

**КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ТАРАСА ШЕВЧЕНКО**

ТУРЧАНИН МИХАИЛ АНАТОЛЬЕВИЧ

536.653:546.56'302

**ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКИХ СПЛАВОВ МЕДИ
С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

КИЕВ – 2007

Диссертацией является рукопись

Работа выполнена в Донбасской государственной машиностроительной академии

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор
Казимиров Владимир Петрович,
Киевский национальный университет
имени Тараса Шевченко

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Перевертайло Василий Михайлович,
Институт сверхтвердых материалов
имени В.Н. Бакуля НАН Украины,
заведующий отделом физико-химических основ
получения сверхтвердых материалов, г. Киев

доктор технических наук
Иванченко Владимир Григорьевич,
Институт металлофизики
имени В.Г. Курдюмова НАН Украины,
заведующий отделом фазовых равновесий,
г. Киев

доктор химических наук, профессор
Александров Валерий Дмитриевич,
Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры, заведующий
кафедрой физики и физического
материаловедения, г. Макеевка

Ведущая организация:

Институт проблем материаловедения
имени И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев

Защита состоится "26" марта _____ 2007 г. в 14 ч. на заседании специализированного Ученого совета Д.26.001.03 Киевского национального университета имени Тараса Шевченко по адресу 01033, г. Киев, ул. Владимирская, 60, Химический факультет, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Киевского национального университета имени Тараса Шевченко (ул. Владимирская, 58)

Автореферат разослан "09" февраля _____ 2007 г.

Ученый секретарь
специализированного Ученого совета,
кандидат химических наук



Олексенко Л.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Изучение, анализ закономерностей изменения и моделирование термодинамических свойств металлических расплавов являются актуальными задачами современной физической химии. Об этом свидетельствует растущее количество публикаций в ведущих периодических изданиях, посвященных данной тематике, большое число международных научных форумов, направленных на решение фундаментальных и прикладных вопросов, связанных с данной областью знаний. Интерес к этой проблематике вызван тем, что в исторически сложившихся условиях большинство металлических материалов при их получении проходит стадию передела через жидкую фазу. При этом именно ее состав, свойства и режимы термовременной обработки определяют особенности фазового состава, структурные характеристики и наследственность получаемых материалов, а следовательно, качество изделий.

Значительный интерес для современной науки о новых материалах представляют сплавы меди с переходными металлами. Двухкомпонентные сплавы меди с 3d-переходными металлами демонстрируют уникальное сочетание теплофизических, электрических, магнитных и механических свойств. Они являются базовыми для промышленного производства широкого спектра многокомпонентных сплавов и представляют собой редкий пример того, что двухкомпонентные композиции имеют многотоннажные объемы производства. Эти объекты проявляют широкий спектр взаимодействия компонентов: ближний химический порядок в расплавах и образование интерметаллидов в твердых сплавах, полная смешиваемость компонентов в твердом и жидком состояниях, ограниченная смешиваемость компонентов в твердом и жидком состояниях. Именно это делает данные объекты интересными как для изучения и установления значений термодинамических функций смешения в отдельных системах или рядах систем, так и для выявления общих закономерностей изменения этих функций в системах с различным типом взаимодействия компонентов.

Изучение термодинамических функций смешения двухкомпонентных жидких сплавов меди с переходными металлами остается объектом внимания различных авторов как в прошлом, так и в настоящем. Тем не менее, в данной области даже для наиболее детально изученных систем остается много невыясненных вопросов и противоречивых мнений. Одним из вопросов, который ранее не был объектом специального внимания, является температурная зависимость термодинамических функций смешения жидких сплавов. Его рассмотрению как в экспериментальной, так и в теоретической частях настоящей работы будет уделено особое внимание. Современный уровень требований к физической химии металлических расплавов как к теоретической базе металлургии и металловедения определяет необходимость решения вопроса о характере температурной зависимости их избыточных термодинамических свойств в системах с положительными и отрицательными отклонениями от идеальности. Большинство фазовых превращений, протекающих при получении современных материалов, охватывают широкие температурные интервалы, в которых свойства фаз, включая избыточные термодинамические свойства, могут существенно изменяться, тем самым оказывая влияние на характер протекающих процессов. Интерес к данной проблеме стимулируется не только необходимостью совершенствования технологий получения известных материалов и разработки технологий создания новых веществ, обладающих комплексом специальных свойств, но и ее

важностью для фундаментальной науки. Все вышеперечисленное определяет **актуальность настоящей работы.**

Связь работы с научными программами, планами, темами. Тема диссертационной работы составляла основное направление исследований, которые проводились в лаборатории «Физико-химические свойства металлических расплавов» Донбасской государственной машиностроительной академии в период с 1991 по 2005 г. Соискатель являлся научным руководителем следующих работ, финансирование которых осуществлялось за счет средств государственного бюджета: «Исследование термодинамических свойств металлических расплавов на основе меди и 3d-переходных металлов» (1991–1993 гг., номер госрегистрации 0193U033266); «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); «Исследование термодинамических свойств жидких сплавов и моделирование стабильных и метастабильных фазовых равновесий в системах на основе переходных металлов», (2003–2005 гг., номер госрегистрации 0103U003510).

Цели и задачи исследования. Цель работы заключалась в установлении закономерностей концентрационной и температурной зависимостей термодинамических свойств жидких сплавов меди с переходными металлами, их взаимосвязи с фазовыми превращениями, характером взаимодействия компонентов и природой химической связи.

Достижение поставленной цели предусматривало решение ряда задач, основными из которых были:

- систематическое исследование термодинамических свойств жидких сплавов методом высокотемпературной калориметрии;
- моделирование термодинамических свойств жидких сплавов в рамках математических и феноменологических моделей;
- компиляция и систематизация информации о термодинамических свойствах твердых фаз и фазовых равновесиях исследованных систем;
- проведение термодинамического описания систем на основе оптимизации данных о термодинамических свойствах фаз и фазовых превращениях с их участием, расчет соответствующих диаграмм состояния двухкомпонентных систем;
- изучение характера концентрационной и температурной зависимостей термодинамических свойств расплавов рассматриваемых систем;
- сравнительный анализ изменения термодинамических свойств расплавов в рядах исследованных систем;
- моделирование электронного строения компонентов и сплавов и установление основных энергетических вкладов в образование неупорядоченных сплавов меди с переходными металлами;
- моделирование метастабильных фазовых превращений с участием переохлажденных жидких сплавов и оценка теоретических пределов существования неравновесных фаз систем,

таких как пересыщенные твердые растворы и аморфные сплавы.

Объекты исследования – двухкомпонентные жидкие сплавы меди с переходными металлами.

Предмет исследования – термодинамические свойства жидких сплавов и закономерности их изменения в широких интервалах составов и температур, связь наблюдающихся закономерностей с характером взаимодействия компонентов жидких сплавов и особенностями их электронного строения, равновесные и метастабильные фазовые превращения с участием жидких сплавов.

Методы исследования – высокотемпературная калориметрия для исследования энтальпий смешения металлических расплавов; математическое моделирование термодинамических свойств фаз; моделирование термодинамических свойств и ближнего порядка в жидких сплавах в рамках модели ассоциированного раствора; моделирование фазовых равновесий в рамках CALPHAD-метода; моделирование энергетических вкладов в процесс сплавообразования в рамках модели сильной связи.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивалась тщательностью и систематичностью проведения исследований, использованием надежного экспериментального метода, предварительно апробированного на тестовых системах, обобщением больших объемов информации о термодинамических свойствах фаз и их равновесиях, а также хорошим соответствием экспериментальных данных и результатов моделирования.

Научная новизна результатов заключается в том, что:

– впервые выполнено систематическое исследование термодинамических свойств жидких сплавов меди с переходными металлами и экспериментально установлены концентрационные зависимости парциальной и интегральной энтальпий смешения в двухкомпонентных системах Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Y, Zr, Hf);

– впервые в рамках одной экспериментальной методики проведено исследование энтальпии смешения в системах Cu–(Sc, Ti, Fe, Y, Zr, Hf) при различных температурах;

– в рамках CALPHAD-метода выполнены новые термодинамические описания систем Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Hf), получены модели, описывающие температурную и концентрационную зависимости термодинамических свойств фаз, рассчитаны диаграммы состояния систем;

– впервые установлен характер концентрационной зависимости и закономерности температурной зависимости термодинамических свойств жидких сплавов с различным типом взаимодействия компонентов и построены модели, позволяющие рассчитать полный набор термодинамических свойств расплавов;

– впервые на основании анализа экспериментальных данных и результатов модельных расчетов установлены значения избыточных теплоемкостей расплавов систем Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Y, Zr, La, Hf, Au);

– впервые предложено эмпирическое уравнение, устанавливающее связь между энтальпией смешения расплавов и их избыточной теплоемкостью;

– впервые получены модели термодинамических свойств жидких сплавов, позволяющие прогнозировать их в широком интервале температур, включающем область существования переохлажденных жидких сплавов вплоть до температур их стеклования;

– впервые предложен критерий оценки концентрационных интервалов аморфизации методом закалки из жидкости, основанный на анализе ближнего химического порядка в переохлажденных расплавах;

– впервые выполнен расчет энергетических вкладов в энтальпии смешения неупорядоченных растворов меди с переходными металлами;

– в рамках CALPHAD-метода впервые выполнена теоретическая оценка концентрационных пределов существования неравновесных фаз систем Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Zr, Hf).

Научное и практическое значение полученных результатов. Создан высокотемпературный калориметр, имеющий верхний температурный предел 2000 К. Усовершенствованы и обоснованы методики проведения эксперимента. Разработан комплекс специальных программ для обработки первичных результатов калориметрического эксперимента и описания термодинамических свойств растворов двухкомпонентных систем. В работе получен и обобщен большой объем экспериментальных данных о термодинамических свойствах фаз и превращениях с их участием. В результате выполненного термодинамического описания систем получена база данных для жидких и твердых двухкомпонентных сплавов меди с переходными металлами, которая может быть использована для выбора научно обоснованных технологических параметров процессов получения материалов. В частности, результаты работы были использованы для оптимизации режимов сварки медных и стальных изделий, для наплавки стальных деталей медью и упрочняющими медьсодержащими покрытиями, для оптимизации режимов вакуумной пайки титановых сплавов, оптимизации состава титансодержащих металлических растворов, смачивающих поверхность тугоплавких оксидов и формирующих необходимые контактные слои. База данных по двухкомпонентным сплавам меди с d-металлами является основой для расчета тройных и многокомпонентных систем. Ряд научных разработок введен в учебный процесс Приазовского технического университета и Донбасской государственной машиностроительной академии. Полученные результаты частично вошли в банк данных MSI (Materials Science International Services GmbH, Штутгарт, Германия).

Получены новые знания о характере температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств жидких сплавов с различным типом взаимодействия компонентов, развито представление об их избыточной теплоемкости и предложено эмпирическое уравнение для ее расчета. Предложен критерий поиска систем, расплавы которых склонны к аморфизации, и оценки концентрационных интервалов аморфизации закалкой из жидкости. Сделанные выводы и полученные результаты важны для развития представлений о природе химической связи в жидких сплавах переходных металлов.

Теоретические разработки, полученные в диссертации в виде моделей термодинамических свойств фаз и рассчитанных диаграмм состояния систем, полностью пригодны для использования на предприятиях, в научно-исследовательских институтах и учебных заведениях Украины.

Личный вклад соискателя состоит в формировании научного направления, обосновании идей, постановке научных задач, подборе объектов и совершенствовании методик их исследования, проведении большей части экспериментов, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов.

Представленные в диссертационной работе результаты экспериментальных и теоретических исследований были получены автором и при его непосредственном участии в период с 1991 по 2005 гг. Калориметрические исследования выполнены в соавторстве с аспирантами Абдуловым А.Р., Белоконенко И.В., инженерами Белевцовым Л.В., Кохан А.В., Порохней С.В., к.х.н., асс. Агравалом П.Г. Разработка программного обеспечения и методов оптимизации для решения системы нелинейных уравнений модели ассоциированных растворов проводилась совместно с к.ф.–м.н., доц. Бильком Г.Б. и аспиранткой Белоконенко И.В., для проведения расчетов энергетических вкладов в энтальпии смешения – совместно с к.х.н., асс. Агравалом П.Г. Термодинамическое описание систем в рамках CALPHAD-метода выполнена в соавторстве с к.х.н., асс. Агравалом П.Г. Полученные результаты обсуждались при участии проф. Николаенко И.В. Методические аспекты и результаты моделирования термодинамических свойств переохлажденных жидких и аморфных сплавов обсуждались при участии к.ф.–м.н., асс. Турчанина А.А. и д.х.н., проф. Томилина И.А. Автор выражает глубокую признательность научному консультанту д.х.н., проф. Казимирову В.П. за советы и плодотворные дискуссии по ряду вопросов диссертационной проблематики.

Апробация результатов диссертации. Материалы диссертации были представлены и обсуждены на III Школе-семинаре "Диаграммы состояния и термодинамика металлических систем" (Киев, 1995), V Международной школе-семинаре "Фазовые диаграммы в материаловедении" (Кацивели, 1996), Международной дискуссионной встрече "Термодинамика сплавов" (Марсель, 1996), Международном симпозиуме по Метастабильным, механоактивированным и нанокристаллическим материалам (Ситжес (Барселона), 1997), II Международной научной конференции по прикладным и функциональным материалам (Львов, 1997), II Международной конференции "Высокотемпературная капиллярность" (Краков, 1997), X Международной конференции по жидким и аморфным металлам (Дортмунд, 1998), Международной конференции "Успехи в расчете физико-химических свойств" (Варшава, 1999), X Международной конференции по быстрозакаленным и метастабильным материалам (Бангалор, 1999), X Международной конференции ИЮПАК по химии высокотемпературных материалов (Юлих, 2000), Международном симпозиуме по Метастабильным, механоактивированным и нанокристаллическим материалам (Оксфорд, 2000), VI Международной школе-семинаре "Фазовые диаграммы в материаловедении" (Киев, 2001), XVII Конференции ИЮПАК по химической термодинамике (Росток, 2002), XVIII Международном семинаре по гетерогенным многокомпонентным равновесиям (Штутгарт, 2004), XIX Международном семинаре по гетерогенным многокомпонентным равновесиям (Рингберг, 2005), Международной конференции "Современное материаловедение: достижения и проблемы" (Киев, 2005), XX Международном семинаре по гетерогенным многокомпонентным равновесиям (Рингберг, 2006), XV Международной конференции по твердым соединениям переходных элементов (Краков, 2006).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 42 научных трудах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 7 разделов, выводов и списка использованных источников (582 наименований). Диссертация изложена на 511 страницах, включает 305 страниц текста, 186 рисунков и 45 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, показана связь с научными программами, планами и темами, охарактеризованы научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первом разделе представлен краткий обзор экспериментальных данных и теоретических представлений в области температурной зависимости термодинамических свойств жидких металлов (включая температурный интервал переохлаждения), температурной и концентрационной зависимостей термодинамических свойств металлических расплавов. Показано, что для описания концентрационной зависимости избыточных термодинамических свойств двухкомпонентных металлических расплавов целесообразно использовать математические модели, которые в качестве полиномиального базиса содержат простые полиномы, полиномы Лежандра или полиномы Редлиха–Кистера. Моделирование температурно-концентрационной зависимости избыточных термодинамических свойств может быть успешно проведено в рамках математических (ряды по температуре и концентрации) или феноменологических моделей. Параметры таких моделей могут быть найдены только на основании соответствующей экспериментальной информации. Детально рассмотрен формализм модели идеального ассоциированного раствора (ИАР), предложена методика нахождения ее параметров – числа и состава ассоциатов, энтальпии и энтропии их образования. Предложен новый метод математического решения задачи модели идеального ассоциированного раствора.

Во втором разделе проведено сопоставление различных методик исследования термодинамических свойств жидких сплавов переходных металлов и показана эффективность метода высокотемпературной изопериболической калориметрии. Представлено детальное описание высокотемпературной (до 2000 К) изопериболической калориметрической установки, которая была использована для исследования энтальпий смешения меди с переходными металлами. Калориметрическая ячейка прибора оснащена высокочувствительной дифференциальной термобатареей оригинальной конструкции. Описаны методика проведения калориметрического эксперимента, методика определения тепловых эффектов, методика расчета энтальпий образования расплавов. Калориметр оснащен электронной системой сбора данных, которая используется для его подключения к компьютеру, визуализации и автоматического управления ходом эксперимента, накопления первичной экспериментальной информации в памяти компьютера и ее автоматической обработки.

Методика проведения эксперимента состояла в последовательном введении в расплав образцов второго компонента В, термостатированных при стандартных условиях, и в регистрации соответствующие кривых теплообмена, связанных с нагреванием и растворением образцов. Парциальная энтальпия смешения металла рассчитывалась по формуле:

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

где ΔH_{298}^T – энтальпия нагревания одного моля металла В от стандартной температуры до температуры опыта T ; K – константа калориметра; n_i – число молей добавки; S – площадь калориметрического пика. С целью определения коэффициента K в каждом опыте проводилась калибровка калориметра.

Аппроксимация результатов экспериментов состояла в построении простой полиномиальной модели, описывающей концентрационную зависимость α_B -функции

парциальной энтальпии смешения:

$$\alpha_B = \Delta \bar{H}_B (1 - x_B)^{-2} = \sum_{i=0}^N b_i x_B^i . \quad (2)$$

Оптимальная степень полинома N устанавливалась с использованием статистического критерия Фишера. Доверительные интервалы были рассчитаны для уровня значимости 0,95. Интегральная энтальпия смешения и парциальное свойство компонента А рассчитывались по уравнению Гиббса–Дюгема и были представлены соответствующими моделями с простыми полиномами:

$$\Delta H(x_B) = (1 - x_B) x_B \sum_{i=0}^N q_i x_B^i , \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_A(x_B) = x_B^2 \sum_{i=0}^N a_i x_B^i . \quad (4)$$

Коэффициенты моделей (2)–(4) связаны между собой соотношениями $a_i = (i+1)(q_i - q_{i+1})$, $b_i = (i+1)q_i$ и $a_i = b_i - b_{i+1}(i+1)/(i+2)$.

В третьем разделе представлены результаты калориметрического исследования энтальпии смешения двухкомпонентных жидких сплавов меди с переходными металлами и проведено их обобщение с литературной информацией о термодинамических свойствах расплавов.

В работе изучены энтальпии смешения компонентов бинарных расплавов меди со скандием, титаном, ванадием, хромом, марганцем, железом, никелем, цинком, иттрием, цирконием и гафнием. Энтальпии смешения в системах Cu–Sc, Cu–Mn и Cu–Y в настоящей работе впервые исследованы во всем интервале составов. Концентрационная зависимость парциальных энтальпий смешения в системах Cu–V и Cu–Cr в настоящей работе исследована впервые. Также впервые в рамках одной калориметрической методики проведено исследование энтальпии смешения компонентов систем Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Fe, Cu–Y, Cu–Zr и Cu–Hf при различных температурах. Результаты этих исследований представлены на рис. 1 вместе со сглаживающими кривыми. Коэффициенты моделей, описывающих экспериментально установленные изотермы свойств при соответствующих температурах и в соответствующих концентрационных интервалах, представлены в табл. 1.

Энтальпии смешения расплавов меди со скандием, титаном, цинком, иттрием и цирконием носят экзотермический характер, с ванадием, хромом, железом и никелем – эндотермический. Энтальпии смешения в системе Cu–Mn знакопеременны: отрицательны в области сплавов, богатых медью, и положительны для сплавов, богатых марганцем. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными о характере взаимодействия компонентов, полученными в работах других авторов.

Кроме того, в литературе имеется информация о термодинамических свойствах жидких сплавов меди с кобальтом, палладием, серебром, кадмием, лантаном, платиной, золотом и ртутью. Термодинамические свойства расплавов систем Cu–Co, Cu–Ag, Cu–La и Cu–Au изучены подробно. Для систем меди с остальными перечисленными выше металлами известна отрывочная информация о термодинамических функциях расплавов.

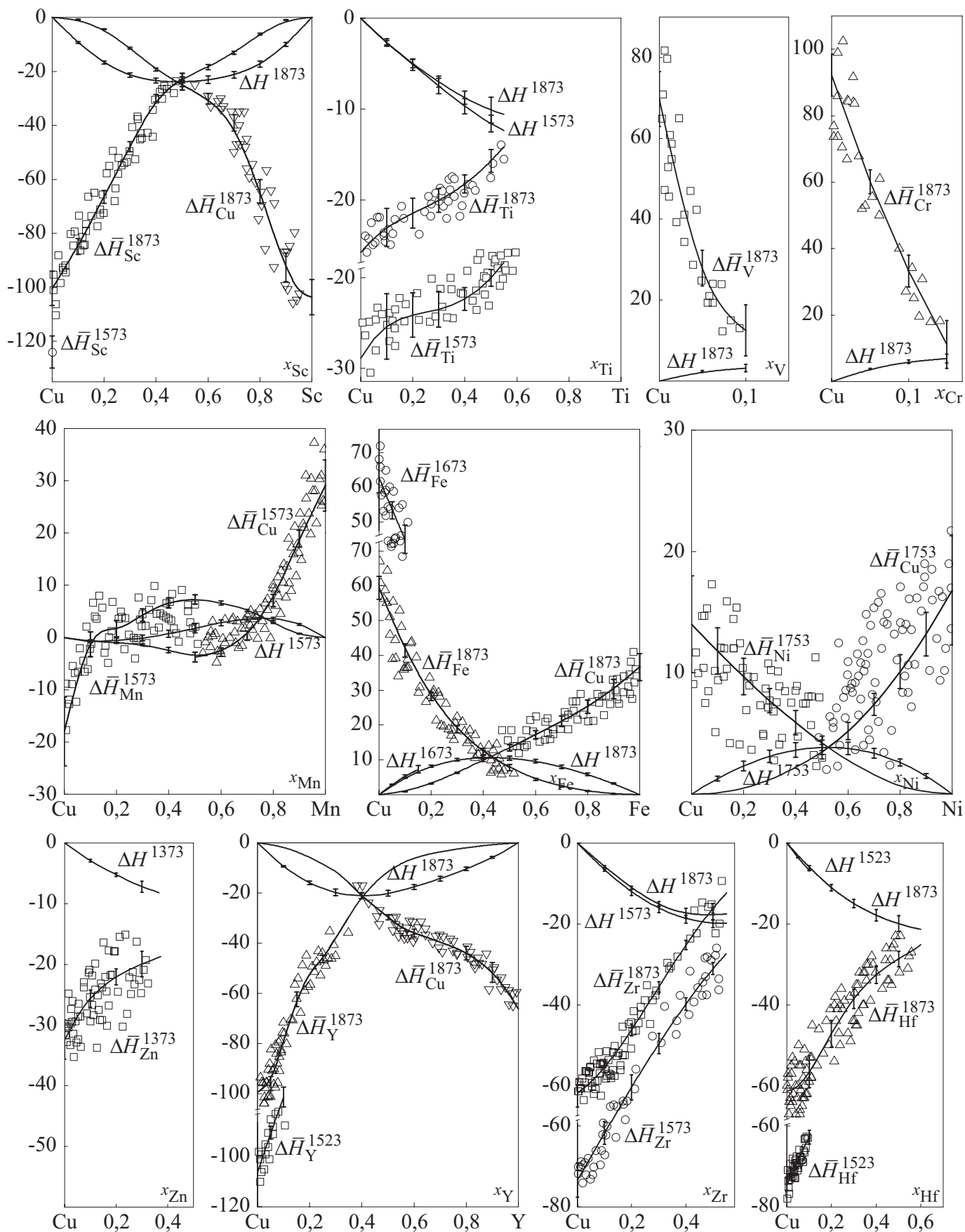


Рис. 1. Результаты calorиметрического исследования энтальпий смешения в двухкомпонентных системах меди с переходными металлами. Доверительный интервал равен двум среднеквадратичным отклонениям аппроксимирующей функции.

Коэффициенты моделей (3), описывающих интегральную энтальпию смешения жидких сплавов меди с переходными металлами, кДж/моль

Система Cu–Me	x_{Me}	T, K	q_0	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6
Cu–Sc	0–1	1873	–100,49	–11,53	–309,64	2098,33	–4180,34	3185,94	–785,80
Cu–Sc	~0	1573	–124,00	-	-	-	-	-	-
Cu–Ti	0–0,55	1873	–25,77	–7,58	–39,41	-	-	-	-
Cu–Ti	0–0,59	1573	–28,89	–2,53	–64,92	-	-	-	-
Cu–V	0–0,09	1873	69,71	–504,75	1554,68	-	-	-	-
Cu–Cr	0–0,14	1873	92,21	–255,88	-	-	-	-	-
Cu–Mn	0–1	1573	–17,5	162,40	–682,75	1618,73	–2008,58	1370,87	–413,38
Cu–Fe	0–1	1873	59,07	–43,22	18,75	-	-	-	-
Cu–Fe	0–0,12	1673	62,75	–35,45	-	-	-	-	-
Cu–Ni	0–1	1753	14,02	2,83	-	-	-	-	-
Cu–Zn	0–0,35	1373	–32,40	12,55	–58,74	-	-	-	-
Cu–Y*	0–1	1873	–99,29	–208,70	2690,44	–14463,11	43670,61	–75966,76	75756,13
Cu–Y	0–0,10	1523	–106,27	-	-	-	-	-	-
Cu–Zr	0–0,55	1873	–61,48	–41,11	51,26	-	-	-	-
Cu–Zr	0–0,53	1573	–73,32	–15,38	5,91	-	-	-	-
Cu–Hf	0–0,57	1873	–61,43	–62,61	169,88	–236,77	1,08	-	-
Cu–Hf	0–0,10	1523	–74,38	26,12	-	-	-	-	-

* Для данной системы $q_7 = -40376,40$; $q_8 = 8931,11$.

Расплавы меди с ниобием, молибденом, технецием, рутением, родием, танталом, вольфрамом, рением, осмием, иридием не исследованы. В данном разделе диссертации систематизирована информация о термодинамических параметрах, использованных различными авторами для расчета диаграмм состояния этих систем.

В четвертом разделе на основании обобщения данных о термодинамических свойствах жидких сплавов и кристаллических фаз систем и информации о фазовых превращениях проведено термодинамическое описание систем Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–V, Cu–Cr, Cu–Mn, Cu–Fe, Cu–Co, Cu–Ni, Cu–Zr и Cu–Hf.

Набор самосогласованных параметров термодинамических свойств фаз систем, отвечающий данным об их равновесных и метастабильных превращениях, а также о термодинамических свойствах, был получен с использованием CALPHAD-метода, в рамках которого экспериментальная информация о системе конвертируется в оптимизируемые параметры термодинамических моделей соответствующих фаз. Термин «термодинамическое описание системы» обозначает, что параметры термодинамических моделей фаз системы получены таким образом, что с их помощью могут быть рассчитаны не только термодинамические свойства фаз, но и фазовая диаграмма системы. Расчет фазового равновесия

в системе требует минимизации суммы значений свободной энергии Гиббса всех фаз, входящих в ее состав: $G = \sum n^\phi G^\phi = \min$, где n^ϕ и G^ϕ – число молей и энергия Гиббса фазы ϕ . Поэтому термодинамические свойства каждой фазы, принимающей участие в равновесии, должны быть описаны соответствующими моделями.

Температурно-концентрационная зависимость свободной энергии жидкого сплава описывается следующим выражением:

$$G^{\text{Ж}}(x_B, T) = (1-x_B)(G_A^{\text{Ж}}(T) - H_A^{\text{SER}}) + x_B(G_B^{\text{Ж}}(T) - H_B^{\text{SER}}) + RT \sum_{j=A,B} x_j \ln(x_j) + \Delta G^{\text{изб,Ж}}(x_B, T), \quad (5)$$

где x_B – мольная доля компонента В; $G_A^{\text{Ж}}(T) - H_A^{\text{SER}}$, $G_B^{\text{Ж}}(T) - H_B^{\text{SER}}$ – свободная энергия чистых жидких элементов А и В; $\Delta G^{\text{изб,Ж}}(x_B, T)$ – избыточная составляющая свободной энергии Гиббса жидкого сплава. В этом выражении сумма первого и второго членов описывает свободную энергию механической смеси двух элементов, третий член – свободную энергию идеального раствора компонентов, четвертый член – избыточную свободную энергию смешения расплава. Для описания термодинамических свойств расплавов с отрицательными отклонениями от идеального поведения были использованы модели ИАР. В этом случае избыточные термодинамические функции смешения раствора определяются параметрами модели – числом ассоциатов n , их составом $A_i B_j$, энтальпиями ΔH_n и энтропиями ΔS_n образования:

$$\Delta G^{\text{изб,Ж}} = RT \left[(1-x_B) \ln \left[\frac{(1-x_B)(1 + \sum (i_n + j_n - 1)x_n) - \sum i_n x_n}{(1-x_B)} \right] + x_B \ln \left[\frac{x_B(1 + \sum (i_n + j_n - 1)x_n) - \sum j_n x_n}{x_B} \right] \right]. \quad (6)$$

Здесь x_n – мольная доля ассоциатов n -го типа:

$$x_n = \exp\left(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}\right) a_A^{i_n} a_B^{j_n}. \quad (7)$$

Для представления термодинамических свойств расплавов с положительными или знакопеременными отклонениями от закона Рауля были использованы математические модели с полиномами Редлиха–Кистера. При этом зависимость избыточной свободной энергии Гиббса расплава от температуры и концентрации имеет вид

$$\Delta G^{\text{изб,Ж}}(x_B, T) = (1-x_B)x_B \sum_{i=0}^n (1-2x_B)^i (A_i + B_i T + C_i T \ln(T)). \quad (8)$$

Во многих случаях при описании свойств расплавов авторы ограничиваются набором коэффициентов A_i и B_i , что соответствует отличию от нуля энтальпии и избыточной энтропии смешения. Вместе с тем, представленные в настоящей работе данные о температурной зависимости энтальпии смешения для ряда систем позволили нам привлечь к построению модели коэффициенты C_i , что указывает на отличие от нуля избыточной теплоемкости смешения компонентов.

Температурно-концентрационная зависимость свободной энергии Гиббса твердого раствора ϕ описывается выражением:

Параметры моделей (6–10) избыточной свободной энергии Гиббса фаз двухкомпонентных систем меди с переходными металлами, Дж/моль

Система Cu–Sc				Система Cu–Mn						
Фаза	Ассоциаты	ΔH_n	ΔS_n	Фаза	i	A_i	B_i	C_i		
Ж	Cu ₃ Sc	-121488,7	-47,0	Ж	0	-33032,0	203,0	-25,6		
	CuSc	-72598,4	-20,6		1	32943,7	-284,7	34,3		
	CuSc ₃	-102875,2	-42,1		2	4992,6	-7,7	-		
Фаза	i	A_i	B_i	(δMn)	0	35975,2	-23,3	-		
(Cu)	0	-38527,0	10,0		1	5529,6	4,6	-		
(αSc)	0	-10613,75	-		2	21473,1	-	-		
Фаза	$\Delta_f H^{Cu_k Sc_l}$		$\Delta_f S^{Cu_k Sc_l}$		(Cu, γMn)	0	-202,6	117,1	-16,2	
Cu ₄ Sc	-18267,3		-3,3			1	1507,3	-76,1	9,0	
Cu ₂ Sc	-29833,3		-8,6			2	-5716,6	1,9	-	
CuSc	-43596,7		-15,2			3	-	-3,9	-	
Система Cu–Ti				(βMn)	0	30000,0	-	-		
Ассоциаты				Система Cu–Fe						
Ж	CuTi	-29500,0	-10,0	Ж	0	73316,7	-142,8	15,8		
	CuTi ₂	-67500,0	-23,7		1	9100,2	-5,9	-		
Фаза	i	A_i	B_i		2	2429,0	-	-		
(Cu)	0	-14326,0	2,9	3	-233,6	-	-			
(αTi)	0	-10000,0	-	ε, γ	0	48885,7	-11,5	-		
(βTi)	0	-10881,2	-9,7		1	12687,2	-8,0	-		
	1	2341,6	-		2	4054,1	-	-		
Фаза	$\Delta_f H^{Cu_k Ti_l}$		$\Delta_f S^{Cu_k Ti_l}$		α, δ	0	40146,2	-4,9	-	
Cu ₄ Ti	-8968,1		-2,2			$T_{cr}^0 = -41,4$ К/моль				
Cu ₂ Ti	-9871,7		-		Система Cu–Co					
Cu ₃ Ti ₂	-13931,1		-2,1		Ж	0	34709,9	-4,0	-	
Cu ₄ Ti ₃	-14362,7		-1,8			1	-1164,9	-	-	
CuTi	-15597,2		-1,7			2	9639,0	-4,7	-	
CuTi ₂	-17966,8		-3,4		(Cu),	0	44537,3	-10,1	-	
Система Cu–V				(αCo)	1	-7489,4	4,2	-		
Фаза	i	A_i	B_i	C_i	(εCo)	0	27750,0	-	-	
Ж	0	121287,3	-213,2	22,65	$T_{cr}^0 = 607,775$ К/моль					
	1	18829,2	-	-	Система Cu–Ni					
	2	-15156,6	-	-	Ж	0	14259,0	0,5	-	
(Cu)	0	55000,0	-	-	(Cu, Ni)	0	6877,1	4,6	-	
(V)	0	42475,1	-	-		1	-2450,1	1,9	-	
Система Cu–Cr						$T_{cr}^0 = -935,5$ К/моль				
Ж	0	83730,0	-105,1	10,0		$T_{cr}^1 = -594,9$ К/моль				
	1	-1371,5	-	-		$\beta^0 = -0,7316$				
	2	-1271,5	-	-		$\beta^1 = -0,3174$				
(Cu)	0	75275,3	-21,0	-						
(Cr)	0	67800,0	6,0	-						

Система Cu–Zr				Система Cu–Hf			
Фаза	Ассоциаты	ΔH_n	ΔS_n	Фаза	Ассоциаты	ΔH_n	ΔS_n
Ж	Cu ₂ Zr	-66600,0	-21,3	Ж	CuHf	-60500,0	-20,2
	CuZr	-70500,0	-31,9		CuHf ₃	-127200,0	-46,0
	CuZr ₂	-63600,0	-16,6	Фаза	<i>i</i>	<i>A_i</i>	<i>B_i</i>
Фаза	<i>i</i>	<i>A_i</i>	<i>B_i</i>	(Cu)	0	6576,2	-
(Cu)	0	3040,0	-	(αHf)	0	36122,2	-
(αZr)	0	26325,0	-	(βHf)	0	-5825,7	-
(βZr)	0	-11214,0	-	Фаза	$\Delta_f H^{Cu_k Hf_l}$		$\Delta_f S^{Cu_k Hf_l}$
Фаза	$\Delta_f H^{Cu_k Zr_l}$		$\Delta_f S^{Cu_k Zr_l}$	Cu ₅ Hf	-9908,9		-1,4
Cu ₅ Zr	-10286,1		-0,3	Cu ₅₁ Hf ₁₄	-12871,5		-2,0
Cu ₅₁ Zr ₁₄	-12601,4		-	Cu ₈ Hf ₃	-13628,6		-2,0
Cu ₈ Zr ₃	-14788,0		-0,9	Cu ₁₀ Hf ₇	-15498,8		-2,2
Cu ₁₀ Zr ₇	-20465,8		-4,3				
CuZr	-17014,2		-0,9	CuHf ₂	-19174,3		-3,4
CuZr ₂	-23635,4		-7,8				

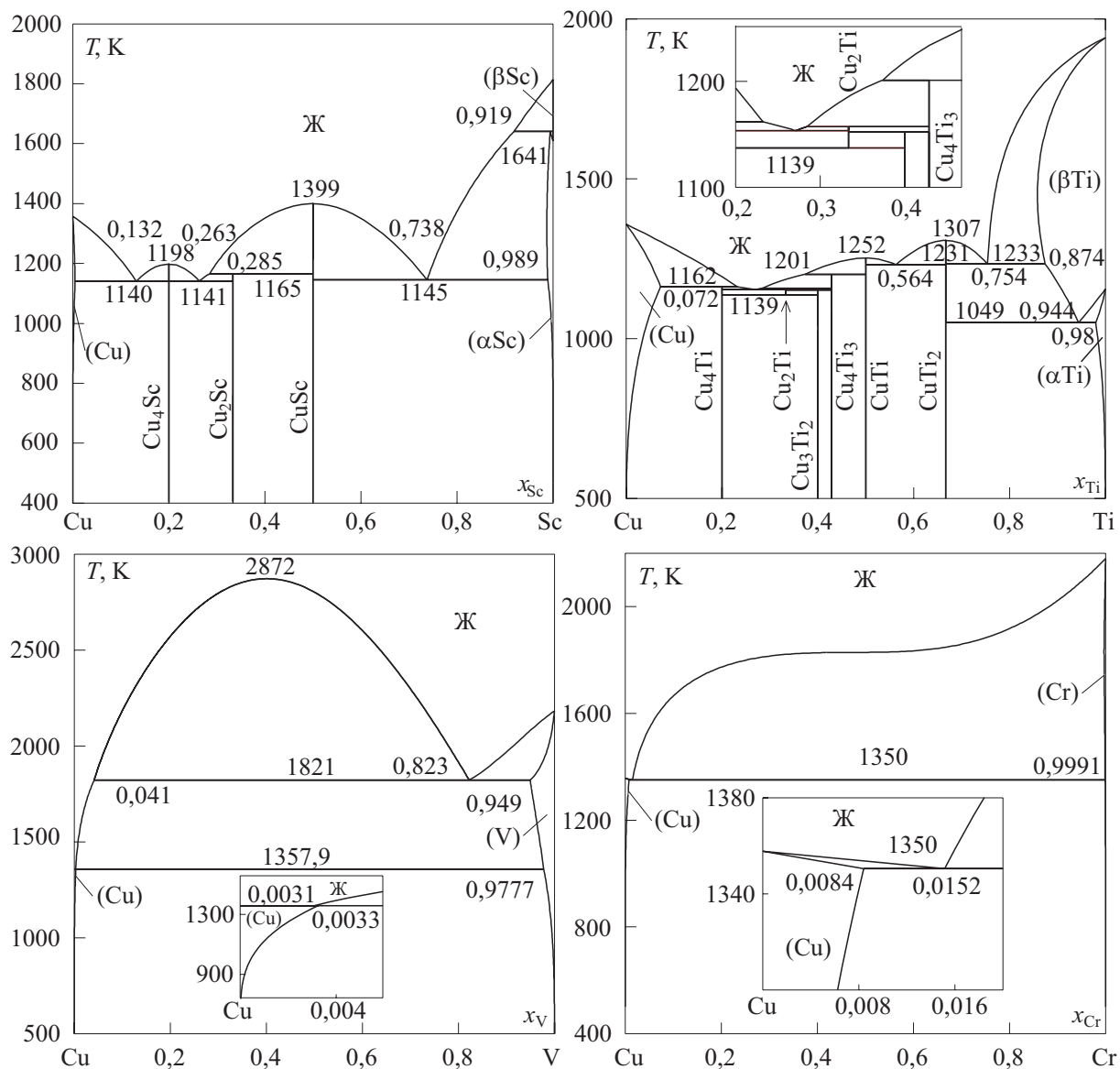


Рис. 2. Рассчитанные диаграммы состояния систем Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–V, Cu–Cr.

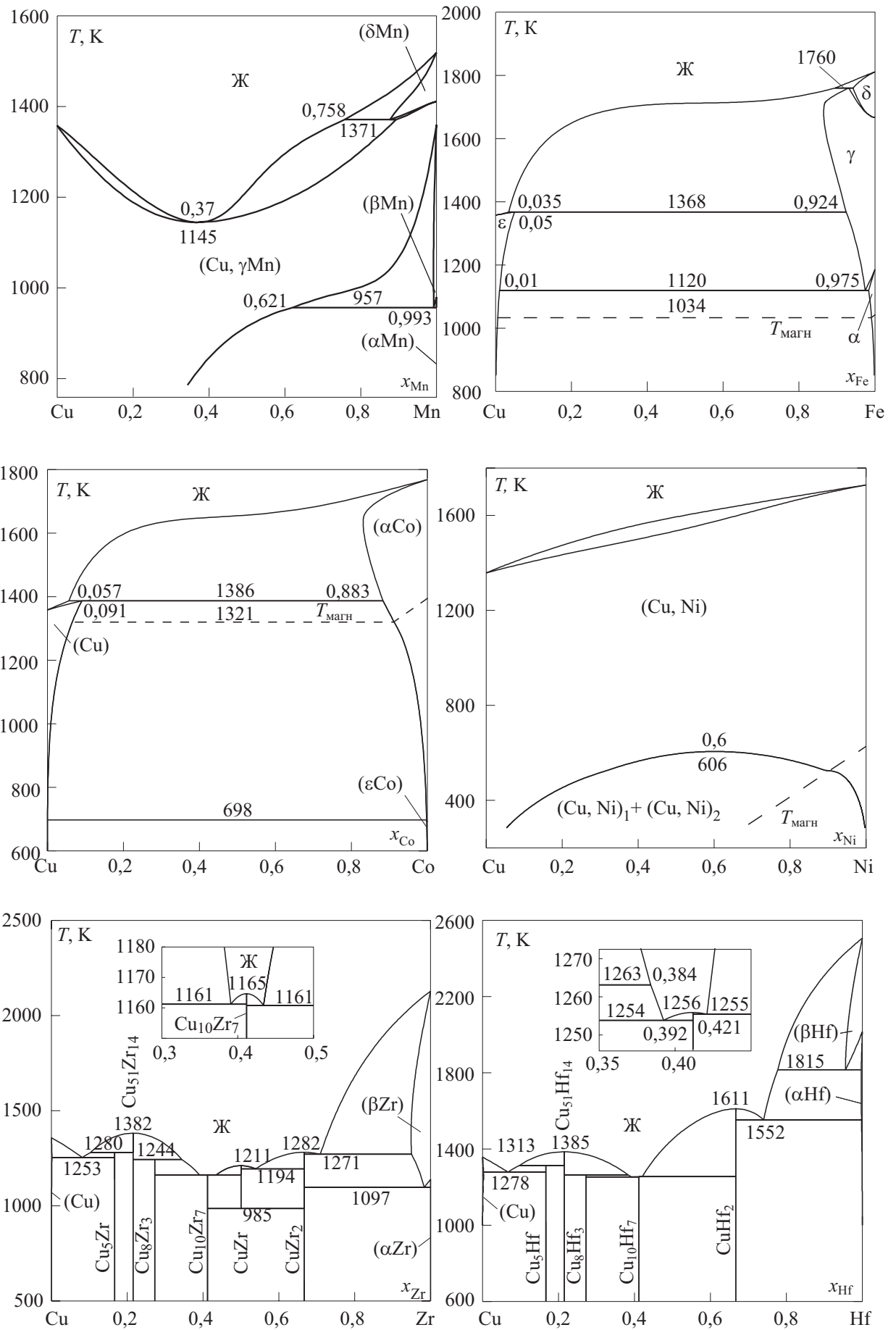


Рис. 3. Рассчитанные диаграммы состояния систем Cu–Mn, Cu–Fe, Cu–Co, Cu–Ni, Cu–Zr, Cu–Hf.

$$G^\phi = (1-x_B)(G_A^\phi - H_A^{\text{SER}}) + x_B(G_B^\phi - H_B^{\text{SER}}) + RT((1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B\ln x_B) + (1-x_B)x_B \sum_{i=0}^n (1-2x_B)^i (A_i + B_i T + C_i T \ln T) + \Delta G_{\text{mg}}^\phi(x_B, T), \quad (9)$$

где $(G_A^\phi - H_A^{\text{SER}})$, $(G_B^\phi - H_B^{\text{SER}})$ – энергии Гиббса чистых металлов А и В со структурой ϕ ; A_i , B_i , C_i – коэффициенты модели; $\Delta G_{\text{mg}}^\phi(x_B, T)$ – вклад в свободную энергию, связанный с магнитным упорядочением в твердом растворе. Данный вклад рассчитывался по методике, описанной в работе [Hillert M., Jarl M. //CALPHAD. – 1978. – V. 2. – P. 227-238], при помощи параметров, учитывающих концентрационную зависимость критической температуры T_{cr}^ϕ и среднего магнитного момента β^ϕ .

При проведении термодинамического описания систем предполагалось, что интерметаллические соединения не имеют области гомогенности. В данном случае выражение для свободной энергии Гиббса линейного интерметаллического соединения $A_k B_l$ в расчете на один моль атомов имеет вид:

$$G^{A_k B_l}(T) = \frac{k}{k+l} (G_A^{\text{SER}} - H_A^{\text{SER}}) + \frac{l}{k+l} (G_B^{\text{SER}} - H_B^{\text{SER}}) + \Delta_f H^{A_k B_l} - \Delta_f S^{A_k B_l} T, \quad (10)$$

где $\Delta_f H^{A_k B_l}$, $\Delta_f S^{A_k B_l}$ – энтальпия и энтропия образования соединения.

Все данные о термодинамических свойствах чистых элементов были взяты из базы данных SGTE [Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // CALPHAD. – 1991. – V. 15, № 4. – P. 317-425.]. Для проведения расчетов было использовано программное обеспечение фирмы Thermo-Calc AB (Швеция). Оптимизация экспериментальных данных об избыточных термодинамических свойствах фаз и превращениях с их участием проводилась с использованием модуля PARROT. Полученные значения параметров моделей приведены в табл. 2.

При описании термодинамических свойств жидкой фазы системы Cu–Sc использована модель ассоциированного раствора в предположении об образовании ассоциатов состава Cu_3Sc , CuSc и CuSc_3 . Параметры моделей термодинамических свойств фаз найдены с учетом новых экспериментальных данных: энтальпии смешения жидких сплавов, полученной в ходе выполнения настоящей работы, и термодинамических свойств соединений, полученных в работах других авторов. Термодинамическое описание системы Cu–Ti было выполнено с учетом полученной в настоящей работе информации о концентрационной и температурной зависимости энтальпии смешения и новых литературных данных о термодинамике кристаллических фаз. Свойства жидкой фазы были описаны в рамках модели ИАР с набором ассоциатов CuTi и CuTi_2 .

При проведении термодинамического описания систем Cu–V, Cu–Cr, Cu–Mn, Cu–Fe, Cu–Co, Cu–Ni термодинамические свойства жидких сплавов были описаны в рамках математической модели (8). Результаты расчетов показали, что наилучшего описания термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в системах Cu–V, Cu–Cr, Cu–Mn, Cu–Fe можно добиться при учете избыточной теплоемкости жидких сплавов (рис. 2, 3). Термодинамическое описание систем Cu–V и Cu–Cr впервые выполнено с учетом экспериментальных данных об энтальпии смешения жидких сплавов, для описания систем Cu–Mn и Cu–Fe впервые привлечена информация о зависимости энтальпии смешения

от температуры. При описании систем Cu–Mn, Cu–Fe и Cu–Co оптимизация параметров моделей термодинамических свойств фаз систем была выполнена с учетом экспериментальной информации о метастабильных превращениях: расслоении переохлажденных двухкомпонентных расплавов меди с железом и кобальтом и расслоении переохлажденного твердого раствора (Cu, γ Mn).

Термодинамическое описание систем Cu–Zr и Cu–Hf (рис. 3) выполнено с использованием моделей ИАР для жидкой фазы, в рамках которых рассматривалось образование ассоциатов Cu₂Zr, CuZr, CuZr₂ в расплавах меди и циркония и ассоциатов CuHf, CuHf₂ в расплавах меди и гафния. При нахождении параметров этих моделей была принята во внимание информация об изотермах энтальпии смешения, полученных при различных температурах в настоящей работе. Подробный анализ полученных моделей термодинамических свойств жидких сплавов проведен в последующих разделах.

В пятом разделе экспериментальная информация о термодинамических свойствах жидких сплавов меди с переходными металлами и результаты моделирования были использованы для установления закономерностей их температурно-концентрационной зависимости.

Для систем с положительными отклонениями от идеальности (Cu–V, Cu–Cr, Cu–Fe, Cu–Co, Cu–Ni, Cu–Ag) и незначительными отрицательными отклонениями термодинамических свойств от идеальности (Cu–Zn, Cu–Au) характерен близкий к симметричному относительно экваторного состава концентрационный ход интегральных термодинамических функций смешения. Для систем с сильным преимущественным взаимодействием разноразмерных атомов (Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Y, Cu–Zr, Cu–La, Cu–Hf) характерно соответствие концентрационного хода термодинамических функций смешения морфологическим особенностям диаграмм состояния, а именно: минимумы изотерм свойств расположены вблизи составов, соответствующих образованию наиболее стабильных интерметаллических соединений. Это позволяет высказать предположение о возможности существования в таких расплавах ближнего химического порядка по типу химического соединения. Особый случай представляет система Cu–Mn, для которой характерны небольшие по абсолютной величине значения термодинамических функций смешения на фоне их сложной концентрационной зависимости. Возможной причиной подобных особенностей концентрационного хода термодинамических свойств расплавов этой системы является компенсация двух значительных вкладов противоположного знака.

Закономерности температурной зависимости термодинамических свойств расплавов меди с переходными металлами были установлены на основании выполненных в настоящей работе исследований и обобщения литературных данных. В первую очередь выводы о характере температурной зависимости энтальпий смешения компонентов могут быть сделаны благодаря специально проведенным в рамках настоящей работы исследованиям, в ходе которых изотермы парциальных энтальпий смешения компонентов были изучены в возможно широких интервалах температур и составов. Подобные исследования были выполнены для парциальной энтальпии смешения скандия (первая энтальпия смешения), иттрия, титана, циркония, гафния и железа, рис. 1. Кроме того, выводы о характере температурной зависимости энтальпии смешения расплавов могут быть сделаны на основании сопоставления собственных экспериментальных

результатов и литературных данных для систем медь–лантан, медь–марганец и медь–золото. Сопоставление представленных на рис. 1 изотерм парциальных энтальпий смешения и представленных на рис. 4 изотерм интегральных энтальпий смешения, полученных при различных температурах, показывает, что их температурная зависимость заключается в уменьшении абсолютных значений с ростом температуры.

Окончательный вывод о характере температурной зависимости избыточных термодинамических свойств расплавов систем Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–V, Cu–Cr, Cu–Mn, Cu–Fe, Cu–Co, Cu–Ni, Cu–Zr, Cu–La, Cu–Hf был сделан на основании термодинамического описания этих систем. В ходе проведения термодинамического описания систем Cu–V, Cu–Cr, Cu–Fe было установлено, что избыточные теплоемкости их расплавов отличны от нуля и могут быть представлены функциями с одним коэффициентом C_0 (табл. 2), демонстрирующими симметричную относительно эквипомного состава концентрационную зависимость. Избыточные теплоемкости расплавов этих систем отрицательны.

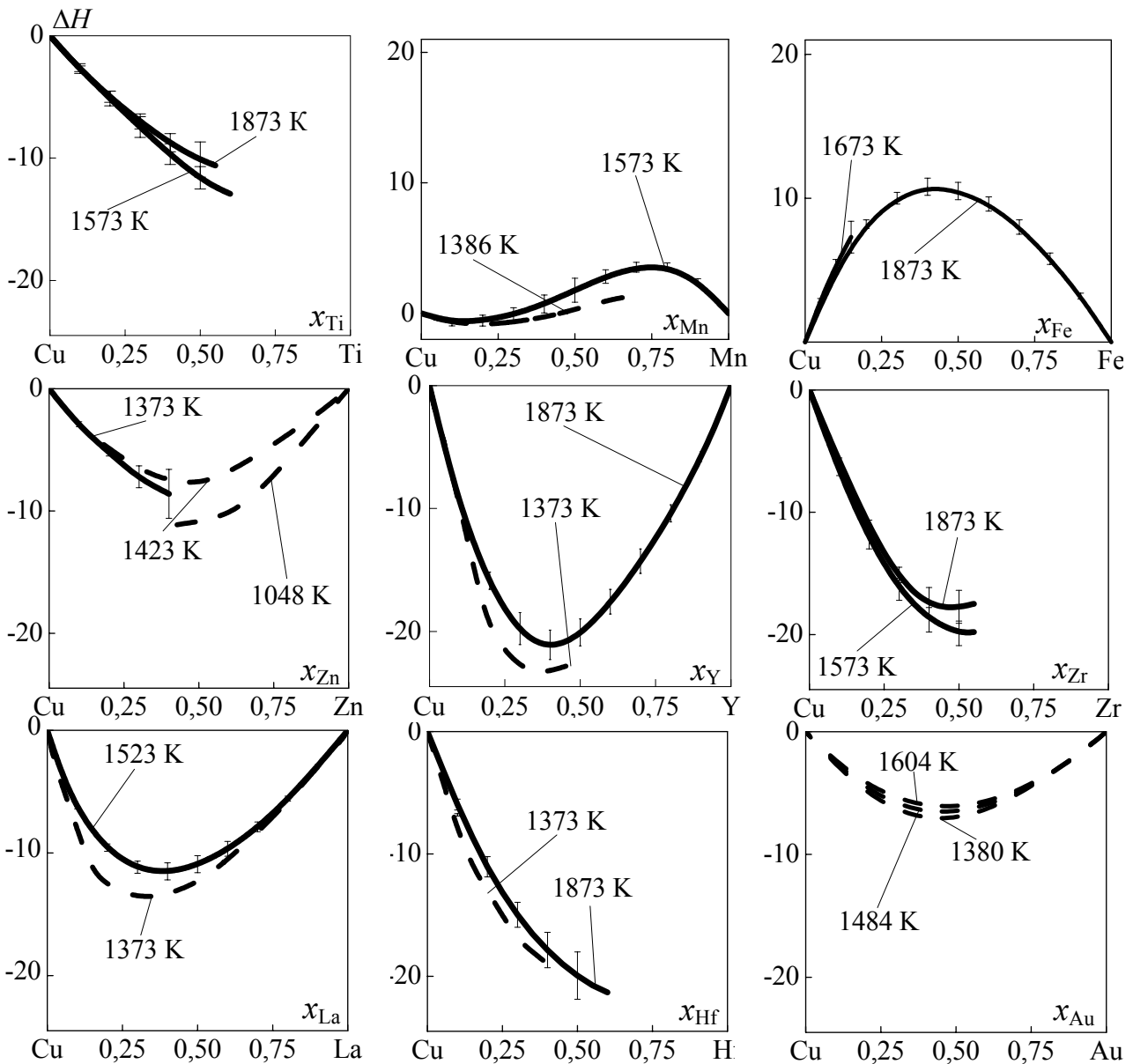


Рис. 4. Изотермы интегральной энтальпии смешения меди с переходными металлами (кДж/моль) при различных температурах. Сплошными линиями показаны результаты, полученные автором настоящей работы, штриховыми – результаты других исследователей.

Избыточная теплоемкость расплавов системы Cu–Mn знакопеременна: имеет небольшие по абсолютной величине отрицательные значения для расплавов, богатых медью, и положительна на остальном концентрационном отрезке. Для описания подобного концентрационного хода функции понадобились два коэффициента C_0 и C_1 (табл. 2).

В связи с тем, что избыточные теплоемкости расплавов систем Cu–V, Cu–Cr и Cu–Fe имеют отрицательные значения, энтальпии смешения при повышении температуры становятся меньше, рис. 5. При понижении температуры происходит рост энтальпийной и энтропийной составляющих свободной энергии Гиббса, что приводит к интенсивному росту данной функции и, как следствие, к уменьшению термодинамической стабильности и расслоению равновесных (система Cu–V) и переохлажденных (системы Cu–Cr и Cu–Fe) расплавов. Избыточная теплоемкость расплавов системы Cu–Mn в большей части концентрационного интервала положительна. С понижением температуры знакопеременная энтальпия смешения приобретает в целом небольшие отрицательные значения, а с ростом температуры – положительные. Как следствие совместного влияния энтальпийного и энтропийного вкладов, избыточная свободная энергия смешения расплавов системы Cu–Mn оказывается отрицательной.

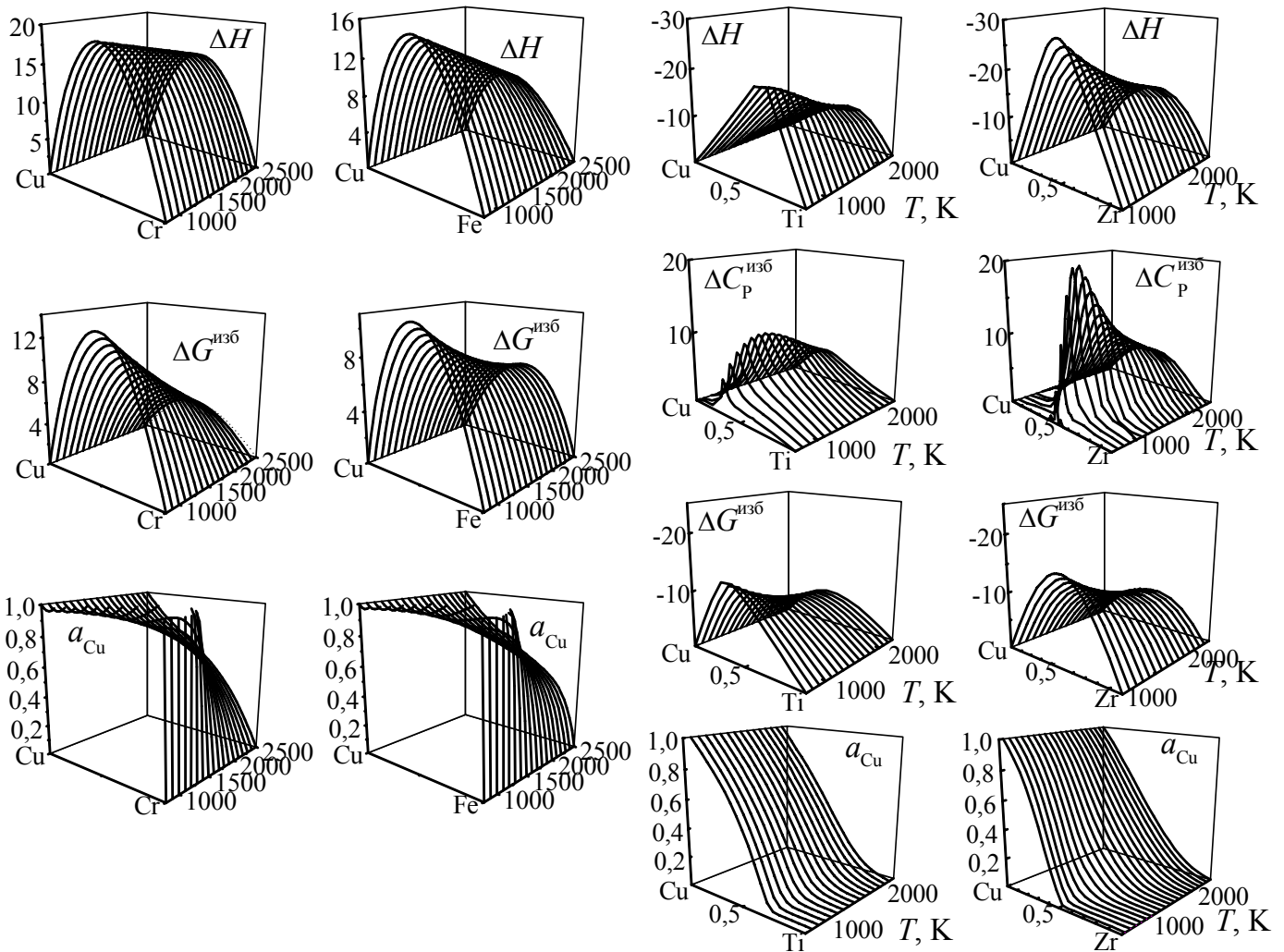


Рис. 5. Температурно-концентрационные зависимости интегральной энтальпии смешения ΔH (кДж/моль), избыточной свободной энергии $\Delta G^{\text{изб}}$ (кДж/моль), избыточной теплоемкости $\Delta C_p^{\text{изб}}$ (Дж/(моль·К)) и термодинамической активности меди a_{Cu} расплавов систем Cu–Cr, Cu–Fe, Cu–Ti и Cu–Zr.

Избыточные термодинамические функции смешения жидких сплавов с отрицательными отклонениями от идеальности – системы Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Zn, Cu–Y, Cu–Zr, Cu–Hf, Cu–La, Cu–Au – были описаны и спрогнозированы в рамках модели ИАР. Параметры моделей для систем Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf были получены как результат их термодинамического описания (табл. 2) и, таким образом, являются согласованными с информацией о фазовых равновесиях в системе. Параметры моделей ИАР для расплавов систем Cu–Y, Cu–La, Cu–Zn, Cu–Au (табл. 3) были найдены с использованием экспериментальных данных о термодинамических свойствах.

Таблица 3

Параметры моделей ИАР, описывающих избыточные термодинамические функции смешения расплавов Cu–Y, Cu–La, Cu–Zn, Cu–Au

Система	ΔH_{Cu3Me} , кДж/моль	ΔS_{Cu3Me} , Дж/(моль·К)	ΔH_{CuMe} , кДж/моль	ΔS_{CuMe} , Дж/(моль·К)
Cu–Zn			–34,5	–14,1
Cu–Y	–100,4	–18,7	–52,4	–3,6
Cu–La	–88,2	–38,0	–30,1	–2,1
Cu–Au			–28,2	–10,2

Термодинамические свойства расплавов с отрицательными отклонениями от идеальности характеризуются сложным температурно-концентрационным ходом, рис. 5. Избыточная теплоемкость расплавов в таких системах принимает положительные значения. Изотермы $\Delta C_p^{изб}$ достигают максимальных значений при концентрациях, соответствующих составам ассоциатов. Для сплава каждого состава избыточная теплоемкость претерпевает следующую температурную зависимость: при понижении температуры из области сильного перегрева жидких сплавов до температур равновесной кристаллизации расплавов $\Delta C_p^{изб}$ увеличивается, проходит через максимум и затем убывает в области переохлаждения. Следствием подобного изменения избыточной теплоемкости является монотонное уменьшение абсолютной величины энтальпии смешения с ростом температуры (Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Zn, Cu–Y, Cu–Zr, Cu–La, Cu–Hf, Cu–Au). При понижении температуры вплоть до областей существования переохлажденных расплавов абсолютные значения ΔH увеличиваются, а минимумы на их изотермах становятся острее. Термодинамические активности компонентов таких расплавов с понижением температуры уменьшаются и при значительном переохлаждении могут стремиться к нулю (Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Y, Cu–Zr, Cu–La, Cu–Hf). Для избыточной свободной энергии Гиббса расплавов с отрицательными отклонениями от идеальности характерно монотонное уменьшение как в температурной области существования равновесных расплавов, так и в области переохлаждения (Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Zn, Cu–Y, Cu–Zr, Cu–La, Cu–Hf, Cu–Au). Если подобное уменьшение значений $\Delta G^{изб}$ в широком интервале температур является достаточно интенсивным, происходит стабилизация жидкой фазы при ее переохлаждении, что удовлетворительно согласуется со склонностью расплавов, для которых характерны отрицательные отклонения от идеальности, к аморфизации закалкой из жидкости (Cu–Ti, Cu–Y, Cu–Zr, Cu–La, Cu–Hf).

В настоящей работе впервые определены на основе экспериментальных данных и

оценены в рамках математических и феноменологических моделей избыточные теплоемкости расплавов меди и переходных металлов, рис. 6. Избыточные теплоемкости расплавов с отрицательными отклонениями от идеальности положительны, а расплавов с положительными отклонениями от идеальности – отрицательны. Таким образом, для избыточных термодинамических свойств рассмотренных выше систем характерна общая черта: уменьшение отклонений от идеальности с увеличением температуры. На рис. 7 сопоставлены значения теплоемкости и энтальпии смешения жидких сплавов при составах, соответствующих экстремуму данных функций. Эти значения приведены для температур или температурных интервалов, при которых были выполнены соответствующие calorиметрические исследования. Сопоставление экстремальных значений избыточной теплоемкости расплавов с экстремальными значениями их интегральной энтальпии смешения позволило вывести эмпирическое уравнение, устанавливающее связь между этими двумя характеристиками жидких сплавов:

$$\Delta C_p^{\text{экстр}} \text{ (Дж/(моль}\cdot\text{К))} = 3 - 0,4 \cdot \Delta H^{\text{экстр}} \text{ (кДж/моль)}. \quad (11)$$

Согласно данному уравнению, избыточная теплоемкость расплавов связана с отклонениями их свойств от идеальности и растет по абсолютной величине с их увеличением. Для расплавов систем со слабыми отклонениями от идеальности избыточная теплоемкость может быть принята равной нулю, что и было получено в ходе термодинамического описания для систем Cu–Co и Cu–Ni.

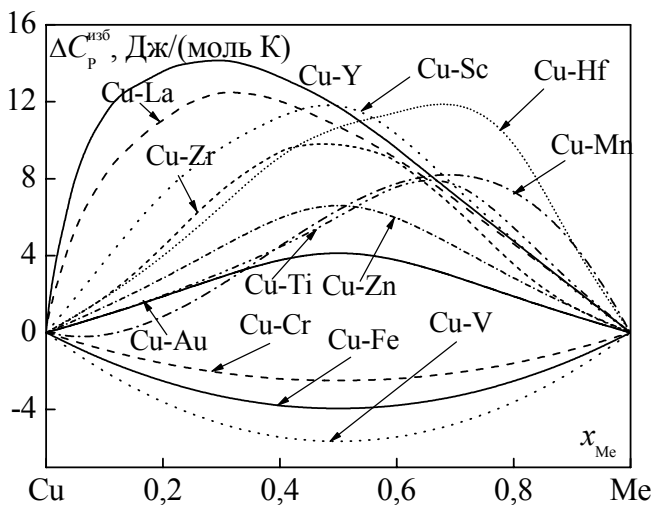


Рис. 6. Избыточные теплоемкости жидких сплавов меди с d-металлами.

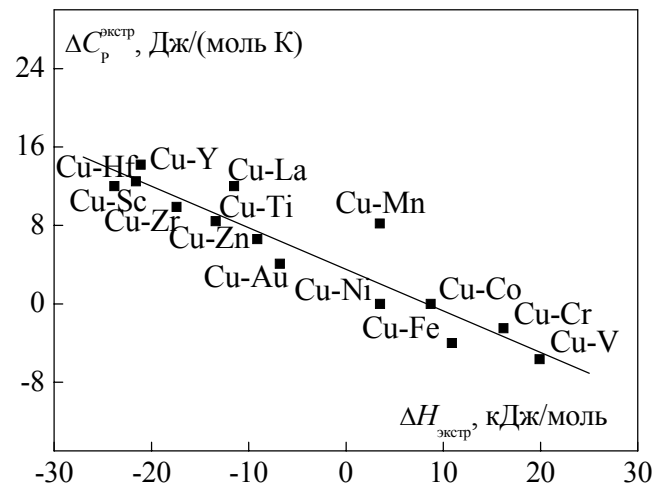


Рис. 7. Зависимость экстремальных значений избыточной теплоемкости жидких сплавов от экстремальных значений энтальпии смешения.

Полученные модели температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов охватывают широкий интервал температур, включающий температуры стеклования расплавов. Их использование для теоретического анализа аморфообразующей способности расплавов требует проверки их достоверности в условиях, соответствующих сильному переохлаждению жидкости. Такая проверка может быть проведена сопоставлением термодинамических свойств переохлажденной до температуры стеклования жидкости и термодинамических свойств соответствующих аморфных сплавов (рис. 8). Правомочность такого сопоставления была показана в ряде наших работ и в работах других авторов. В основу

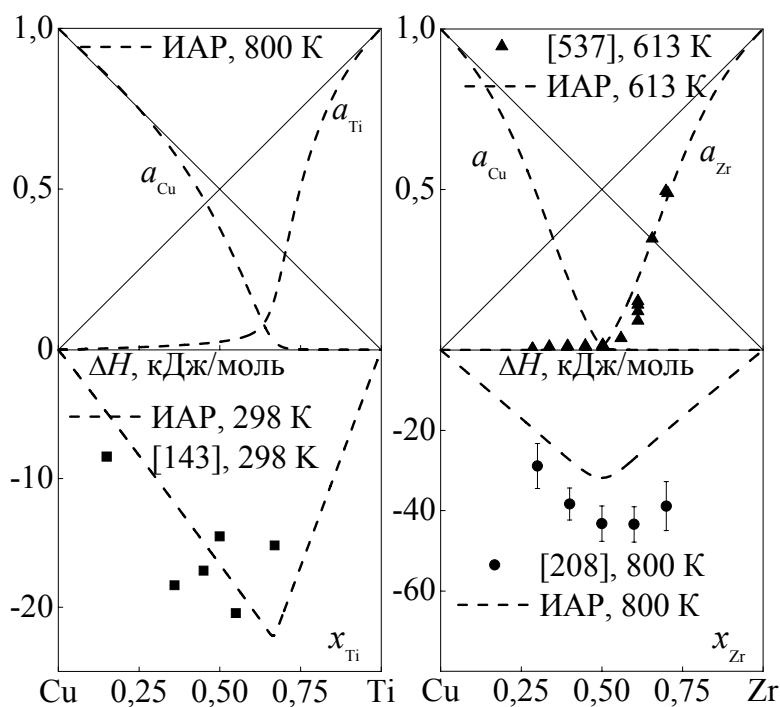


Рис. 8. Экспериментально изученные термодинамические свойства аморфных сплавов и рассчитанные в рамках моделей ИАР термодинамические свойства переохлажденных жидких сплавов систем Cu–Zr, Cu–Ti.

свойства аморфных сплавов при нахождении параметров моделей и является только результатом экстраполяции изученных термодинамических свойств жидкости в области ее равновесного существования. Это позволило в дальнейшем использовать полученные модели ИАР для моделирования термодинамических свойств переохлажденных расплавов и расчета метастабильных фазовых равновесий с их участием.

Использование представлений об образовании ассоциатов в расплавах позволяет оценить степень ближнего порядка в жидкой фазе и выделить факторы, указывающие на склонность жидких сплавов к аморфизации. Отмеченная выше температурная зависимость термодинамических функций смешения склонных к аморфизации расплавов может быть связана с изменением степени ближнего химического порядка в них, что в рамках модели ИАР можно интерпретировать как увеличение содержания ассоциатов с понижением температуры. Подобная интерпретация находится в удовлетворительном согласии с данными работ, в которых зависимость ближнего химического порядка в расплавах от температуры изучалась экспериментально, и в которых было показано, что ближний химический порядок, характерный для аморфного сплава, возникает в жидком состоянии и значительно усиливается в ходе аморфизации.

На рис. 9 наряду с известными из эксперимента концентрационными интервалами аморфизации систем Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf представлены мольные доли ассоциатов и их суммарное содержание в расплавах, рассчитанные при соответствующих температурах ликвидус. Расчеты были выполнены с использованием параметров, приведенных в табл. 2. Из рисунка видно, что для данных систем интервал аморфизации соответствует области составов, в которых достаточно велика суммарная мольная доля ассоциатов.

данного подхода положено представление об аморфном сплаве как о структурно замороженной и переохлажденной до температуры стеклования жидкости, находящейся в метастабильном состоянии [Bormann R., Gaertner F., Haider F. // Mat. Sc. Eng. – 1988. – Vol. 71. – P. 79–81]. Как следует из рис. 8, рассчитанные с использованием моделей ИАР изотермы энтальпий смешения и активностей компонентов переохлажденных расплавов находятся в удовлетворительном согласии с экспериментально установленными термодинамическими свойствами аморфных сплавов Cu–Ti и Cu–Zr. Такой результат был получен без привлечения экспериментальных данных о термодинамических

свойствах аморфных сплавов при нахождении параметров моделей и является только результатом экстраполяции изученных термодинамических свойств жидкости в области ее равновесного существования. Это позволило в дальнейшем использовать полученные модели ИАР для моделирования термодинамических свойств переохлажденных расплавов и расчета метастабильных фазовых равновесий с их участием.

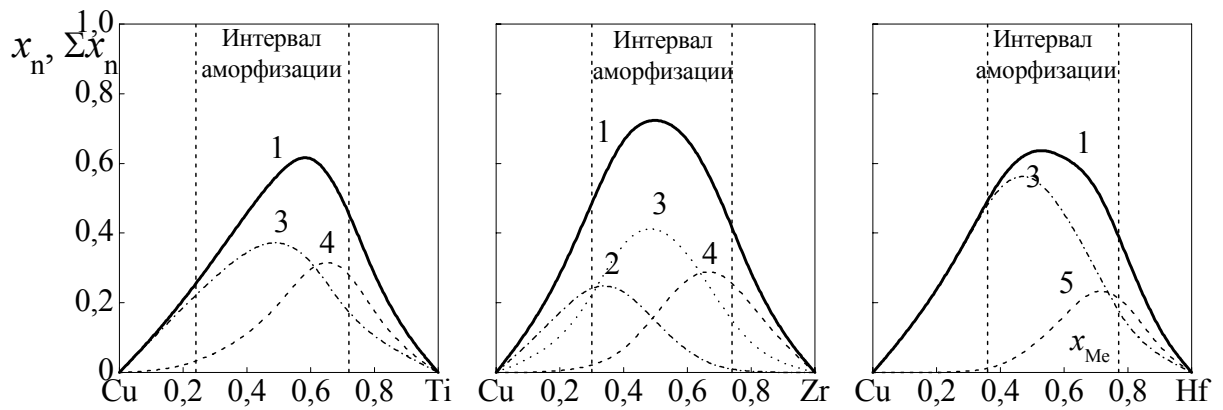


Рис. 9. Экспериментальные и прогнозируемые концентрационные интервалы аморфизации сплавов Cu–Ti, Cu–Zr и Cu–Hf, рассчитанный состав ассоциированного раствора при соответствующих температурах ликвидус: 1 – суммарная мольная доля ассоциатов; 2 – $x_{\text{Cu}_2\text{Me}}$; 3 – x_{CuMe} ; 4 – x_{CuMe_2} ; 5 – x_{CuMe_3} .

Этот факт в рамках рассматриваемых модельных представлений может быть связан с рядом обстоятельств. Во-первых, присутствие в расплаве группировок атомов с более сильными внутренними связями приводит к понижению энергии Гиббса жидкости и ее стабилизации. Во-вторых, процессу аморфизации способствует повышение вязкости структурированной жидкости, неизбежно приводящее к росту энергии активации процессов диффузии в равновесных и переохлажденных расплавах. В-третьих, необходимо отметить, что ближний химический порядок в расплавах может не соответствовать структуре конкурирующих кристаллических фаз, что также способствует переходу расплава в стеклообразное состояние при быстрой закалке.

Расчеты, выполненные для большого числа аморфообразующих систем, позволяют высказать предположение о связи между склонностью к аморфизации и характером ближнего порядка в жидком сплаве. Высокой стеклообразующей способностью отличаются расплавы, составы которых отвечают значению суммарной мольной доли ассоциатов 0,3–0,5. Данное правило может быть сформулировано без привлечения представлений об ассоциатах. В этом случае можно заключить, что аморфизация закалкой из жидкости успешно протекает в сплавах, суммарная доля термодинамических активностей компонентов которых меньше некоторого значения, изменяющегося для различных систем в пределах 0,5–0,7. Как было показано в наших работах, посвященных изучению термодинамических свойств многокомпонентных расплавов систем, которые проявляют высокую склонность к аморфизации закалкой из жидкости, данное правило может быть с успехом распространено на случай присутствия в расплаве трех и более компонентов.

Анализ состава ассоциированного раствора или суммы термодинамических активностей компонентов может быть использован при поиске новых систем с высокой аморфообразующей способностью и для прогнозирования концентрационных интервалов аморфизации. В настоящей работе были спрогнозированы концентрационные интервалы аморфизации расплавов систем Cu–Sc, Cu–Y, Cu–La, которые составили $0,20 < x_{\text{Sc}} < 0,75$, $0,19 < x_{\text{Y}} < 0,72$, $0,21 < x_{\text{La}} < 0,70$ соответственно.

Материалы **шестого раздела** связаны с анализом изменения термодинамические свойства в рядах изученных систем. Было установлено, что различные термодинамические свойства в рядах

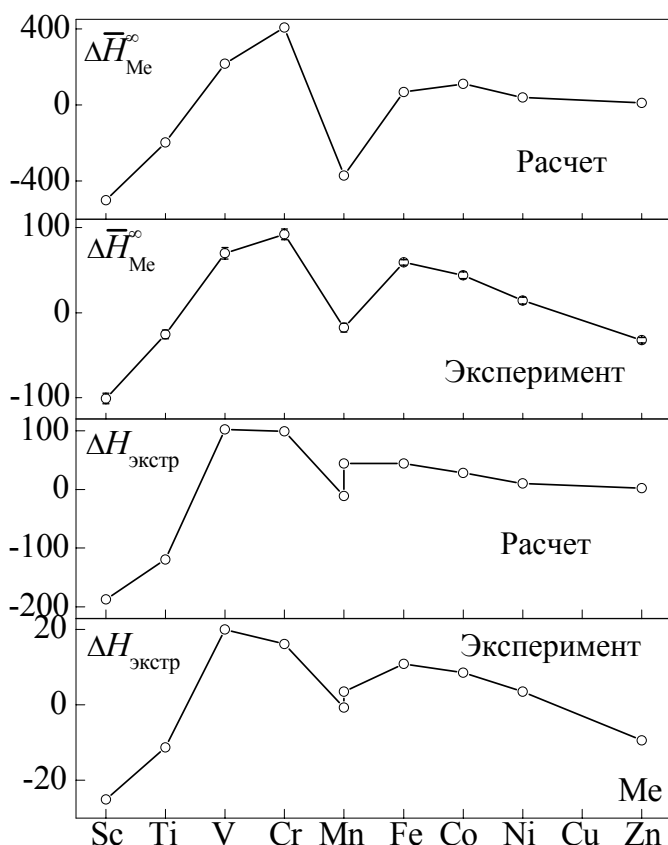


Рис. 10. Рассчитанные и экспериментальные значения первой энтальпии смешения и интегральной энтальпии смешения (кДж/моль) 3d-металлов с медью.

изменения было дано на основании рассмотрения особенностей электронного строения металлов и расчета основных вкладов в энтальпию образования неупорядоченных сплавов систем. Рассматривались два вклада в энтальпию смешения: ΔH_1 – вклад, связанный с перераспределением электронной плотности в ходе образования сплава, и ΔH_2 – положительная энергия несоответствия, связанная с различием ширины d-зон сплавляемых металлов.

Вклад в энергетику сплавообразования, возникающий в результате переноса электронов, при в приближении Хартри–Фока может быть вычислен как разность между энергиями когезии компонентов А и В и сплава АВ [Cyrot M., Cyrot-Lackmann F. // J. Phys. – 1976. – V. F6, N 12. – P. 2257–2265]:

$$\Delta H_1 = \mathcal{E}_{\text{coh}}^{\text{спл}} - x_A \mathcal{E}_{\text{coh}}^A - x_B \mathcal{E}_{\text{coh}}^B, \quad (12)$$

где x_i – мольные доли компонентов сплава; $\mathcal{E}_{\text{coh}}^{\text{спл}}$, $\mathcal{E}_{\text{coh}}^A$, $\mathcal{E}_{\text{coh}}^B$ – энергии когезии сплава и компонентов. Энергия когезии переходного металла, возникающая за счет перекрытия d-электронов, в рамках модели сильной связи получается простым суммированием одноэлектронных энергий связи, так что

$$\mathcal{E}_d = \int_{B_d}^{E_f} (E_d - E) n_d(E) dE, \quad (13)$$

исследованных систем изменяются немонотонно, но синхронно. В частности, для сплавов меди с 3d-металлами отрицательные отклонения от идеальности в расплавах Cu–Sc и Cu–Ti изменяются на положительные отклонения для систем Cu–V и Cu–Cr, знакопеременные отклонения от идеальности в расплавах системы Cu–Mn, с последующим увеличением положительных отклонений от идеальности при переходе к расплавам системы Cu–Fe и их уменьшением с последующим переходом в отрицательные отклонения от идеальности, наблюдающимся в ряду систем Cu–Fe → Cu–Co → Cu–Ni → Cu–Zn, рис. 10.

Сравнительный анализ показал, что отмеченные закономерности не могут быть интерпретированы с привлечением таких традиционных величин, как металлохимические факторы систем, в частности электрохимический и размерный. Объяснение наблюдаемым величинам энтальпий смешения и характеру их

где \mathcal{E}_d – энергия сцепления за счет d-электронов; E_f – энергия Ферми металла, отсчитанная от дна зоны проводимости; E_d – энергия атомного d-уровня, расширяющегося в зону с конечной шириной W_d ; B_d – энергия дна d-зоны; $n_d(E)$ – плотность электронных состояний в d-зоне переходного металла. В наших расчетах для плотности электронных состояний переходных металлов была принята модель Фриделя с прямоугольной d-зоной. В немногочисленных работах, посвященных расчету энергетических вкладов в энтальпию образования сплавов переходных металлов, расчет проводится с учетом только энергии когезии d-зон в соответствии с (13). Нами было показана необходимость учета вклада электронов проводимости в энергию когезии:

$$\mathcal{E}_s = \int_0^{E_f} E n_s(E) dE, \quad (14)$$

где \mathcal{E}_s – вклад в энергию когезии за счет s-электронов; $n_s(E)$ – плотность электронных состояний в зоне проводимости, которая может быть найдена в приближении свободных электронов.

Второй вклад в энтальпию образования сплава обусловлен разницей ширины d-зон чистых металлов:

$$\Delta H_2 = x_A x_B (W_d^B - W_d^A) \left(\frac{\mathcal{E}_{\text{coh}}^B}{W_d^B} - \frac{\mathcal{E}_{\text{coh}}^A}{W_d^A} \right). \quad (15)$$

Этот вклад всегда положителен, а его концентрационная зависимость симметрична относительно эквиатомного состава. Для вычислений нами были использованы данные о ширине d-зон металлов, заселенности различных зон электронами, а также о соответствующих атомных параметрах, представленные в Объединенной периодической системе элементов из монографии У. Харрисона [Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. – М.: Мир, 1983. – Т. 2. – 332 с.]. Исходные данные и результаты расчетов какой-либо нормировке или подгонке не подвергались. Для проведения расчетов нами был написан комплекс специальных программ.

На рис. 10 результаты расчета для первых энтальпий смешения и экстремальных значений интегральных энтальпий смешения сопоставлены с экспериментально наблюдаемыми величинами. Нетрудно заметить, что введение нормировочного множителя, значение которого близко к четырем, позволяет добиться не только качественного, но и количественного соответствия экспериментальных и рассчитанных величин. Согласованный ход рассчитанной и экспериментальной зависимостей говорит о том, что принятые во внимание в настоящих вычислениях два вклада ΔH_1 и ΔH_2 являются действительно определяющими, а предложенные схемы расчета могут быть использованы для интерпретации характера взаимодействия компонентов в других системах или рядах систем на основе переходных металлов. Важно отметить, что подобный расчет позволяет корректно воспроизвести характер концентрационной зависимости интегральной энтальпии смешения для систем исследованных рядов, рис. 11.

Седьмой раздел диссертации посвящен использованию полученных в рамках CALPHAD-метода термодинамических моделей систем для расчета практически важных и интересных метастабильных превращений с участием переохлажденных расплавов.

Примером моделирования метастабильного превращения с участием жидкой фазы, термо-

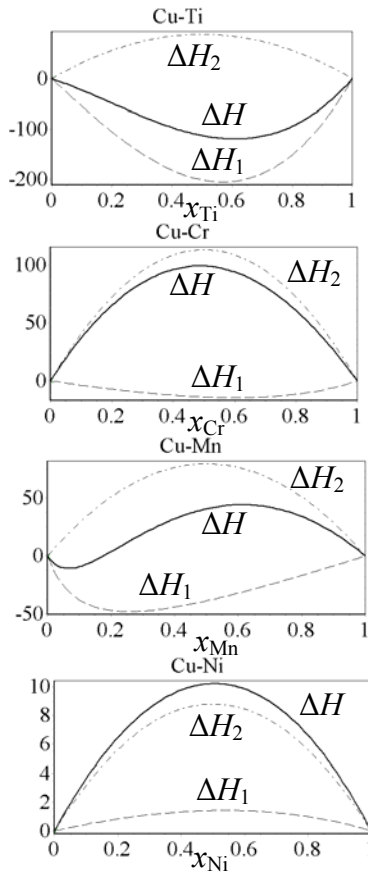


Рис. 11. Рассчитанная концентрационная зависимость энтальпий смешения (кДж/моль) двухкомпонентных сплавов меди с титаном, хромом, марганцем и никелем.

твердых растворов. Теоретический предел насыщения ϕ -фазы определяется концентрацией, при которой спинодаль жидкой фазы пересекается с линией $T_0^{ж/\phi}$, представляющей собой геометрическое место точек, отвечающих равенству свободной энергии Гиббса ϕ -фазы и жидкой фазы. Этот теоретический предел насыщения будет достигнут только в том случае, если будет достигнута необходимая скорость охлаждения и при этом движущая сила процесса образования пересыщенного раствора будет больше, чем движущая сила процесса расслоения переохлажденного расплава или движущая сила процесса кристаллизации какой-либо другой конкурирующей фазы. Согласно проведенному в разделе 4 термодинамическому описанию систем и полученным в его рамках моделям температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств жидких сплавов, кривая расслоения может быть рассчитана для двухкомпонентных расплавов меди с ванадием, хромом, железом, кобальтом и никелем. Для расплавов Cu-V расслоение носит равновесный характер, для расплавов остальных систем – метастабильный, и может происходить только в условиях переохлаждения.

Рассчитанные бинадали представлены на рис. 12. Для жидких сплавов меди с железом и кобальтом бинадаль изучена экспериментально. Информация о границах области расслоения в этих системах, наряду с информацией о равновесных превращениях с участием жидкой фазы,

динамические свойства которой характеризуются положительными отклонениями от идеальности, является оценка возможности ее расслоения в переохлажденном состоянии. В этом случае для расчета бинадали $T_{бин}^{ж}$ необходима лишь информация о температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса фазы ниже температуры равновесного превращения с ее участием. На основании анализа термодинамической модели фазы также может быть вычислена ее спинодаль $T_{спин}^{ж}$, представляющая собой геометрическое место точек, в которых вторая производная свободной энергии Гиббса фазы по составу равна нулю:

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{ж}}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B} = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial \mu_B^{ж}}{\partial n_B} \right)_{P, T, n_A} = 0. \quad (16)$$

В области, ограниченной спинодалью, фаза нестабильна, и каким-либо дальнейшим превращениям с ее участием должен предшествовать распад этой фазы.

Одним из возможных метастабильных процессов с участием переохлажденной жидкой фазы является образование пересыщенных

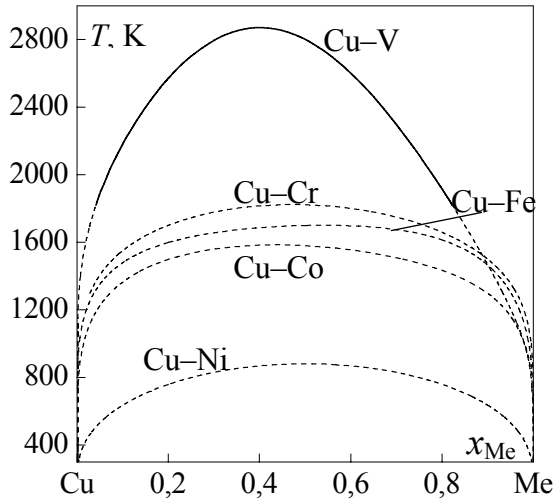


Рис. 12. Бинодали жидкой фазы двухкомпонентных расплавов меди с переходными металлами. Сплошной линией показан равновесный участок купола расслоения расплавов медь–ванадий, штриховыми линиями – купола расслоения переохлажденных расплавов.

расслоения сплавов с $x_{Cr} = 0,3-0,6$ достаточно их переохлаждения на величину порядка нескольких десятков кельвинов. Для расслоения жидких сплавов, соответствующих промышленным материалам на основе меди и хрома ($x_{Cr} < 0,03$) необходимо переохлаждение на 150–200 К ниже температуры ликвидус.

была использована при проведении термодинамического описания. Для жидких сплавов меди с хромом и никелем экспериментальная информация об их расслоении отсутствует.

Диаграммы состояния систем Cu–Cr и Cu–Fe совместно с линиями $T_{бин}^Ж$, $T_{спин}^Ж$ и $T_0^{Ж/ϕ}$ представлены на рис. 13. Критическая точка бинодали жидкой фазы системы медь–хром имеет координаты $x_{Cr} = 0,473$ и $T = 1824$ К и находится на 12 К ниже соответствующего участка линии ликвидус. Столь малая разность температур свидетельствует о том, что малые количества примесей могут влиять на это превращение, изменяя его характер от метастабильного к стабильному. Для достижения области

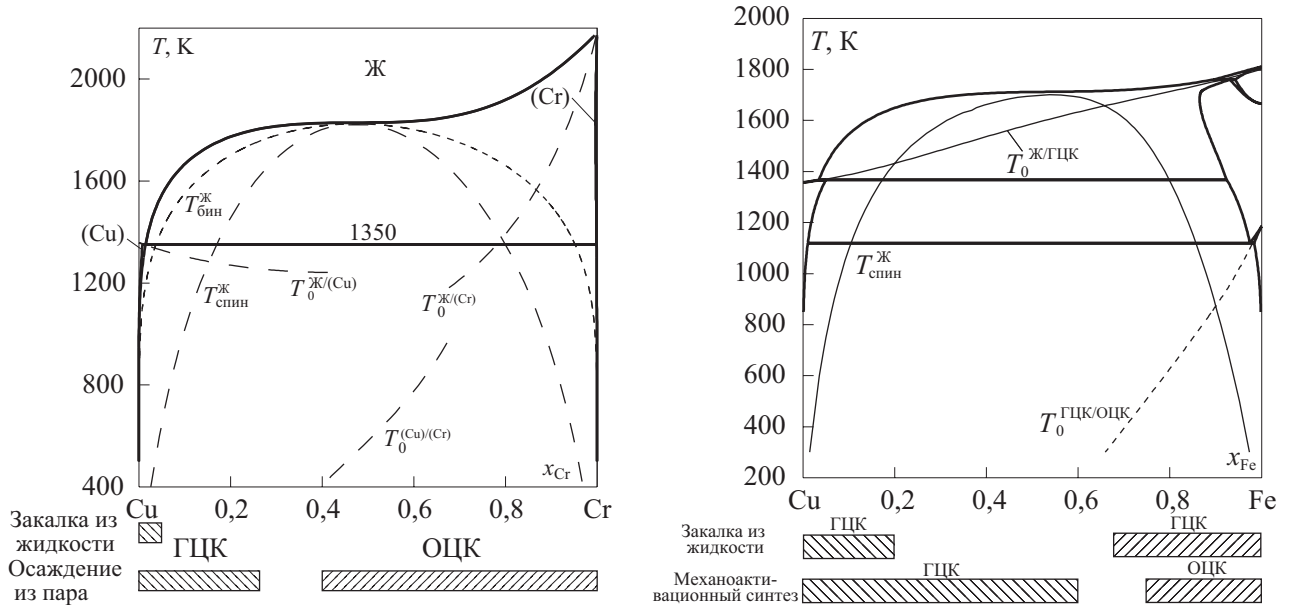


Рис. 13. Равновесные диаграммы состояния систем Cu–Cr и Cu–Fe, рассчитанные линии $T_{бин}^Ж$, $T_{спин}^Ж$, T_0 и обобщенная информация о пределах насыщения граничных твердых растворов в ходе различных неравновесных методов синтеза.

Анализ взаимного расположения линий $T_0^{\text{Ж}/(\text{Cu})}$, $T_0^{\text{Ж}/(\text{Cr})}$ и $T_{\text{спин}}^{\text{Ж}}$ позволяет оценить теоретические пределы насыщения фаз в ходе их неравновесного синтеза. Координаты точки пересечения линий $T_{\text{спин}}^{\text{Ж}}$ и $T_0^{\text{Ж}/(\text{Cu})}$, которые определяют теоретический предел пересыщения (Cu)-фазы в ходе закалки из жидкого состояния, составляют 1282 К и $x_{\text{Cr}} = 0,154$, что по составу в три раза превышает экспериментально установленный предел насыщения $x_{\text{Cr}} \approx 0,05$. Подобное превышение может быть связано с достижением температурно-концентрационных границ расслоения переохлажденных расплавов, на что указывают координаты пересечения линий $T_{\text{бин}}^{\text{Ж}}$ и $T_0^{\text{Ж}/(\text{Cu})}$, которые составляют $T = 1337$ К, $x_{\text{Cr}} = 0,035$. Такое ограничение пределов растворимости может наблюдаться, если скорость расслоения переохлажденного расплава окажется выше скорости кристаллизации из него пересыщенного твердого раствора. В данной системе могут сложиться подобные условия, так как движущая сила процесса расслоения очень велика и увеличивается с понижением температуры. Аналогичные выводы были сделаны для системы медь–ванадий.

Координаты критической точки расслоения расплавов медь–железо составили $x_{\text{Fe}} = 0,548$ и 1701 К. Расчеты показали возможность протекания метастабильного синтетического превращения $\text{Ж}_1 + \text{Ж}_2 \Leftrightarrow \varepsilon$ при температуре 1380 К и метастабильного монотектического превращения $\text{Ж}_2 \Leftrightarrow \text{Ж}_1 + \delta$ при температуре 1698 К. Вместе с тем, существование подобного метастабильного монотектического превращения нельзя считать теоретически доказанным, так как незначительные изменения в положении верхней критической точки расслоения могут привести к его исчезновению на метастабильной диаграмме состояния.

Теоретический предел насыщения ГЦК-раствора системы Cu–Fe определяется концентрацией, при которой спинодаль жидкой фазы пересекается с линией $T_0^{\text{Ж}/\text{ГЦК}}$. Для ГЦК-раствора на основе меди (ε -фаза) и на основе железа (γ -фаза) наблюдается однозначное соответствие между рассчитанными и экспериментальными величинами. Также наблюдается удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин, найденных для системы медь–кобальт. Кроме того, относительное положение линий $T_0^{(\text{Cu})/(\text{Cr})}$ и $T_0^{\text{ГЦК}/\text{ОЦК}}$ в системах Cu–Cr и Cu–Fe соответственно определяет концентрационные границы образования пересыщенных твердых растворов в ходе их синтеза неравновесными методами, минуя жидкое состояние.

Для систем с отрицательными отклонениями от идеальности в основу оценки концентрационных интервалов аморфизации расплавов методом закалки был положен расчет метастабильных равновесий между переохлажденной жидкостью и твердыми растворами на основе чистых компонентов. В этих расчетах предполагалось, что образование интерметаллических фаз систем в ходе закалки подавлено кинетически. Анализ фазовых равновесий между переохлажденными расплавами и твердыми растворами на основе чистых компонентов показывает, что в результате расчетов получены широкие концентрационные интервалы стабильности переохлажденной жидкой и аморфной фаз, рис. 14. При температуре кристаллизации аморфных сплавов T_x они составляют $x_{\text{Ti}} = 0,57–0,68$ и $x_{\text{Zr}} = 0,34–0,52$ и ограничены относительным положением метастабильных линий ликвидус. Следует отметить,

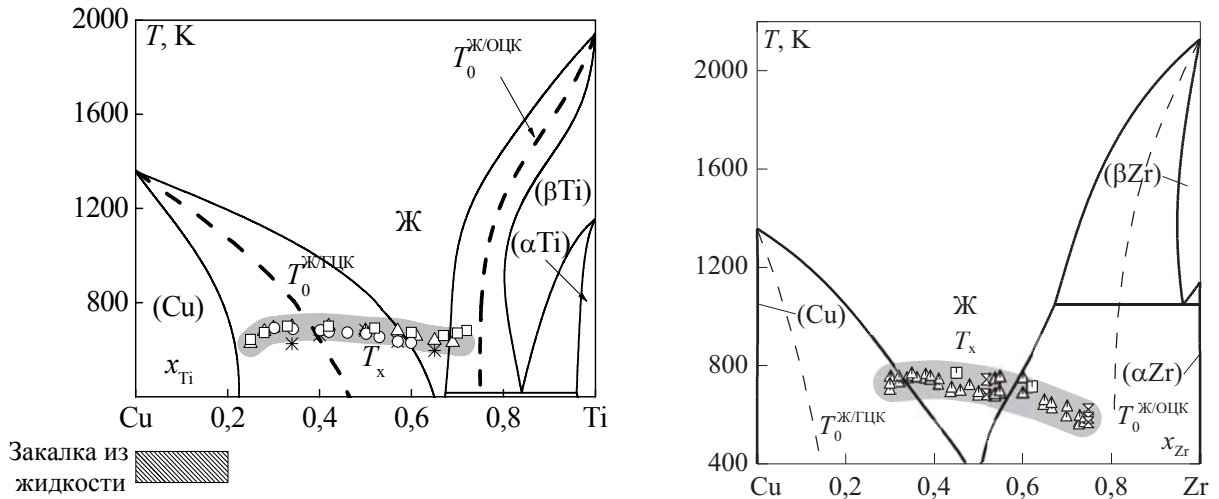


Рис.14. Метастабильные диаграммы состояния систем Cu–Ti и Cu–Zr с участием переохлажденной жидкости и граничных твердых растворов, температуры кристаллизации аморфных сплавов T_x , область насыщения ГЦК-раствора на основе меди титаном.

что рассчитанный концентрационный интервал относительной стабильности жидкой фазы для системы Cu–Zr удовлетворительно согласуется с областью составов $x_{Zr} = 0,34–0,37$, в которой Д. Вангом с сотрудниками [Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 24, N 20. – P. 4029–4031] были получены двухкомпонентные объемные аморфные сплавы.

Концентрационные границы области бездиффузионной кристаллизации, ограниченные линиями $T_0^{Ж/ГЦК}$ и $T_0^{Ж/ОЦК}$, оказываются шире. Сопоставление результатов расчетов, проведенных нами для ряда аморфообразующих систем, с экспериментальными исследованиями составов аморфных сплавов показывает, что при выборе концентрационной границы интервала аморфизации целесообразно руководствоваться относительным положением метастабильной линии ликвидус и положением соответствующей линии T_0 при температуре стеклования. В случае системы медь–титан этому правилу подчиняется концентрационный предел богатых титаном аморфных сплавов, в то время как другой концентрационный предел оказывается левее линии $T_0^{Ж/ГЦК}$. В рамках полученной нами термодинамической модели этому факту объяснение не может быть дано. Вероятной причиной подобного смещения являются кинетические особенности протекающих процессов.

Из рис. 14 следует, что в метастабильных условиях возможно расширение концентрационной области существования (Cu), (α Ti) и (β Ti) растворов системы Cu–Ti. Данный вывод находит подтверждение в современной литературе только для ГЦК-раствора, для которого установлена возможность предельного насыщения до $x_{Ti} = 0,17–0,20$. Для остальных фаз системы этот вопрос на сегодняшний день остается экспериментально не исследованным.

Проведенные расчеты показали, что полученные в работе модели температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств фаз систем меди с переходными металлами позволяют правильно воспроизвести характер протекающих в широких температурных интервалах равновесных и метастабильных превращений.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое калориметрическое исследование энтальпии смешения расплавов двойных систем Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Y, Zr, Hf). Расплавы систем Cu–V и Cu–Cr исследованы впервые. Расплавы систем Cu–(Sc, Mn, Y) впервые исследованы во всем интервале составов. Энтальпии смешения расплавов систем Cu–(Sc, Ti, Fe, Y, Zr, Hf) исследованы при различных температурах. Выполнено аналитическое описание полученных величин и проведено их сопоставление с имеющейся в литературе информацией.

2. Систематизирована информация о термодинамических свойствах жидких сплавов меди с переходными металлами. Систематизирована информация о термодинамических свойствах кристаллических фаз, а также о стабильных и метастабильных фазовых превращениях в двухкомпонентных системах Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Hf). На основании этой информации в рамках CALPHAD-метода выполнено термодинамическое описание этих систем, получены параметры самосогласованных моделей температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств фаз и рассчитаны диаграммы состояния десяти двухкомпонентных систем.

3. В рамках модели идеального ассоциированного раствора проведено моделирование температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов систем Cu–(Sc, Ti, Zn, Y, Zr, La, Hf, Au). Показана эффективность использования данной модели для описания термодинамических свойств расплавов в широком интервале температур и для прогнозирования термодинамических свойств переохлажденных жидких и аморфных сплавов. На основании анализа результатов модельных расчетов оценена степень ближнего химического порядка в расплавах с отрицательными отклонениями от идеальности и предложен эмпирический критерий оценки их концентрационных интервалов аморфизации закалкой. Аморфизация протекает успешно для расплавов, сумма термодинамических активностей компонентов которых не превышает 0,5–0,7.

4. На основании анализа экспериментальных данных установлены закономерности концентрационной зависимости избыточных термодинамических свойств смешения расплавов меди и переходных металлов с различным типом взаимодействия компонентов. Для систем с положительными и незначительными отрицательными отклонениями от идеальности характерен концентрационный ход изотерм интегральных свойств, близкий к симметричному относительно эквиатомного состава. Для систем с сильными отрицательными отклонениями от идеальности характерно соответствие концентрационного хода избыточных интегральных термодинамических функций смешения морфологическим особенностям диаграмм состояния, а именно: минимумы изотерм интегральных свойств располагаются вблизи составов, которые соответствуют образованию наиболее стабильных интерметаллических соединений.

5. На основании анализа экспериментальных данных и результатов моделирования впервые оценены значения избыточных теплоемкостей расплавов систем Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Y, Zr, La, Hf, Au) и установлены закономерности температурной зависимости

термодинамических функций смешения расплавов с различным типом взаимодействия компонентов.

Избыточная теплоемкость расплавов с положительными отклонениями от идеальности отрицательна. С ростом температуры энтальпия смешения таких расплавов уменьшается. Избыточная свободная энергия этих расплавов положительна и при понижении температуры увеличивается. Термодинамические активности компонентов таких расплавов с повышением температуры уменьшаются, стремясь при значительных перегревах к значениям, близким к атомным долям соответствующих компонентов.

Избыточная теплоемкость расплавов с отрицательными отклонениями от идеальности положительна и претерпевает сложный температурный ход, увеличиваясь с понижением температуры до температуры их равновесной кристаллизации. Энтальпия смешения таких расплавов с ростом температуры увеличивается, а избыточная свободная энергия смешения с понижением температуры уменьшается. Термодинамические активности компонентов таких расплавов с понижением температуры уменьшаются и при значительных переохлаждениях стремятся к нулю.

6. Впервые показано наличие корреляции избыточной теплоемкости расплавов с энтальпиями смешения и предложено эмпирическое уравнение, согласно которому, чем больше степень отклонения термодинамических свойств от идеальности, тем сильнее избыточная теплоемкость отличается от нуля.

7. В рамках модели сильной связи и модели Фриделя для плотности электронных состояний проведен расчет энергии когезии переходных металлов и основных вкладов в энергетику образования неупорядоченных сплавов меди с переходными металлами. Расчеты в рамках существующих модельных представлений качественно подтвердили выводы о характере изменения термодинамических свойств в рядах исследованных систем, а также о концентрационной зависимости термодинамических свойств в системах, полученные экспериментальным путем.

8. С использованием полученных в рамках CALPHAD-метода термодинамических описаний систем проведено моделирование метастабильных превращений с участием переохлажденной жидкой фазы: расслоение расплавов и связанные с ним превращения для систем Cu–V, Cu–Cr, Cu–Fe, Cu–Co; интерпретированы концентрационные интервалы аморфизации расплавов методом закалки для систем Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf и Cu–Sc; рассчитаны теоретические пределы насыщения граничных твердых растворов для указанных выше систем. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальной информацией о метастабильных превращениях в системах.

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

1. Николаенко И.В., Турчанин М.А. Компьютерное представление термодинамических функций в трехкомпонентных системах на основе биортогональных форм // *Расплавы*. – 1993. – № 5. – С. 60–67.
2. Турчанин М.А., Кохан А.В., Порохня С.В. Калориметрическое исследование термодинамических свойств сплавов медь–марганец // *Расплавы*. – 1994. – № 3. – С. 17–19.
3. Турчанин М.А., Порохня С.В., Белевцов Л.В., Кохан А.В. Термодинамические свойства жидких сплавов медь–никель // *Расплавы*. – 1994. – № 4. – С. 8–12.
4. Турчанин М.А., Порохня С.В. Термодинамические свойства жидких сплавов медь–марганец // *Термодинамика металлических сплавов: Сб. науч. тр.* – Киев: ИПМ НАН Украины, 1994. – С. 134–140.
5. Турчанин М.А., Порохня С.В. Термодинамика образования жидких сплавов меди и железа // *Расплавы*. – 1995. – № 1. – С. 9–13.
6. Турчанин М.А., Порохня С.В. Энтальпии растворения ванадия и хрома в жидкой меди // *Расплавы*. – 1995. – № 3. – С. 23–25.
7. Турчанин М.А. Энтальпии образования жидких сплавов меди с железом, кобальтом и никелем // *Металлы*. – 1995. – № 5. – С. 12–19.
8. Турчанин М.А., Порохня С.В. Энтальпии образования жидких сплавов меди с титаном и цирконием // *Расплавы*. – 1995. – № 5. – С. 29–32.
9. Турчанин М.А., Порохня С.В. Энтальпии смешения в системе медь–гафний // *Расплавы*. – 1996. – № 1. – С. 47–50.
10. Turchanin M.A., Nikolaenko I.V. Enthalpies of solution of vanadium and chromium in liquid copper by high temperature calorimetry // *J. Alloys Compd.* – 1996. – Vol. 235. – P. 128–132.
11. Turchanin M.A., Nikolaenko I.V. Enthalpies of solution of titanium, zirconium, and hafnium in liquid copper // *J. Alloys Compd.* – 1996. – Vol. 236. – P. 236–242.
12. Турчанин М.А., Порохня С.В. Теплоты образования жидких сплавов меди с 3d-переходными металлами // *Порошковая металлургия*. – 1996. – № 7/8. – С. 64–79.
13. Турчанин М.А., Порохня С.В. Избыточные термодинамические функции смешения в системе медь–цинк // *Расплавы*. – 1996. – № 5. – С. 3–8.
14. Турчанин М.А., Порохня С.В., Николаенко И.В. Калориметрическое исследование теплот образования жидких сплавов в системе медь–скандий // *Расплавы*. – 1996. – № 5. – С. 9–12.
15. Турчанин М.А., Агравал П.Г. Энергия сцепления и свойства переходных металлов // *Сб. науч. ст. ДГМА*. – Краматорск: ДГМА, 1996. – Вып. 3. – С. 416–430.
16. Турчанин М.А., Порохня С.В., Шевченко В.Я. Калориметрическое исследование теплот образования жидких сплавов в системе медь–иттрий // *Расплавы*. – 1997. – № 3. – С. 10–14.
17. Turchanin M.A. Heats of formation of liquid alloys of copper with rare earth metals // *Proceedings of the 2-nd International Scientific Conference on Engineering and Functional Materials*. – Lviv, Ukraine, 14-16 October, 1997. – P. 67-68

18. Журавлев В.С., Турчанин М.А. Причины образования различных титан-кислородных фаз при смачивании оксида алюминия металлическими титаносодержащими растворами // Порошковая металлургия. – 1997. – № 3/4. – С. 27–33.
19. Турчанин М.А. Калориметрическое исследование теплот образования жидких сплавов меди с IIIA- и IVA- металлами // Порошковая металлургия. – 1997. – № 5/6. – С. 25–36.
20. Turchanin M.A., Nikolaenko I.V. Enthalpies of formation of liquid (copper + manganese) alloys // Metall. Mater. Trans. – 1997. – Vol. 28B, № 3. – P. 473–478.
21. Nikolaenko I.V., Turchanin M.A. Enthalpies of formation of liquid binary (copper + iron, cobalt, and nickel) alloys // Metall. Mater. Trans. – 1997. – V. 28B, № 6. – P. 1119–1130.
22. Turchanin A.A., Turchanin M.A., Tomilin I.A. Enthalpy of formation of amorphous and liquid nickel-zirconium alloys // Mater. Sci. Forum. – 1998. – Vol. 269–272. – P. 571–570.
23. Турчанин М.А., Билык Г.Б. Энтальпии образования жидких сплавов меди с титаном, цирконием и гафнием // Металлы. – 1998. – № 2. – С. 14–19.
24. Турчанин М.А. Энтальпии образования жидких сплавов меди с 3d-переходными металлами // Металлы. – 1998. – № 4. – С. 22–28.
25. 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 // J. Non-Crystalline Solids. – 1999. – Vol. 250–252. – P. 582–585.
26. Журавлев В.С., Турчанин М.А. Влияние состава растворителя титана в металлических расплавах на контактное взаимодействие и смачиваемость тугоплавких оксидов // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1999. – Вып. 34. – С. 64–71.
27. Turchanin M.A., Belokonenko I.V., Agraval P.G., Turchanin A.A. Enthalpies of formation of liquid binary Co + (Ti, Zr, and Hf) alloys // Progress in Computing of Physicochemical Properties. – Warszawa, 1999. – P. 361–369.
28. Турчанин А.А., Томили И.А., Турчанин М.А., Белоконенко И.В., Агравал П.Г. Энтальпии образования жидких, аморфных и кристаллических фаз в системе Ni-Zr // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73, № 11. – С. 1911–1918.
29. Turchanin M.A., Belokonenko I.V., Agraval P.G., Turchanin A.A. Enthalpies of formation of liquid binary Ni + (Ti, Zr, and Hf) alloys // Schriften des Forschungszentrums Julich Reihe Energetechnik. Energy Tech. – 2000. – Vol. 15, Part 1. – P. 93–97.
30. 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.
31. Turchanin A.A., Turchanin M.A., Agraval P.G. Thermodynamics of undercooled liquid and amorphous binary metallic alloys // Metastable and Nanocrystalline Mater. – 2001. – Vol. 10. – P. 481–486.
32. Турчанин М.А., Белоконенко И.В., Агравал П.Г. Теплоты образования жидких сплавов никеля с IVA-металлами // Расплавы. – 2001. – № 3. – С. 53–60.

33. Турчанин М.А., Агравал П.Г. Термодинамика жидких сплавов, стабильные и метастабильные равновесия в системе медь-железо // Порошковая металлургия. – 2001. – № 7–8. – С. 34–53.
34. Турчанин М.А., Агравал П.Г. Энтальпии смешения жидких сплавов титана, циркония и гафния с кобальтом // Расплавы. – 2002. – № 2. – С. 8–16.
35. Турчанин М. А., Агравал П. Г. Моделирование температурно-концентрационной зависимости избыточных термодинамических свойств расплавов с сильным взаимодействием компонентов // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь: Збірник наукових праць. – К.: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2003. – С. 58–65.
36. Турчанин М. А., Агравал П. Г. Термодинамический подход к оценке концентрационных интервалов аморфизации жидких сплавов // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь: Збірник наукових праць. – К.: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2003. – С. 81–87.
37. Турчанин М. А., Агравал П. Г. Расчет метастабильных фазовых равновесий с участием переохлажденной жидкости и оценка концентрационных интервалов аморфизации расплавов систем (Co, Ni, Cu)–IVA-металл // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь: Збірник наукових праць. – К.: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2003. – С. 134–141.
38. Turchanin M.A., Agraval P.G., and Nikolaenko I.V. Thermodynamics of Alloys and Phase Equilibria in the Copper-Iron System // J. Phase Equilibria. – 2003. – Vol. 24, N 4. – P. 307–319.
39. Турчанин М.А., Агравал П.Г., Фесенко А.Н., Абдулов А.Р. Термодинамика жидких сплавов и метастабильные фазовые равновесия в системе медь–титан // Порошковая металлургия. – 2005. – № 5/6. – С. 67–80.
40. Турчанин М.А. Фазовые равновесия и термодинамика систем меди с 3d-металлами: Часть 1. Система медь–скандий // Порошковая металлургия. – 2006. – № 3/4. – С. 43–55.
41. Турчанин М.А. Фазовые равновесия и термодинамика систем меди с 3d-металлами: Часть 2. Система медь–ванадий // Порошковая металлургия. – 2006. – № 5/6. – С. 71–79.
42. Турчанин М.А. Фазовые равновесия и термодинамика систем меди с 3d-металлами: Часть 3. Система медь–хром // Порошковая металлургия. – 2006. – № 9/10. – С. 63–75.

Анотація

Турчанин М.А. Термодинаміка рідких сплавів міді з перехідними металами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2007.

За допомогою високотемпературної калориметрії встановлено ентальпії змішування двокомпонентних рідких сплавів міді з перехідними металами і вплив температури на них. В

рамках CALPHAD-методу проведено термодинамічний опис систем, розраховано діаграми стану, визначено значення надлишкової теплоємності рідких сплавів. Встановлено закономірності температурно-концентраційної залежності надлишкових термодинамічних функцій змішування розплавів з різним типом взаємодії компонентів. Запропоновано кореляційне рівняння, що зв'язує надлишкову теплоємність розплавів з ентальпією змішування. Запропоновано критерій оцінки концентраційного інтервалу аморфізації розплавів загартуванням, який ґрунтується на аналізі ближнього хімічного порядку в них.

Встановлено характер зміни термодинамічних властивостей в рядах досліджених систем, і запропоновано його інтерпретацію на підставі розрахунку основних енергетичних внесків в ентальпію утворення невпорядкованих сплавів міді з перехідними металами в рамках моделі сильного зв'язку. Моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей фаз використані для моделювання метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів.

Ключові слова: *високотемпературна калориметрія, рідкі сплави, термодинамічні функції змішування, надлишкові теплоємності розплавів, термодинамічний опис систем, діаграми стану, термодинамічне моделювання, переохолоджені рідкі сплави, аморфні сплави, критерії аморфізації, метастабільні фазові перетворення.*

Аннотація

Турчанин М.А. Термодинамика жидких сплавов меди с переходными металлами. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2007.

С помощью метода высокотемпературной калориметрии установлены энтальпии смешения жидких сплавов меди с переходными металлами. Исследовано влияние температуры на термодинамические свойства металлических расплавов, которое выражается в уменьшении абсолютных энтальпий смешения с повышением температуры. На основании обобщения данных о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в рамках CALPHAD-метода проведено термодинамическое описание систем, получены параметры моделей температурно-концентрационной зависимости избыточных термодинамических функций смешения, рассчитаны диаграммы состояния систем. Анализ результатов моделирования термодинамических функций смешения (в рамках математических моделей и модели ассоциированного раствора) позволил рассчитать значения избыточной теплоемкости и установить закономерности температурно-концентрационной зависимости избыточных термодинамических функций смешения расплавов с различным типом взаимодействия компонент. Установлено корреляционное уравнение, связывающее избыточную теплоемкость расплавов с энтальпией смешения.

Показана эффективность использования модели ассоциированного раствора для прогнозирования термодинамических свойств переохлажденных жидких сплавов и оценки степени ближнего химического порядка в них. Предложен критерий оценки концентрационного интервала аморфизации расплавов закалкой, основанный на рассмотрении степени ближнего порядка в них. Установлен характер изменения термодинамических функций смешения в рядах исследованных систем, и на основании расчета основных энергетических вкладов в энтальпию образования неупорядоченных сплавов меди с переходными металлами в рамках модели сильной связи дана его интерпретация.

Модели температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств фаз использованы для моделирования метастабильных фазовых превращений с участием переохлажденных расплавов: расслоения расплавов и связанных с ним превращений; аморфизации расплавов методом закалки и прогнозирования ее концентрационных интервалов; образования граничных твердых растворов и расчета теоретических пределов их насыщения.

Ключевые слова: *высокотемпературная калориметрия, жидкие сплавы, термодинамические функции смешения, избыточные теплоемкости расплавов, термодинамическое описание систем, диаграммы состояния, термодинамическое моделирование, переохлажденные жидкие сплавы, аморфные сплавы, критерии аморфизации, метастабильные фазовые превращения.*

Abstract

Turchanin M.A. Thermodynamics of liquid copper alloys with transition metals. – Manuscript.

Mixing enthalpies of binary liquid alloys of copper with transition metals and influence of temperature on them have been investigated by means of high temperature calorimetry. Thermodynamic assessment of the systems has been carried out and the phase diagrams were calculated. The excess heat capacities of liquid alloys were ascertained. Regularities of temperature-composition dependence of thermodynamic mixing functions have been cleared up for liquid alloys with different type of component interaction. The criterion for estimation of amorphisation composition range of melts based on analysis of chemical short range order has been proposed.

Behavior of thermodynamic properties in the investigated series of systems has been ascertained and explained on the base of calculation of the energetic contributions to the mixing enthalpy of disordered copper alloys with transition metals in the frameworks of tight-binding-bond model. The models of temperature-composition dependence of thermodynamic properties of phases have been used for modeling of metastable transformations involving the supercooled liquid alloys.

Keywords: *high temperature calorimetry, liquid alloys, thermodynamic functions of mixing, excess heat capacity, thermodynamic assessment of system, phase diagram, thermodynamic modeling, supercooled liquid alloys, amorphous alloys, amorphization criteria, metastable phase transformations.*

Турчанін Михайло Анатолійович

Автореферат дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора хімічних наук

Підписано до друку

Папір офсетний

Тираж 100. Зак. №

Формат 60x84/16

Обл.-вид. арк.

Надруковано в типографії Донбаської державної машинобудівної академії
84313 м. Краматорськ, вул. Шкадінова, 72.