

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

**ДРЕВАЛЬ ЛІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА**

536.653:546.56'72'73'74'76

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ СПЛАВІВ МІДІ ТА  
ЗАЛІЗА З ХРОМОМ, КОБАЛЬТОМ ТА НІКЕЛЕМ**

02.00.04 – фізична хімія

**автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2011

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Донбаській державній машинобудівній академії

**Науковий керівник** доктор хімічних наук, професор  
**Турчанін Михайло Анатолійович**,  
Донбаська державна машинобудівна академія, професор  
кафедри технології та обладнання ливарного виробництва

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Казіміров Володимир Петрович**,  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
професор кафедри фізичної хімії

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Буланова Марина Вадимівна**,  
Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича  
НАН України, провідний науковий співробітник

Захист відбудеться ” 20 ” червня 2011 р. о 14<sup>00</sup> г. 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 ” 16 ” травня 2011 г.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук, професор



О. В. Іщенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Інтерес до багатоконпонентних сплавів перехідних металів обумовлений їх великою практичною цінністю. Матеріали, що отримують на базі сплавів міді та заліза, демонструють унікальні теплофізичні, електричні, магнітні та механічні властивості, які пов'язані із фазовими перетвореннями, що перебігають в них. Зокрема, поєднання високої міцності та електропровідності сплавів систем Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni можливе за рахунок низької розчинності заліза та третього компоненту в міді та ефективного зміцнення мідної матриці їх включеннями. Явище гігантського магнітоопору в сплавах систем Cu–Fe–Co і Cu–Fe–Ni тісно пов'язане з випаданням частинок магнітних металів в мідній матриці при відпалюванні пересиченого твердого розчину, отриманого в результаті нерівноважного синтезу.

Особлива увага, що приділяється багатоконпонентним сплавам міді та заліза з хромом, кобальтом та нікелем, пов'язана з розробкою та отриманням сплавів з особливими типами структур, що формуються в результаті стабільного або метастабільного розшарування рідкої фази. Такі сплави розглядаються як природні композиційні матеріали, які поєднують високу пластичність, тепло- та електропровідність міді з високою міцністю заліза, та є перспективними з точки зору їх практичного застосування в різних областях техніки, в першу чергу, в якості антифрикційних, електроконтактних, зміцнених електро- та теплопровідних матеріалів. Крім того, характер взаємодії компонентів у рідині та фазових рівноваг за її участю в багатоконпонентних системах на основі міді та заліза представляє окремий інтерес для низки найважливіших технологічних металургійних процесів, таких як пірометалургія кольорових металів, регенерація металів із вторинних сировинних джерел, зварювання виробів із мідних сплавів та сталі, запобігання утворенню гарячих тріщин при прокатуванні сталі.

Різноманітні властивості сплавів тісно пов'язані з їх фазовим складом та термодинамічними властивостями фаз, серед яких найбільш важливою є інформація щодо рідкої фази, оскільки велику кількість технологічно важливих сплавів та виробів із них отримують із розплавів. Незважаючи на це в літературі практично відсутня інформація щодо термодинамічних властивостей трикомпонентних рідких сплавів систем Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni, що робить неможливим кількісний опис температурно-концентраційних меж фазових перетворень за їх участю. Все зазначене вище обумовлює **актуальність даної роботи.**

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Тема дисертації є складовою частиною науково-дослідних робіт, які проводилися у лабораторії фізико-хімічних властивостей металевих розплавів Донбаської державної машинобудівної академії (ДДМА), та фінансувалися за рахунок коштів державного бюджету: «Термодинамічне дослідження багатоконпонентних розплавів і моделювання їх об'ємної аморфізації» (2006–2008 гг., номер державної реєстрації 0106U001621); «Термодинамічне дослідження розплавів на основі міді і заліза та моделювання метастабільних фазових перетворень в них» (2009–2011 гг., номер державної реєстрації 0109U002665); «Фізико-хімічні основи створення сплавів з макронеоднорідною литою структурою» (2009–2014 гг., номер державної реєстрації 0109U007788).

**Мета та задачі дослідження.** Мета роботи полягала у встановленні особливостей температурно-концентраційної залежності термодинамічних функцій

змішування розплавів систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) та їх взаємозв'язку з фазовими перетвореннями за участю рідких сплавів.

Для досягнення мети було розв'язано ряд задач, основними з яких були: калориметричне дослідження концентраційної залежності ентальпії змішування розплавів вказаних трикомпонентних систем при 1873 К; дослідження мікроструктури, складу, кристалічної структури фаз і температур фазових перетворень у сплавах системи Cu–Fe–Cr; термодинамічний опис систем на основі оптимізації даних про термодинамічні властивості фаз і фазові перетворення, розрахунок діаграм стану трикомпонентних систем; моделювання температурно-концентраційних меж перетворень за участю рівноважних та переохолоджених розплавів, теоретична оцінка умов отримання сплавів з особливими типами структур і меж існування пересичених твердих розчинів; вивчення характеру температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів розглянутих систем і встановлення його зв'язку зі схильністю рідких сплавів до розшарування; порівняльний аналіз зміни термодинамічних властивостей розплавів в ряду розглянутих систем.

**Об'єкти дослідження** – сплави систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni).

**Предмет дослідження** – термодинамічні функції змішування розплавів, закономірності їх температурно-концентраційної залежності, їх зв'язок з характером взаємодії компонентів; мікроструктура і фазовий склад сплавів; фазові рівноваги в досліджуваних системах і метастабільні перетворення за участю рідких сплавів.

**Методи дослідження** – високотемпературна ізопериболічна калориметрія для дослідження ентальпії змішування рідких сплавів; локальний рентгеноспектральний аналіз для дослідження мікроструктури і складу фаз сплавів; рентгенофазовий аналіз для дослідження фазового складу сплавів; диференціальний термічний аналіз для дослідження температур фазових перетворень; CALPHAD-метод для моделювання термодинамічних властивостей фаз і фазових перетворень в системах.

**Наукова новизна отриманих результатів**, полягає в наступному:

– вперше досліджена парціальна ентальпія змішування хрому, кобальту і нікелю рідких трикомпонентних сплавів Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) і показано, що дана функція є знаковмінною; її максимальні значення пов'язані із взаємодією металів з чистою міддю, мінімальні – з чистим залізом; виняток становить нікель, для якого мінімум функції знаходиться в системі Cu–Fe;

– вперше розрахована інтегральна ентальпія змішування рідких трикомпонентних сплавів Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) і показано, що дана функція є знаковмінною, і її максимальні і мінімальні значення пов'язані з двокомпонентними системами Cu–Cr і Fe–Cr (Cu–Fe–Cr), Cu–Fe і Fe–Co (Cu–Fe–Co), Cu–Fe і Fe–Ni (Cu–Fe–Ni);

– в рамках CALPHAD-методу виконані нові термодинамічні описи систем Fe–Co, Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) і розраховані відповідні діаграми стану, в рамках яких вдалося поліпшити опис термодинамічних властивостей фаз системи Fe–Co, вперше спрогнозувати фазові рівноваги у високотемпературній частині діаграми стану системи Cu–Fe–Cr, поліпшити опис температурно-концентраційних меж фазових перетворень в системі Cu–Fe–Co і дати нову інтерпретацію експериментальним даним про перетворення за участю розшарованої  $\gamma$ (Cu,Fe,Ni)-фази в системі Cu–Fe–Ni;

– в рамках CALPHAD-методу розраховані температурно-концентраційні межі

існування області метастабільного розширення рідкої фази Cu–Fe–(Cr, Co, Ni), що дозволило вперше оцінити величини переохолодження, необхідні для перебігу даного перетворення, а також оцінити концентраційні межі, в яких можуть бути отримані сплави з оболонковою і дисперсно-краплинною структурою і теоретичні концентраційні межі існування пересичених твердих розчинів систем Cu–Fe–Cr і Cu–Fe–Co;

– вперше на основі аналізу ізотерм парціальних та інтегральних термодинамічних функцій змішування розплавів Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) показано, що в розглянутих системах визначальну роль відіграють подвійні взаємодії між компонентами, а внесок потрійної взаємодії є знаковим і не визначає характер відхилень від ідеальності в потрійних системах;

– вперше встановлено характер температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей рідких сплавів Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) і показано, що зі зниженням температури додатні відхилення від ідеальності в розплавах досліджених систем збільшуються.

**Практична цінність отриманих результатів.** Дана робота є частиною більш загального фундаментального дослідження, націленого на встановлення закономірностей взаємодії компонентів металевих розплавів на основі перехідних металів. Отримані в роботі експериментальні результати і розраховані діаграми стану можуть бути використані в термодинамічних базах даних, базах даних по фазовим рівновагам і довідкових виданнях. Встановлені ентальпії змішування і дані про фазові рівноваги знайшли практичне застосування при виконанні термодинамічних описів систем. У роботі показано придатність отриманих термодинамічних описів систем для коректного моделювання перетворень за участю рівноважних та переохолоджених розплавів. Тому, доцільно їх використання для оптимізації технологічних умов отримання відомих і розробки нових матеріалів на основі даних систем, зокрема, для вибору науково обґрунтованих концентраційних інтервалів і технологічних параметрів одержання сплавів з оболонковою і дисперсно-краплинною структурами і пересичених твердих розчинів.

**Особистий внесок здобувача.** Аналіз літературних даних про термодинамічні властивості і фазові перетворення в граничних бінарних та трикомпонентних системах та інформації про умови утворення сплавів з особливими типами структур, розрахунок параметрів моделей, що описують термодинамічні властивості фаз систем, виконані автором самотійно. Експериментальне дослідження ентальпій змішування рідких сплавів було виконано спільно з к.х.н., ст. викл. Абдуловим О. Р. та науковим керівником д.х.н., проф. Турчаніним М. А. Експериментальне дослідження мікроструктури сплавів, складу та кристалічної структури фаз системи Cu–Fe–Cr і температур фазових перетворень виконано спільно з к.х.н., с.н.с. Бондаром А. А. та м.н.с. Сторчак-Федюк А. М. (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України (ІПМ НАНУ)). Розрахунки в рамках CALPHAD-методу виконані спільно з к.х.н., ст. викл. Агравалом П. Г. Обговорення результатів експериментальних досліджень, аналіз результатів моделювання фазових перетворень і термодинамічних властивостей розплавів виконані спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Турчаніним М. А.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації були представлені та обговорені на наступних конференціях: II Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном

производстве», Краматорск, Украина, 7–11 сентября, 2009; 9th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" Vrnjacka Banja, Serbia, 16–19 September, 2009; 5th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine, 21–23 May, 2010; International Conference on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry CALPHAD XXXIX, Jeju, Korea, 23–28 May, 2010; XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, May 30 – June 2, 2010.

**Публікації.** По темі дисертаційного дослідження опубліковано 4 статті в наукових журналах, 3 статті в збірниках наукових праць і 6 тез доповідей.

**Структура і об'єм роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (117 найменувань) та додатків. Дисертація викладена на 242 сторінках, включає 128 сторінок тексту, 90 рисунків і 19 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У першому розділі розглянуті літературні дані про фазові перетворення і термодинамічні функції змішування розплавів систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) і відповідних граничних подвійних систем; наведена інформація про практично важливі матеріали і сплави, які отримують на базі розглянутих систем, про особливі структури, що утворюються в ході затвердіння розшарованих рідких сплавів, і умови їх формування. Відзначено, що ентальпії змішування рідких сплавів систем не досліджені; фазові рівноваги в системі Cu–Fe–Cr досліджені не в повній мірі; інтерпретація фазових рівноваг в системі Cu–Fe–Ni потребує уточнення. Показано, що при стабільному розшаруванні можливе формування сплавів з оболонковою структурою, що представляє собою ядро, сформоване однією рідкою фазою, яке міститься в оболонці з іншої рідкої фази. При стабільному і метастабільному розшаруванні можливе формування дисперсно-краплинної структури, яка може бути охарактеризована як дисперсійне середовище на основі однієї затверділої рідкої фази, в якому містяться включення на основі другої затверділої рідкої фази (дисперсної фази).

У другому розділі наведено опис високотемпературного ізопериболічного калориметру, створеного на базі високотемпературної вакуумної печі СШВЛ в лабораторії фізико-хімічних властивостей металевих розплавів ДДМА. Методика проведення експерименту полягала в послідовному введенні в розплав домішок металів та калібрувальних речовин, термостатованих за стандартних умов, і фіксуванні відповідних кривих теплообміну, пов'язаних з нагріванням та розчиненням зразків. Константа калориметру та парціальні ентальпії змішування металів розраховували за площею калориметричних піків.

Вивчення парціальної ентальпії змішування хрому, кобальту та нікелю в потрійних розплавах здійснювали уздовж перерізів з постійним відношенням міді та заліза. Розрахунок інтегральної ентальпії змішування уздовж дослідженого перерізу здійснювали інтегруванням рівняння Гіббса-Дюгема. Довірчі інтервали були розраховані для рівня значимості 0,95.

Дослідження фазових перетворень були виконані для сплавів системи Cu–Fe–Cr,

отриманих в результаті калориметричних експериментів. Мікроструктура та хімічний склад фаз були досліджені методами електронної мікроскопії та локального рентгеноспектрального аналізу (ЛРСА) з використанням приладу JEOL JXA-8200 технічного центру НАНУ. Вимірювання складу фаз проводили методом інтегрування енергетичного спектру рентгенівського випромінювання. Ідентифікацію кристалічних фаз проводили методом якісного рентгенофазового аналізу (РФА) з використанням дифрактометру ДРОН-3,0М відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів ІПМ НАНУ. Зйомку дифрактограм проводили безпосередньо з поверхні шліфа з використанням фільтрованого мідного випромінювання. Вимірювання температур фазових перетворень проводили методом високотемпературного диференційного термічного аналізу (ВДТА) на установці ВДТА 8М, сконструйованій та виготовленій у відділі фізичної хімії неорганічних матеріалів ІПМ НАНУ.

**В третьому розділі** представлені результати дослідження ентальпій змішування розплавів систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) та фазових перетворень в системі Cu–Fe–Cr.

Контейнери для розплавів були виготовлені із стабілізованого діоксиду цирконію. Експерименти проводили в атмосфері аргону (99,997% (об.)). В роботі використали метали: електролітичний хром (99,95% (мас.)), мідь і нікель (99,99% (мас.)), кобальт марки К–1 (99,98% (мас.)), залізо карбонільне класу А–2 (99,95% (мас.)), вольфрам марки А–2 (99,96% (мас.)).

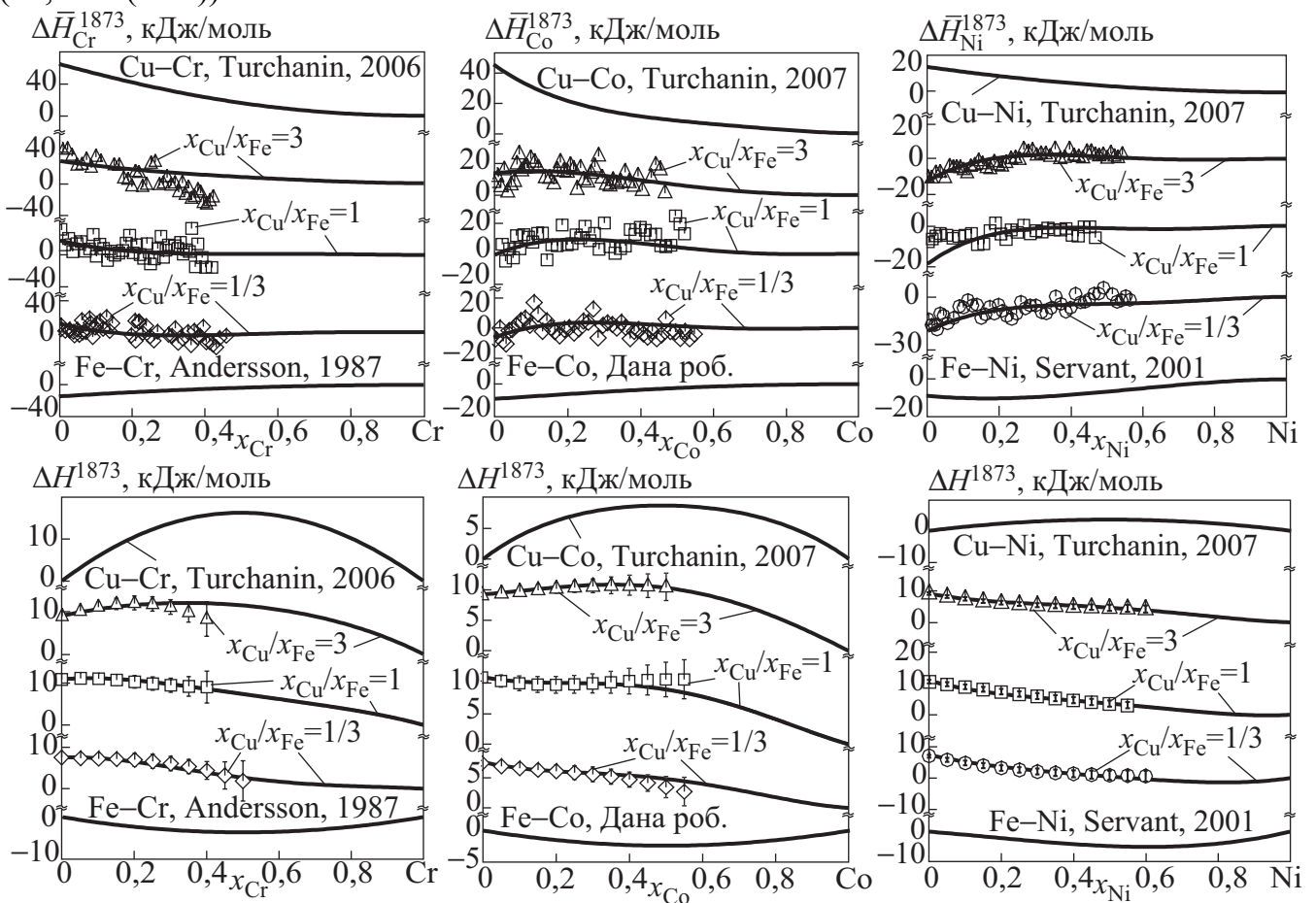


Рис. 1. Ентальпії змішування рідких сплавів уздовж досліджених перерізів систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) і у відповідних бінарних системах при 1873 К. Символами показані встановлені експериментально значення функцій, лініями – результати розрахунків в рамках CALPHAD-методу.

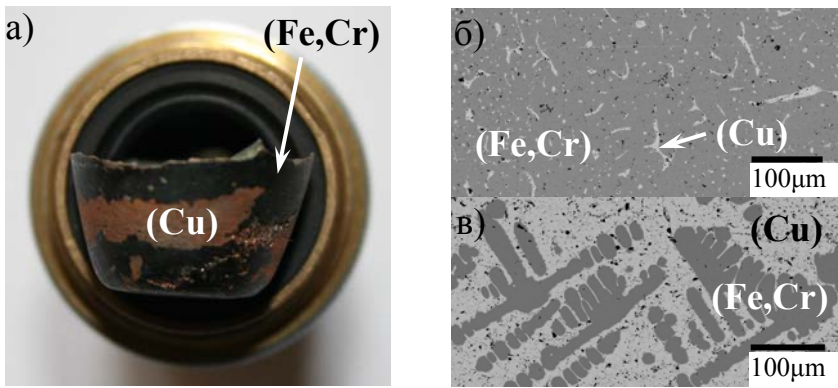


Рис. 2. Переріз зливку складу  $\text{Cu}_{30,0}\text{Fe}_{30,0}\text{Cr}_{40,0}$  (% (ат.)) (а), залізохорова (б) та мідна (в) області сплаву  $\text{Cu}_{30,0}\text{Fe}_{30,0}\text{Cr}_{40,0}$  (% (ат.)).

Таблиця 1

Температури фазових перетворень у сплавах системи  
Cu–Fe–Cr

Сплав	Температури фазових перетворень, К				
	$T_{(\text{Cu})}^{\text{п.п.}}$	$T_{(\text{Fe,Cr})}^{\text{п.п.}}$	$T_{(\text{Cu})}^{\text{п.з.}}$	$T_{(\text{Fe,Cr})}^{\text{п.з.}}$	$T^{\text{р}}$ , охол.
$\text{Cu}_{30,0}\text{Fe}_{30,0}\text{Cr}_{40,0}$	1316	1792	1310	–	1888
$\text{Cu}_{13,3}\text{Fe}_{39,8}\text{Cr}_{46,9}$	1332	1796	1309	1834	–

Примітка.  $T_{(\text{Cu})}^{\text{п.п.}}$  – температура початку плавлення (Cu)-фази;  $T_{(\text{Cu})}^{\text{п.з.}}$  – температура початку затвердіння (Cu)-фази;  $T_{(\text{Fe,Cr})}^{\text{п.п.}}$  – температура початку плавлення (Fe,Cr)-фази;  $T_{(\text{Fe,Cr})}^{\text{п.з.}}$  – температура початку затвердіння (Fe,Cr)-фази;  $T^{\text{р}}$  – температура стабільного розшарування рідкої фази.

Дослідження фазових перетворень в сплавах системи Cu–Fe–Cr показали, що стабільне розшарування рідкої фази характерно для сплаву  $\text{Cu}_{30,0}\text{Fe}_{30,0}\text{Cr}_{40,0}$  і відсутнє для сплаву  $\text{Cu}_{13,3}\text{Fe}_{39,8}\text{Cr}_{46,6}$ . На перерізі зливку складу  $\text{Cu}_{30,0}\text{Fe}_{30,0}\text{Cr}_{40,0}$  (рис. 2а) можна відзначити явно виражену поверхню розділу між двома затверділими рідкими фазами. Темна область сплаву (рис. 2б) є матрицею на основі заліза та хрому ((Fe,Cr)-фаза), в якій присутні світлі включення фази з високим вмістом міді ((Cu)-фаза); світла область (рис. 2в) є (Cu)-фазою, що містить дендрити (Fe,Cr)-фази. В мікроструктурі сплаву  $\text{Cu}_{13,3}\text{Fe}_{39,8}\text{Cr}_{46,6}$  спостерігається ліквована матриця, утворена (Fe,Cr)-фазою, з включеннями (Cu)-фази. Співставлення даних РФА з результатами ЛРСА дозволило зробити висновок про те, що всі сплави є двофазними і складаються з (Fe,Cr)-фази (ОЦК фази на основі заліза і хрому) та (Cu)-фази (ГЦК фаза на основі міді). Встановлені температури фазових перетворень в досліджених сплавах наведені в табл. 1.

У четвертому розділі в рамках CALPHAD-методу було виконано термодинамічний опис граничної системи Fe–Co і систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni). У даній роботі температурно-концентраційна залежність енергії Гіббса потрійної рідкої фази або твердої фази  $\phi$ , що є розчином, була описана виразом

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

Експериментальні значення парціальних ентальпій змішування металів ( $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ )  $\Delta \bar{H}_{\text{Me}}$  та інтегральних ентальпій змішування  $\Delta H$  потрійних розплавів для трьох перерізів  $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3, 1, 1/3$ , встановлені при 1873 К, показані символами на рис. 1, на якому також наведені концентраційні залежності цих властивостей у відповідних бінарних системах. Згідно з рис. 1 в досліджених концентраційних інтервалах для всіх систем функція  $\Delta \bar{H}_{\text{Me}}$  є знакозмінною, а функція  $\Delta H$  – додатною. Співставлення  $\Delta H$  у потрійних та відповідних подвійних розплавах вказує на відмінність характеру концентраційної залежності даної функції в потрійних та відповідних бінарних системах. Цей факт вказує на наявність внеску потрійної взаємодії в ентальпію змішування розплавів досліджених систем.



$$+ \Delta G^{\text{ф,над}}(x_A, x_B, x_C, T) + \Delta G^{\text{ф,маг}}(x_A, x_B, x_C, T), \quad (1)$$

де  ${}^\circ G_i^{\text{ф}}(T) - H_i^{\text{SER}}$  – енергія чистих елементів  $i = A, B$  і  $C$ , що знаходяться у відповідному стандартному стані;  $RT \sum_{i=A,B,C} x_i \ln(x_i)$  – енергія змішування ідеального

розчину компонентів;  $\Delta G^{\text{ф,над}}(x_A, x_B, x_C, T)$  – надлишкова складова енергії Гіббса фази;  $\Delta G^{\text{ф,маг}}(x_A, x_B, x_C, T)$  – магнітний внесок в енергію Гіббса фази, який потрібно враховувати тільки при описі енергії Гіббса кристалічних фаз. Параметри моделей, що описують термодинамічні властивості фаз граничних систем, були прийняті відповідно до їх термодинамічних описів, відомих з літератури.

Проведення нового термодинамічного опису системи Fe–Co було пов’язано з тим, що модель рідкої фази даної системи, отримана раніше в [Ohnuma I. et al. // Acta Mater. – 2002. – V. 50. – P. 379–393], не дозволяє коректно описати концентраційну залежність функцій  $\Delta H_{\text{Co}}$  і  $\Delta H_{\text{Fe}}$  (рис. 3а). Параметри моделей, отримані в даній роботі з врахуванням нових даних щодо координат перитектичного перетворення і температур ліквідусу, дозволяють описати монотонний хід функцій  $\Delta H_{\text{Fe}}$  і  $\Delta H_{\text{Co}}$  (рис. 3а) при збереженні коректного опису функції  $\Delta H$  (рис. 3б) та точного опису фазових рівноваг (рис. 3в) за участю рідкої фази і твердих розчинів.

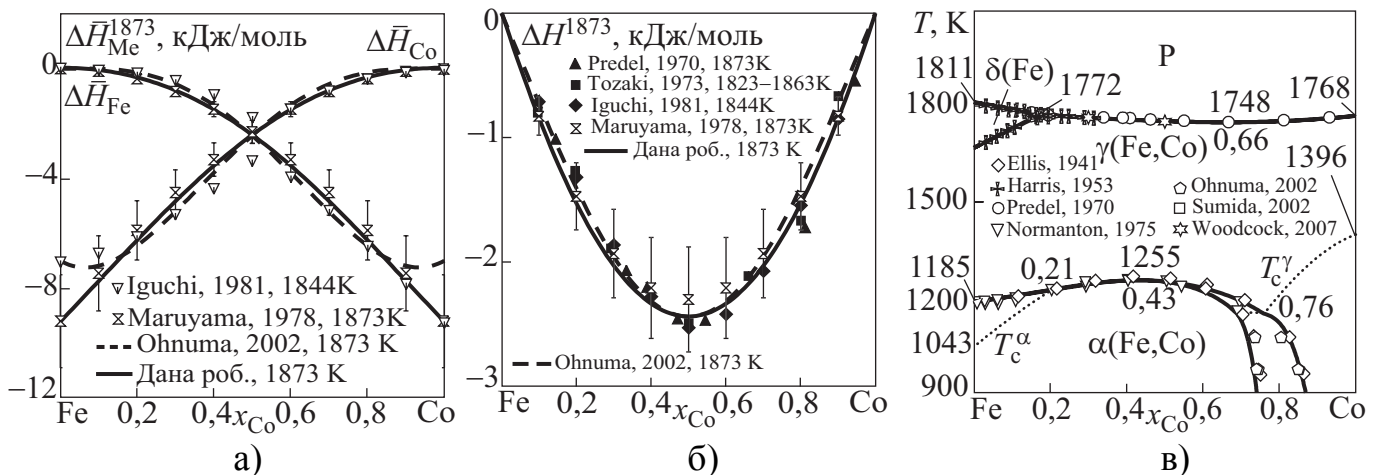


Рис. 3. Парціальні ентальпії змішування заліза та кобальту розплавів (а), інтегральна ентальпія змішування розплавів (б) та діаграма стану системи Fe–Co (в).

Оптимізація коефіцієнтів моделей, що описують потрійну взаємодію в системах Cu–Fe–(Cr, Co, Ni), була виконана з використанням експериментальної інформації щодо термодинамічних властивостей фаз і фазових перетворень за участю розплавів і твердих розчинів. Особливістю цих термодинамічних описів є те, що при їх проведенні вперше була використана інформація щодо ентальпій змішування розплавів.

**Система Cu–Fe–Cr.** Розрахована в даній роботі поверхня ліквідусу (рис. 4а) характеризується широкою областю рівноважної незмішуваності розплавів з критичною точкою  $c_1$  1855 K. В результаті стабільного розшарування в потрійній системі виникають монотектичні реакції: дві моноваріантні трифазні реакції  $P(\text{Fe,Cr}) \Leftrightarrow P(\text{Cu}) + \alpha(\text{Fe,Cr})$  і  $P(\text{Fe,Cr}) \Leftrightarrow P(\text{Cu}) + \gamma(\text{Fe})$  з критичними інваріантними точками  $c_2$  1826 K,  $e_1$  (min) і  $c_3$  1710 K, а також інваріантна чотирифазна реакція  $U_1$  1686 K перехідного типу  $P(\text{Fe,Cr}) + \gamma(\text{Fe}) \Leftrightarrow P(\text{Cu}) + \alpha(\text{Fe,Cr})$ . На поверхні ліквідусу можна відмітити області первинної кристалізації твердих розчинів: вузькі для  $\gamma(\text{Fe})$ ,  $\gamma(\text{Cu})$  фаз і широку для  $\alpha(\text{Fe,Cr})$ -фази. Характер поверхні солідусу (рис. 4б) свідчить про невелику взаємну розчинність



розрахунком на моноваріантних кривих присутні слабкі мінімуми. На поверхні первинної кристалізації  $\gamma(\text{Fe,Co})$ -фази присутня моноваріантна крива  $P \leftrightarrow \gamma(\text{Fe,Co})$ , яка бере свій початок в граничній системі Fe–Co і зникає в потрійній системі в точці  $c_2$  при  $\text{Cu}_{0,135}\text{Fe}_{0,270}\text{Co}_{0,595}$ . Згідно до рис. 5б розчинність міді в  $\delta(\text{Fe})$ -фазі зменшується зі збільшенням концентрації кобальту. В потрійній системі солідус  $\gamma(\text{Fe,Co})$ -фази має ретроградний характер. Максимальна розчинність заліза і кобальту в  $\gamma(\text{Cu})$ -фазі спостерігається у відповідних двокомпонентних системах при температурах перитектичних реакцій  $p_4$  і  $p_5$ .

Важливою перевагою даного термодинамічного опису перед термодинамічними розрахунками, виконаними раніше іншими авторами, є суттєве покращення опису температур ліквідусу  $T^L$ , солідусу  $T^S$  та метастабільного розшарування рідкої фази  $T^P$  (рис. 5в) і коректне відтворення координат трифазних трикутників при температурах 1173 К (рис. 5г) та 1073 К, а також добрий опис результатів власних досліджень (рис. 1).

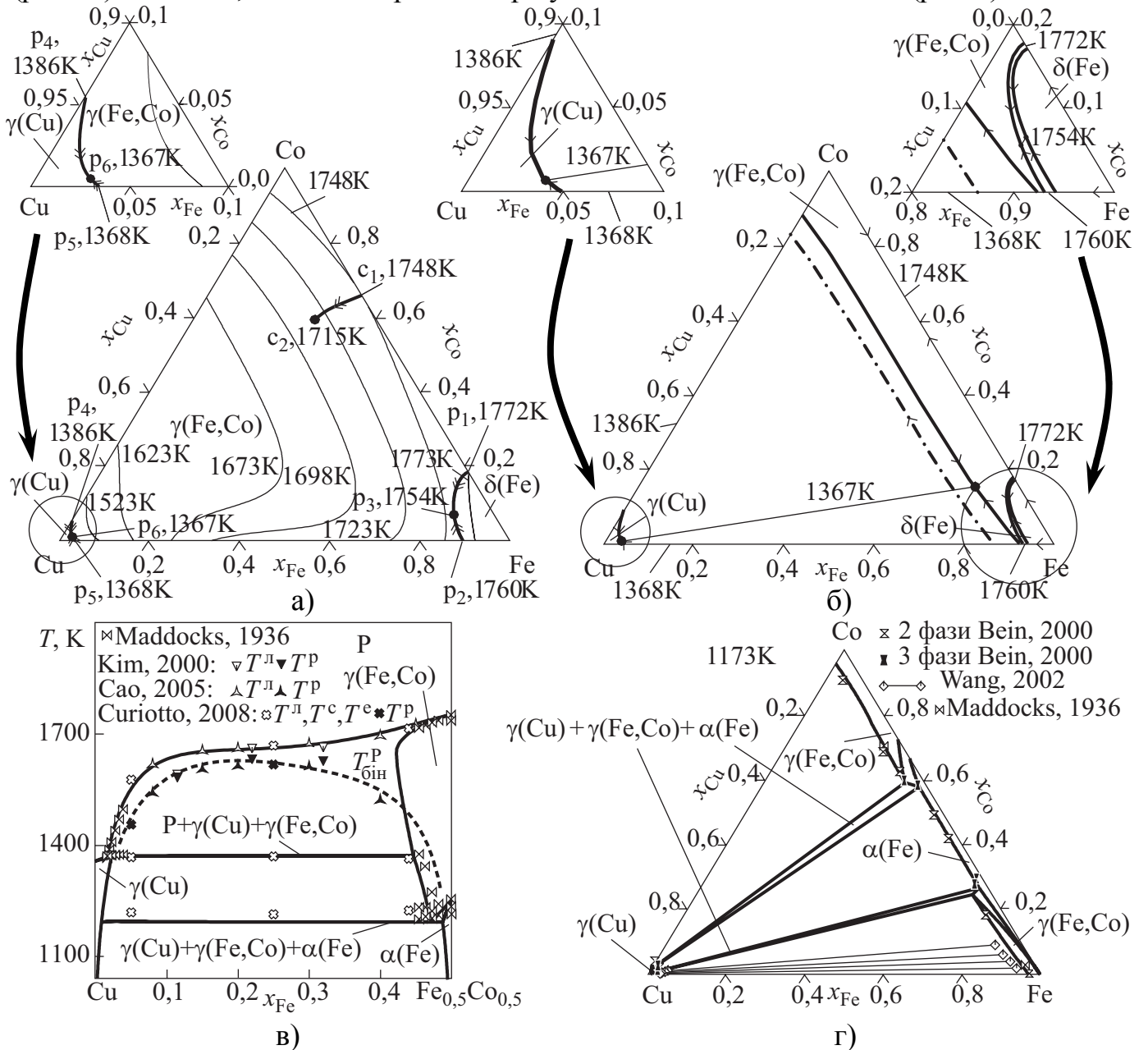


Рис. 5. Проекції поверхонь ліквідусу (а) і солідусу (б), політермічний переріз  $x_{\text{Fe}}/x_{\text{Co}} = 1$  (в) та ізотермічний переріз при 1173 К (г) діаграми стану системи Cu–Fe–Co.

**Система Cu–Fe–Ni.** Практично всю площу поверхні ліквідусу (рис. 6а) займає область первинної кристалізації  $\gamma(\text{Cu,Fe,Ni})$ -фази. Високотемпературна  $\delta(\text{Fe})$ -фаза має вузьку первинну область, суміжну до залізного кута. Координати критичної коноди  $p_c$ – $c$ , котрі відповідають реакції  $P \Leftrightarrow (\gamma(\text{Fe}),\gamma(\text{Cu}))$  при 1420 К, добре узгоджуються з експериментальними даними [Köster W. et al // Z. Metallkd. – 1935. – V. 27. – P. 220–226]. Згідно з рис. 6б, розчинність міді у  $\delta(\text{Fe})$ -фазі зменшується зі збільшенням концентрації нікелю. Лінійчаста поверхня  $\gamma(\text{Fe}) + \gamma(\text{Cu})$ , відповідає області розшарування гомогенної  $\gamma(\text{Cu,Fe,Ni})$ -фази. Результати розрахунків меж фазових перетворень у високо температурній області діаграми з задовільною точністю відповідають результатам експериментів, як впливає із політермічних та ізотермічних перерізів (рис. 6в і г).

Характерною особливістю даного термодинамічного опису є відтворення основних особливостей фазових рівноваг для політермічного перерізу  $x_{\text{Fe}}/x_{\text{Ni}} = 1$ , встановлених [I. Gallino et al. // J. Phase Equilib. Diffus. – 2008. – V. 29. – P. 131–135], а саме: перебіг потріпної перитектичної реакції та існування вузького інтервалу температур між сольвусом і солідусом  $\gamma(\text{Cu,Fe,Ni})$ -фази (рис. 6в), а також хороший опис результатів власних досліджень ентальпій змішування (рис. 1). Отриманий термодинамічний опис дав

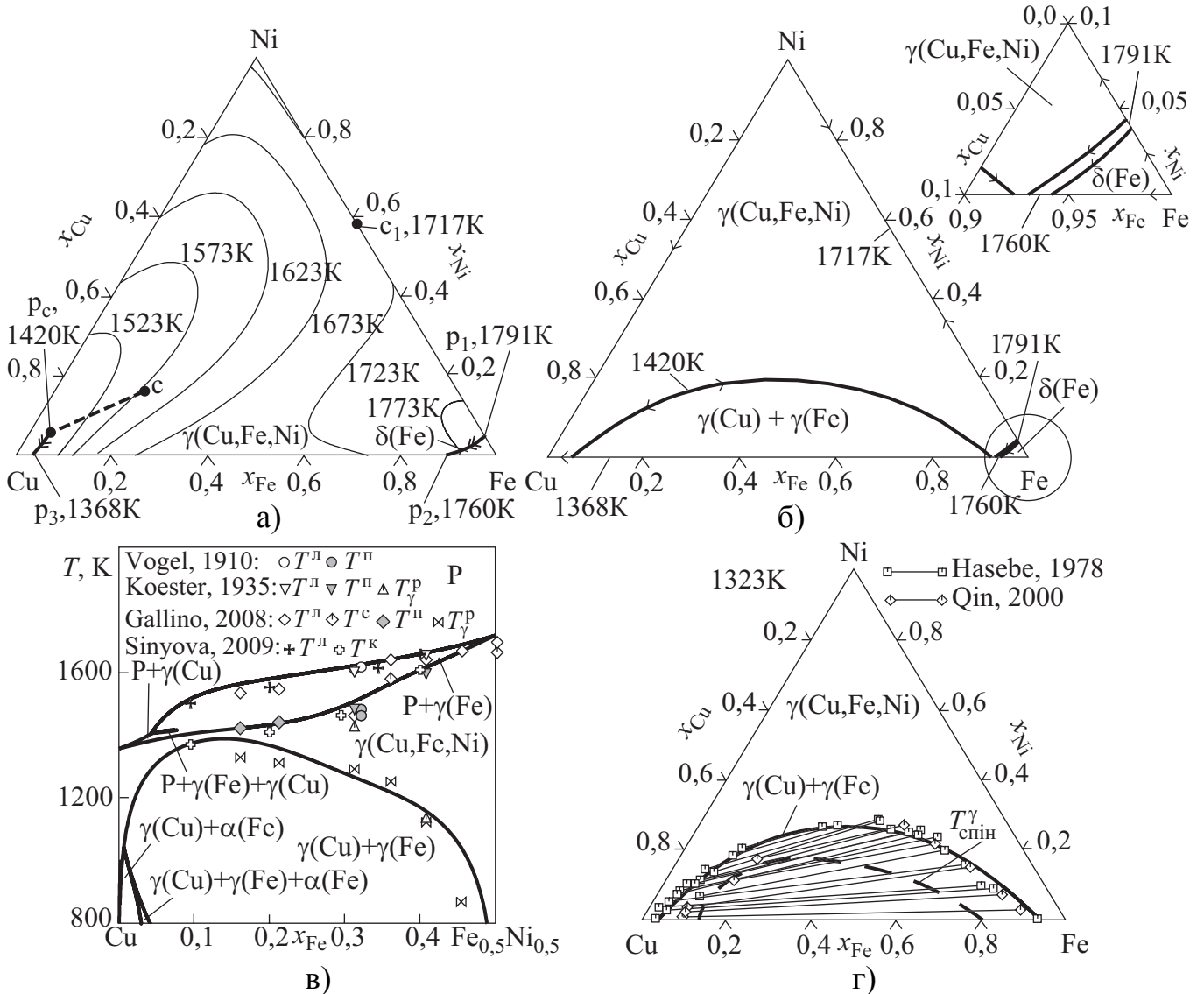


Рис. 6. Проекції поверхонь ліквідусу (а) і солідусу (б), політермічний переріз  $x_{\text{Fe}}/x_{\text{Ni}} = 1$  (в) та ізотермічний переріз при 1323 К (г) діаграми стану системи Cu–Fe–Ni.

зможу пояснити причини систематичної розбіжності між результатами усіх відомих розрахунків і експериментальними даними щодо концентраційної протяжності області розшарування  $\gamma(\text{Cu,Fe,Ni})$ -фази при температурах нижче 1123 К. Аналіз положення лінії спінодалі даної фази  $T_{\text{спін}}^{\gamma}$  (штрихова лінія на рис. 6г) показав, що зі зниженням температури кінці експериментально встановлених конод зміщуються від бінодалі до спінодалі ГЦК-фази, що може бути пов'язано з нерівноважним станом сплавів в експериментальних роботах.

**Моделювання температурно-концентраційних меж перетворень за участю розшарованих розплавів.** Для моделювання були використані отримані в даній роботі термодинамічні описи систем  $\text{Cu-Fe-(Cr, Co, Ni)}$ . Рис. 7 демонструє топологію розрахованих куполів розшарування, представлену у вигляді набору ізотермічних ліній (суцільні лінії відповідають областям стабільного розшарування, штрихові – областям метастабільного розшарування). В системі  $\text{Cu-Fe-Cr}$  в широкій температурно-концентраційній області розшарування є стабільним (рис. 7), а метастабільне розшарування характерно для розплавів, що лежать у мідному куті концентраційного трикутника та примикають до граничної системи  $\text{Fe-Cr}$ . В системах  $\text{Cu-Fe-Co}$  та  $\text{Cu-Fe-Ni}$  розшарування розплавів перебігає як метастабільний процес (рис. 7). В цих системах температура метастабільного розшарування досягає максимального значення в граничній системі  $\text{Cu-Fe}$  при 1700 К.

Для вивчених систем нами була розрахована мінімальна величина переохолодження  $\Delta T$ , необхідного для досягнення метастабільного розшарування рідкої фази, як різниця температур ліквідусу  $T^{\text{L}}$  та метастабільного розшарування розплаву  $T^{\text{P}}$ :

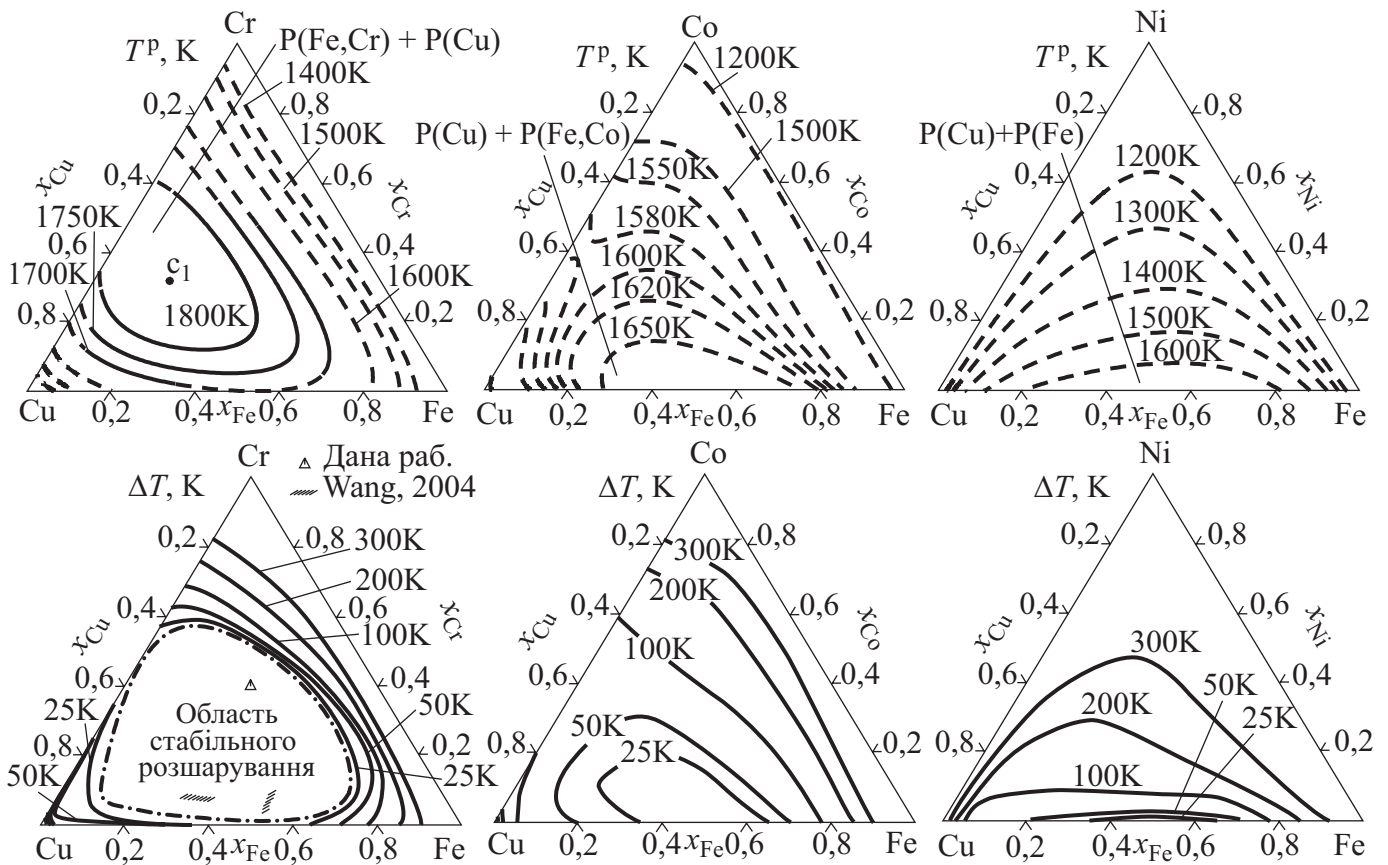


Рис. 7. Ізотермічні лінії купола розшарування рідкої фази  $T^{\text{P}}$  та проєкції поверхні величини переохолодження  $\Delta T$ , необхідної для досягнення метастабільного розшарування рідких сплавів систем  $\text{Cu-Fe-(Cr, Co, Ni)}$ .

$\Delta T = T^n - T^p$ . На рис. 7 результати розрахунків величини  $\Delta T$  узагальнені на концентраційних трикутниках у вигляді наборів ізотемпературних ліній. Для системи Cu–Fe–Cr штрихпунктирна лінія обмежує область стабільного розшарування рідкої фази. В системах Cu–Fe–Cr і Cu–Fe–Co в широких концентраційних областях мінімальна величина переохолодження не перевищує 50 К (рис. 7). Для системи Cu–Fe–Ni характерно найбільш різка зміна величини  $\Delta T$  (рис. 7), при цьому переохолодження 25–50 К спостерігається в дуже вузькій концентраційній області, близькій до центральної частини граничної системи Cu–Fe.

На основі інформації про температурно-концентраційні межі розшарування рідкої фази, а також про величину  $\Delta T$  нами були спрогнозовані концентраційні області утворення сплавів з особливими типами структур. В системі Cu–Fe–Cr в межах стабільної області розшарування можливе формування сплавів з оболонковою структурою. В тій частині даної області, де вміст міді вище сумарного вмісту заліза та хрому, можливе формування сплавів з ядром на основі заліза і хрому та оболонки на основі міді. В області з переважним вмістом заліза та хрому, можна говорити про формування зворотної структури.

Отримання сплавів з дисперсно-краплинною структурою в ході традиційних технологічних процесів, таких як лиття в водоохолоджуваній кокіл та лиття під тиском можна прогнозувати в межах концентраційних областей, обмежених лініями  $\Delta T = 100$  К (рис. 7), включаючи область стабільного розшарування в системі Cu–Fe–Cr. В тій частині концентраційних областей, де вміст міді вище сумарної концентрації заліза та третього компонента, можна прогнозувати формування дисперсно-краплинної структури з дисперсійним середовищем на основі міді, в якому міститься дисперсна фаза на основі заліза та третього компонента (зміцнені мідні сплави). В області складів з переважним вмістом заліза та третього компонента можливе формування зворотної структури (сплави з антифрикційними властивостями).

В даній роботі також були спрогнозовані концентраційні області утворення пересичених твердих розчинів при надшвидкому охолодженні розплавів. В наших роботах було показано, що граничні концентрації при отриманні граничних твердих розчинів нерівноважними методами синтезу можуть бути оцінені шляхом співставлення положення спеціальних ліній і поверхонь

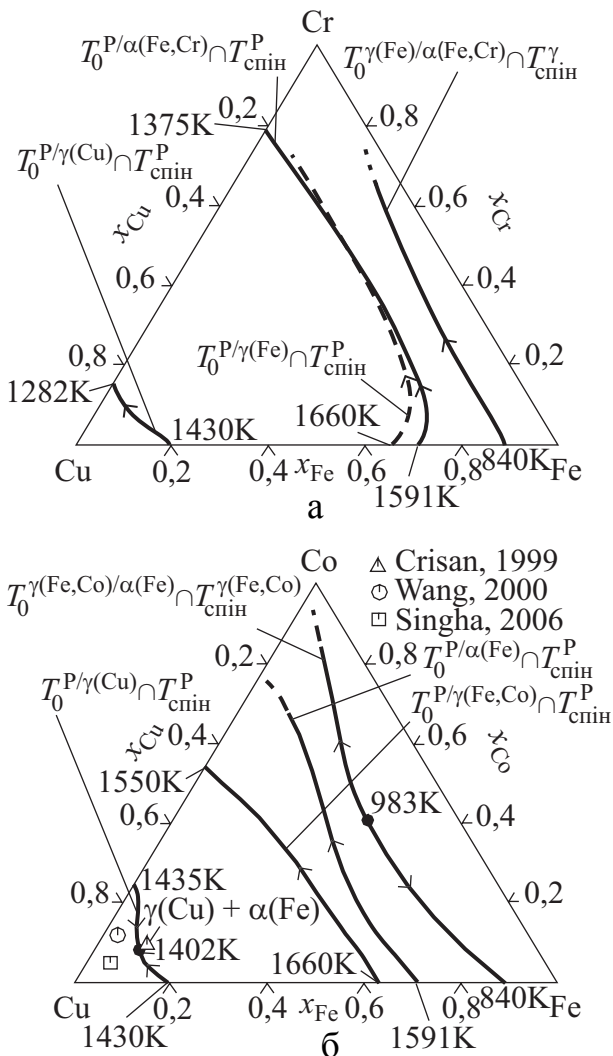


Рис. 8. Проекції поверхні пересичення твердих розчинів систем Cu–Fe–Cr (а) та Cu–Fe–Co (б).

діаграм стану:  $T_0^{\phi/\phi'}$  – геометричне місце точок, що відповідають рівності енергій Гіббса фаз  $\phi$  і  $\phi'$ ;  $T_{\text{спін}}^{\phi}$  – геометричне місце точок, в яких друга похідна за складом енергії Гіббса фази  $\phi$  дорівнює нулю. Теоретична межа насичення фази  $\phi$ , що розшаровується, визначається точкою перетину ліній  $T_0^{\phi/\phi'}$  та  $T_{\text{спін}}^{\phi}$ . В даній роботі для систем Cu–Fe–Cr і Cu–Fe–Co нами були виконані розрахунки поверхонь  $T_0^{P/\gamma}$ ,  $T_0^{P/\alpha}$  і  $T_0^{\gamma/\alpha}$ , а також поверхонь спінодалі  $T_{\text{спін}}^P$  і  $T_{\text{спін}}^{\gamma}$ . На рис. 8 результати розрахунків узагальнені у вигляді набору ліній  $(T_0^{P/\gamma} \cap T_{\text{спін}}^P)$ ,  $(T_0^{P/\alpha} \cap T_{\text{спін}}^P)$ ,  $(T_0^{\gamma/\alpha} \cap T_{\text{спін}}^{\gamma})$  перетину відповідних поверхонь (в нашій інтерпретації – прогнозовані теоретичні границі пересичення твердих розчинів в ході різних метастабільних перетворень) та стрілками показані напрямки змінення температури уздовж цих ліній. Згідно з розрахунками в системах Cu–Fe–Cr та Cu–Fe–Co пересичені ГЦК та ОЦК розчини можуть бути отримані у концентраційних областях, які в декілька разів перевищують відповідні області на рівноважному солідусі (рис. 4б і 5б). При цьому в системі Cu–Fe–Cr більш ймовірним є формування пересиченої  $\alpha(\text{Fe,Cr})$ -фази при загартуванні з розплаву, оскільки вона знаходиться у рівновазі з рідкою фазою в більшій частині концентраційного трикутника та при більш високих температурах. Для системи Cu–Fe–Co положення ліній  $(T_0^{P/\gamma(\text{Cu})} \cap T_{\text{спін}}^P)$  та  $(T_0^{P/\alpha(\text{Fe})} \cap T_{\text{спін}}^P)$  добре узгоджується з встановленими експериментально даними (рис. 8б).

Показана в даній роботі можливість прогнозування концентраційних меж отримання пересичених твердих розчинів в системах Cu–Fe–Cr і Cu–Fe–Co відкриває перспективи для спрямованого пошуку та розробки на їх основі гомогенних та дисперсійно-зміцнених сплавів, що поєднують окрім механічних властивостей унікальні магнітні та електричні властивості.

**В п'ятому розділі** виконано аналіз температурно-концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування трикомпонентних розплавів, метою якого було встановлення її особливостей та зв'язку з характером розшарування розплавів. В основу аналізу покладено термодинамічні описи трикомпонентних систем, що були отримані в даній роботі. Загальною рисою термодинамічних властивостей розплавів досліджених систем є домінуючий вплив парних взаємодій компонентів на характер їх концентраційної залежності. Про це свідчить рис. 9, на якому в якості прикладу представлені розраховані при 1873 К ізотерми термодинамічних функцій змішування  $\Delta H$ ,  $\Delta G^{\text{над}}$  розплавів системи Cu–Fe–Cr. Спільна дія значних додатних внесків взаємодій мідь–залізо та мідь–третій компонент призводить до переважно додатних значень функцій  $\Delta H$ ,  $\Delta G^{\text{над}}$ . Від'ємні відхилення від ідеальності термодинамічних властивостей розплавів з низьким вмістом міді пов'язані з характером взаємодії компонентів в граничних системах Fe–Me.

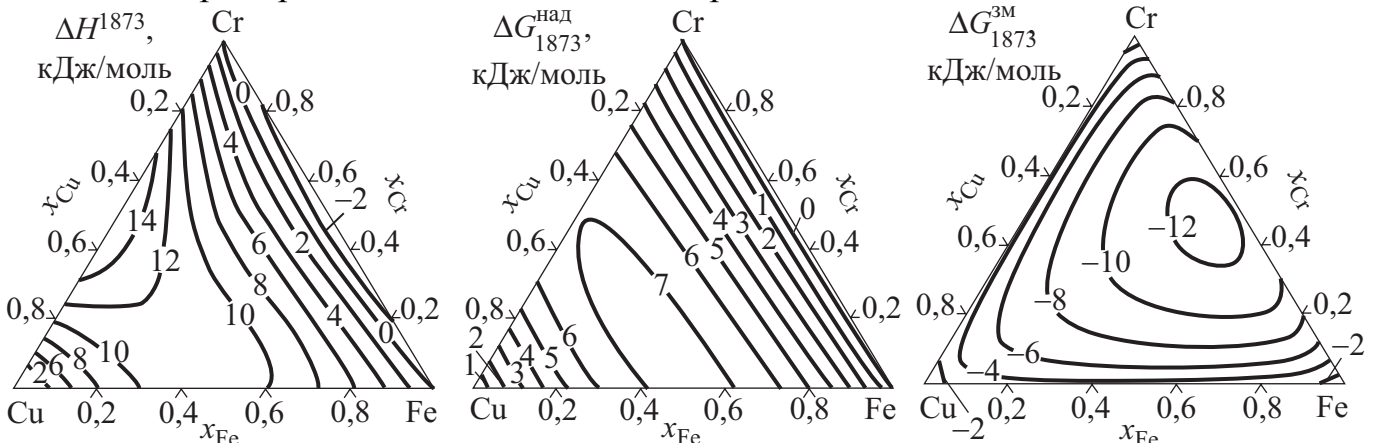


Рис. 9. Термодинамічні функції змішування розплавів системи Cu–Fe–Cr при 1873 К.

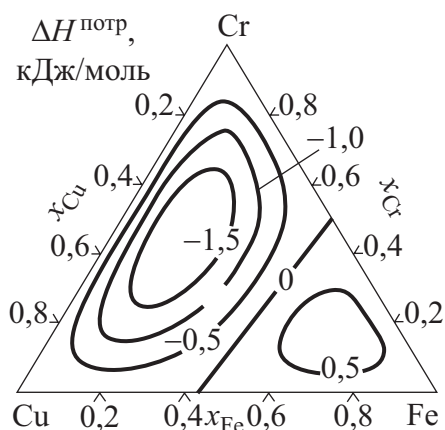


Рис. 10. Внесок потрійної взаємодії в інтегральну ентальпію змішування розплавів  $\Delta H^{\text{потр}}$  системи Cu–Fe–Cr при 1873 К.

У той же час деякі особливості концентраційної залежності функцій змішування визначаються внеском від потрійної взаємодії між компонентами. Для всіх систем характерна слабка потрійна взаємодія компонентів, що виражається у невеликій величині  $\Delta H^{\text{потр}}$ . Беручи до уваги похибку при дослідженні ентальпії змішування та її описі,  $\Delta H^{\text{потр}}$  системи Cu–Fe–Cr можна вважати переважно від'ємним (рис. 10), а систем Cu–Fe–Co та Cu–Fe–Ni – переважно додатним. В системі Cu–Fe–Cr  $\Delta H^{\text{потр}}$  ослаблює, а в системах Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni посилює додатні відхилення від ідеальності.

Результати аналізу концентраційної залежності надлишкової  $\Delta G^{\text{над}}$  та ідеальної енергії Гіббса змішування показали, що при 1873 К в широкій області складів внесок від  $\Delta G^{\text{ід}}$  в повну енергію Гіббса

рідкої фази є значним та за абсолютною величиною набагато більшим за внесок від  $\Delta G^{\text{над}}$ . Результатом спільної дії значного від'ємного внеску  $\Delta G^{\text{ід}}$  і меншого за абсолютною величиною знакозмінного внеску  $\Delta G^{\text{над}}$  є від'ємні значення енергії Гіббса змішування рідкої фази  $\Delta G^{\text{зм}}$ , яка демонструє мінімуми у трикомпонентній області поблизу граничних систем Fe–Me (рис. 9). Як наслідок спостерігається повна взаємна розчинність компонентів при цій температурі. Той факт, що найменш глибокий мінімум функції  $\Delta G^{\text{зм}}$  відповідає системі Cu–Fe–Cr, якісно узгоджується зі стабільним розшаруванням саме її розплавів. Зі зниженням температури відбувається зменшення внеску  $\Delta G^{\text{ід}}$  та збільшення додатних значень функції  $\Delta G^{\text{над}}$  розплавів. Як наслідок, нижче певної критичної температури на ізотермах  $\Delta G^{\text{зм}}$  з'являються два мінімуми, і розплав зазнає розшарування. Для системи Cu–Fe–Cr, такі особливості концентраційного ходу функції  $\Delta G^{\text{зм}}$  проявляються при температурах, коли в широкій області складів існують лише рідкі сплави, як наслідок розшарування в цій системі є стабільним. В системах Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni така ситуація реалізується при температурах нижчих за температуру рівноважного ліквідусу, через це розшарування рідких сплавів цих систем носить метастабільний характер. Оскільки в системі Cu–Fe–Ni спостерігаються найбільш слабкі додатні відхилення від ідеальності, які помітно послабляються з підвищенням вмісту нікелю в розплаві, то в ній для сплавів порівняних складів розшарування відбувається при нижчих температурах та характерними є більші  $\Delta T$  (рис. 7) у порівнянні з системами Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co.

## ВИСНОВКИ

1. Методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії вперше досліджено ентальпії змішування розплавів систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) при 1873 К. Парціальна ентальпія хрому, кобальту і нікелю є знакозмінною. Її максимальні значення пов'язані із взаємодією металів з чистою міддю, мінімальні – з чистим залізом; виняток становить нікель, для якого мінімум функції знаходиться в системі Cu–Fe. Інтегральна ентальпія є знакозмінною і досягає максимальних і мінімальних значень у двокомпонентних системах: Cu–Cr і Fe–Cr (Cu–Fe–Cr); Cu–Fe і Fe–Co (Cu–Fe–Co); Cu–Fe і Fe–Ni (Cu–Fe–Ni).



2. Комплексом методів фізико-хімічного аналізу вивчено фазові перетворення в системі Cu–Fe–Cr. Встановлено, що стабільне розшарування рідкої фази спостерігається при складі  $\text{Cu}_{0,30}\text{Fe}_{0,30}\text{Cr}_{0,40}$ .

3. У рамках CALPHAD-методу виконані нові термодинамічні описи подвійної системи Fe–Co і потрійних систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni). Отримані термодинамічні описи систем, дозволяють з високою надійністю описати інформацію щодо термодинамічних властивостей рівноважних фаз і фазових перетворень. У рамках отриманих термодинамічних описів розраховано діаграми стану систем Fe–Co, Cu–Fe–(Cr, Co, Ni). Результати представлені у вигляді поверхонь ліквідусу, солідусу, ізотермічних і політермічних перетинів, координат інваріантних реакцій, реакційних схем.

4. Термодинамічні моделі рідкої фази систем були використані для розрахунку температурно-концентраційних меж перетворень за участю переохолоджених розплавів і величин переохолодження  $\Delta T$ . Спрогнозовані концентраційні інтервали отримання сплавів з оболонковою (система Cu–Fe–Cr) і дисперсно-краплинною (системи Cu–Fe–(Cr, Co, Ni)) структурами. Оцінено концентраційні межі утворення пересичених твердих розчинів при загартуванні з рідини (системи Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Cr) і показано, що вони набагато перевищують відповідні значення на рівноважному солідусі.

5. У рамках отриманих термодинамічних моделей рідкої фази систем, проведено аналіз концентраційної залежності ізотерм функцій  $\overline{\Delta H}_{\text{Me}}$ ,  $\Delta H$ ,  $a_i$ ,  $\Delta G^{\text{над}}$ . Показано, що в розглянутих системах визначальну роль відіграють подвійні взаємодії між компонентами. Внесок потрійної взаємодії є невеликим за абсолютною величиною, переважно від'ємним для системи Cu–Fe–Cr і переважно додатним для систем Cu–Fe–Co і Cu–Fe–Ni, і не визначає характер відхилень від ідеальності в потрійних системах.

6. Показано, що в широкій температурно-концентраційній області повної змішуваності рідких сплавів внесок  $\Delta G^{\text{ід}}$  домінує над внеском  $\Delta G^{\text{над}}$ . Зі зниженням температури додатні відхилення від ідеальності в розплавах досліджених систем збільшуються, що призводить до зростання значень  $\Delta G^{\text{над}}$ . Разом із зменшенням ролі внеску  $\Delta G^{\text{ід}}$ , це призводить до появи двох мінімумів на ізотермах енергії Гіббса рідких сплавів і їх розшаруванню. Ступінь переохолодження, необхідний для метастабільного розшарування розплавів порівнянних складів, збільшується в ряду систем Cu–Fe–Cr  $\rightarrow$  Cu–Fe–Co  $\rightarrow$  Cu–Fe–Ni.

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

1. Энтальпии смешения жидких сплавов и термодинамическое описание системы Cu–Fe–Ni / М. А. Турчанин, Т. Я. Великанова, Л. А. Древаль и др. // Порошковая металлургия. – 2009. – № 11/12. – С. 77–102.

*Дисертантом досліджені ентальпії змішування розплавів, проаналізовані експериментальні дані щодо фазових перетворень, побудовані термодинамічні моделі фаз.*

2. Экспериментальное исследование и моделирование термодинамических свойств расплавов системы Cu–Fe–Ni / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал, М. А. Турчанин // Металлы. – 2010. – № 1. – С. 7–14.

*Дисертантом досліджені теплоти утворення рідких сплавів.*

3. Исследование и моделирование энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Cr / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал, М. А. Турчанин //

Расплавы. – 2010. – № 5. – С. 81–87.

*Дисертантом досліджені ентальпії змішування розплавів.*

4. Калориметрическое исследование и описание концентрационной зависимости энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Co / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал, М. А. Турчанин // *Металлы*. – 2010. – № 4. – С. 20–26.

*Дисертантом досліджені теплоти утворення рідких сплавів, розраховані параметри моделі, що описує концентраційну залежність ентальпій змішування.*

5. Исследование термодинамических свойств расплавов и моделирование фазовых превращений в системе Cu–Fe–Ni / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал и др. // *Вестник ДГМА*. – 2010. – № 3(20). – С. 81–86.

*Дисертантом досліджені ентальпії змішування розплавів, проаналізовано експериментальні дані щодо фазових перетворень в системі.*

6. Исследование взаимодействия компонентов расплавов в системах Cu–Fe–V, Cu–Fe–Cr и Cu–Fe–Co / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал и др. // *Вестник ДГМА*. – 2010. – № 3(20). – С. 87–92.

*Дисертантом досліджені теплоти утворення рідких сплавів.*

7. Interaction of the components in copper and iron based liquid alloys with high tendency to immiscibility: 9th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry", Vrnjacka Banja, Serbia, 16–19 September, 2009: Proceedings / L. Dreval', M. Turchanin, A. Abdulov, P. Agraval. – Vrnjacka Banja: SaTCIP Ltd. – P. 1067–1073.

*Дисертантом виконані обробка експериментальних даних та їх аналіз.*

8. Исследование термодинамических свойств расплавов и моделирование фазовых превращений в системе Cu–Fe–Ni: материалы II междунар. научно-техн. конф. «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве»: Краматорск, 7–11 сентября 2009 г. / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал и др. – Краматорск: ДГМА, 2009. – С. 76–77.

*Дисертантом досліджені ентальпії змішування розплавів.*

9. Парциальная и интегральная энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu–Fe–Co: материалы II междунар. научно-техн. конф. «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве»: Краматорск, 7–11 сентября 2009 г. / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал и др. – Краматорск: ДГМА, 2009. – С. 77–78.

*Дисертантом виконана обробка експериментальних даних.*

10. Калориметрическое исследование энтальпий смешения расплавов систем Cu–Fe–Cr и Cu–Fe–V: материалы II междунар. научно-техн. конф. «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве»: Краматорск, 7–11 сентября 2009 г. / Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал и др. – Краматорск: ДГМА, 2009. – С. 78–79.

*Дисертантом виконана обробка експериментальних даних.*

11. The thermodynamic properties of liquid alloys of the Cu–Fe–TM (TM = V, Cr, Co, Ni) systems: 5th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine, 21–23 May, 2010: Abstracts / L. Dreval', M. Turchanin, A. Abdulov, A. Samsonnikov. – Taras Shevchenko National University, 2010. – P. 183.

*Дисертантом досліджені теплоти утворення рідких сплавів, проаналізовано концентраційну залежність ентальпій змішування розплавів систем.*

12. Mixing enthalpies and thermodynamic assessments of the Cu–Fe–TM (TM = V, Cr, Co, Ni) systems:

International Conference on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry CALPHAD XXXIX, Jeju, Korea, 23–28 May, 2010: Program and Abstracts. / L. Dreval', M. Turchanin, A. Abdulov, P. Agraval. – Pohang University of Science and Technology, 2010 – P. 47.

*Дисертантом побудовані термодинамічні моделі фаз систем.*

13. L. A. Dreval' Thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Cr phase diagram: XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, May 30 – June 2, 2010: Collected Abstracts / L. A. Dreval', M. A. Turchanin, A. R. Abdulov. – Ivan Franko National University of Lviv, 2010. – P. 22.

*Дисертантом побудовані термодинамічні моделі фаз систем.*

## АНОТАЦІЯ

**Древаль Л. О. Термодинамічні властивості рідких сплавів міді та заліза з хромом, кобальтом та нікелем.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2011.

Вперше методом високотемпературної ізоперіболічної калориметрії досліджено ентальпії змішування розплавів систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) при 1873 К. Методами фізико-хімічного аналізу досліджено фазові перетворення в сплавах системи Cu–Fe–Cr.

В рамках CALPHAD-методу виконані нові термодинамічні описи подвійної системи Fe–Co і потрійних систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni). Виконано моделювання меж фазових перетворень за участю розшарованих розплавів. Проведена теоретична оцінка концентраційних областей отримання сплавів з особливими типами структур і температурно-концентраційних меж утворення пересичених твердих розчинів при загартуванні з рідини.

Розраховані термодинамічні функції змішування розплавів у всій концентраційній області. В досліджених системах визначальну роль відіграють парні взаємодії між компонентами, а внесок потрійної взаємодії є невеликим і не визначає характеру відхилень функцій змішування від ідеальності. В області повної змішаності компонентів внесок ідеальної складової енергії Гіббса домінує над надлишковою складовою енергії Гіббса. Зростання позитивних значень надлишкової енергії Гіббса і зменшення абсолютних значень ідеальної енергії Гіббса зі зниженням температури призводить до зменшення термодинамічної стабільності рідкої фази і її розшарування.

**Ключові слова:** сплави на основі міді та заліза, розплави, термодинамічні функції змішування, сплави з особливими типами структур, розшарування, CALPHAD-метод, термодинамічний опис систем, метастабільні фазові перетворення.

## АННОТАЦІЯ

**Древаль Л. А. Термодинамические свойства жидких сплавов меди и железа с хромом, кобальтом и никелем.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2011.

Впервые методом высокотемпературной изоперіболической калориметрии исследованы энтальпии смешения расплавов систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) при 1873 К и установлен их знакопеременный характер. Методами сканирующей электронной микроско-

пии, локального рентгеноспектрального, рентгенофазового и дифференциального термического анализов исследованы фазовые превращения в сплавах системы Cu–Fe–Cr. Установлено, что в данной системе наблюдается стабильное расслоение жидкой фазы.

В рамках CALPHAD-метода выполнены новые термодинамические описания двойной системы Fe–Co и тройных систем Cu–Fe–(Cr, Co, Ni). В рамках полученных термодинамических описаний рассчитаны координаты инвариантных реакций, реакционные схемы, поверхности ликвидуса, солидуса, а также стабильного и метастабильного расслоения расплавов трехкомпонентных систем. Полученные термодинамические модели фаз систем использованы для моделирования температурно-концентрационных границ фазовых превращений с участием расслоившихся расплавов. Выполнена теоретическая оценка концентрационных областей получения сплавов с особыми типами структур и температурно-концентрационных границ образования пересыщенных твердых растворов при закалке из жидкости.

В рамках полученных термодинамических описаний систем рассчитаны термодинамические функции смешения расплавов во всей концентрационной области. Показано, что в рассматриваемых системах определяющую роль играют двойные взаимодействия между компонентами. Вклад тройного взаимодействия является небольшим по абсолютной величине и не определяет характер отклонений от идеальности в тройных системах. Рост положительных значений избыточной энергии Гиббса смешения наряду с уменьшением абсолютных значений идеальной энергии Гиббса смешения с понижением температуры приводит к уменьшению термодинамической стабильности жидкой фазы и к ее расслоению.

**Ключевые слова:** сплавы на основе меди и железа, расплавы, термодинамические функции смешения, сплавы с особыми типами структур, расслоение, CALPHAD-метод, термодинамическое описание систем, метастабильные фазовые превращения.

## SUMMARY

**Dreval' L. A. Thermodynamic properties of liquid alloys of copper and iron with chromium, cobalt and nickel.** – Manuscript.

Dissertation for Cand. Sci. (Chem.) degree in the 02.00.04 Speciality – Physical Chemistry. – Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev, 2011.

The mixing enthalpies of liquid Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) alloys were studied at 1873 K by the high-temperature isoperibolic calorimetry for the first time. The phase relations in Cu–Fe–Cr alloys were investigated using the methods of the physical-chemical analysis.

The new thermodynamic assessments of the binary Fe–Co and ternary Cu–Fe–(Cr, Co, Ni) systems were carried out in the spirit of the CALPHAD-method. The modeling of the ranges of the phase transformations with the participation of the separated liquid alloys was made. The composition ranges of the manufacturing of the alloys with special structures and temperature-composition limits of the formation of the supersaturated solid solutions during the liquid quenching were assessed.

The thermodynamic mixing functions of liquid alloys were calculated in the whole composition range. The pair interactions between the components are of exceptional importance in the investigated systems while the ternary contribution is small and do not define the character of deviations of thermodynamic functions from ideality. The

contribution from ideal term of Gibbs energy dominates the contribution from the excess term of Gibbs energy in the region of complete components solubility. With the temperature decreasing the growth of the positive values of the excess Gibbs energy and decreasing of the absolute values of the ideal Gibbs energy take place which leads to decreasing of the thermodynamic stability of the liquid phase and finally to its miscibility.

**Keywords:** copper and iron based alloys, liquid alloys, thermodynamic functions of mixing, alloys with special structures, separation, CALPHAD-approach, thermodynamic assessment of systems, metastable phase transformations.