

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
ИМЕНИ И.Н. ФРАНЦЕВИЧА

**АГРАВАЛ Павел Гянович**

УДК 536.653:546'[73'82+74'82+56'82]

**ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ  
СПЛАВОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ  
С ТИТАНОМ, ЦИРКОНИЕМ, ГАФНИЕМ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Киев – 2004

Диссертацией является рукопись

Работа выполнена в Донбасской государственной машиностроительной академии  
Министерства образования и науки Украины

Научный руководитель

кандидат химических наук, доцент

**Турчанин Михаил Анатольевич,**

Донбасская государственная машиностроительная академия,  
кафедра “Технология и оборудование литейного производства”.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

**Туркевич Владимир Зиновьевич,**

Институт сверхтвердых материалов

имени В.Н. Бакуля НАН Украины,

заместитель директора по научной работе

кандидат химических наук

**Сидорко Владислав Романович,**

Институт проблем материаловедения

имени И.Н. Францевича НАН Украины,

ведущий научный сотрудник отдела

физической химии неорганических материалов

Ведущая организация Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
химический факультет, кафедра физической химии, г. Киев

Защита состоится « 29 » января 2004 г. в 14 ч. на заседании специализированно-  
го ученого совета Д 26.207.02 Института проблем материаловедения  
им. И.Н. Францевича НАН Украины по адресу: 03142, г. Киев,  
ул. Кржижановского, 3

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины ( 03142, г. Киев-142, ул. Кржижановского, 3)

Автореферат разослан « 26 » декабря 2003 г.

Ученый секретарь  
специализированного ученого совета

Куликов Л. М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Сплавы кобальта, никеля и меди с титаном, цирконием, гафнием служат основой при разработке широкого класса материалов, обладающих высокой жаростойкостью, эффектом памяти формы, способностью аккумулировать водород, коррозионной стойкостью и ферромагнетизмом. Сплавы этих систем легко аморфизуются в широких концентрационных интервалах и являются основой многокомпонентных композиций, пригодных для получения объемных аморфных металлических изделий методом закалки из жидкого состояния.

В настоящее время для поиска составов сплавов, обладающих высокой склонностью к аморфизации, используются различные полуэмпирические критерии, связанные со свойствами компонентов расплавов и видом диаграммы состояния системы. В большинстве случаев эти критерии лишь позволяют очертить круг систем, в которых целесообразно проводить поиск.

В последнее время для целенаправленного поиска оптимальных композиций все шире используются методы прогнозирования, в основу которых положены кинетические и термодинамические критерии. В тех случаях, когда все необходимые параметры процессов известны, эти методы позволяют прогнозировать наилучшие составы, пригодные для различных процессов аморфизации, в том числе закалкой из жидкости. Вместе с тем, применение кинетических методов затруднено полуэмпирическим характером оценки кинетических параметров процессов, протекающих при кристаллизации и аморфном твердении расплава, с одной стороны, и необходимостью точной информации о термодинамических параметрах соответствующих превращений – с другой. В свою очередь, экспериментальная информация о термодинамических свойствах аморфных и переохлажденных жидких сплавов очень ограничена.

В основе термодинамических методов лежит непосредственное сопоставление термодинамических свойств конкурирующих фаз в процессах неравновесного синтеза. В частности, для прогнозирования процессов аморфизации методом закалки из жидкости необходимо сопоставление термодинамической стабильности конкурирующих кристаллических фаз и переохлажденной жидкости вплоть до температур стеклования. Для построения соответствующих моделей используется экспериментальная информация о стабильных и метастабильных фазовых равновесиях и термодинамических свойствах жидких, переохлажденных жидких и аморфных сплавов, кристаллических фаз. В настоящий момент наиболее изученными являются термодинамические свойства равновесных жидких сплавов и стабильных кристаллических фаз. Поэтому прогнозирование интервалов аморфизации металлических расплавов термодинамическими методами невозможно без привлечения модельных представлений о температурно-концентрационной зависимости их термодинамических функций. В общем случае эта информация также необходима для решения таких важных практических задач термодинамики, как термодинамическая оценка систем и анализ возможных фазовых превращений с участием расплавов.

**Связь работы с научными программами, планами, темами.** Тема диссертации является составной частью исследований, выполняемых в лаборатории Физико-химических исследований металлических расплавов (Донбасская государственная машиностроительная академия). Соискатель принимал участие в выполнении работ: «Исследование термодинамических свойств жидких сплавов на основе переходных металлов» (1994–1995 гг. номер госрегистрации 0194U015521); «Исследование

теплофизических и физико-химических свойств жидких сплавов в процессах их взаимодействия между собой и формой», (1996–1999 гг. номер госрегистрации 0197U001603); «Исследование термодинамических свойств жидких сплавов и моделирование фазовых равновесий в системах на основе переходных металлов», (2000–2002 гг. номер госрегистрации 0100U001550).

**Цели и задачи исследований.** Цель работы – исследовать концентрационную и температурную зависимости энтальпий образования жидких сплавов кобальта, никеля и меди с титаном, цирконием, гафнием; установить основные закономерности изменения энергетических характеристик сплавообразования; определить характер межчастичного взаимодействия компонентов расплавов; построить модели температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов; использовать эти модели с целью прогнозирования интервалов аморфизации расплавов методом закалки.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие задачи:

- калориметрическое исследование температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов систем Cu–Ti и Cu–Zr при температурах 1573 и 1873 К;
- калориметрическое исследование концентрационной зависимости энтальпий образования жидких сплавов систем Co–Ti, Co–Zr, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Hf при температуре 1873 К и системы Co–Hf при температуре 1923 К;
- анализ основных закономерностей энергетики сплавообразования
- анализ характера температурной зависимости термодинамических функций смешения в исследованных системах;
- разработка подхода к решению задачи теории идеального ассоциированного раствора (ТИАР) с целью построения моделей температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов;
- моделирование температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств исследованных расплавов в рамках теории идеального ассоциированного раствора;
- расчет метастабильных фазовых равновесий между переохлажденной жидкостью и граничными твердыми растворами;
- анализ рассчитанных метастабильных диаграмм состояния, выявление критериев, указывающих на границы области аморфизации жидких сплавов систем.

*Объекты исследования:* жидкие сплавы систем Co–Ti, Co–Zr, Co–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf.

*Предмет исследования:* энтальпии образования жидких сплавов, температурно-концентрационная зависимость термодинамических свойств жидких сплавов, метастабильные фазовые равновесия с участием переохлажденных расплавов и граничных твердых растворов.

*Методы исследования:* высокотемпературная изопериболическая калориметрия для экспериментального исследования энтальпий образования жидких сплавов; теории идеального ассоциированного раствора для теоретического исследования температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов; метод CALPHAD для теоретического исследования метастабильных фазовых равновесий с участием переохлажденной жидкости и граничных твердых растворов.

**Научная новизна полученных результатов.** В диссертации впервые:

- исследованы энтальпии образования жидких сплавов системы Co–Hf, для систем Co–Ti, Ni–Hf, Cu–Hf расширен концентрационный интервал исследования этого свойства;

- изучен характер температурной зависимости энтальпий образования жидких сплавов систем Cu–Ti и Cu–Zr;
- на основании собственных результатов и литературных данных показано, что интегральная энтальпия смешения исследованных систем испытывает температурную зависимость – увеличивается с ростом температуры;
- в рамках теории идеального ассоциированного раствора построены модели температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов кобальта, никеля и меди с титаном, цирконием, гафнием;
- показано, что термодинамические свойства равновесного расплава, переохлажденного расплава и аморфного сплава могут быть описаны в рамках одной модели;
- показано, что существует связь между составом ассоциированного раствора и концентрационной областью аморфизации сплава;
- для большинства исследованных систем впервые рассчитаны метастабильные фазовые равновесия с участием переохлажденной жидкости и граничными твердыми растворами и показано, что для переохлажденной жидкости могут быть прогнозированы концентрационные интервалы термодинамической стабильности.

**Практическая ценность полученных результатов.** Полученный набор экспериментальных данных о температурной и концентрационной зависимости термодинамических свойств жидких сплавов может быть использован в справочных изданиях и термодинамических базах данных. Полученные модели термодинамических свойств жидких и твердых растворов в дальнейшем могут быть использованы при термодинамической оценке изученных систем. Разработан математический метод решения задачи теории ассоциированного раствора, предложена методика поиска параметров модели, разработан пакет прикладных программ, осуществляющих расчеты в рамках ТИАР. Предложенные способы прогнозирования аморфизирующихся составов бинарных систем могут быть использованы при поиске новых композиций, склонных к аморфизации методом быстрой закалки. Прогнозирован интервал аморфизации расплавов системы Cu–Hf.

**Личный вклад соискателя.** Анализ литературных данных, определение основных закономерностей энергетики сплавообразования и расчет параметров моделей термодинамических свойств жидких сплавов, расчет метастабильных фазовых равновесий выполнены автором работы самостоятельно. Экспериментальное исследование теплот образования жидких сплавов, интерпретация результатов и их обсуждение, анализ результатов моделирования температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств жидких сплавов выполнены совместно с научным руководителем.

Соавторы работ, опубликованных по теме диссертационного исследования: А. А. Турчанин и И. А. Томилин – изучение термодинамических свойств аморфных сплавов систем Cu–Zr и Ni–Zr; И. В. Белоконенко – разработка программного обеспечения для выполнения расчетов по теории идеального ассоциированного раствора.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты были доложены на следующих международных конференциях: Друга міжнародна конференція "Конструкційні та функціональні матеріали" КФМ'97 (Львов, 14–16 октября 1997 г.); Tenth International Conference on Liquid and Amorphous Metals LAM-10 (Дортмунд, Германия, 30 августа–4 сентября 1998 г.); International Conference "Progress in Computing of Physicochemical Properties" (Варшава, Польша, 18–20 ноября 1999 г.); 10<sup>th</sup> International IUPAC Conference "High Temperature Materials Chemistry" (Юлих, Германия, 10–14 апреля 2000 г.); 6<sup>th</sup> International School-Conference "Phase Diagrams in Materials Science" (Киев, 14–20 октября 2001 г.)

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 7 статей в научных журналах, 1 – в сборнике научных трудов конференции и 4 тезиса докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести разделов, выводов, списка использованных источников, включающего 149 названий, и двух приложений. Материалы диссертации изложены на 189 страницах, насчитывают 55 рисунков и 27 таблиц.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цели и задачи исследования, научная новизна, научная и практическая ценность работы.

В **разделе 1** на примере решения задачи прогнозирования концентрационных интервалов аморфизации жидких сплавов показана ключевая роль информации о температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств фаз как фундаментальной основы для разработки научных основ создания новых материалов.

Термодинамические методы оценки интервалов аморфизации жидких сплавов основаны на сопоставлении свободных энергий Гиббса конкурирующих фаз: переохлажденной жидкости, равновесных и метастабильных интерметаллических соединений, граничных твердых растворов. В рамках термодинамического подхода может быть проведен расчет метастабильных фазовых равновесий с участием переохлажденной жидкости. В ряде работ было показано, что интервал аморфизации методом быстрой закалки может быть оценен на основании расчета метастабильного фазового равновесия между переохлажденным расплавом и твердыми растворами на основе чистых компонентов. В этом случае температурно-концентрационная зависимость термодинамических свойств жидкого сплава должна быть описана математическими или феноменологическими моделями, работающими вплоть до температур стеклования. Для нахождения параметров таких моделей необходимы данные о термодинамических свойствах переохлажденных жидких и аморфных сплавов. Труднодоступность последних данных ограничивает применимость термодинамических методов.

Кинетические методы расчета интервалов аморфизации, состоящие в оценке критической скорости охлаждения, необходимой для аморфного твердения переохлажденной жидкости, также требуют информации о температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов в области переохлаждения.

Таким образом, наиболее актуальной задачей термодинамики жидких сплавов для решения данной проблемы является построение модели температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов в широком интервале температур, вплоть до температур стеклования, по доступным экспериментальным данным о термодинамических свойствах равновесных расплавов. Решение этой задачи невозможно без экспериментального исследования избыточных термодинамических функций сплавообразования и выводов о характере их температурной зависимости.

В **разделе 2** описано устройство высокотемпературного изопериболического калориметра, представлена методика проведения эксперимента и обработки его результатов.

В основу конструкции калориметра положено устройство установки, разработанной в Киевском национальном университете имени Тараса Шевченко [Николаенко И.В., Турчанин М.А., Баталин Г.И., Белобородова Е.А. // УХЖ – 1987. – Т. 53, № 8. – С. 795-799]. Верхний температурный предел равен 2000 К.

Методика проведения эксперимента состояла в последовательном введении в расплав образцов второго компонента, термостатированных при стандартных условиях. При этом регистрировались соответствующие кривые теплообмена, связанные с нагреванием и растворением образцов. Парциальная энтальпия растворения металла была рассчитывалась по формуле:

$$\Delta\bar{H}_i = -\Delta H_{298}^T - K S/n_i, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{298}^T$  – энтальпия нагревания одного моля добавки от стандартной температуры до температуры опыта  $T$ ;  $K$  – константа калориметра;  $n_i$  – число молей добавки;  $S$  – площадь калориметрического пика. Площадь фигуры теплообмена определяли методом весового интегрирования. В начале каждого опыта, с целью определения коэффициента  $K$ , производилась калибровка калориметра путем сбрасывания в тигель образцов металла-растворителя. В опытах с медными сплавами для учета зависимости константы калориметра от массы сплава производилась калибровка прибора введением добавок вольфрама (по ходу и в конце опыта). Благодаря особенностям конструкции константа калориметра слабо зависела от количества вещества в тигле. Измеренные в ходе опытов теплоты растворения образцов в дальнейшем пересчитывались в парциальные энтальпии смешения.

Методика аппроксимации результатов экспериментов состояла в построении полиномиальной модели, описывающей концентрационную зависимость  $\alpha_{\text{Me}}$ -функции парциальной энтальпии смешения ( $\alpha_{\text{Me}} = \Delta\bar{H}_{\text{Me}}(1 - x_{\text{Me}})^{-2} = \sum \theta_i x^i$ ). При этом оптимальная степень полинома устанавливалась с использованием статистического критерия Фишера. Интегральная энтальпия смешения и парциальное свойство второго компонента в дальнейшем рассчитывались в соответствии с уравнением Гиббса-Дюгема. Для всех величин были рассчитаны доверительные интервалы для уровня значимости 0,95.

**В разделе 3** приведены результаты калориметрического исследования энтальпий образования жидких сплавов систем Co–Ti, Co–Zr, Co–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf. Опыты проводились в тиглях из диоксида циркония, внутренние стенки которых были футерованы оксидом иттрия для предотвращения взаимодействия материала тигля с компонентами расплава. Все измерения проводили в атмосфере аргона высокой чистоты (99,997 %) при небольшом избыточном давлении. В работе использовали следующие материалы: кобальт, никель и медь электролитические (все чистотой 99,99 %); иодидные титан, цирконий и гафний (99,94, 99,96 и 99,96 % соответственно). В качестве инертного калибровочного материала в опытах со сплавами меди использовался вольфрам класса А-2 (99,96 %). Необходимые для расчетов данные о термодинамических свойствах чистых металлов были взяты из справочников.

Энтальпии смешения в системе Co–Hf изучены впервые. Исследование проведено при  $T = 1923$  К в интервале составов  $x_{\text{Hf}} = 0-0,50$ , рис. 1. Впервые изучена температурная зависимость энтальпий смешения в системах Cu–Ti и Cu–Zr. При температуре 1573 К исследования проведены в интервале составов:  $x_{\text{Ti}} = 0-0,59$  (система Cu–Ti) и  $x_{\text{Zr}} = 0-0,53$  (система Cu–Zr), рис. 1. При температуре 1873 К концентрационный интервал исследований составил:  $x_{\text{Ti}} = 0-0,55$  (система Cu–Ti) и  $x_{\text{Zr}} = 0-0,55$  (система Cu–Zr), рис. 1. В остальных системах энтальпии смешения изучены при температуре 1873 К в интервалах составов:  $x_{\text{Ti}} = 0-0,54$  (система Co–Ti),  $x_{\text{Zr}} = 0-0,52$  (система Co–Zr),  $x_{\text{Ti}} = 0-0,59$  (система Ni–Ti),

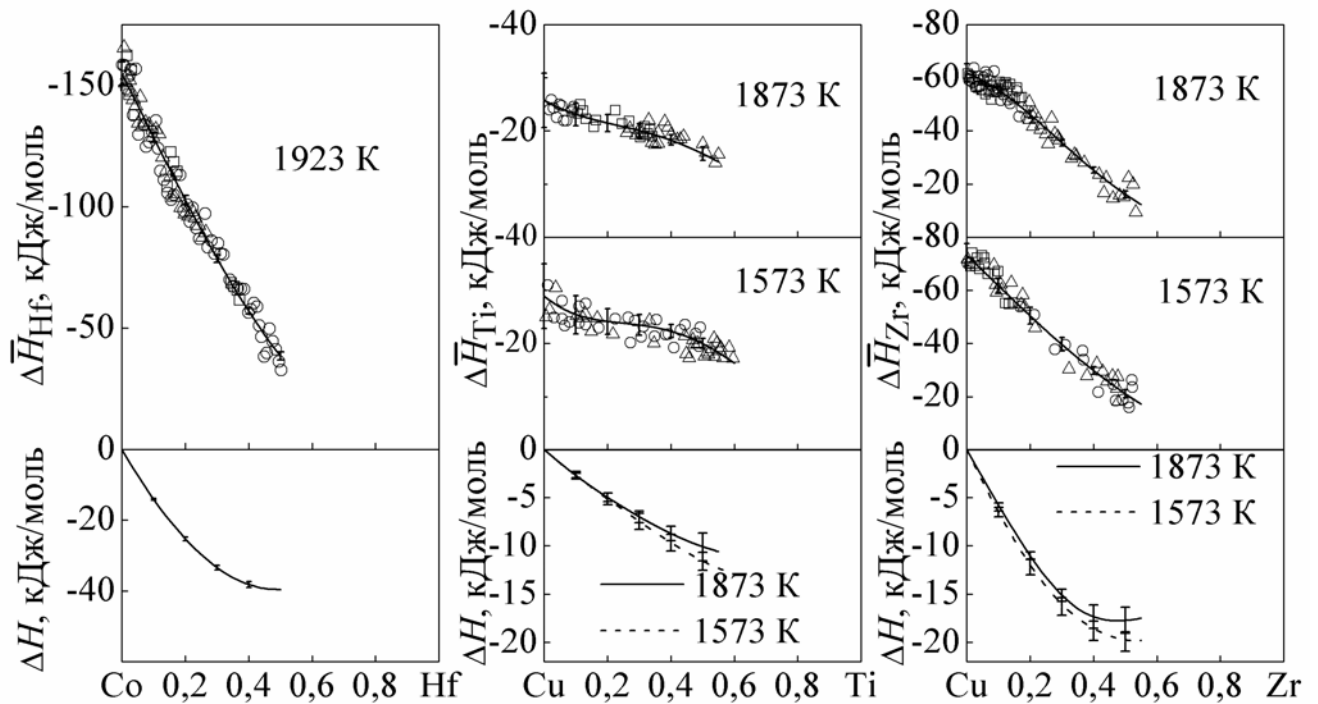


Рис. 1. Парциальные и интегральные энтальпии смешения в системах Co–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr.

$x_{Zr} = 0–0,62$  (система Ni–Zr),  $x_{Hf} = 0–0,48$  (система Ni–Hf) и  $x_{Hf} = 0–0,57$  (система Cu–Hf). Результаты исследований приведены в табл. 1. Интервал изучения энтальпий смешения в системах Co–Ti, Ni–Hf, Cu–Hf расширен по сравнению с исследованиями других авторов.

Во всех изученных системах процесс сплавообразования сопровождается значительными экзотермическими эффектами, свидетельствующими о сильном межчастичном взаимодействии компонентов расплавов. Сопоставление изотерм интегральной энтальпии смешения сплавов систем Cu–Ti и Cu–Zr, полученных при температурах 1573 и 1873 К, показывает, что температурная зависимость изученного свойства состоит в уменьшении экзотермичности с ростом температуры, рис. 1. Это указывает на положительные значения избыточных теплоемкостей жидких сплавов систем.

В разделе 4 проведено сопоставление полученных результатов с данными других авторов, проанализирован характер концентрационной и температурной зависимостей избыточных термодинамических свойств исследованных расплавов, установлены закономерности энергетики сплавообразования.

Полученные нами результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными других авторов, указывающими на экзотермический характер интегральных энтальпий смешения и отрицательные отклонения термодинамических свойств расплавов от идеальности. Для сплавов на основе кобальта, никеля и меди можно выделить отличительные черты концентрационной зависимости  $\Delta H$ . В сплавах на основе кобальта минимумы интегральной энтальпии находятся вблизи эквиатомного состава, в сплавах на основе никеля – в области составов с  $x_{Ni} = 0,60–0,65$ , в сплавах на основе меди минимальные значения функции  $\Delta H$  приходятся на составы вблизи  $x_{Cu} = 0,4$  (исключение – система медь-цирконий). Для большинства систем минимумы интегральных энтальпий смешения жидких сплавов находятся в концентрационных областях образования термически наиболее стабильных интерметаллических фаз, рис. 2. Следует отметить, что сильное межчастичное взаимодействие компонентов проявляется и в твердых сплавах



Таблица 1

Термодинамические свойства расплавов изученных систем. С доверительными интервалами представлены результаты калориметрического исследования, без него – результаты моделирования по ТИАР

Система Co–Ti, T = 1873 К								Система Ni–Ti, T = 1873 К							
$x_{Me}$	$\Delta H \pm 2\sigma$ , кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Me} \pm 2\sigma$ , кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Co} \pm 2\sigma$ , кДж/моль	$\Delta G^{ex}$ , кДж/моль	$\Delta S^{ex}$ , Дж/(моль·К)	$a_{Me}$	$a_{Co}$	$x_{Me}$	$\Delta H \pm 2\sigma$ , кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Me} \pm 2\sigma$ , кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Ni} \pm 2\sigma$ , кДж/моль	$\Delta G^{ex}$ , кДж/моль	$\Delta S^{ex}$ , Дж/(моль·К)	$a_{Me}$	$a_{Ni}$
0,0	0	-137,0±10,3	0	0	0	0	1	0,0	0	-194,9±11,0	0	0	0	0	1
0,1	-11,5±0,5	-98,4±4,1	-1,7±0,1	-3,4	-3,8	0,01	0,88	0,1	-18,3±0,5	-169,2±4,1	-1,5±0,1	-6,6	-6,0	0	0,87
0,2	-19,9±0,7	-80,9±2,6	-4,7±0,2	-6,2	-7,4	0,04	0,73	0,2	-32,5±0,8	-122,0±3,1	-10,1±0,2	-11,7	-11,2	0,01	0,63
0,3	-26,4±1,0	-65,6±2,2	-9,9±0,4	-8,3	-10,2	0,09	0,56	0,3	-40,2±0,9	-69,7±2,2	-27,5±0,4	-14,5	-13,4	0,05	0,39
0,4	-31,0±1,1	-50,4±1,6	-18,1±0,7	-9,5	-11,8	0,16	0,40	0,4	-41,6±1,1	-35,8±1,7	-45,4±0,7	-15,4	-13,4	0,14	0,24
0,5	-33,4±1,3	-38,3±1,3	-27,9±1,3	-9,8	-12,3	0,27	0,27	0,5	-39,3±1,3	-24,1±1,3	-54,5±1,3	-15,1	-12,6	0,26	0,14
0,6	-31,5	-20,8	-47,5	-9,5	-11,8	0,40	0,16	0,6	-36,0±4,4	-21,0±2,9	-58,4±6,6	-13,6	-11,0	0,42	0,08
0,7	-27,3	-10,0	-67,6	-8,3	-10,2	0,56	0,09	0,7	-27,1	-2,9	-83,4	-11,2	-8,5	0,60	0,04
0,8	-20,0	-2,9	-88,5	-6,2	-7,4	0,73	0,04	0,8	-18,5	-0,7	-90,0	-8,0	-5,6	0,76	0,02
0,9	-10,6	-0,4	-102,1	-3,4	-3,8	0,88	0,01	0,9	-9,4	-0,1	-93,0	-4,2	-2,8	0,89	0,01
1	0	0	-109,1	0	0	1	0	1	0	0	-94,6	0	0	1	0
Система Co–Zr, T = 1873 К								Система Ni–Zr, T = 1873 К							
0,0	0	-149,7±5,6	0	0	0	0	1	0,0	0	-221,0±10,0	0	0	0	0	1
0,1	-12,9±0,3	-111,4±2,6	-2,0±0,1	-3,6	-4,4	0,01	0,88	0,1	-20,0±0,8	-185,3±7,6	-1,6±0,1	-8,4	-6,6	0	0,86
0,2	-22,2±0,5	-84,3±2,0	-6,7±0,1	-6,4	-8,0	0,04	0,73	0,2	-36,0±1,3	-139,6±5,3	-10,1±0,3	-15,3	-12,0	0	0,62
0,3	-28,7±0,6	-66,8±1,4	-12,4±0,3	-8,5	-10,6	0,08	0,57	0,3	-45,0±1,5	-81,0±3,5	-29,6±0,6	-19,6	-13,6	0,02	0,35
0,4	-33,3±0,8	-55,9±1,1	-18,2±0,5	-10,0	-12,5	0,13	0,43	0,4	-46,9±1,7	-41,8±2,6	-50,3±1,1	-21,5	-12,9	0,07	0,20
0,5	-36,3±1,5	-48,1±1,5	-24,5±1,5	-11,0	-14,0	0,20	0,30	0,5	-44,6±2,5	-28,0±2,5	-61,2±2,5	-21,6	-11,8	0,17	0,09
0,6	-39,1	-39,7	-38,1	-11,2	-14,9	0,31	0,18	0,6	-40,4±3,6	-18,4±2,4	-73,4±5,4	-19,6	-9,7	0,37	0,04
0,7	-36,2	-17,3	-80,3	-10,2	-13,9	0,50	0,07	0,7	-29,0	-1,9	-96,8	-15,9	-7,0	0,58	0,02
0,8	-26,9	-3,7	-119,9	-7,9	-10,2	0,71	0,03	0,8	-19,5	-0,4	-101,1	-11,2	-4,4	0,75	0,01
0,9	-13,9	-0,4	-137,1	-4,3	-5,1	0,88	0,01	0,9	-9,7	-0,06	-102,9	-5,8	-2,0	0,89	0
1	0	0	-144,4	0	0	1	0	1	0	0	-103,8	0	0	1	0
Система Co–Hf, T = 1923 К								Система Ni–Hf, T = 1873 К							
0,0	0	-154,8±4,8	0	0	0	0	1	0,0	0	-246,4±10,4	0	0	0	0	1
0,1	-14,1±0,2	-128,5±2,0	-1,4±0,1	-4,3	-4,6	0,01	0,88	0,1	-21,7±0,6	-195,1±5,6	-2,4±0,1	-4,7	-8,9	0	0,87
0,2	-25,3±0,5	-102,8±1,9	-6,0±0,1	-7,9	-9,0	0,03	0,72	0,2	-38,2±0,9	-145,7±3,4	-11,4±0,2	-8,3	-15,9	0,03	0,68
0,3	-33,5±0,6	-78,6±1,5	-14,1±0,3	-10,5	-12,5	0,06	0,53	0,3	-47,8±1,2	-86,2±2,8	-31,3±0,5	-10,6	-19,3	0,08	0,48
0,4	-38,2±0,8	-56,9±1,3	-25,7±0,6	-12,0	-14,4	0,13	0,36	0,4	-49,6±1,8	-41,5±2,7	-55,0±1,3	-11,5	-19,9	0,16	0,32
0,5	-39,6±1,7	-38,5±1,7	-40,8±1,7	-12,4	-15,0	0,23	0,23	0,5	-46,3±3,1	-23,6±3,1	-69,0±3,1	-11,5	-18,9	0,28	0,20
0,6	-39,7	-27,4	-58,5	-12,0	-14,4	0,36	0,13	0,6	-41,6	-13,9	-83,2	-10,5	-16,6	0,44	0,12
0,7	-34,6	-12,9	-85,7	-10,5	-12,5	0,53	0,06	0,7	-33,3	-4,8	-99,8	-8,7	-13,2	0,61	0,07
0,8	-25,3	-3,3	-114,0	-7,9	-9,0	0,72	0,03	0,8	-23,1	-1,3	-110,2	-6,3	-9,0	0,76	0,03
0,9	-13,2	-0,4	-129,4	-4,3	-4,6	0,88	0,01	0,9	-11,8	-0,2	-116,0	-3,3	-4,5	0,89	0,01
1	0	0	-136,0	0	0	1	0	1	0	0	-119,3	0	0	1	0

Система Cu–Ti, $T = 1573$ К								Система Cu–Ti, $T = 1873$ К							
$x_{Me}$	$\Delta H \pm 2\sigma$ , кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Me} \pm 2\sigma$ , кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Cu} \pm 2\sigma$ , кДж/моль	$\Delta G^{ex}$ , кДж/моль	$\Delta S^{ex}$ , Дж/(моль·К)	$a_{Me}$	$a_{Cu}$	$x_{Me}$	$\Delta H \pm 2\sigma$ , кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Me} \pm 2\sigma$ , кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Cu} \pm 2\sigma$ , кДж/моль	$\Delta G^{ex}$ , кДж/моль	$\Delta S^{ex}$ , Дж/(моль·К)	$a_{Me}$	$a_{Cu}$
0,0	0	-28,9±6,1	0	0	0	0	1	0	0	-25,8±5,1	0	0	0	0	1
0,1	-2,7±0,4	-25,4±3,6	-0,2±0,1	-1,8	-0,3	0,03	0,90	0,1	-2,4±0,2	-23,1±2,1	-0,1±0,1	-1,7	-0,2	0,04	0,90
0,2	-5,1±0,6	-24,1±2,4	-0,4±0,2	-3,4	-0,8	0,06	0,79	0,2	-4,6±0,4	-21,5±1,7	-0,4±0,1	-3,2	-0,5	0,08	0,79
0,3	-7,5±0,9	-23,5±2,0	-0,6±0,4	-5,0	-1,4	0,09	0,67	0,3	-6,6±0,6	-20,1±1,3	-0,9±0,2	-4,7	-0,9	0,12	0,67
0,4	-9,7±0,9	-22,4±1,3	-1,2±0,6	-6,4	-2,0	0,14	0,54	0,4	-8,4±0,7	-18,3±1,0	-1,9±0,4	-5,8	-1,3	0,19	0,54
0,5	-11,6±0,9	-20,0±0,9	-3,2±0,9	-7,4	-2,8	0,21	0,38	0,5	-9,8±1,3	-15,7±1,3	-4,0±1,3	-6,7	-1,8	0,27	0,40
0,6	-13,2	-16,6	-8,2	-7,8	-3,5	0,32	0,23	0,6	-11,1	-13,0	-8,3	-7,0	-2,2	0,39	0,25
0,7	-12,9	-7,9	-24,7	-7,4	-3,5	0,51	0,10	0,7	-10,7	-6,6	-20,3	-6,5	-2,3	0,55	0,13
0,8	-10,0	-1,9	-42,3	-5,8	-2,7	0,71	0,04	0,8	-8,4	-2,0	-34,1	-5,1	-1,8	0,73	0,07
0,9	-5,3	-0,2	-51,0	-3,2	-1,3	0,88	0,01	0,9	-4,6	-0,3	-43,2	-2,9	-0,9	0,89	0,02
1	0	0	-54,9	0	0	1	0	1	0	0	-48,1	0	0	1	0
Система Cu–Zr, $T = 1573$ К								Система Cu–Zr, $T = 1873$ К							
0	0	-73,3 ± 6,2	0	0	0	0	1	0	0	-61,5 ± 3,6	0	0	0	0	1
0,1	-6,7 ± 0,3	-61,7 ± 2,9	-0,6 ± 0,1	-3,5	-1,7	0,01	0,88	0,1	-5,9 ± 0,2	-55,5 ± 1,5	-0,4 ± 0,1	-3,0	-1,4	0,02	0,89
0,2	-12,2 ± 0,8	-50,4 ± 3,1	-2,6 ± 0,2	-6,5	-3,4	0,03	0,73	0,2	-10,9 ± 0,4	-46,2 ± 1,5	-2,1 ± 0,1	-5,6	-2,7	0,05	0,74
0,3	-16,3 ± 1,1	-39,7 ± 2,5	-6,2 ± 0,5	-8,7	-4,8	0,06	0,54	0,3	-14,6 ± 0,6	-35,6 ± 1,3	-5,6 ± 0,3	-7,5	-3,6	0,10	0,57
0,4	-18,8 ± 1,0	-29,8 ± 1,5	-11,5 ± 0,7	-10,1	-5,6	0,12	0,38	0,4	-16,8 ± 0,7	-25,3 ± 1,1	-11,2 ± 0,5	-8,6	-4,1	0,17	0,43
0,5	-19,9 ± 1,5	-21,1 ± 1,5	-18,7 ± 1,5	-10,8	-5,8	0,20	0,24	0,5	-17,4 ± 1,2	-16,1 ± 1,2	-18,7 ± 1,2	-9,2	-4,2	0,26	0,30
0,6	-19,3	-13,6	-27,7	-10,6	-5,5	0,32	0,14	0,6	-16,7	-12,7	-22,8	-9,0	-4,1	0,38	0,19
0,7	-16,8	-5,6	-42,7	-9,6	-4,6	0,50	0,06	0,7	-14,9	-6,3	-34,8	-8,1	-3,5	0,54	0,10
0,8	-12,0	-1,0	-56,0	-7,3	-3,0	0,71	0,02	0,8	-11,0	-1,6	-48,6	-6,2	-2,5	0,72	0,04
0,9	-6,2	-0,1	-60,9	-4,0	-1,4	0,88	0,01	0,9	-5,8	-0,2	-56,3	-3,5	-1,2	0,88	0,01
1	0	0	-62,4	0	0	1	0	1	0	0	-59,5	0	0	1	0
Система Cu–Hf, $T = 1873$ К															
0	0	-61,4±5,0	0	0	0	0	1								
0,1	-6,0±0,4	-56,5±4,0	-0,3±0,1	-2,7	-1,3	0,02	0,89								
0,2	-11,0±0,8	-47,1±3,3	-2,0±0,2	-5,1	-2,7	0,05	0,77								
0,3	-15,0±1,0	-38,5±2,4	-4,9±0,4	-7,0	-4,0	0,09	0,62								
0,4	-17,9±1,4	-32,6±2,1	-8,1±1,0	-8,5	-5,0	0,15	0,47								
0,5	-20,0±1,9	-28,7±1,9	-11,2±1,9	-9,4	-5,8	0,23	0,33								
0,6	-20,6	-24,7	-14,4	-9,7	-6,3	0,33	0,21								
0,7	-20,7	-17,5	-28,1	-9,1	-6,4	0,48	0,10								
0,8	-17,5	-6,7	-61,3	-7,4	-5,4	0,68	0,04								
0,9	-9,9	-0,8	-93,0	-4,3	-3,0	0,87	0,01								
1	0	0	-105,7	0	0	1	0								

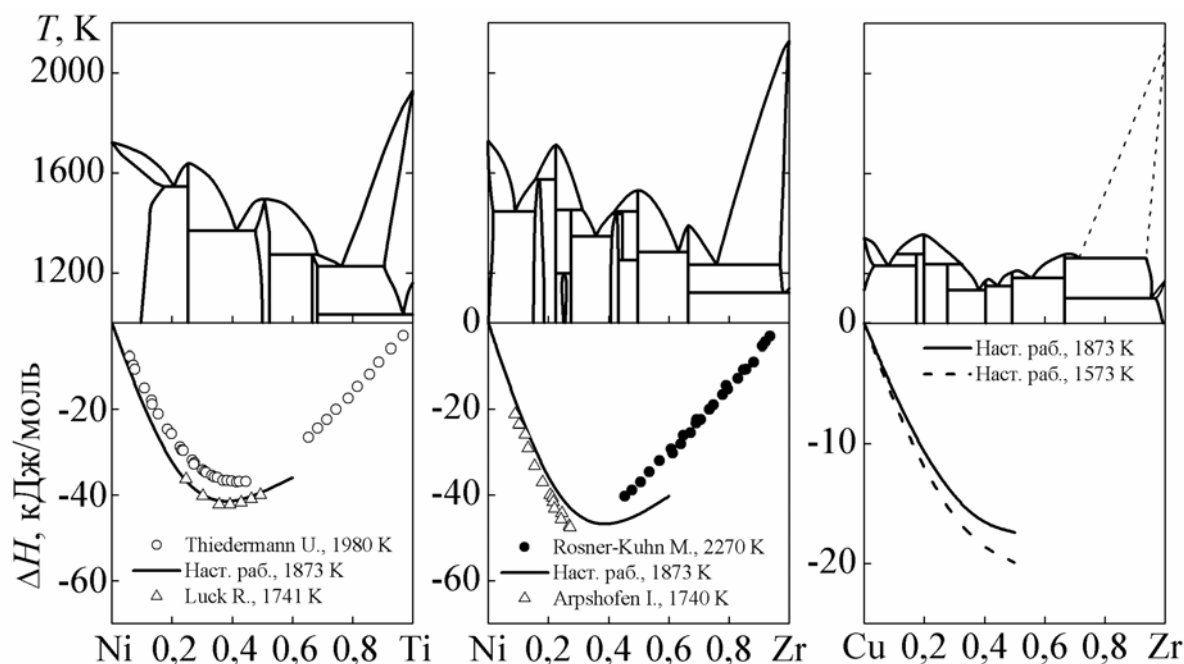


Рис. 2. Диаграммы состояния и концентрационные зависимости изученных экспериментально интегральных энтальпий смешения систем Ni–Ti, Ni–Zr, Cu–Zr.

систем, о чем свидетельствует вид их диаграмм состояния. Для них характерно образование большого числа интерметаллических соединений, некоторые из них плавятся конгруэнтно при температурах, близких к температурам плавления чистых компонентов. При этом термическая стабильность и энтальпии образования однотипных соединений увеличиваются при переходе от системы Me–Ti к системе Me–Hf.

Температурная зависимость интегральной энтальпии смешения систем Cu–Ti и Cu–Zr была установлена нами экспериментально в рамках настоящего исследования. Сопоставление полученных в настоящей работе и приведенных в литературе изотерм интегральных энтальпий смешения для систем Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Hf показывает, что для них также характерно наличие температурной зависимости, состоящей в уменьшении экзотермичности  $\Delta H$  расплавов с ростом температуры. Изотермы энтальпии смешения систем Ni–Ti, Ni–Zr и Cu–Zr, иллюстрирующие эту зависимость, показаны на рис. 2. Сравнительный анализ всех известных термодинамических величин в рядах исследованных систем позволил нам сделать вывод о том, что подобная температурная зависимость термодинамических свойств является общей чертой изученных расплавов.

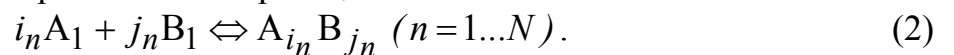
Сопоставление значений энтальпий смешения в рядах исследованных систем указывает на их связь с положением компонентов в Периодической системе элементов. Экзотермичность первых энтальпий смешения титана, циркония и гафния повышается в рядах однотипных систем с ростом порядкового номера металла IV группы, рис. 3. Подобные особенности термодинамических свойств сплавобразования отражают увеличение интенсивности взаимодействия компонентов расплава с ростом атомного номера металла IV группы. На зависимости первых энтальпий смешения титана, циркония и гафния от атомного номера 3d-металла наименьшие значения наблюдаются для сплавов никеля, рис. 4. Сходным образом в соответствующих рядах изменяются и минимальные значения интегральных энтальпий смешения.

С целью установления причин, приводящих к сильному межчастичному взаимодействию компонентов, и объяснения характера изменения величин в рядах систем, была проанализирована их зависимость от металлохимических характеристик компонентов расплавов: электрохимического и размерного факторов. В качестве электрохимического фактора, дающего отрицательный вклад в теплоту образования сплавов, был использован квадрат разности электроотрицательностей компонентов  $(\Delta\phi)^2$ . Размерный фактор  $d$ , дающий положительный вклад в энергетику сплавообразования, был определен как относительная разность атомных объемов компонентов. Как следует из рис. 5, характер изменения значений энтальпий смешения может быть сопоставлен с характером изменения электрохимического фактора. Влияние размерного фактора на энергетику процесса сплавообразования незначительно. При образовании металлической связи в расплавах изученных систем определяющим является процесс перераспределения электронов, в котором роль доноров электронов принадлежит титану, цирконию и гафнию, а акцепторов – кобальту, никелю и меди. При этом медь, как металл с заполненной 3d-электронной оболочкой проявляет наименьшие акцепторные свойства, вследствие чего сплавы с медью образуются с наименьшими по абсолютной величине тепловыми эффектами. Никель, стремящийся заполнить 3d-оболочку, проявляет наибольшие акцепторные свойства, что и находит свое отражение в отмеченных выше закономерностях энергетики сплавообразования.

Значительные экзотермические величины энтальпий образования жидких сплавов, определяющее влияние электрохимического фактора на энергетику сплавообразования, нахождение минимумов интегральной энтальпии смешения в области существования наиболее стабильных интерметаллических соединений – все это позволяет высказать предположение о возможности существенной локализации химической связи в исследованных расплавах и возникновении в них структурно-концентрационных микронеоднородностей типа химического соединения. В пользу этого предположения свидетельствует и характер температурной зависимости энтальпий смешения.

В разделе 5 описана методика и результаты моделирования температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств жидких сплавов в рамках теории идеального ассоциированного раствора.

Теория идеальных ассоциированных растворов связывает отрицательные отклонения от идеальности термодинамических свойств расплавов с образованием в нем ассоциатов разноразных атомов  $A_i B_j$ . При этом раствор А-В рассматривают как смесь мономеров  $A_1, B_1$  и образующихся из них ассоциатов  $A_i B_j$ . Равновесный состав такого раствора характеризуется протеканием  $N$  реакций:



и может быть найден на ЭВМ решением системы, составленной из  $N$  уравнений закона действующих масс:

$$K_n = \frac{x_n}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}}, \quad (3)$$

где  $K_n$  – константа равновесия реакции образования  $n$ -го ассоциата;  $x_n$  – мольная доля  $n$ -го ассоциата;  $x_{A_1}, x_{B_1}$  – мольные доли мономеров в расплаве.

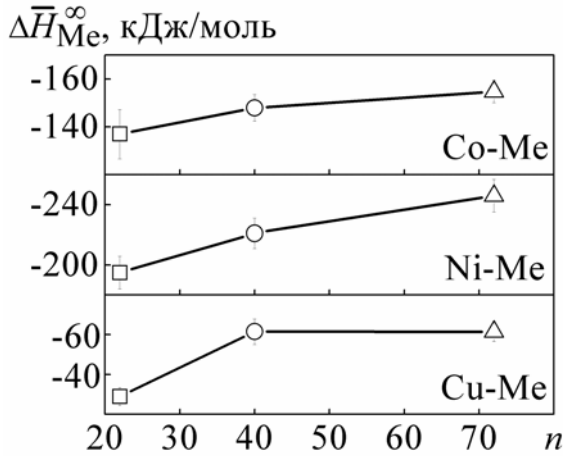


Рис. 3. Зависимость первых энтальпий смешения  $\Delta\bar{H}_{Me}^{\infty}$  от атомного номера металла-добавки: □ – Ti, ○ – Zr, ◻ – Hf.

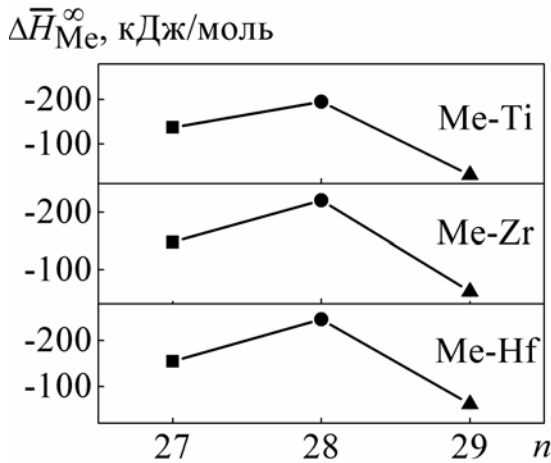


Рис. 4. Зависимость первых энтальпий смешения  $\Delta\bar{H}_{Me}^{\infty}$  титана, циркония и гафния от атомного номера 3d-металла: ■ – Co, ● – Ni, ▲ – Cu.

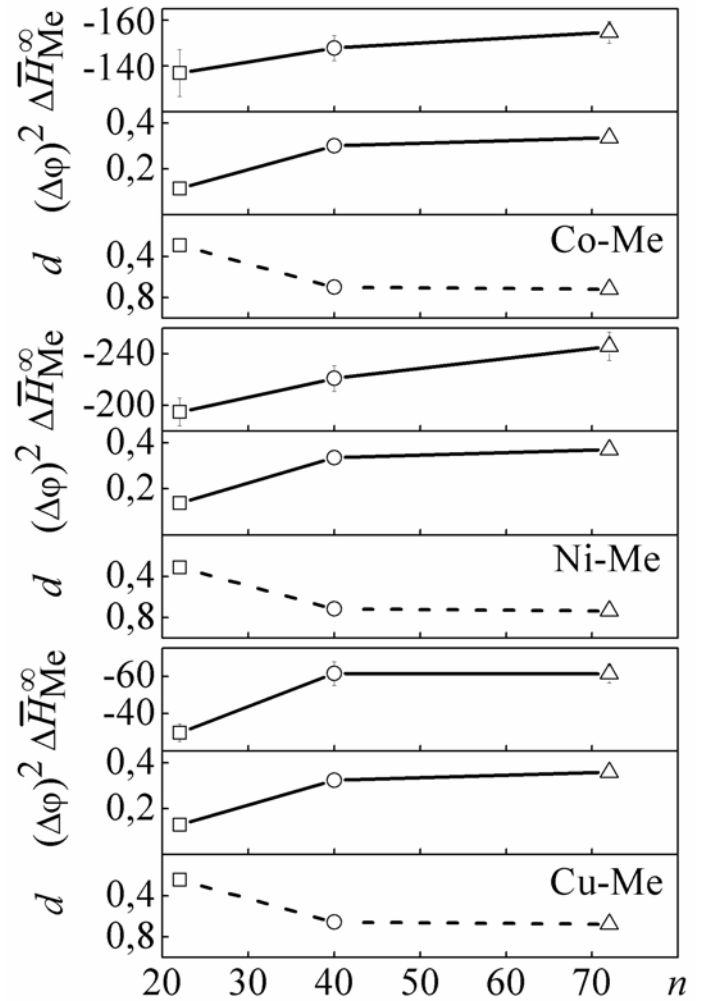


Рис. 5. Изменение первых энтальпий смешения  $\Delta\bar{H}_{Me}^{\infty}$  (кДж/моль), электрохимического  $(\Delta\phi)^2$  (В<sup>2</sup>) и размерного  $d$  факторов систем с ростом порядкового номера металла-добавки: □ – Ti, ○ – Zr, ◻ – Hf.

Температурная зависимость константы равновесия соответствующей реакции ассоциации связана с термодинамическими характеристиками образующихся ассоциатов:

$$K_n = \exp\left(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}\right), \quad (4)$$

где  $\Delta S_n$  – энтропия образования  $n$ -го ассоциата;  $\Delta H_n$  – энтальпия образования  $n$ -го ассоциата;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

В этом случае модель термодинамических свойств расплава представляет собой систему нелинейных уравнений, параметрами которой являются число и состав ассоциатов,  $\Delta S_n$  и  $\Delta H_n$ :

$$x_n = \exp\left(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}\right) a_A^{i_n} a_B^{j_n}, \quad (5)$$

$$a_A = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N i_n x_n, \quad (6)$$

$$a_B = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N j_n x_n, \quad (7)$$

$$a_A + a_B + \sum_{n=1}^N x_n = 1, \quad (8)$$

$$\Delta H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta H_n x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n}, \quad (9)$$

где  $a_A \equiv x_{A1}$ ,  $a_B \equiv x_{B1}$  – активности компонентов в расплаве, эквивалентные мольным долям соответствующих мономеров;  $x_A$ ,  $x_B$  – мольные доли компонентов;  $\Delta H$  – интегральная энтальпия смешения.

При образовании в расплаве  $N$  ассоциатов параметры модели могут быть найдены решением системы  $(N + 4)$  уравнений. При этом минимально необходимое число опорных точек  $L$  (значений энтальпий смешения) должно быть равно  $N$ . В этом случае параметры модели находят решением системы из  $L \cdot (N + 4)$  уравнений типа (5)–(9). Обычно используемое число опорных точек удовлетворяло условию:  $N \leq L \leq 3N$ .

Физическая картина взаимодействия в расплавах налагает на решение системы уравнений ТИАР ряд дополнительных условий:

$$0 < a_B < 1, \quad (10)$$

$$0 < a_A < 1, \quad (11)$$

$$0 < x_n < 1, \quad (12)$$

$$\Delta H < 0, \quad (13)$$

$$\Delta S < 0. \quad (14)$$

Решение системы уравнений вида  $f_q(X) = 0$ ,  $q = 1..Q$ , где  $Q$  – число уравнений,  $X$  – массив неизвестных размерностью  $p$ , с учетом дополнительных условий ( $x_q^H \leq x_q \leq x_q^6$ )

сводится к модификации целевой функции  $f(X) = \sum_{q=1}^Q f_q^2(X)$  функциями-

ограничениями. Ограничения (10)–(14) включаются в целевую функцию по методу Фиакко и Мак-Кормика:

$$F(X, \tau) = \frac{1}{\tau} \sum_{q=1}^Q f_q^2(X) + \tau \sum_{q=1}^p \frac{1}{x_q^6 - x_q} + \tau \sum_{q=1}^p \frac{1}{x_q - x_q^H}, \quad (15)$$

где  $x_q^H$  и  $x_q^6$  – нижнее и верхнее ограничения;  $\tau$  – коэффициент штрафа. Поиск решения системы уравнений ТИАР при монотонно уменьшающихся значениях  $\tau$  осуществляется минимизацией функции (15).

Для выбора наиболее эффективного метода минимизации функции (15) была оценена возможность применения методов оптимизации нулевого, первого (Пауэлла, Розенброка, случайного поиска, наискорейшего спуска) и второго (Ньютона, Ньютона-Рафсона) порядков. Было обнаружено, что методы первого и второго порядков не обеспечивают сходимости при решении системы уравнений ТИАР из большого количества уравнений ( $Q > 15$ ). Среди методов нулевого порядка наилучшие результаты показал метод Хука-Дживса. В ходе работы над программой в алгоритм метода были внесены изменения, позволившие улучшить стратегию поиска, и как следствие ускорить сходимость и обеспечить наилучшее решение в области компромиссов.

Выбор количества и составов ассоциатов диктовался характером концентрационной зависимости термодинамических свойств жидких сплавов системы и видом ее диаграммы состояния. При этом предпочтение отдавалось моделям с наименьшим количеством параметров. Так, смещение минимумов интегральных энтальпии или свободной энергии смешения системы в сторону одного из компонентов может быть связано с образованием в расплаве одного или нескольких ассоциатов, обогащенных атомами этого компонента. В этом случае в первую очередь проверялись гипотезы о существовании ассоциатов, соответствующих составам наиболее устойчивых соединений системы, или близких им по составам. Количество ассоциатов, которое принималось во внимание в расчетах, ограничивалось тремя. Ограничению подвергалось также и количество атомов, входящих в состав ассоциата.

Приведенные в табл. 2 параметры моделей ТИАР были найдены с использованием полученных в настоящей работе и приведенных в литературе значений энтальпий смешения и литературных данных о термодинамических активностях компонентов жидких сплавов. На рис. 6 показаны результаты расчета в рамках ТИАР термодинамических свойств жидких сплавов систем Ni–Ti, Ni–Zr и Cu–Zr.

Рассчитанные по моделям ТИАР изотермы интегральной энтальпии смешения и активностей компонентов сплавов совпадают в пределах погрешности эксперимента с экспериментально найденными значениями этих свойств, рис. 6. Рассчитанные значения энтальпии смешения переохлажденного сплава системы Ni–Zr хорошо согласуются с полученными экспериментально величинами энтальпий образования аморфного сплава, пересчитанными на стандартное состояние переохлажденные жидкие металлы, см. рис. 6.

Удачное моделирование в рамках ТИАР температурной и концентрационной зависимости свойств жидких сплавов позволяет провести экстраполяцию термодинамических свойств жидких сплавов на экспериментально неизученные области температур и концентраций, см. рис. 7 и табл. 1. На рис. 7 приведены результаты расчета в рамках ТИАР интегральных энтальпий смешения, избыточных свободных энергий Гиббса и избыточных теплоемкостей жидких сплавов систем Ni–Ti, Ni–Zr и Cu–Zr.

Анализ температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств жидких сплавов выявил следующие закономерности. По мере понижения температуры значения интегральных энтальпий смешения убывают, а при повышении температуры – монотонно возрастают. При температурах, близких к температуре стеклования, энтальпии смешения достигают величин энтальпий образования аморфных сплавов. Аналогичную зависимость от температуры демонстрируют избыточные свободные энергии Гиббса. Избыточная теплоемкость расплавов положительна и проходит через максимум, убывая к нулю при температуре, близкой к температуре стеклования.

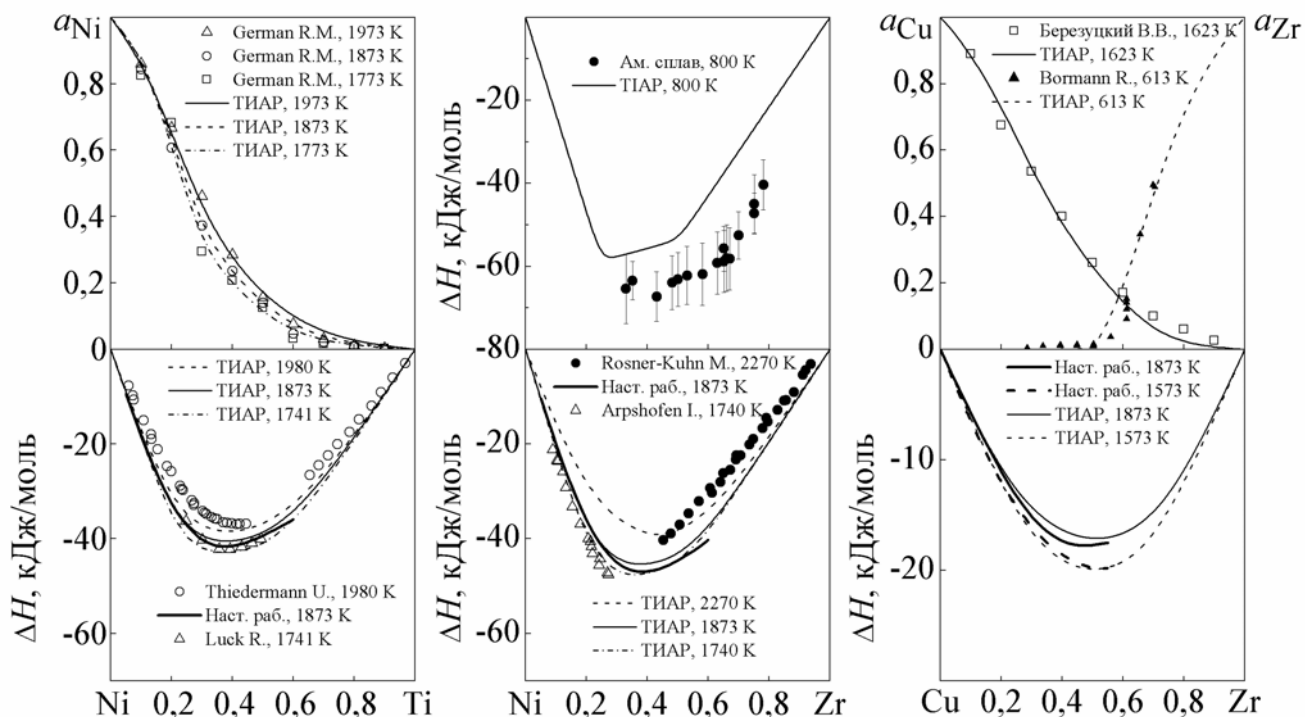


Рис. 6. Концентрационные зависимости энтальпий образования и активности компонентов жидких и аморфных сплавов систем Ni–Ti, Ni–Zr, Cu–Zr, изученные экспериментально и рассчитанные в рамках ТИАР.

Таблица 2

Параметры моделей идеального ассоциированного раствора  $\Delta H_n$  (кДж/моль) и  $\Delta S_n$  (Дж/(моль·К)), описывающих термодинамические свойства изученных расплавов

Система	$\Delta H_n$	$\Delta S_n$	$\Delta H_n$	$\Delta S_n$	$\Delta H_n$	$\Delta S_n$	$\Delta H_n$	$\Delta S_n$
	Co <sub>3</sub> Me		Co <sub>2</sub> Me		CoMe		CoMe <sub>2</sub>	
Co–Ti	-	-	-123,2	-50,5	-115,2	-51,6	-123,2	-50,5
Co–Zr	-161,2	-70,7	-	-	-104,3	-42,8	-168,7	-68,3
Co–Hf	-	-	-150,5	-57,5	-127,2	-53,1	-150,5	-57,4
	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	-	-
Ni–Hf	-282,6	-127,1	-	-	-133,8	-53,9	-	-
	Cu <sub>2</sub> Me		CuMe		CuMe <sub>2</sub>		CuMe <sub>3</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	-	-
Cu–Hf	-	-	-60,5	-20,2	-	-	-127,2	-46,0



Бесспорно, успешное моделирование в рамках ТИАР термодинамических свойств расплавов не может служить доказательством существования в них ассоциатов. Вместе с тем использование представлений об изменении степени ближнего порядка в жидкой фазе изученных систем позволяет выделить факторы, указывающие на высокую склонность к аморфизации жидких сплавов.

Присутствие в расплаве группировок атомов с более сильными внутренними связями приводит к уменьшению числа конфигурационных состояний в расплаве и, следовательно, к понижению энергии Гиббса жидкости и ее стабилизации. Поэтому, расплавы с отрицательными отклонениями термодинамических свойств от идеальности склонны к образованию металлических стекол. В рамках ТИАР это сильно ассоциированные жидкости. В связи с этим особый интерес представляет анализ состава идеального ассоциированного раствора. На рис. 8 показана область аморфизации и рассчитанный состав ассоциированного раствора для систем Co–Ti, Ni–Zr. Аморфизация наблюдается в той области составов, где для жидких сплавов при температуре ликвидус суммарная мольная доля ассоциатов составляет не менее 0,3-0,4. Аналогичная связь между составом ассоциированного раствора и интервалом аморфизации наблюдается для всех изученных систем. Процессу аморфизации способствуют рост термической стабильности и повышение вязкости структурированной жидкости, неизбежно приводящее к росту энергии активации процессов диффузии в равновесных и переохлажденных расплавах. Анализ состава ассоциированного раствора может быть использован при прогнозировании аморфизирующихся составов бинарных сплавов. На рис. 8 показан сделанный нами на основании отмеченной закономерности прогноз интервала аморфизации для системы Cu–Hf.

В разделе 6 в качестве примера практического использования полученных моделей температурно-концентрационной зависимости избыточных термодинамических свойств расплавов описаны методика и результаты моделирования метастабильных фазовых равновесий с участием переохлажденного жидкого сплава и граничных твердых растворов.

Применение метода CALPHAD для расчета метастабильных фазовых равновесий с участием переохлажденной жидкости и граничных твердых растворов с целью оценки аморфообразующей способности жидких сплавов впервые было описано в работе [Bormann R., Gaertner F., Zoelter K. // J. Less-Com. Metals. – 1988. – V. 145. – P. 19-29]. Авторы этой работы предлагали использовать модель свободной энергии Гиббса жидкого сплава, состоящую из двух частей: высокотемпературная часть описывала энергию Гиббса жидкого сплава, низкотемпературная – свободную энергию переохлажденной жидкости и аморфного сплава. Обе части математически согласованы между собой. Недостатком этого метода является необходимость использования труднодоступных экспериментальных данных о термодинамических свойствах аморфных сплавов и переохлажденной жидкости. Кроме того, рассматривая аморфный сплав в качестве переохлажденной до температуры стеклования жидкости, авторы не объясняют причину использования двух различных моделей для описания термодинамических свойств фактически одной и той же фазы.

Полученные в настоящей работе модели ТИАР с успехом могут быть использованы в рамках CALPHAD метода для расчета метастабильных фазовых равновесий с участием переохлажденного расплава и граничных твердых растворов. В этом случае

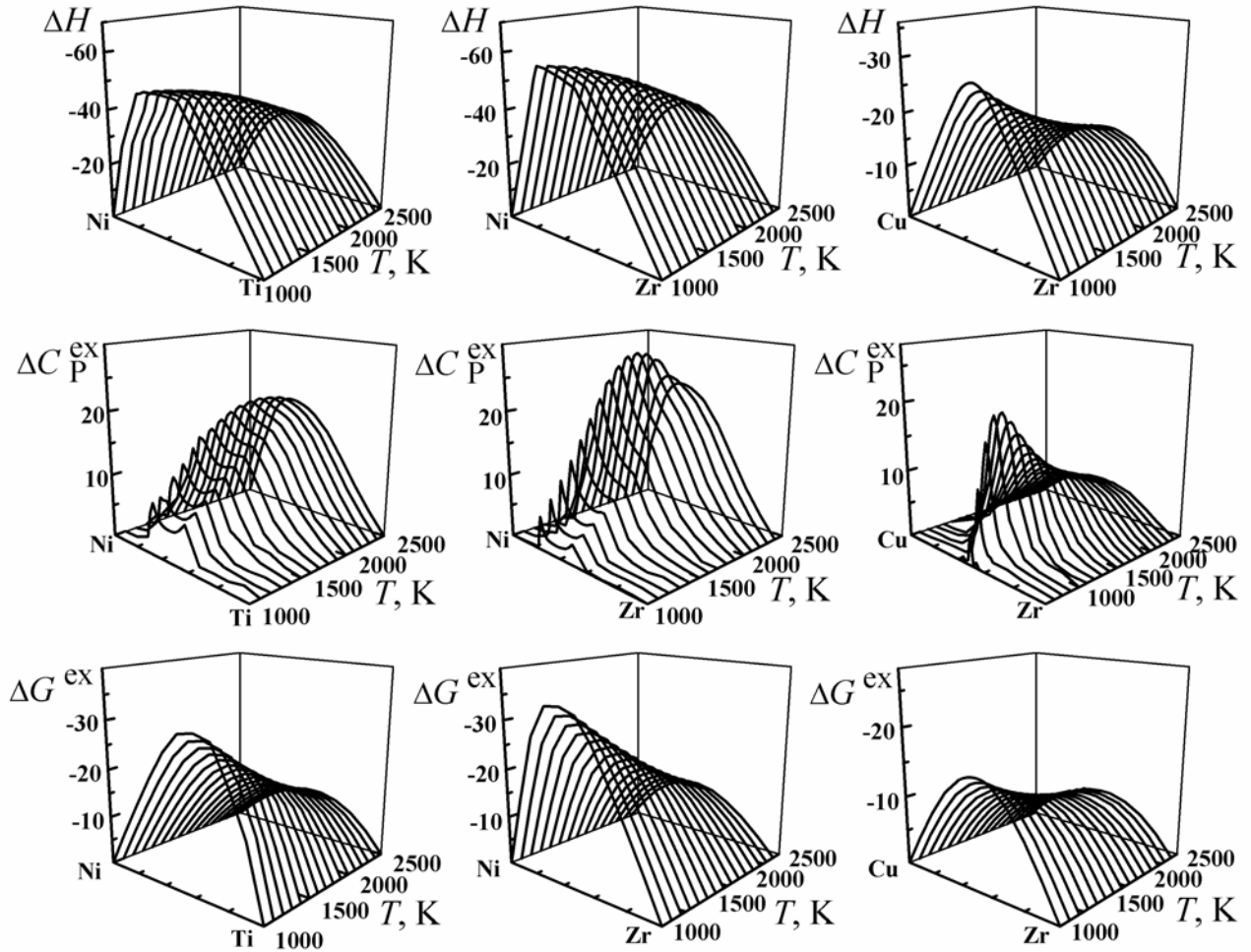


Рис. 7. Интегральные энтальпии смешения  $\Delta H$  (кДж/моль), избыточные теплоемкости  $\Delta C_p^{\text{ex}}$  (Дж/(моль·К)) и избыточные свободные энергии Гиббса  $\Delta G^{\text{ex}}$  (кДж/моль) жидких сплавов систем Ni–Ti, Ni–Zr, Cu–Zr, рассчитанные в рамках ТИАР.

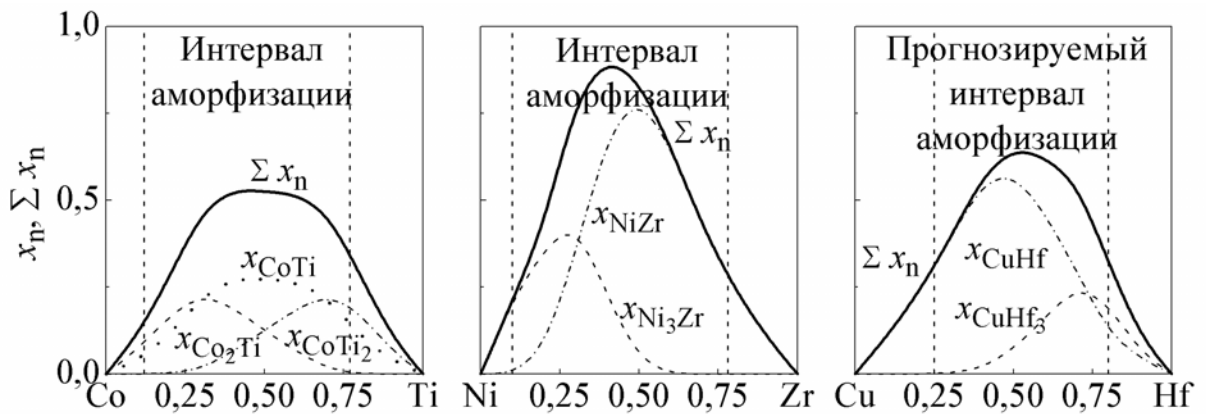


Рис. 8. Экспериментально установленные области аморфизации сплавов систем Co–Ti, Ni–Zr, Cu–Hf и рассчитанные составы ассоциированных растворов при температурах ликвидус.

свободная энергия Гиббса жидкого сплава описывается выражением:

$$G^L(x_B, T) = (1 - x_B) {}^\circ G_A^L(T) + x_B {}^\circ G_B^L(T) + RT((1 - x_B) \ln(1 - x_B) + x_B \ln x_B) + \Delta G_L^{\text{ex}}(x_B, T), \quad (16)$$

где  $x_B$  – мольная доля компонента В в расплаве;  ${}^\circ G_A^L(T)$ ,  ${}^\circ G_B^L(T)$  – энергии Гиббса чистых переохлажденных компонентов расплава;  $\Delta G_L^{\text{ex}}(x_B, T)$  – избыточная энергия Гиббса смешения жидкого переохлажденного сплава, рассчитываемая по модели ТИАР. Термодинамические данные о чистых компонентах были взяты из базы данных SGTE.

При расчетах учитывалась возможность образования в условиях неравновесной (бездиффузионной) кристаллизации твердых растворов с ОЦК, ГЦК и ГПУ решетками. Для моделирования температурно-концентрационной зависимости свободных энергий соответствующих твердых растворов используется выражение:

$$G^\phi(x_B, T) = {}^\circ G_A^\phi(1 - x_B) + {}^\circ G_B^\phi x_B + G^{\text{id}}(x_B, T) + \Delta G_\phi^{\text{ex}}(x_B, T) + \Delta G^{\text{magn}}(x_B, T), \quad (17)$$

где  $\Delta G_\phi^{\text{изб}}(x_B, T)$  – избыточная энергия Гиббса твердого раствора  $\phi$  ( $\phi$  – ОЦК, ГЦК или ГПУ твердый раствор);  $\Delta G^{\text{magn}}(x_B, T)$  – магнитный вклад в свободную энергию, который рассчитывается по методике, описанной в работе [Hillert M., Jarl M. // CALPHAD. – 1978. – V. 2. – P. 227-238].

Избыточная составляющая свободной энергии Гиббса твердого раствора  $\phi$   $\Delta G_\phi^{\text{ex}}(x_B, T)$  описывается зависимостью:

$$\Delta G_\phi^{\text{ex}}(x_B, T) = (1 - x_B)x_B \sum_{i=0}^n (1 - 2x_B)^i (A_i^\phi + B_i^\phi T), \quad (18)$$

где  $A_i^\phi$ ,  $B_i^\phi$  – коэффициенты модели соответствующего твердого раствора;  $i$  – степень полинома Редлиха-Кистера.

Для проведения расчетов было использовано программное обеспечение фирмы Thermo-Calc AB (Швеция). Оптимизация экспериментальных данных об избыточных термодинамических свойствах твердых растворов и начальных участках диаграмм состояния проводилась с использованием модуля PARROT. Полученные значения параметров моделей приведены в табл. 3.

Результаты расчета метастабильных линий ликвидус и солидус граничных твердых растворов, а также линий  $T_0^{\text{ж/ГЦК}}$  и  $T_0^{\text{ж/ОЦК}}$  представлены на рис. 9. Как следует из рисунка, в предположении о подавлении кристаллизации интерметаллических соединений может быть получен широкий концентрационный интервал стабильности переохлажденной жидкой и аморфной фаз. В большинстве рассматриваемых систем, сплавы, соответствующие этому концентрационному интервалу, ограниченному метастабильными линиями ликвидус, были получены в аморфном состоянии. Сопоставление рассчитанных концентрационных областей стабильности переохлажденной жидкости при температуре стеклования с известными концентрационными интервалами аморфизации

систем указывает на то, что последние в большинстве случаев значительно шире. В свою очередь, они оказываются ограниченными линиями  $T_0^{Ж/ГЦК}$  и  $T_0^{Ж/ОЦК}$ . Обобщая

Таблица 3

Параметры моделей избыточной свободной энергии Гиббса (Дж/моль) граничных твердых растворов изученных систем

Фаза	$i$	$A_i$	$B_i$	$i$	$A_i$	$B_i$	$i$	$A_i$	$B_i$
	Система Co-Ti			Система Ni-Ti			Система Cu-Ti		
ГЦК	0	-156968	72,9	0	-104086	17,8	0	-32391	18
	1	-	-	1	-151482	84,4	1	-	-
ОЦК	0	-125053	59,8	0	-99028	22,4	0	-20892	-
	1	-	-	1	-33199	-	1	67397	-46,3
ГПУ	0	-40000	-	0	-20000	-	0	-	-
	1	-	-	1	-	-	1	25139	-
	Система Co-Zr			Система Ni-Zr			Система Cu-Zr		
ГЦК	0	12097	-	0	-69015	-	0	3040	-
ОЦК	0	-7037	-	0	-21804	-	0	-11214	-
	1	119939	-67,4	1	-	-	1	-	-
ГПУ	0	-24221	-	0	6851	-	0	26325	-
	Система Co-Hf			Система Ni-Hf			Система Cu-Hf		
ГЦК	0	2638	-	0	-46369	-	0	417	-
ОЦК	0	-49661	25,3	0	15000	-	0	-5842	-
ГПУ	0	17300	-	0	40000	-	0	36122	-

результаты, полученные для девяти систем (соответственно, для восемнадцати равновесий между переохлажденной жидкой фазой и граничным твердым раствором), можно отметить, что при поиске предельных составов жидких сплавов, способных аморфизоваться закалкой, можно руководствоваться относительным положением метастабильной линии ликвидус между переохлажденной жидкостью и предельным твердым раствором и положением соответствующей линии  $T_0^{Ж/Ф}$  при температуре стеклования. В проведенных нами построениях этот вывод подтверждается в пятнадцати случаях из восемнадцати.

Такой результат был получен нами только на основании данных о термодинамических свойствах жидких сплавов и информации о начальных участках диаграмм состояния систем. Подобный подход не требует труднодоступных данных о термодинамических свойствах аморфных сплавов и переохлажденных жидкостей. По нашему мнению, в основе полученного результата находится корректное моделирование температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов, ко-

торое было бы невозможно без учета такой черты избыточных термодинамических свойств сплавообразования, как температурная зависимость энтальпий смешения.

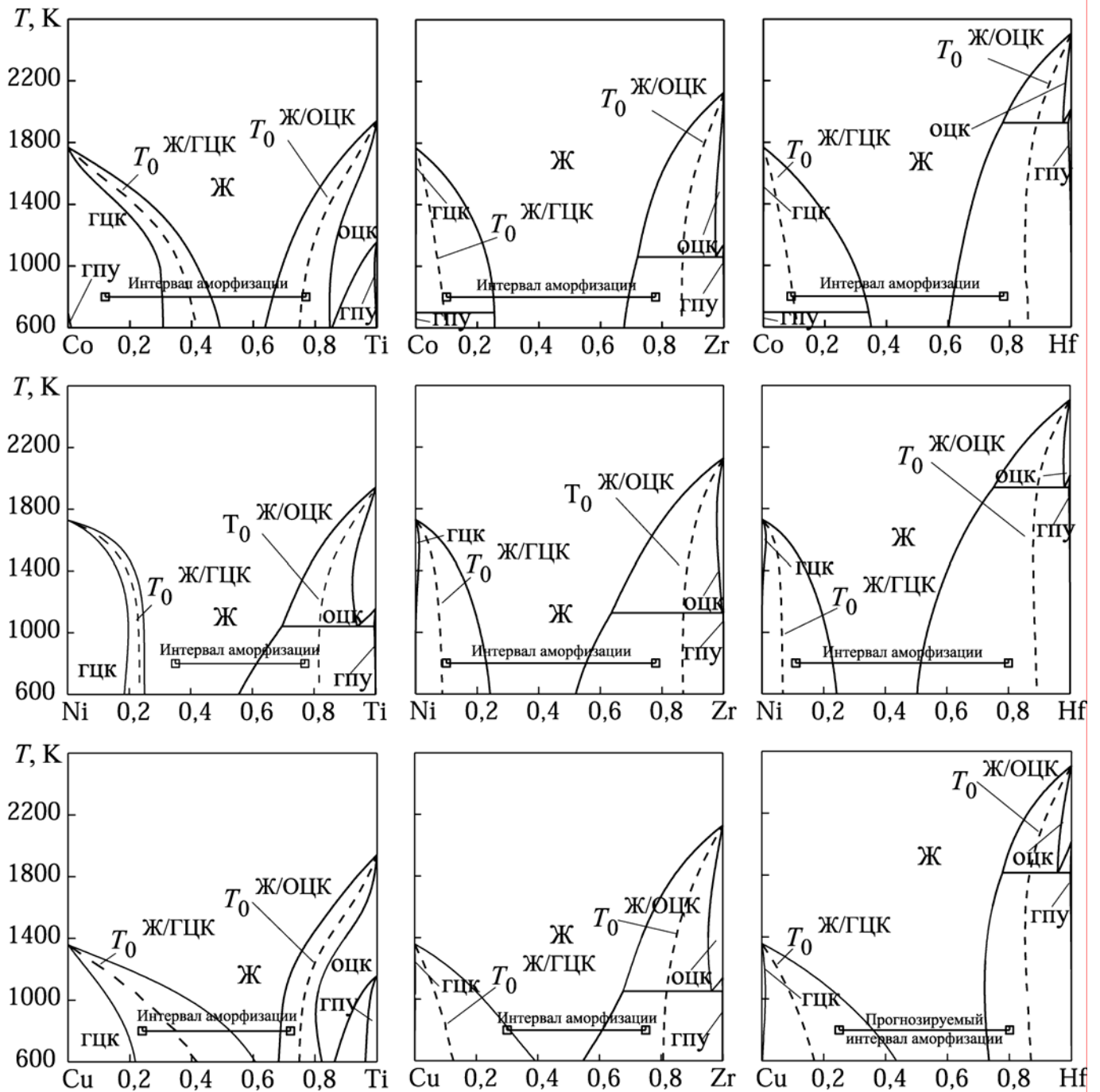


Рис. 9. Метастабильные фазовые равновесия с участием переохлажденной жидкости и граничных твердых растворов, линии  $T_0^{\text{Ж/ГЦК}}$  и  $T_0^{\text{Ж/ОЦК}}$ , установленные экспериментально интервалы аморфизации жидких сплавов изученных систем при быстрой закалке.

## ВЫВОДЫ

1. Методом высокотемпературной изопериболической калориметрии изучены энтальпии образования сплавов систем Co–Ti, Co–Zr, Co–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf. Энтальпии образования жидких сплавов системы Co–Hf исследованы впервые, для систем Co–Ti, Ni–Hf, Cu–Hf расширены концентрационные интервалы исследования этого свойства. Во всех исследованных системах энтальпии образования

жидких сплавов являются экзотермическими величинами, указывающими на сильное межчастичное взаимодействие разноразмерных атомов в расплаве.

2. Впервые выполнено исследование температурной зависимости интегральных энтальпий смешения в системах Cu–Ti и Cu–Zr. С ростом температуры энтальпии смешения возрастают. Сопоставление полученных в настоящей работе изотерм интегральных энтальпий смешения для систем Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Hf с литературными данными позволяет сделать аналогичный вывод о характере их температурной зависимости.

3. Установлено, что в рядах однотипных систем с ростом порядкового номера металла IV группы энтальпии смешения убывают, а при увеличении порядкового номера 3d-металла демонстрируют зависимость с минимумом для сплавов на основе никеля. Закономерности изменения термодинамических свойств сопоставлены с металлохимическими характеристиками компонентов. Показано преобладающее влияние электрохимического фактора на энергетику процесса сплавообразования.

4. Показано, что для большинства исследованных систем концентрационная зависимость изотерм интегральной энтальпии смешения коррелирует с видом диаграммы состояния: минимумы интегральных энтальпий смешения находятся в концентрационной области существования наиболее термически стабильных интерметаллидов. Высказано предположение о связи особенностей температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств исследованных расплавов с существованием в них ближнего химического порядка по типу химического соединения.

5. В рамках теории идеального ассоциированного раствора проведено моделирование температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств исследованных расплавов. С этой целью разработан математический метод решения задачи теории ассоциированных растворов, предложена методика поиска параметров модели, разработан пакет прикладных программ, осуществляющих расчеты в рамках ТИАР.

6. Анализ полученных в рамках ТИАР моделей позволил выделить основные закономерности температурно-концентрационной зависимости избыточных термодинамических свойств расплавов. Показано, что с понижением температуры энтальпия и избыточная свободная энергия смешения убывают, достигая в пределе, при температурах близких к температурам стеклования, значений, характерных для аморфных сплавов. Избыточная теплоемкость расплавов положительна и проходит через максимум, убывая до нуля при температуре близкой к температуре стеклования.

7. Полученные модели температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов использованы для расчета метастабильных фазовых равновесий между переохлажденной жидкостью и граничными твердыми растворами на основе компонентов систем с целью оценки концентрационного интервала аморфизации сплавов методом быстрого охлаждения. Расчет метастабильных фазовых равновесий выполнен в рамках CALPHAD-метода. Установлено, что границы области аморфизации определяются положением метастабильных линий ликвидус и линий  $T_0^{\text{ж/ГЦК}}$  и  $T_0^{\text{ж/ОЦК}}$  при температурах стеклования. Высказано предположение, что высокая склонность расплавов исследованных систем к аморфизации связана с характером ближнего порядка в них. Найдена корреляция между составом ассоциированного раствора и концентрационным интервалом амор-

физики закалкой из жидкости. Аморфизация протекает успешно в расплавах, в которых сумма мольных долей ассоциатов при температуре ликвидус превышает 0,3-0,4.

**Основное содержание диссертации изложено в публикациях:**

1. Турчанин А.А., Томилин И.А., Турчанин М.А., Белоконенко И.В., Агравал П.Г. Энтальпии образования жидких, аморфных и кристаллических фаз в системе Ni-Zr // ЖФХ. – 1999. – Т. 73, № 11. – С. 1911-1918.
2. Turchanin A.A., Tomilin I.A., Turchanin M.A., Belokonenko I.V., Agraval P.G. Enthalpies of formation of liquid and amorphous Cu-Zr alloys // J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – V. 250-252. – P. 582-585.
3. Turchanin M.A., Belokonenko I.V., Agraval P.G. and Turchanin A.A. Enthalpies of formation of liquid binary Ni+(Ti, Zr and Hf) alloys // Energy Technology. – 2000. – V. 15. – Part 1. – P. 93-97.
4. Turchanin A.A., Turchanin M.A. and Agraval P.G. Thermodynamics of Undercooled Liquid and Amorphous Binary metallic Alloys // J. Metast. Nanocryst. Materials. – 2001. – V. 10. – P. 481-486.
5. Турчанин М.А., Белоконенко И.В., Агравал П.Г. О применении теории идеального ассоциированного раствора для описания температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов // Расплавы. – 2001. – № 1. – С. 58-69.
6. Турчанин М.А., Белоконенко И.В., Агравал П.Г. Теплоты образования жидких сплавов никеля с IVA-металлами // Расплавы. – 2001. – № 3. – С. 53-60.
7. Турчанин М.А., Агравал П.Г. Энтальпии смешения жидких сплавов титана, циркония и гафния с кобальтом // Расплавы. – 2002. – № 2. – С. 8-16.
8. Турчанин М.А., Белоконенко И.В., Агравал П.Г., Турчанин А.А., Томилин И.А. Энтальпии смешения в жидких сплавах меди и никеля с титаном, цирконием и гафнием // Матеріали Другої міжнародної конференції "Конструкційні та функціональні матеріали" КФМ'97, Львів, 14-16 жовтня 1997. – Львів, 1997. – С. 68-69.
9. Turchanin A.A., Tomilin I.A., Turchanin M.A., Belokonenko I.V., Agraval P.G. Enthalpies of formation of liquid and amorphous Zr-Cu alloys // Abstr. Tenth International Conference on Liquid and Amorphous Metals LAM-10, Dortmund, 30 August-4 September 1998. – Dortmund, 1998. – P. 132.
10. Turchanin M.A., Belokonenko I.V., Agraval P.G., Turchanin A.A. Enthalpies of Formation of Liquid Binary Co + (Ti, Zr and Hf) Alloys // Proc. International Conference "Progress in Computing of Physicochemical Properties", Warszawa, 18-20 November 1999. – Warszawa, 1999. – P. 361-370.
11. Turchanin M.A., Belokonenko I.V., Agraval P.G., Turchanin A.A. Enthalpies of Formation of Liquid Binary Ni + (Ti, Zr, and Hf) Alloys // Abstr. 10<sup>th</sup> International IUPAC Conference "High Temperature Materials Chemistry", Julich, 10-14 April 2000. – Julich, 2000. – P. 229.
12. Turchanin M.A., Agraval P.G. and Turchanin A.A. Modeling of the Temperature-Concentration Dependence of Thermodynamic Properties and Metastable Phase Equilibria in the Binary Ni-(Ti,Zr,Hf) Systems // Abstr. 6<sup>th</sup> Int. School-Conf. "Phase Diagrams in Materials Science", Kiev, Ukraine, 14-20 October 2001. – Kiev, 2001. – P. 39.

## АННОТАЦИЯ

**Агравал П.Г. Температурно-концентраційна залежність термодинамічних властивостей рідких сплавів кобальту, нікелю та міді з титаном, цирконієм, гафнієм. Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2004.

Методом високотемпературної ізопериболічної калориметрії досліджено ентальпії змішування в системах Co–Ti, Co–Zr, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Hf (при 1873 К), Co–Hf (при 1923 К), Cu–Ti і Cu–Zr (при температурах 1573 і 1873 К). У межах теорії ідеального асоційованого розчину описано температурну залежність термодинамічних властивостей розплавів. У межах CALPHAD-методу розраховано метастабільні фазові рівноваги за участю переохолодженої рідини і граничних твердих розчинів. Показано, що в межах термодинамічного підходу можуть бути описані інтервали аморфізації розплавів систем.

Ключові слова: перехідні метали, рідкі сплави, аморфні сплави, калориметрія, ентальпія змішування, теорія ідеального асоційованого розчину, метастабільні фазові рівноваги

**Агравал П.Г. Температурно-концентрационная зависимость термодинамических свойств жидких сплавов кобальта, никеля и меди с титаном, цирконием, гафнием. Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2004.

Методом высокотемпературной изопериболической калориметрии исследованы энтальпии смешения в системах Co–Ti, Co–Zr, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Hf (при температуре 1873 К) и Co–Hf (при температуре 1923 К). Энтальпии смешения в системе Co–Hf изучены впервые. В системах Cu–Ti и Cu–Zr впервые выполнено исследование температурной зависимости интегральных энтальпий смешения (эксперименты были проведены при температурах 1573 и 1873 К).

Эксперимент состоял в последовательном растворении в чистом жидком металле (кобальте, никеле, меди) твердых добавок второго компонента (титана, циркония, гафния), регистрировании соответствующих фигур теплообмена, связанных с нагреванием и растворением добавок, и расчете по данным о площади фигур теплообмена парциальных теплот растворения. Эти значения в дальнейшем пересчитывались в парциальные энтальпии смешения переохлажденных жидких металлов и были использованы для вычисления интегральной энтальпии смешения и парциального свойства второго компонента. Установлено, что энтальпии образования жидких сплавов изученных систем характеризуются значительными отрицательными величинами.



Сопоставление изотерм интегральной энтальпии смешения систем Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr и Cu–Hf, полученных при различных температурах, показало наличие температурной зависимости, состоящей в росте экзотермичности энтальпий смешения по мере снижения температуры. Минимумы интегральных энтальпий смешения жидких сплавов большинства систем находятся в концентрационных областях образования термически наиболее стабильных интерметаллических фаз. Установлены закономерности изменения энтальпий смешения в рядах изученных систем и показана их связь с характером изменения металлохимических характеристик компонентов расплавов. Показано преобладающее влияние электрохимического фактора на энергетику процесса сплавообразования. Значительные экзотермические величины энтальпий образования жидких сплавов и характер их температурной зависимости, определяющее влияние электрохимического фактора на энергетику сплавообразования, нахождение минимумов интегральной энтальпии смешения в области существования наиболее стабильных интерметаллических соединений позволили высказать предположение о локализации химической связи в исследованных расплавах и возникновении в них структурно-концентрационных микронеоднородностей типа химического соединения. Эта гипотеза была проверена в рамках теории идеального ассоциированного раствора (ТИАР).

Параметры моделей температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств жидких сплавов в рамках ТИАР были рассчитаны на основании собственных экспериментальных результатов и литературных данных. Полученные модели хорошо описывают температурную и концентрационную зависимости термодинамических свойств жидких сплавов и с удовлетворительной точностью описывают термодинамические свойства аморфных сплавов. Это обстоятельство позволило провести экстраполяцию термодинамических свойств жидких сплавов на экспериментально неизученные области температур и концентраций. Анализ температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств жидких сплавов выявил следующие закономерности. По мере понижения температуры, значения интегральных энтальпий смешения убывают, а при повышении температуры – монотонно возрастают. При температурах, близких к температуре стеклования, значения энтальпий смешения достигают величин энтальпий образования аморфных сплавов. Аналогичную зависимость от температуры демонстрируют избыточные свободные энергии Гиббса. Избыточная теплоемкость расплавов положительна и проходит через максимум, убывая к нулю при температуре, близкой к температуре стеклования.

Высказано предположение о том, что присутствие в расплаве группировок атомов с более сильными внутренними связями приводит к ее стабилизации и легкой аморфизации. Анализ состава ассоциированного раствора показал, что аморфизация жидкого сплава протекает в концентрационном интервале, в котором суммарная мольная доля ассоциатов при соответствующих температурах ликвидус составляет не менее 0,3–0,4.

Полученные в рамках ТИАР модели температурно-концентрационной зависимости избыточных термодинамических свойств расплавов были использованы для расчета в рамках CALPHAD-метода метастабильных фазовых равновесий с участием переохлажденной жидкости и твердых растворов на основе чистых компонентов. Параметры моделей избыточной свободной энергии Гиббса ГЦК, ОЦК и ГПУ твер-

дых растворов были оценены по данным о начальных участках диаграмм состояния и доступным литературным данным об их термодинамических свойствах. Анализ полученных метастабильных диаграмм состояния показал, что в предположении о подавлении кристаллизации интерметаллических соединений может быть получен широкий концентрационный интервал стабильности переохлажденной жидкой и аморфной фаз. Показано, что концентрационные границы области аморфизации определяются положением метастабильных линий ликвидус и линий  $T_0$  при температурах стеклования.

Ключевые слова: переходные металлы, жидкие сплавы, аморфные сплавы, калориметрия, энтальпия смешения, теория идеального ассоциированного раствора, метастабильные фазовые равновесия

**Agraval P.G. Temperature-concentration Dependence of Thermodynamic Properties of Liquid Alloys of Cobalt, Nickel and Copper with Titanium, Zirconium and Hafnium. Manuscript.**

Thesis for a candidate's degree in chemistry by speciality 02.00.04 – physical chemistry. I.N. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NASU, Kiev, 2004.

Mixing enthalpies of Co–Ti, Co–Zr, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Hf (at 1873 K), Co–Hf (at 1923 K), Cu–Ti and Cu–Zr (at 1573 and 1873 K) systems were studied by high-temperature heat-flux isoperibolic calorimeter. The ideal associate solution model is used for describing of the temperature-concentration dependence of thermodynamic properties of liquid alloys. Metastable phase equilibria with undercooled liquid and terminal solid solutions were calculated in the frames of CALPHAD-method. It is shown that the thermodynamic approach can describe amorphization ranges of liquid alloys correctly.

Keywords: transitional metals, liquid alloys, amorphous alloys, calorimetry, mixing enthalpies, ideal associate solution model, metastable phase equilibria