну активність компонентів розплавів [Furukawa T. and Kato E. // Tetsu to Hagane. – 1975. – V.61, N 15. – P. 3060–3068.] і особливості будови діаграми стану. Найкращого опису експериментальних даних (рис. 1) вдалося досягти із залученням моделі із двома асоціатами Fe<sub>2</sub>Ti і FeTi, що відповідають складам інтерметалічних сполук

Таблиця 2

Параметри моделей ІАР, які описують термодинамічні функції змішування систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti і Cu–Ni–Zr, та подвійних граничних систем

Система	Склад асоціату,					
	$\Delta H_{ac}$ (кДж/моль), $\Delta S_{ac}$ (Дж/(моль·К))		$\Delta H_{ac}$ (кДж/моль), $\Delta S_{ac}$ (Дж/(моль·К))		$\Delta H_{ac}$ (кДж/моль), $\Delta S_{ac}$ (Дж/(моль·К))	
	$\Delta H_{ac}$	$\Delta S_{ac}$	$\Delta H_{ac}$	$\Delta S_{ac}$	$\Delta H_{ac}$	$\Delta S_{ac}$
	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: $\Delta H = -188,2$ ; $\Delta S = -33,9$					

\* – літературні дані

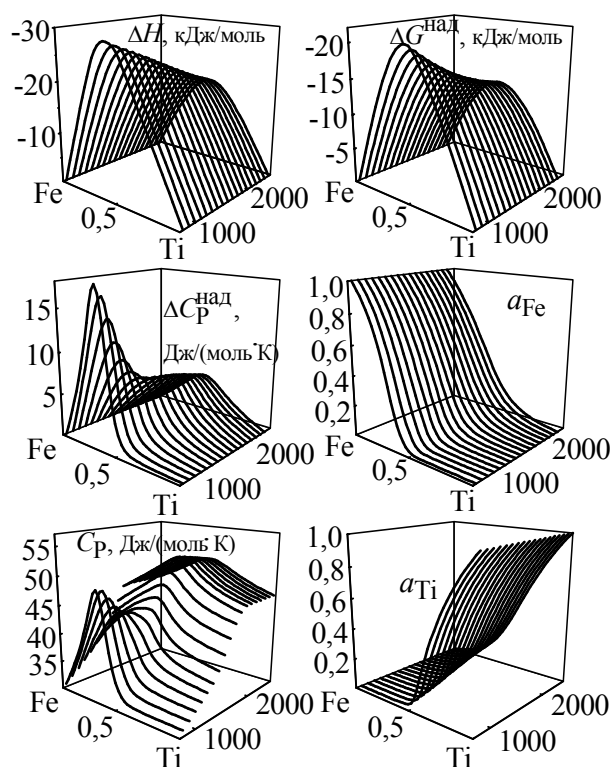


Рис. 4 Температурна залежність термодинамічних функцій змішування розплавів системи Fe–Ti, розрахованих в рамках моделі ІАР

системи (ІМС). Отримані параметри моделі (табл. 2) були використані для розрахунку термодинамічних функцій змішування розплавів у широкому інтервалі температур (рис. 4). При зниженні температури до температурних областей існування переохолоджених розплавів значення  $\Delta H$  і  $\Delta G^{\text{над}}$  зменшуються, демонструючи тим самим підвищення термодинамічної стабільності розплавів при переохолодженні. Надлишкова теплоємність розплавів  $\Delta C_p^{\text{над}}$  додатна і збільшується з ростом переохолодження. Для функції  $C_p$  характерна складна температурно-концентраційна залежність, що якісно узгоджується з уявленнями про зміну теплоємності аморфоутворюючих розплавів, а саме зі збільшенням  $C_p$  поблизу температури скловання [Zhou S.H., Sommer F // J. Non-Crystalline Solids. – 1999. – V. 250–252. – P. 572–576].

Раніше в наших роботах було показано, що в рамках моделі ІАР ступінь ближнього порядку в розплаві може бути охарактеризована сумарною мольною часткою асоціатів  $\Sigma x_{ac}$ . Відповідно до емпіричного правила [Турчанин М.А., Белоконенко І.В., Агравал П.Г. // Расплавы. – 2001. – №3. – С. 53–60.] аморфізація загартуванням з рідини протікає успішно для двокомпонентних розплавів, сумарна мольна частка асоціатів в яких при температурах близьких до температури скловання перевищує 0,3–0,5. Розрахунки показали, що для системи Fe–Ti  $\Sigma x_{ac}$  досягає 0,3–0,5 в інтервалі складів  $x_{Ti} = 0,25–0,75$ , який може розглядатися як прогнозуємий інтервал аморфізації загартуванням. Однак, домінуючу роль у ближньому порядку розплавів Fe–Ti грає асоціат FeTi, склад якого відповідає інтерметалічній сполуці, яка має структурний тип CsCl. Подібна

ситуація може призводити до того, що процес аморфізації розплавів в широкому інтервалі складів не йде. В підтвердження цим міркуванням, аморфні сплави в системі Fe–Ti, згідно літературним даним, були отримані тільки в вузькому інтервалі складів ( $x_{Ti} \approx 0,16$ ), де вміст асоціата  $Fe_2Ti$ , що відповідає за складом фази Лавеса, перевищує вміст асоціата  $FeTi$ .

Для опису температурно-концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування потрійних розплавів в рамках моделі IAP, крім інформації про параметри утворення асоціатів подвійних граничних систем (табл. 2), була прийнята до уваги можливість утворення потрійних асоціатів у розплавах, склад яких було визначено виходячи з інформації про величину і знак внеску потрійної взаємодії в ентальпію змішування потрійних розплавів (рис. 3). У табл. 2 наведені параметри моделі IAP для трикомпонентних і граничних двокомпонентних систем. На рис. 2 представлені результати розрахунку ізотерм  $\Delta H$  розплавів систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti і Cu–Ni–Zr у рамках моделі IAP. Спостерігається добра відповідність між

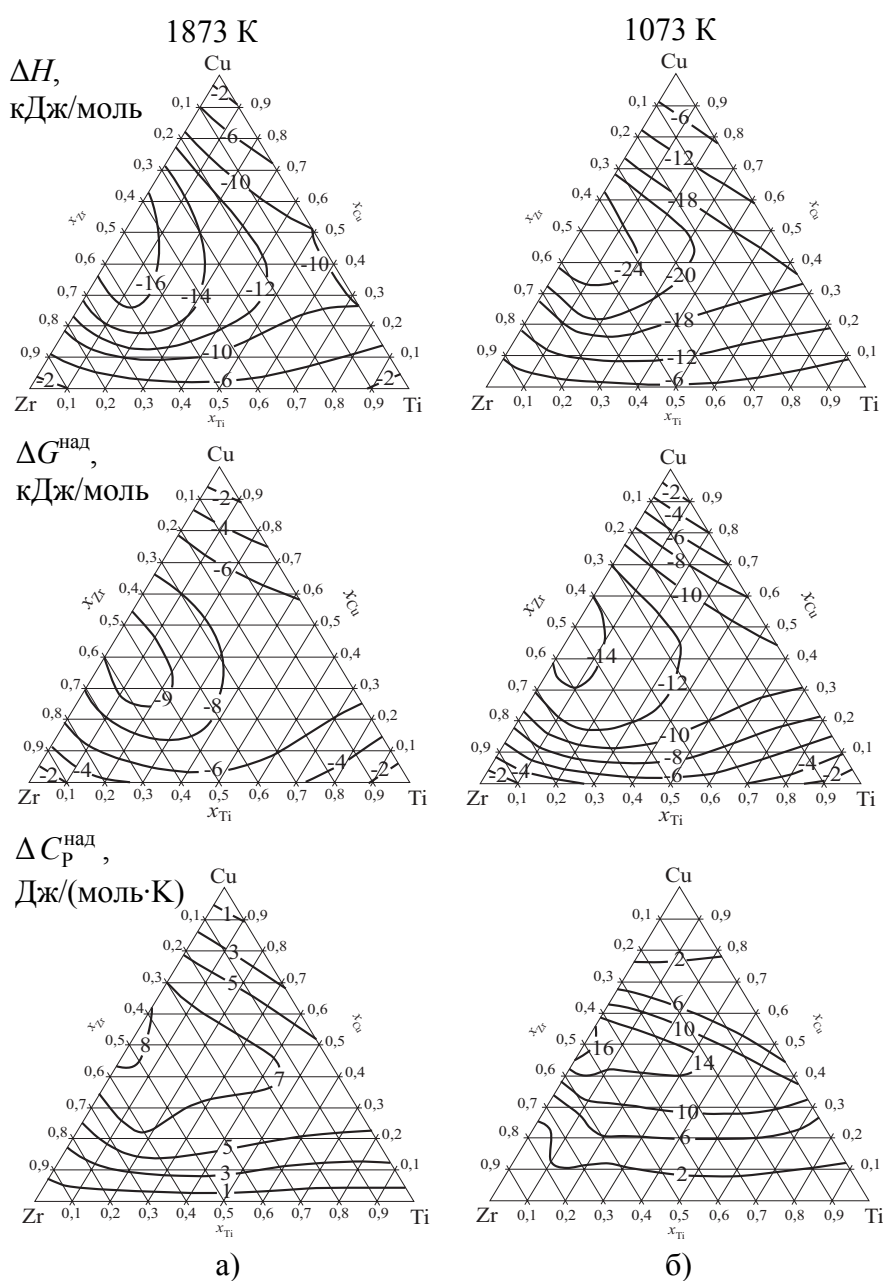


Рис. 5 Надлишкові термодинамічні функції змішування розплавів системи Cu–Ti–Zr, розраховані в рамках моделі IAP при 1873 та 1073 К

експериментальними і розрахованими ізотермами. Отримані параметри моделі асоційованого розчину були використані для розрахунку повного набору термодинамічних функцій змішування розплавів та їх екстраполяції у температурну область існування переохолоджених рідких сплавів. Розраховані ізотерми функцій  $\Delta H$ ,  $\Delta G^{\text{над}}$  та  $\Delta C_p^{\text{над}}$  розплавів системи Cu–Ti–Zr при 1873 К та 1073 К представлені на рис. 5а та рис. 5б відповідно. Загальною рисою термодинамічних властивостей розплавів розглянутих систем є збільшення від'ємних відхилень від ідеальності зі зниженням температури. Про це свідчить зміна з температурою інтегральної ентальпії змішування, надлишкових термодинамічних функцій змішування. Ця тенденція зберігається в широкій температурній області, яка включає температурний інтервал існування рівноважних та переохолоджених розплавів.

Представлені в табл. 2 параметри моделей були

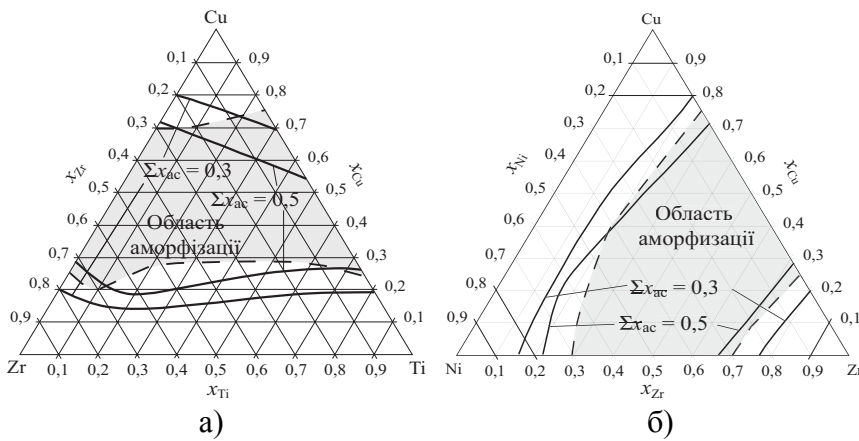


Рис. 6 Ізолнії сумарної мольної частки асоціатів 0,3 і 0,5 (суцільні лінії) і концентраційні області аморфізації розплавів трикомпонентних систем (обмежені штриховими лініями): а) система Cu–Ti–Zr; б) система Cu–Ni–Zr

встановленою експериментально концентраційними областями аморфізації сплавів. Задовільний прогноз області аморфізації в рамках даного підходу було зроблено також для розплавів Cu–Ni–Ti. Для системи Cu–Fe–Ti прогнозована область аморфізації виявляється значно ширше відомої з експерименту. Це може бути пов'язано із впливом, який на хід аморфізації може надавати асоціат FeTi. Аморфні сплави в системі Cu–Fe–Ti були отримані в концентраційній області, де  $x_{\text{FeTi}}$ , згідно розрахункам, не перевищувала 0,2.

Таким чином, запропонована раніше методика прогнозування концентраційних областей аморфізації загартуванням для розплавів двокомпонентних систем, яка базується на аналізі ближнього порядку, може бути з успіхом застосована для розглянутих у даній роботі трикомпонентних систем. Можна чекати, що застосування подібного підходу виявиться ефективним не тільки для розплавів подвійних і потрійних систем, але і для багатоконпонентних.

У п'ятому розділі в рамках CALPHAD-методу було виконано термодинамічні описи граничних систем Cu–Ti, Ti–Zr і потрійної системи Cu–Ti–Zr. У даній роботі температурно-концентраційна залежність енергії Гіббса фази  $\Phi$ , що є розчином, була описана виразом

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

де  $x_i$  – мольна частка  $i$ -го компонента;  ${}^{\circ}G_i^{\Phi}(T) - H_i^{\text{SER}}$  – енергія Гіббса  $i$ -го компонента;  $\Delta G^{\text{над}, \Phi}(x_i, T)$  – надлишкова енергія Гіббса розчину. У роботі для опису надлишкових термодинамічних властивостей розплавів Cu–Ti–Zr, Cu–Ti і Cu–Zr була використана модель IAP. Надлишкова енергія Гіббса змішування граничних твердих розчинів (Cu), ( $\alpha\text{Ti}$ ,  $\alpha\text{Zr}$ ), ( $\beta\text{Ti}$ ,  $\beta\text{Zr}$ ) і розплавів Ti–Zr була описана моделлю Редліха-Кістера-Муджиану. Енергія Гіббса інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{Ti}_3$ ,  $\text{CuTi}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{CuZr}$ ,  $\text{CuZr}_2$  та потрійної сполуки  $\text{Cu}_2\text{TiZr}$  ( $\tau_1$ -фаза), які не мають областей гомогенності, була описана виразом (на моль атомів)

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

где  $\Delta_f H^{\text{IMC}}$  и  $\Delta_f S^{\text{IMC}}$  – ентальпія и ентропія образования соединения. Для моделювання температурно-концентраційної залежності енергії Гіббса інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  і  $\text{CuTi}$  з областю гомогенності був використаний Compound Energy Formalism (CEF) [Hillert M. // J.

використані для розрахунку  $\Sigma x_{\text{ac}}$ . Склад асоційованого розчину було розраховано при 1000 К. Ізотерми  $\Sigma x_{\text{ac}} = 0,3$  и  $\Sigma x_{\text{ac}} = 0,5$  для систем Cu–Ti–Zr та Cu–Ni–Zr зображені на рис. 6 спільно із експериментальною інформацією про концентраційні області аморфізації потрійних розплавів. Спостерігається задовільна відповідність між прогнозованою (границя області знаходиться між ізотермами  $\Sigma x_{\text{ac}}$  0,3 та 0,5) та

Alloys Compd. – 2001. – V. 320. – P. 161–176]. Для сполуки  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  використана підґраткова формула  $(\text{Cu}, \text{Ti})_4:(\text{Cu}, \text{Ti})_1$ , а для сполуки  $\text{CuTi}$  –  $(\text{Cu}, \text{Ti})_1:(\text{Cu}, \text{Ti})_1$  [Kumar H., Ansara I., Wollants P., Delaey L. // Z. Metallkd. – 1996. – V. 87, N 8. – P. 666–672]. У даних моделях із двома підґратками знак підкреслення позначає головний компонент у відповідній підґратці. Температурно-концентраційна залежність енергії Гіббса  $\gamma$ -фази (неперервний твердий розчин між ізоморфними інтерметалічними сполуками  $\text{CuTi}_2$  і  $\text{CuZr}_2$ ) була описана в рамках CEF моделлю із двома підґратками  $(\text{Ti}, \text{Zr})_2:\text{Cu}_1$  у першій з яких титан і цирконій можуть змішуватися [Argoyave R., Eagar T.W., Kaufman L. // J. Alloys Compd. – 2003. – V. 351. – P. 158–170].

Для моделювання системи  $\text{Cu-Ti-Zr}$  були отримані нові термодинамічні моделі систем  $\text{Cu-Ti}$  і  $\text{Ti-Zr}$ . Виконаний в роботі термодинамічний опис подвійної системи  $\text{Cu-Ti}$  має наступні особливості: при описі термодинамічних властивостей розплавів системи врахована інформація про температурну залежність інтегральної ентальпії змішування; при моделюванні фазових рівноваг прийнята до уваги інформація про існування області гомогенності фаз  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  і  $\text{CuTi}$ . Розраховані в даній роботі діаграма стану системи  $\text{Cu-Ti}$  і її фрагменти в областях існування інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  і  $\text{CuTi}$  наведені на рис. 7. Розрахована область гомогенності сполуки  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  (рис. 7б) задовільно узгоджується з експериментальними даними. Згідно розрахунку, ця сполука утворюється за перитектичною реакцією при 1169 К. Добре узгодження з експериментальними даними досягнуто для області гомогенності сполуки  $\text{CuTi}$  (рис. 7в). Розрахована температура плавлення цієї сполуки становить 1251 К.

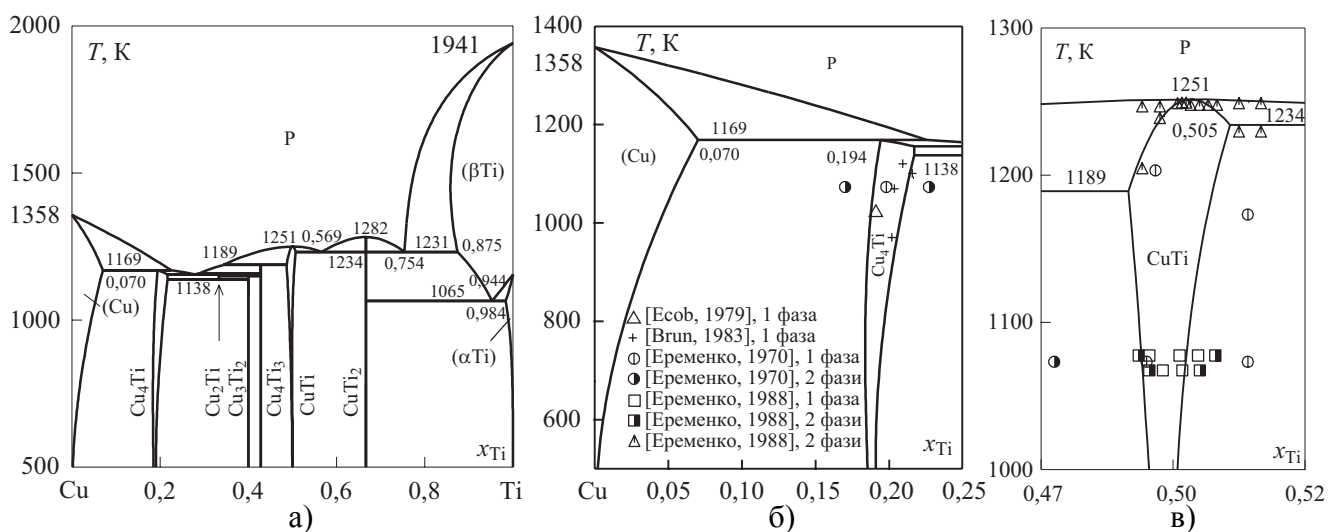


Рис. 7 Діаграма стану системи  $\text{Cu-Ti}$  (а) і її фрагменти в областях існування інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  (б) і  $\text{CuTi}$  (в)

У роботі виконано новий термодинамічний опис системи  $\text{Ti-Zr}$ , в якому використовувалися експериментальні дані про ентальпії змішування рідких сплавів, які не враховувалися в більш ранніх термодинамічних описах Дж. Мюррей і Х. Кумара. Це є важливою перевагою даного термодинамічного опису. Розраховані в роботі діаграма стану й ентальпія змішування розплавів системи  $\text{Ti-Zr}$  показані на рис. 8. Як видно з рис. 8а, результат розрахунку рівноважної діаграми стану системи, добре узгоджується з експериментальними даними про фазові рівноваги. Отриманий нами термодинамічний опис добре описує експериментальні дані про термодинамічні властивості розплавів (рис. 8б). Це особливо

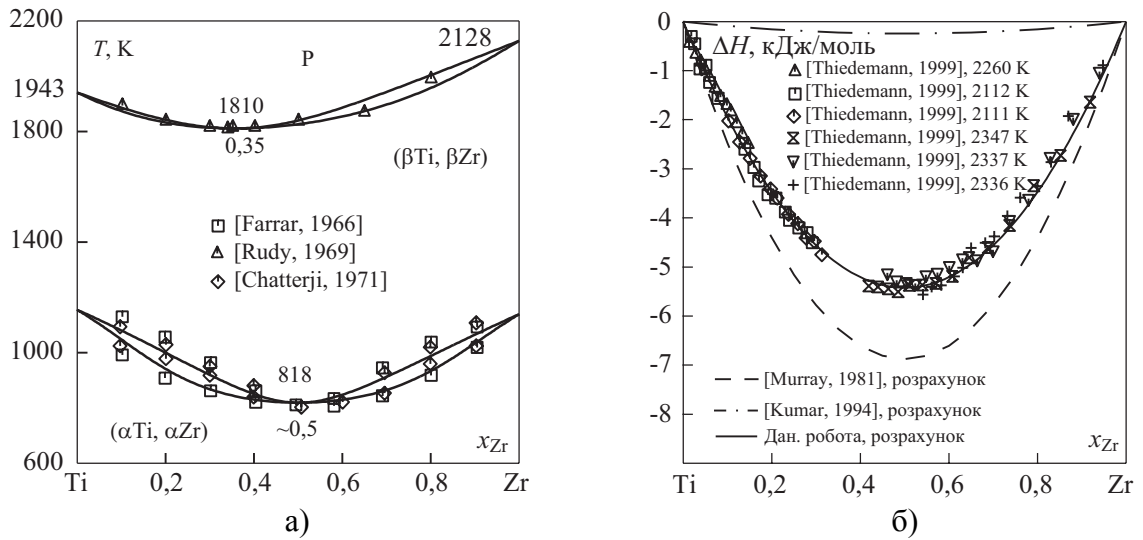


Рис. 8 Діаграма стану (а) та інтегральна ентальпія (б) змішування розплавів системи Ti–Zr

важливо при використанні параметрів термодинамічних моделей подвійних фаз системи Ti–Zr у термодинамічному описі трикомпонентної системи Cu–Ti–Zr і моделюванні фазових перетворень за участю розплавів у широкому температурному інтервалі.

Для моделювання термодинамічних властивостей і фазових рівноваг у бінарній системі Cu–Zr нами використаний термодинамічний опис, отриманий раніше [Турчанін М.А. Термодинаміка рідких сплавів міді з перехідними металами: Автореф. дис. доктора хім. наук / Київський національний університет. – К., 2007. – 35 с.].

Представлені вище термодинамічні описи подвійних систем були використані при виконанні нового термодинамічного опису системи Cu–Ti–Zr. Для оптимізації параметрів термодинамічних моделей потрібних фаз були використані дані про  $\Delta H$  потрібних розплавів, отриманих в даній роботі, про рівноваги у богатих Ti сплавах [Енке, 1961], про політермічні перерізи  $\text{CuTi}_2\text{–CuZr}_2$  ( $\gamma$ -фаза) [Чеботніков, 1990] и  $\text{CuTi–CuZr}$  [Ковнеристий, 1992], про ізотермічний переріз при 976 К [Войчик, 1988], а також дані про температури ліквідуса та солідуса сплавів системи [Артюх, 2007]. Отримана термодинамічна модель системи Cu–Ti–Zr була використана для розрахунку чотири-, три- та двофазних рівноваг. На рис. 9 показана проекція поверхні ліквідуса і її збільшена ділянка. Відповідно до даних розрахунку, температури чотирифазних нонваріантних реакцій виявляються нижчими за температури нонваріантних реакцій за участю двокомпонентних рідких сплавів у граничних системах. Температура плавлення  $\tau_1$ -фази склала 1146 К. Ця фаза має протяжну область первинної кристалізації і бере участь у сімох нонваріантних реакціях за участю рідкої фази.

На рис. 10 наведені результати розрахунку ізотермічного і політермічного перерізу системи. В рамках даного термодинамічного опису вдалося в цілому відтворити трифазні області за участю двокомпонентних ІМС і  $\tau_1$ -фази [Войчик, 1988] та трифазні області  $\alpha+\beta+\gamma$ , на існування яких вказано в [Енке, 1961] (рис. 10а). Результат виконаного нами розрахунку політермічного перерізу діаграми стану (рис. 10б) задовільно узгоджується з експериментальними даними про температури ліквідуса та солідуса.

Однією з переваг представленого термодинамічного опису системи Cu–Ti–Zr є те, що він опирається на останні експериментальні дані про температуру ліквідуса потрібних сплавів, нову

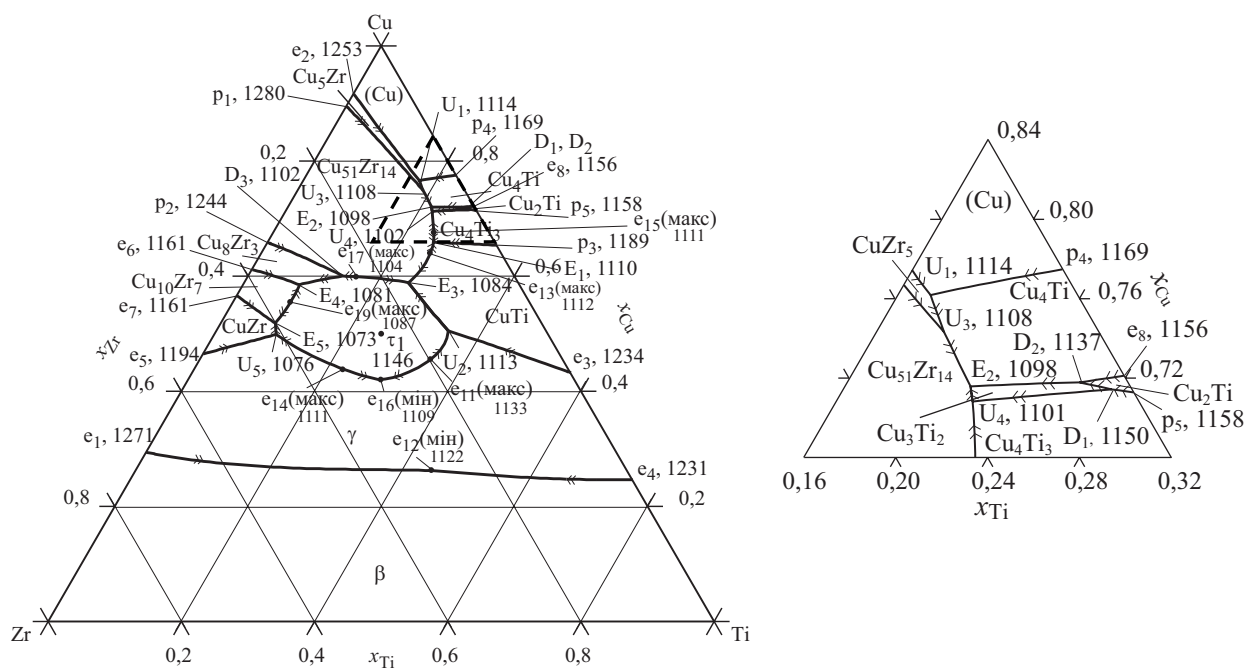


Рис. 9 Проекція поверхні ліквідуса в системі Cu–Ti–Zr і її збільшена ділянка

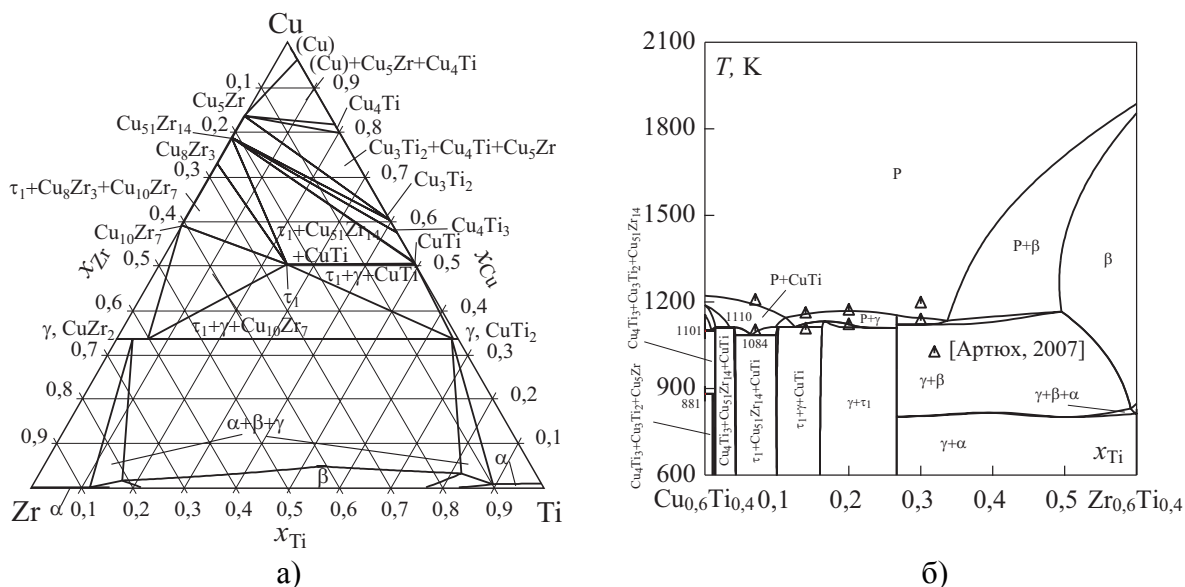


Рис. 10 Ізотермічний переріз при 1123 К (а) і політермічний переріз  $\text{Cu}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{--Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}$  (б)

експериментальну інформацію про термодинамічні властивості дво- і трикомпонентних рідких сплавів. Дана обставина дозволяє вважати отриману термодинамічну модель системи коректною й придатною для розрахунку метастабільних перетворень за участю рідких сплавів.

Однією з переваг представленого термодинамічного опису системи Cu–Ti–Zr є те, що він опирається на останні експериментальні дані про температуру ліквідуса потрійних сплавів і нову експериментальну інформацію про термодинамічні властивості дво- і трикомпонентних рідких сплавів. Термодинамічні властивості розплавів системи, що стали основою розрахунку, були досліджені в інтервалі температур 1573–2337 К, температура ліквідуса була досліджена в інтервалі від температур плавлення чистих компонентів до ~1100 К. Ця обставина дозволяє вважати отриману термодинамічну модель системи коректною і придатною для розрахунку метастабільних перетворень за участю рідких сплавів.

У наших робіт було показано, що концентраційні області аморфізації двокомпонентних

розплавів методом загартування можуть бути коректно оцінені на підставі термодинамічного розрахунку співставленням термодинамічних стабільностей переохолодженої рідини і граничних твердих розчинів. У цьому випадку передбачається, що утворення ІМС у ході швидкого охолодження сплаву подавлено кінетично. При пошуку граничних складів рідких сплавів, здатних до аморфізації швидким загартуванням, доцільно керуватися відносним положенням метастабільної лінії ліквідуса між переохолодженою рідиною й граничним твердим розчином  $\Phi$  і положенням відповідної лінії  $T_0^{P/\Phi}$  при температурі скловання. Одним із завдань роботи стало поширення даного підходу на розплави трикомпонентних систем. Із цією метою нами були проведені розрахунки метастабільних рівноваг за участю переохолодженої рідкої фази,  $\beta$ - і (Cu)-фаз. Розрахунки були проведені уздовж ряду перерізів з різним співвідношенням титану й цирконію. На рис. 11 представлені розраховані метастабільні діаграми стану уздовж перерізів Cu–Ti<sub>0,3</sub>Zr<sub>0,7</sub> і Cu–Ti<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,3</sub> і відповідні лінії  $T_0^{P/(Cu)}$  й  $T_0^{P/\beta}$ . Результати розрахунків, виконаних для перетинів системи Cu–Ti–Zr і подвійних систем Cu–Ti і Cu–Zr, узагальнені на рис. 12.

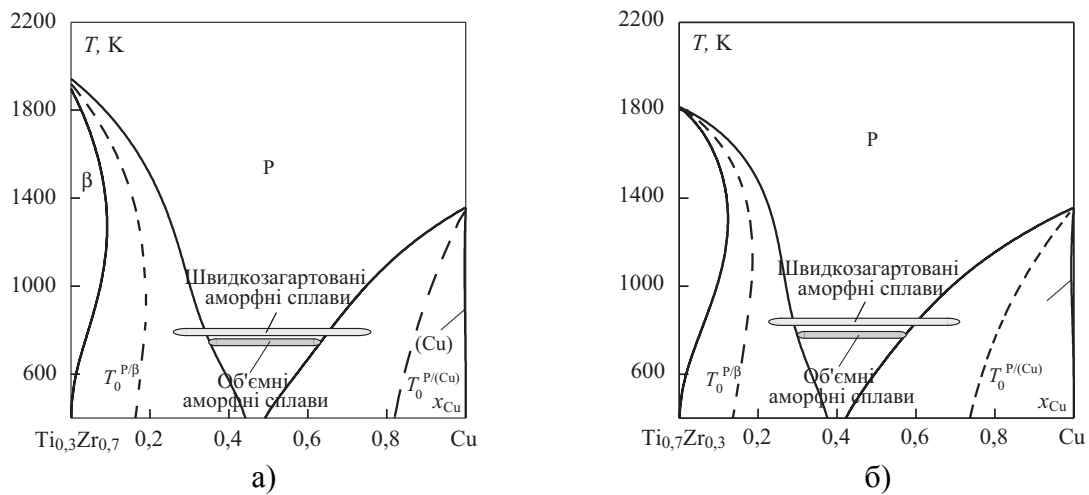


Рис. 11 Метастабільні діаграми стану в системі Cu–Ti–Zr уздовж перерізів з  $x_{Ti}/x_{Zr} = 3/7$  (а) і  $x_{Ti}/x_{Zr} = 7/3$  (б), а також, прогнозовані інтервали швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів

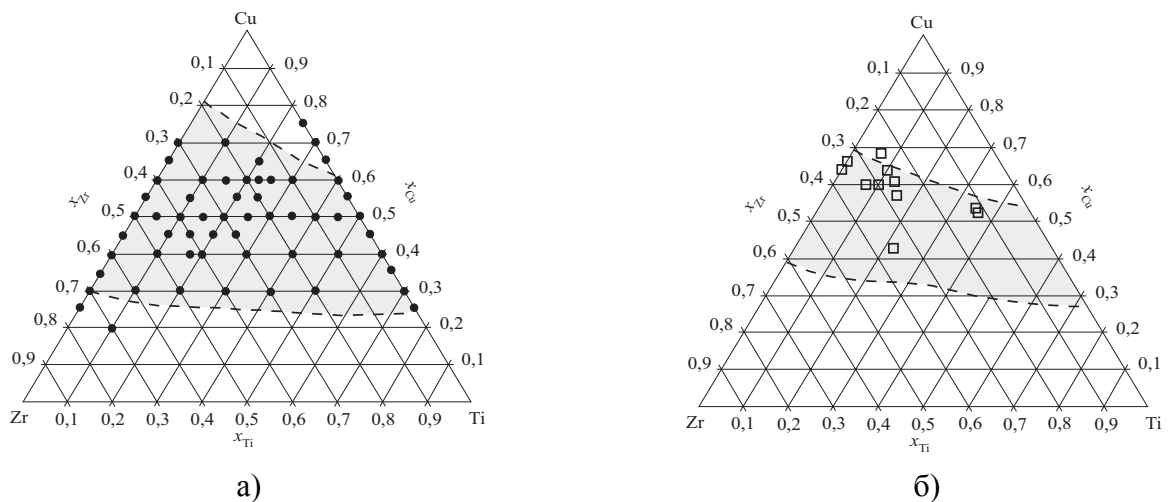


Рис. 12 Експериментально встановлені склади (зображені символами) і прогнозовані концентраційні області (обмежені штриховими лініями) отримання швидко загартованих (а) і об'ємних (б) аморфних сплавів в системі Cu–Ti–Zr



Як видно з рис. 12а, прогнозована нами концентраційна область задовільно узгоджується з експериментально встановленими складами швидкозагартованих аморфних сплавів. Для переохолодженої рідкої (аморфної) фази отримано широкий концентраційний інтервал відносної термодинамічної стабільності, обмежений положенням метастабільних ліній ліквідуса. Відповідно до прийнятого нами підходу цим концентраційним інтервалам при температурах аморфізації відповідає можливість утворення об'ємних аморфних сплавів. Як видно з рис. 12б, прогнозована таким чином концентраційна область одержання об'ємних аморфних сплавів задовільно узгоджується з наявними експериментальними даними.

Можливість коректного прогнозування концентраційної області аморфізації об'ємних сплавів по положенню метастабільної лінії ліквідуса при температурі скловання вказує на вирішальну роль термодинамічних факторів у ході її перебігу і на вторинну роль кінетичних факторів. Даний результат відкриває широкі можливості для прогнозування концентраційних областей аморфізації в системах із сильною взаємодією компонентів, для яких існують коректні термодинамічні описи, які можуть слугувати надійною базою для проведення відповідних розрахунків.

## ВИСНОВКИ

1. Методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії досліджені ентальпії змішування розплавів систем Fe–Ti, Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti і Cu–Fe–Ti при 1873 К. Ентальпія змішування потрійних розплавів вивчена вперше. У досліджених інтервалах складів інтегральні ентальпії змішування подвійних і потрійних розплавів екзотермічні. Встановлено, що мінімальні значення функції  $\Delta H$  розплавів потрійних систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti і Cu–Fe–Ti припадають на відповідні граничні подвійні системи Cu–Zr, Ni–Ti і Fe–Ti.

2. Досліджені перші парціальні ентальпії змішування Al, Si, Sn, Y, Ni, Zr, Hf, Fe при введенні їх у потрійні розплави вивчених систем. Встановлено їх екзотермічний характер, і показано, що розчинення таких металів-добавок приводить до росту термодинамічної стабільності рідкої фази. Найбільш сильну взаємодію з розплавами досліджених систем демонструють Al, Si і Sn. Показано, що перша парціальна ентальпія змішування алюмінію має значні екзотермічні значення  $-120 \dots -70$  кДж/моль у широкому інтервалі складів.

3. У рамках моделі IAP розраховані термодинамічних властивостей розплавів Fe–Ti у всьому інтервалі складів і в широкому інтервалі температур. Надлишкові термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи демонструють значні від'ємні відхилення від ідеальності, що збільшуються при зниженні температури. Параметри моделі IAP були використані для розрахунку складу асоційованого розчину. Показано, що для розплавів системи характерний ближній порядок, у якому домінуючу роль грає асоціат складу FeTi.

4. В рамках математичних моделей, які описують концентраційну залежність інтегральних ентальпій змішування розплавів Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti і Cu–Ni–Zr, виконано аналіз ізотерм інтегральних ентальпій змішування. Показано, що в розглянутих системах основну роль відіграють парні взаємодії, що обумовлює екзотермічність ефектів сплавоутворення. Потрійний внесок в ентальпію змішування розплавів вивчених систем має

знакозмінний характер. Розрахунок у рамках моделі IAP надлишкових термодинамічних функцій змішування потрійних розплавів показав, що, як правило, ізотерми  $\Delta H$ ,  $\Delta G^{\text{над}}$ ,  $\Delta S^{\text{над}}$  мають мінімуми, а ізотерми  $\Delta C_p^{\text{над}}$  максимуми в одній із граничних бінарних систем (за винятком  $\Delta C_p^{\text{над}}$  системи Cu–Fe–Ti і  $\Delta G^{\text{над}}$  системи Cu–Ni–Zr). Для ізотерм енергії Гіббса змішування  $\Delta G$  характерне розташування мінімумів у потрійній області (за винятком системи Cu–Fe–Ti).

5. Розрахунок у рамках моделі IAP надлишкових термодинамічних функцій змішування потрійних розплавів показав, що зі зниженням температури від'ємні відхилення від ідеальності і пов'язаний з ними внесок взаємодії компонентів у термодинамічну стабільність рідких сплавів збільшуються. Від'ємні значення функцій  $\Delta H$  і  $\Delta G^{\text{над}}$  зі зниженням температури зростають за абсолютними значеннями. Для розплавів досліджених потрійних систем характерні додатні значення надлишкової теплоємності  $\Delta C_p^{\text{над}}$ , які зростають при зниженні температури аж до області переохолодження (системи Cu–Ti–Zr, Cu–Fe–Ti і Cu–Ni–Zr) або проходять через максимум (система Cu–Ni–Ti). Зменшення значень надлишкової ентропії змішування  $\Delta S^{\text{над}}$  зі зниженням температури вказує на посилення впорядкування в розплавах, пов'язаного з виникненням у них ближнього порядку.

6. Розраховані в рамках моделі IAP склад асоційованого розчину і сумарна мольна частка асоціатів дозволили кількісно оцінити ступінь ближнього порядку в розплавах систем Cu–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti і Cu–Ni–Zr. Показано, що орієнтовні границі концентраційних областей одержання аморфних сплавів методом загартування з рідини можуть бути спрогнозовані по відносному положенню ізотерм сумарного вмісту асоціатів 0,3 і 0,5 при температурі скловання.

7. У рамках CALPHAD-методу виконані термодинамічні описи подвійних Cu–Ti і Ti–Zr та потрійної системи Cu–Ti–Zr. Отримані параметри моделей енергії Гіббса фаз дво- і трикомпонентної систем дозволяють із високим ступенем точності описати інформацію про термодинамічні властивості фаз і фазові перетворення у системах. Проведений термодинамічний опис системи Cu–Ti–Zr послужив основою для моделювання нонваріантних реакцій, реакційної схеми, поверхні ліквідуса, набору ізотермічних і політермічних перерізів.

8. Термодинамічні моделі рідкої фази і твердих розчинів на основі чистих компонентів системи Cu–Ti–Zr були використані для моделювання метастабільних перетворень за участю переохолоджених розплавів. Показано, що границі концентраційних областей одержання швидкозагартованих аморфних сплавів системи можуть бути коректно спрогнозовані по відносному положенню метастабільних ліній ліквідуса і  $T_0^{P/\phi}$ , а об'ємних аморфних сплавів – по положенню метастабільної лінії ліквідуса при температурі скловання.

**Основні результати дисертаційної роботи представлені в публікаціях:**

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.  
*Особистий вклад:* здобувачем була виконана обробка експериментальних даних та їх аналіз.
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.  
*Особистий вклад:* здобувачем проведено калориметричне дослідження теплот утворення рідких сплавів та оброблено отримані дані, розраховані параметри моделей для опису концентраційної залежності ентальпії змішування трикомпонентних розплавів.
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.  
*Особистий вклад:* здобувачем розраховано параметри моделей ідеального асоційованого розчину для трикомпонентних розплавів, виконано прогноз областей аморфізації.
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.  
*Особистий вклад:* здобувачем розраховано параметри моделей ідеального асоційованого розчину для двокомпонентних розплавів, виконано прогноз інтервалів аморфізації.
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.  
*Особистий вклад:* здобувачем проведено калориметричні дослідження теплот утворення рідких сплавів та оброблено отримані дані, розраховані параметри моделей для опису концентраційної залежності ентальпії змішування трикомпонентних розплавів.
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.  
*Особистий вклад:* здобувачем виконано аналіз літературних даних щодо фазових перетворень та термодинамічних властивостей фаз системи, розраховано параметри термодинамічної моделі рідкої фази.
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.

*Особистий вклад:* здобувачем визначено найкращий метод обробки калориметричного експерименту.

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 невариантных 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.*