

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

ТУРЧАНІН МИХАЙЛО АНАТОЛІЙОВИЧ

536.653:546.56'302

**ТЕРМОДИНАМІКА РІДКИХ СПЛАВІВ МІДІ
З ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ**

02.00.04 - фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

КИЇВ - 2007

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Донбаській державній машинобудівній академії

Науковий консультант:

доктор хімічних наук, професор
Казіміров Володимир Петрович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Перевертайло Василь Михайлович,
Інститут надтвердих матеріалів
імені В.М. Бакуля НАН України,
завідувач відділу фізико-хімічних основ
одержання надтвердих матеріалів, м. Київ

доктор технічних наук
Іванченко Володимир Григорович,
Інститут металофізики
імені В.Г. Курдюмова НАН України,
завідувач відділу фазових рівноваг,
м. Київ

доктор хімічних наук, професор
Александров Валерій Дмитрович,
Донбаська національна академія
будівництва і архітектури, завідувач
кафедри фізики і фізичного
матеріалознавства, м. Макіївка

Провідна організація:

Інститут проблем матеріалознавства
імені І.М. Францевича НАН України, м. Київ

Захист відбудеться "26" березня _____ 2007 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д.26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 60, Хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Київського національного університету імені Тараса Шевченка (вул. Володимирська, 58)

Автореферат розісланий "09" лютого _____ 2007 р.

Вчений секретар
спеціалізованої Вченої ради,
кандидат хімічних наук



Олексенко Л.П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Вивчення й аналіз закономірностей зміни та моделювання термодинамічних властивостей металевих розплавів є актуальними задачами сучасної фізичної хімії. Про це свідчить зростаюча кількість публікацій у провідних періодичних виданнях, присвячених даній тематиці, велике число міжнародних наукових форумів, спрямованих на розв'язання фундаментальних і прикладних проблем, пов'язаних з даною областю знань. Інтерес до цієї проблематики викликаний тим, що в історично сформованих умовах більшість металевих матеріалів при їхньому одержанні проходить стадію переділу через рідку фазу. І саме її склад, властивості та режими термочасової обробки визначають особливості фазового складу, структурні характеристики і спадковість отримуваних матеріалів, а отже, якість виробів.

Значний інтерес для сучасної науки про нові матеріали становлять сплави міді з перехідними металами. Двокомпонентні сплави міді з 3d-перехідними металами демонструють унікальне поєднання теплофізичних, електричних, магнітних і механічних властивостей. Вони є базовими для промислового виробництва широкого спектру багатоконпонентних сплавів, а до того ж вони являють собою рідкісний приклад того, що двокомпонентні композиції мають багатотоннажні обсяги виробництва. Ці об'єкти виявляють широкий спектр взаємодії компонентів: ближній хімічний порядок у розплавах і утворення інтерметалідів у твердих сплавах, повна змішуваність компонентів у твердому і рідкому станах, обмежена змішуваність компонентів у твердому і рідкому станах. Саме це робить дані об'єкти цікавими як для вивчення і встановлення значень термодинамічних функцій змішування в окремих системах або рядах систем, так і для виявлення загальних закономірностей зміни цих функцій у системах з різним типом взаємодії компонентів.

Вивчення термодинамічних функцій змішування двокомпонентних рідких сплавів міді з перехідними металами залишається об'єктом уваги різних авторів як у минулому, так і в сьогоденні. Проте у даній області навіть для якнайдетальніше вивчених систем залишається багато нез'ясованих питань і суперечливих думок. Одним з питань, що раніше не привертало спеціальної уваги, є температурна залежність термодинамічних функцій змішування рідких сплавів. Його розгляду як в експериментальній, так і в теоретичній частинах даної роботи буде приділено особливу увагу. Сучасний рівень вимог до фізичної хімії металевих розплавів як до теоретичної бази металургії і металознавства визначає необхідність розв'язання питань щодо характеру температурної залежності їх надлишкових термодинамічних властивостей у системах з додатними і від'ємними відхиленнями від ідеальності. Більшість фазових перетворень, що відбуваються при одержанні сучасних матеріалів, охоплюють широкі температурні інтервали, в яких властивості фаз, включно з надлишковими термодинамічними властивостями, можуть істотно змінюватися, впливаючи відтак на характер процесів, що перебігають. Інтерес до даної проблеми стимулюється не тільки необхідністю вдосконалювання технологій одержання відомих матеріалів і розробки технологій створення нових речовин, що мають комплекс спеціальних властивостей, але й її важливістю для фундаментальної науки. Все зазначене вище обумовлює **актуальність даної роботи.**

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертаційної роботи складала основний напрямок досліджень, які проводилися в лабораторії «Фізико-хімічні властивості металевих розплавів» Донбаської державної машинобудівної академії в період з 1991 по 2005 рр. Здобувач був науковим керівником наступних робіт, фінансування яких здійснювалося за рахунок державних коштів: «Дослідження термодинамічних властивостей металевих розплавів на основі міді і 3d-перехідних металів» (1991–1993 рр., номер державної реєстрації 0193U033266); «Дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів на основі перехідних металів» (1994–1995 рр., номер державної реєстрації 0194U015521); «Дослідження теплофізичних і фізико-хімічних властивостей рідких сплавів у процесах їхньої взаємодії між собою і формою» (1996–1999 рр., номер державної реєстрації 0197U001603); «Дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів і моделювання фазових рівноваг у системах на основі перехідних металів» (2000–2002 рр., номер державної реєстрації 0100U001550); «Дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів і моделювання стабільних і метастабільних фазових рівноваг у системах на основі перехідних металів» (2003–2005 рр., номер державної реєстрації 0103U003510).

Мета та задачі дослідження. Мета роботи полягала у встановленні закономірностей концентраційної і температурної залежностей термодинамічних властивостей рідких сплавів міді з перехідними металами, їхнього взаємозв'язку з фазовими перетвореннями, характером взаємодії компонентів і природою хімічного зв'язку.

Досягнення поставленої мети передбачало розв'язання ряду задач, основними з яких були:

- систематичне дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів методом високотемпературної калориметрії;
- моделювання термодинамічних властивостей рідких сплавів у рамках математичних і феноменологічних моделей;
- компіляція і систематизація інформації щодо термодинамічних властивостей твердих фаз і фазових рівноваг досліджених систем;
- проведення термодинамічного опису систем на основі оптимізації даних про термодинамічні властивості фаз і фазових перетворень за їхньою участю, розрахунок відповідних діаграм стану двокомпонентних систем;
- вивчення характеру концентраційної і температурної залежностей термодинамічних властивостей розплавів розглядуваних систем;
- порівняльний аналіз зміни термодинамічних властивостей розплавів у рядах досліджених систем;
- моделювання електронної будови компонентів і сплавів та встановлення основних енергетичних внесків в утворення невпорядкованих сплавів міді з перехідними металами;
- моделювання метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених рідких сплавів та теоретична оцінка концентраційних меж існування нерівноважних фаз систем, таких як пересичені тверді розчини і аморфні сплави.

Об'єкти дослідження – двокомпонентні рідкі сплави міді з перехідними металами.

Предмет дослідження – термодинамічні властивості рідких сплавів і закономірності їхньої зміни в широких інтервалах складів і температур, зв'язок закономірностей, що спостерігаються, з характером взаємодії компонентів рідких сплавів і особливостями їхньої електронної будови, рівноважні і метастабільні фазові перетворення за участю рідких сплавів.

Методи дослідження – високотемпературна калориметрія для дослідження ентальпій змішування металевих розплавів; математичне моделювання термодинамічних властивостей фаз; моделювання термодинамічних властивостей і ближнього порядку в рідких сплавах у рамках моделі асоційованого розчину; моделювання фазових рівноваг у рамках CALPHAD-методу; моделювання енергетичних внесків у процес сплавоутворення в рамках моделі сильного зв'язку.

Достовірність отриманих у роботі результатів було забезпечено ретельністю і систематичністю проведення досліджень, використанням надійного експериментального методу, попередньо апробованого на тестових системах, узагальненням великих обсягів інформації про термодинамічні властивості фаз і їхні рівноваги, а також добрим узгодженням експериментальних даних і результатів моделювання.

Наукова новизна результатів полягає в тому, що:

- вперше виконано систематичне дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів міді з перехідними металами й експериментально встановлено концентраційні залежності парціальної та інтегральної ентальпій змішування у двокомпонентних системах Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Y, Zr, Hf);

- вперше, в рамках однієї експериментальної методики, досліджено ентальпії змішування в системах Cu–(Sc, Ti, Fe, Y, Zr, Hf) за різних температур;

- у рамках CALPHAD-методу виконано нові термодинамічні описи систем Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Hf), отримано моделі, що описують температурну і концентраційну залежності термодинамічних властивостей фаз, розраховано діаграми стану систем;

- вперше встановлено характер концентраційної залежності і закономірності температурної залежності термодинамічних властивостей рідких сплавів з різним типом взаємодії компонентів та побудовано моделі, за якими можна обчислити повний набір термодинамічних властивостей розплавів;

- вперше, виходячи з аналізу експериментальних даних і результатів модельних розрахунків, встановлено значення надлишкової теплоємності розплавів систем Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Y, Zr, La, Hf, Au);

- вперше запропоновано емпіричне рівняння, що встановлює зв'язок між ентальпією змішування розплавів і їхньою надлишковою теплоємністю;

- вперше отримано моделі термодинамічних властивостей рідких сплавів, котрі дозволяють прогнозувати їх у широкому інтервалі температур, що включає область існування переохолоджених рідких сплавів аж до температур скловання;

- вперше запропоновано критерій оцінки концентраційних інтервалів аморфізації методом загартування з рідини, який ґрунтується на аналізі ближнього хімічного порядку в переохолоджених розплавах;

– вперше розраховано енергетичні внески в ентальпії змішування неупорядкованих розчинів міді з перехідними металами;

– в рамках CALPHAD-методу вперше виконано теоретичну оцінку концентраційних меж існування нерівноважних фаз систем Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Zr, Hf).

Наукове і практичне значення одержаних результатів. Створено високотемпературний калориметр, що має верхню температурну межу 2000 К. Удосконалено і обґрунтовано методики проведення експерименту. Розроблено комплекс спеціальних програм для обробки первинних результатів калориметричного експерименту і опису термодинамічних властивостей розчинів двокомпонентних систем. У роботі отримано і узагальнено великий об'єм експериментальних даних про термодинамічні властивості фаз і перетворення за їхньою участю. У результаті виконаного термодинамічного опису систем отримано базу даних для рідких і твердих двокомпонентних сплавів міді з перехідними металами, яку можна використовувати для вибору науково обґрунтованих технологічних параметрів процесів одержання матеріалів. Зокрема, результати роботи були використані для оптимізації режимів зварювання мідних і сталевих виробів, для наплавлення сталевих деталей міддю і зміцнюючими мідьвмісними покриттями, для оптимізації режимів вакуумної пайки титанових сплавів, оптимізації складу титановмісних металевих розчинів, що змочують поверхню тугоплавких оксидів і формують необхідні контактні шари. База даних для двокомпонентних сплавів міді з d-металами є основою для розрахунку потрібних і багатокомпонентних систем. Ряд наукових розробок впроваджено в навчальний процес Приазовського технічного університету і Донбаської державної машинобудівної академії. Отримані результати частково ввійшли до банку даних MSI (Materials Science International Services GmbH, Штутгарт, Німеччина).

Отримано нові знання щодо характеру температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей рідких сплавів з різним типом взаємодії компонентів, розвинено уявлення про їхню надлишкову теплоємність і запропоновано емпіричне рівняння для її розрахунку. Запропоновано критерій пошуку систем, розплави яких схильні до аморфізації, і оцінки концентраційних меж аморфізації загартуванням з рідини. Зроблені висновки і отримані результати важливі для перевірки уявлень щодо природи хімічного зв'язку в розплавах перехідних металів.

Теоретичні розробки, отримані в дисертації у вигляді моделей термодинамічних властивостей фаз і розрахованих діаграм стану систем, повністю придатні для використання на підприємствах, у науково-дослідних інститутах і навчальних закладах України.

Особистий внесок здобувача полягає у формуванні наукового напрямку, обґрунтуванні ідей, постановці наукових завдань, доборі об'єктів і вдосконаленні методик їхнього дослідження, проведенні більшої частини експериментів, аналізі, інтерпретації й узагальненні отриманих результатів.

Представлені в дисертаційній роботі результати експериментальних і теоретичних досліджень були отримані автором особисто та за його участю в період з 1991 по 2005 рр. Калориметричні дослідження виконані в співавторстві з аспірантами Абдуловим О.Р., Білоконенко І.В., інженерами Білевцовим Л.В., Коханом А.В., Порохнею С.В., к.х.н.,

ас. Агравалом П.Г. Розробку програмного забезпечення і методів оптимізації для розв'язання системи нелінійних рівнянь моделі асоційованих розчинів здійснено разом з к.ф.-м.н., доц. Біликом Г.Б. і аспіранткою Білоконенко І.В., для проведення розрахунків енергетичних внесків в ентальпії змішування – разом з к.х.н., ас. Агравалом П.Г. Термодинамічний опис систем у рамках CALPHAD-методу виконана в співавторстві з к.х.н., ас. Агравалом П.Г. Отримані результати обговорювалися за участю проф. Ніколаєнко І.В. Методичні аспекти і результати моделювання термодинамічних властивостей переохолоджених рідких і аморфних сплавів обговорювалися за участю к.ф.-м.н, ас. Турчаніна А.А. і д.х.н, проф. Томіліна І.А. Автор висловлює глибоку вдячність науковому консультанту д.х.н., проф. Казімірову В.П. за слушні поради і плідні дискусії з ряду питань дисертаційної проблематики.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації були представлені і обговорені на III Школі-Семінарі "Діаграми стану і термодинаміка металевих систем" (Київ, 1995), V Міжнародній школі-семінарі "Фазові діаграми в матеріалознавстві" (Кацивелі, 1996), Міжнародній дискусійній зустрічі "Термодинаміка сплавів" (Марсель, 1996), Міжнародному симпозіумі по Метастабільним, механоактивованим і нанокристалічним матеріалам (Сітжес (Барселона), 1997), II Міжнародної наукової конференції по прикладним і функціональним матеріалам (Львів, 1997), II Міжнародній конференції "Високотемпературна капілярність" (Краків, 1997), X Міжнародній конференції по рідким і аморфним металам (Дортмунд, 1998), Міжнародній конференції "Успіхи в розрахунку фізико-хімічних властивостей" (Варшава, 1999), X Міжнародній конференції по швидкозагартованим і метастабільним матеріалам (Бангалор, 1999), X Міжнародній конференції ІЮПАК по хімії високотемпературних матеріалів (Юліх, 2000), Міжнародному симпозіумі по Метастабільним, механоактивованим і нанокристалічним матеріалам (Оксфорд, 2000), VI Міжнародній школі-семінарі "Фазові діаграми в матеріалознавстві" (Київ, 2001), XVII Конференції ІЮПАК по хімічній термодинаміці (Росток, 2002), XVIII Міжнародному семінарі по гетерогенним багатокомпонентним рівновагам (Штутгарт, 2004), XIX Міжнародному семінарі по гетерогенним багатокомпонентним рівновагам (Рінгберг, 2005), Міжнародній конференції "Сучасне матеріалознавство: досягнення і проблеми" (Київ, 2005), XX Міжнародному семінарі по гетерогенним багатокомпонентним рівновагам (Рінгберг, 2006), XV Міжнародній конференції по твердим сполукам перехідних елементів (Краків, 2006).

Публікації. Основний зміст дисертації викладений в 42 наукових працях.

Структура і об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу (загальної характеристики роботи), 7 розділів, висновків і списку використаних джерел (582 найменувань). Дисертація викладена на 511 сторінках, включає 305 сторінок тексту, 186 малюнків і 45 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, сформульовані мета і завдання досліджень, показаний зв'язок з науковими програмами, планами і темами, охарактеризовані наукова новизна і практична цінність отриманих результатів.

У першому розділі представлено короткий огляд досліджень і теоретичних уявлень в області температурної залежності термодинамічних властивостей рідких металів (включно з температурним інтервалом переохолодження) та температурної і концентраційної залежностей термодинамічних властивостей металевих розплавів. Показано, що для опису концентраційної залежності надлишкових термодинамічних властивостей двокомпонентних металевих розплавів доцільно використовувати математичні моделі, котрі як поліноміальний базис містять прості поліноми, поліноми Лежандра або поліноми Редліха–Кістера. Моделювання температурно-концентраційної залежності надлишкових термодинамічних властивостей можна успішно проводити в рамках математичних (ряди за температурою і концентрацією) або феноменологічних моделей. Параметри таких моделей можна знаходити тільки з відповідної експериментальної інформації. Докладно розглянуто формалізм моделі ідеального асоційованого розчину (IAP), запропоновано методику знаходження її параметрів – числа і складу асоціатів, ентальпії і ентропії їхнього утворення. Запропоновано новий метод математичного розв'язання задачі моделі ідеального асоційованого розчину.

У другому розділі проведено співставлення різних методик дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів перехідних металів і показана ефективність методу високотемпературної ізоперіболічної калориметрії. Наведено детальний опис високотемпературної (до 2000 К) ізоперіболічної калориметричної установки, яка була використана для дослідження ентальпій змішування міді з перехідними металами. Калориметрична комірка приладу оснащена високочутливою диференціальною термобатаресю оригінальної конструкції. Описано методику проведення калориметричного експерименту, методику визначення теплових ефектів, методику розрахунку ентальпій утворення розплавів. Калориметр оснащений електронною системою збору даних, за допомогою якої здійснюється його підключення до комп'ютера, візуалізація та автоматичне керування експериментом, накопичення первинної експериментальної інформації в пам'яті комп'ютера та її автоматична обробка.

Методика проведення експерименту полягала в послідовному введенні в розплав зразків другого компоненту В, термостатованих за стандартних умов, і в реєстрації відповідних кривих теплообміну, пов'язаних з нагріванням і розчиненням зразків. Парціальну ентальпію змішування металу розраховували за формулою:

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

де ΔH_{298}^T – ентальпія нагрівання одного моля металу В від стандартної температури до температури досліду T ; K – константа калориметра; n_i – число молів добавки; S – площа калориметричного піку. З метою визначення константи K у кожному досліді проводили калібрування калориметра.

Апроксимація результатів експерименту полягала в побудові простої поліноміальної моделі, що описує концентраційну залежність α_B -функції парціальної ентальпії змішування:

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

Оптимальний ступінь полінома N встановлено з використанням статистичного критерію

Фішера. Довірчі інтервали були розраховані для рівня значимості 0,95. Інтегральна ентальпія змішування і парціальна властивість компонента А розраховувалися відповідно до рівняння Гіббса–Дюгема і були представлені рівняннями:

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

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

Коефіцієнти моделей (2)–(4) зв'язані між собою співвідношеннями $a_i = (i+1)(q_i - q_{i+1})$, $b_i = (i+1)q_i$ і $a_i = b_i - b_{i+1}(i+1)/(i+2)$.

У третьому розділі наведені результати калориметричного дослідження ентальпії змішування рідких сплавів міді з перехідними металами і проведено їхнє узагальнення з літературними даними.

У роботі вивчені ентальпії змішування компонентів бінарних розплавів міді зі скандієм, титаном, ванадієм, хромом, марганцем, залізом, нікелем, цинком, ітрієм, цирконієм і гафнієм. Ентальпії змішування в системах Cu–Sc, Cu–Mn і Cu–Y у даній роботі вперше досліджено у всьому інтервалі складів. Концентраційна залежність парціальних ентальпій змішування в системах Cu–V і Cu–Cr у даній роботі досліджена вперше. Також вперше, в межах однієї калориметричної методики, досліджена ентальпія змішування компонентів систем Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Fe, Cu–Y, Cu–Zr і Cu–Hf за різних температур. Результати цих досліджень показано на рис. 1 разом зі згладжувальними кривими. Коефіцієнти моделей, що описують експериментально встановлені ізотерми властивостей за відповідних температур і у відповідних концентраційних інтервалах, наведені в табл. 1.

Ентальпії змішування розплавів міді зі скандієм, титаном, цинком, ітрієм і цирконієм носять екзотермічний характер, з ванадієм, хромом, залізом і нікелем – ендотермічний. Ентальпії змішування в системі Cu–Mn знакозмінні: від'ємні в області сплавів, багатих на мідь, і додатні для сплавів, багатих на марганець. Отримані результати задовільно узгоджуються з даними про характер взаємодії компонентів, отриманими іншими дослідниками.

Крім того, у літературі представлена інформація про термодинамічні властивості рідких сплавів міді з кобальтом, паладієм, сріблом, кадмієм, лантаном, платиною, золотом і ртуттю. Термодинамічні властивості розплавів систем Cu–Co, Cu–Ag, Cu–La і Cu–Au вивчені детально. Для систем міді з іншими, вказаними вище, металами відома уривчаста інформація щодо термодинамічних функцій розплавів.

Розплави міді з ніобієм, молібденом, технецієм, рутенієм, родієм, танталом, вольфрамом, ренієм, осмієм, іридієм не досліджені. У даному розділі дисертації систематизована інформація про термодинамічні параметри, використані різними авторами для розрахунку діаграм стану цих систем.

У четвертому розділі на підставі узагальнення даних про термодинамічні властивості рідких сплавів і кристалічних фаз систем, а також інформації про фазові перетворення, проведено термодинамічний опис систем Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–V, Cu–Cr, Cu–Mn, Cu–Fe, Cu–Co, Cu–Ni, Cu–Zr і Cu–Hf.

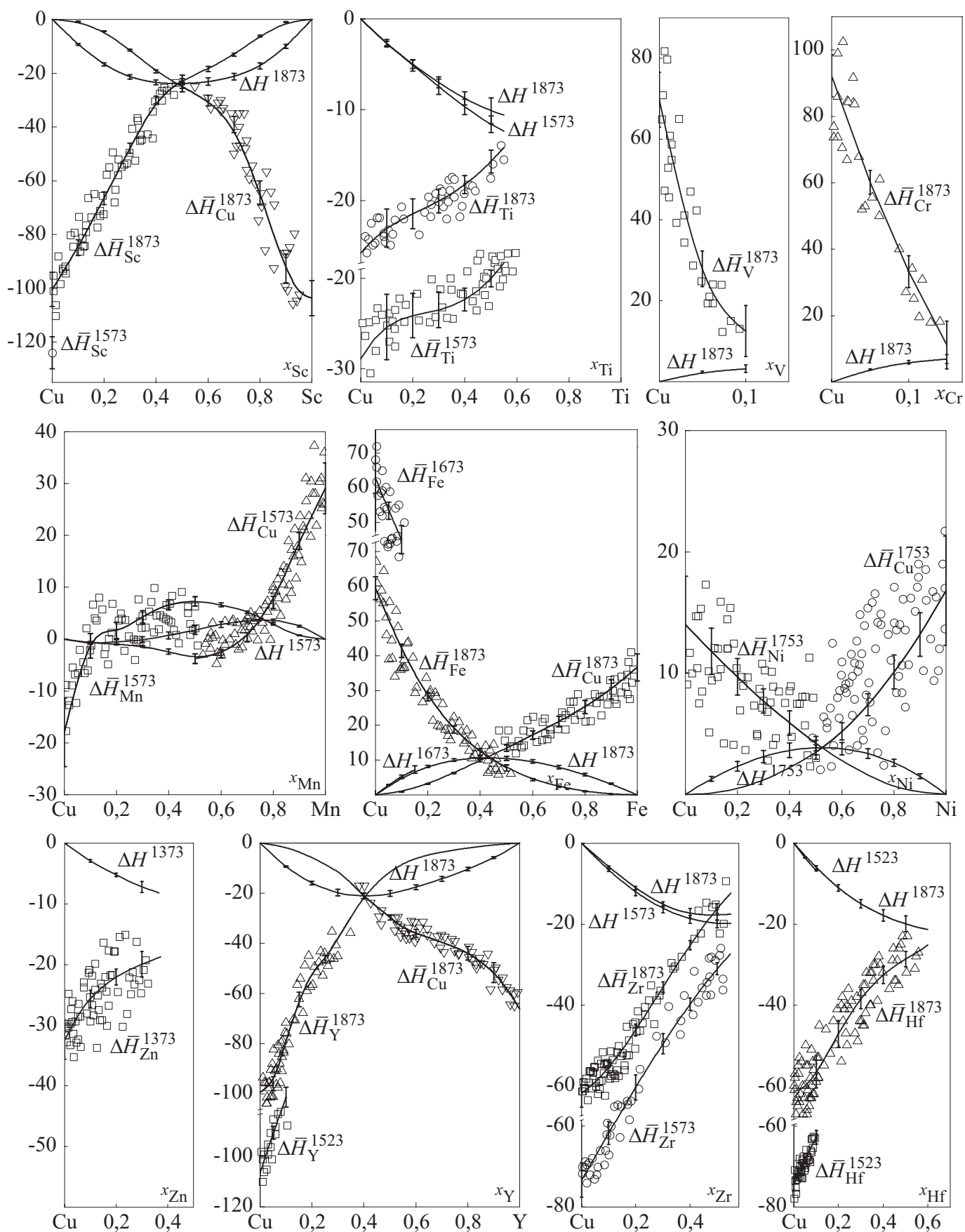


Рис. 1. Результати калориметричного дослідження ентальпій змішування у двокомпонентних системах міді з перехідними металами. Довірчий інтервал дорівнює двом середньоквадратичним відхиленням апроксимуючої функції.

Коефіцієнти моделей (3), що описують інтегральну ентальпію змішування рідких сплавів міді з перехідними металами, кДж/моль

Система	x_{Me}	T, K	q_0	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6
Cu-Me									
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 даної системи $q_7 = -40376,40$; $q_8 = 8931,11$.

Набір самоузгоджених параметрів термодинамічних властивостей фаз систем, що відповідає даним про їх рівноважні і метастабільні перетворення, а також про термодинамічні властивості, був отриманий з використанням CALPHAD-методу, у рамках якого експериментальна інформація про систему конвертується в оптимізовані параметри термодинамічних моделей відповідних фаз. Термін «термодинамічний опис системи» означає, що параметри термодинамічних моделей фаз системи знайдені таким чином, що на їх підставі можна розрахувати не тільки термодинамічні властивості фаз, але і фазову діаграму системи. Розрахунок фазової рівноваги в системі вимагає мінімізації суми значень вільної енергії Гіббса всіх фаз, що входять до її складу: $G = \sum n^\phi G^\phi = \min$, де n^ϕ і G^ϕ – число молів і енергія Гіббса фази ϕ . Тому термодинамічні властивості кожної фази, яка бере участь у рівновазі, повинні бути описані відповідними моделями.

Температурно-концентраційна залежність вільної енергії рідкого сплаву описується таким виразом:

$$G^P(x_B, T) = (1-x_B)(^\circ G_A^P(T) - H_A^{SER}) + x_B(^\circ G_B^P(T) - H_B^{SER}) +$$

$$+ RT \sum_{j=A,B} x_j \ln(x_j) + \Delta G^{\text{над,P}}(x_B, T), \quad (5)$$

де x_B – мольна частка компонента В; ${}^\circ G_A^P(T) - H_A^{\text{SER}}$, ${}^\circ G_B^P(T) - H_B^{\text{SER}}$ – вільна енергія чистих рідких елементів А і В; $\Delta G^{\text{над,P}}(x_B, T)$ – надлишкова складова вільної енергії Гіббса рідкого сплаву. У цьому виразі сума першого і другого членів описує вільну енергію механічної суміші двох елементів, третій член – вільну енергію ідеального розчину компонентів, четвертий член – надлишкову вільну енергію змішування розплаву. Для опису термодинамічних властивостей розплавів з від'ємними відхиленнями від ідеальної поведінки була використана модель ІАР. У цьому випадку надлишкові термодинамічні функції змішування розчину визначаються параметрами моделі – числом асоціатів n , їхнім складом $A_i B_j$, ентальпіями ΔH_n й ентропіями ΔS_n утворення:

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

Тут x_n – мольна частка асоціатів n -го типу:

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

Для опису термодинамічних властивостей розплавів з додатними або знакозмінними відхиленнями від закону Рауля були використані математичні моделі з поліномами Редліха–Кістера. Залежність надлишкової вільної енергії Гіббса розплаву від температури і концентрації має вигляд:

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

У багатьох випадках для опису властивостей розплавів автори обмежувались набором коефіцієнтів A_i і B_i , що відповідає відмінності від нуля ентальпії і надлишкової ентропії змішування. Водночас, представлені в даній роботі дані про температурну залежність ентальпії змішування для ряду систем дозволили нам залучити до побудови моделі коефіцієнти C_i , що вказує на відмінність від нуля надлишкової теплоємності змішування компонентів.

Температурно-концентраційна залежність вільної енергії Гіббса твердого розчину ϕ описується виразом:

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

де $({}^\circ G_A^\phi - H_A^{\text{SER}})$, $({}^\circ G_B^\phi - H_B^{\text{SER}})$ – енергії Гіббса чистих металів А и В зі структурою ϕ ; A_i , B_i , C_i – коефіцієнти моделі; $\Delta G_{\text{mg}}^\phi(x_B, T)$ – внесок у вільну енергію, пов'язаний з магнітним упорядкуванням у твердому розчині. Даний внесок був обчислений за методикою, описаною в роботі [Hillert M., Jarl M. //CALPHAD. – 1978. – V. 2. – P. 227-238], за допомогою параметрів, що

враховують концентраційну залежність критичної температури T_{cr}^{ϕ} і середнього магнітного моменту β^{ϕ} .

При виконанні термодинамічних оцінок систем припускали, що інтерметалічні сполуки не мають області гомогенності. У цьому випадку вираз для вільної енергії Гіббса лінійної інтерметалічної сполуки A_kB_l у розрахунку на один моль атомів має вигляд:

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

де $\Delta_f H^{A_kB_l}$, $\Delta_f S^{A_kB_l}$ – ентальпія і ентропія утворення сполуки відповідно.

Всі дані про термодинамічні властивості чистих елементів були запозичені з бази даних SGTE [Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // CALPHAD. – 1991. – V. 15, № 4. – P. 317-425.]. Для розрахунків було використано програмне забезпечення фірми Thermo-Calc AB (Швеція). Оптимізація експериментальних даних про надлишкові термодинамічні властивості фаз і перетворення за їхньою участю проводилася з використанням модуля PARROT. Отримані значення параметрів моделей наведені в табл. 2.

Для опису термодинамічних властивостей рідкої фази системи Cu–Sc використано модель асоційованого розчину в припущенні про утворення асоціатів складу Cu_3Sc , $CuSc$ і $CuSc_3$. Параметри моделей термодинамічних властивостей фаз знайдені з урахуванням нових експериментальних даних: ентальпії змішування рідких сплавів, отриманої при виконанні даної роботи, і термодинамічних властивостей сполук, отриманих у роботах інших авторів. Термодинамічний опис системи Cu–Ti був виконаний з урахуванням отриманої в даній роботі інформації про концентраційну і температурну залежність ентальпії змішування і нових літературних даних щодо термодинаміки кристалічних фаз. Властивості рідкої фази були описані в рамках моделі IAP з набором асоціатів $CuTi$ і $CuTi_2$.

При виконанні термодинамічного опису систем Cu–V, Cu–Cr, Cu–Mn, Cu–Fe, Cu–Co, Cu–Ni термодинамічні властивості рідких сплавів були описані в рамках математичної моделі (8). Результати розрахунків показали, що найкращого опису термодинамічних властивостей фаз і фазових рівноваг у системах Cu–V, Cu–Cr, Cu–Mn, Cu–Fe (рис. 2, 3) можна досягнути, враховуючи надлишкову теплоємність рідких сплавів. Термодинамічний опис систем Cu–V і Cu–Cr вперше виконано з урахуванням експериментальних даних про ентальпії змішування рідких сплавів. Для опису систем Cu–Mn і Cu–Fe вперше залучено інформацію про залежність ентальпії змішування від температури. При описі систем Cu–Mn, Cu–Fe і Cu–Co параметри моделей термодинамічних властивостей фаз систем оптимізували, зважаючи на експериментальну інформацію щодо метастабільних перетворень: розшарування переохолоджених двокомпонентних розплавів міді із залізом та кобальтом, розшарування переохолодженого твердого розчину (Cu, γ Mn).

Термодинамічний опис систем Cu–Zr і Cu–Hf (рис. 3) виконано з використанням моделі IAP для рідкої фази, у рамках якої розглядалося утворення асоціатів Cu_2Zr , $CuZr$, $CuZr_2$ у рідких

Параметри моделей (6–10) надлишкової вільної енергії Гіббса фаз двокомпонентних систем міді з перехідними металами, Дж/моль

Система Cu–Sc				Система Cu–Mn					
Фаза	Асоціати	ΔH_n	ΔS_n	Фаза	i	A_i	B_i	C_i	
P	Cu ₃ Sc	-121488,7	-47,0	P	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	-	-	
Система Cu–Fe									
P	CuTi	-29500,0	-10,0	P	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		P	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	(εCo)	C_i	(Co)	0	27750,0	-	-
P	0	121287,3	-213,2	22,65	$T_{cr}^0 = 607,775$ К/моль				
	1	18829,2	-	-	Система Cu–Ni				
	2	-15156,6	-	-	P	0	14259,0	0,5	-
(Cu)	0	55000,0	-	-	0	6877,1	4,6	-	
(V)	0	42475,1	-	-	1	-2450,1	1,9	-	
Система Cu–Cr				$T_{cr}^0 = -935,5$ К/моль					
P	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	Асоціати	ΔH_n	ΔS_n	Фаза	Асоціати	ΔH_n	ΔS_n
P	Cu ₂ Zr	-66600,0	-21,3	P	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				

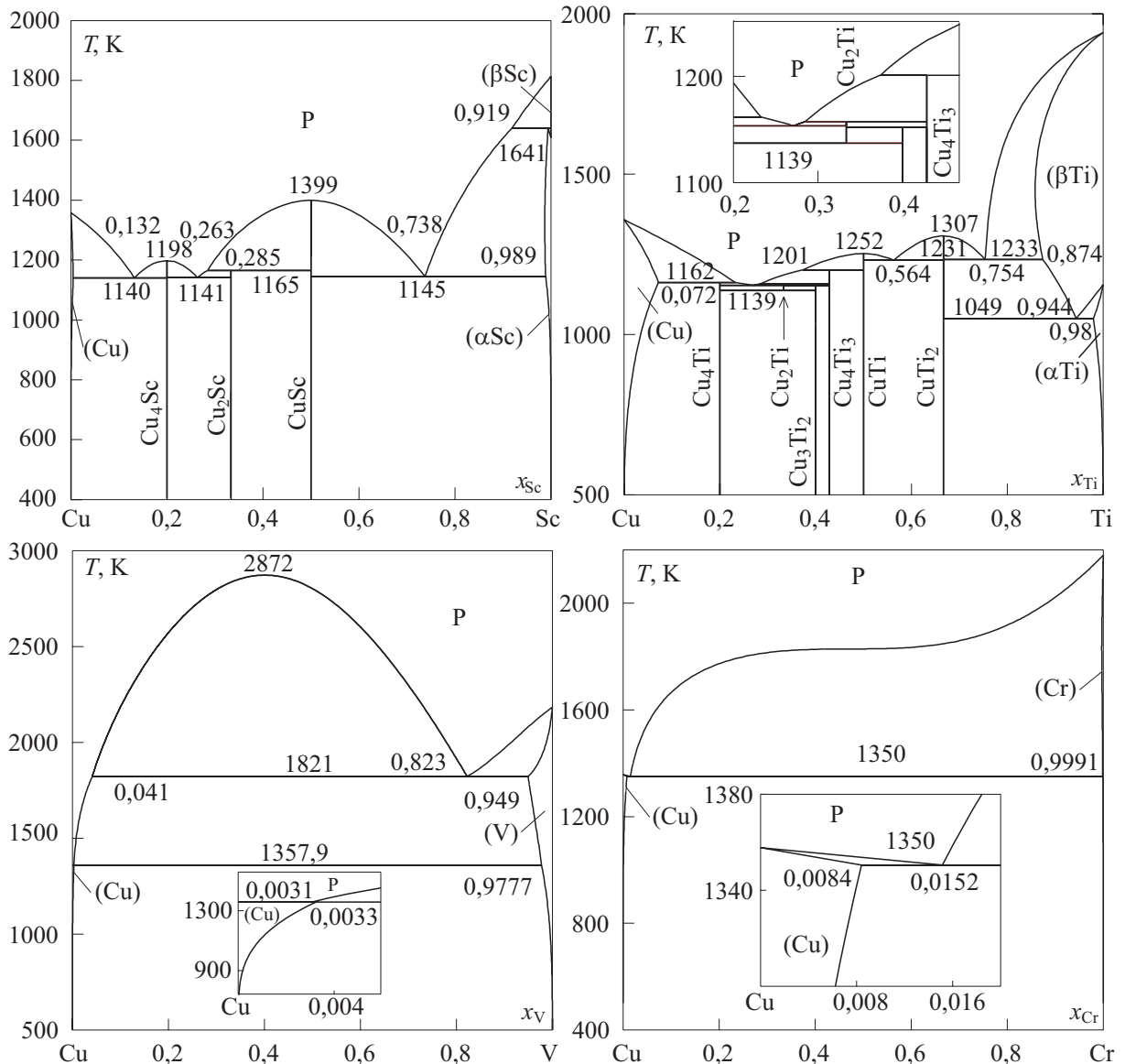


Рис. 2. Розраховані діаграми стану систем Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–V, Cu–Cr.

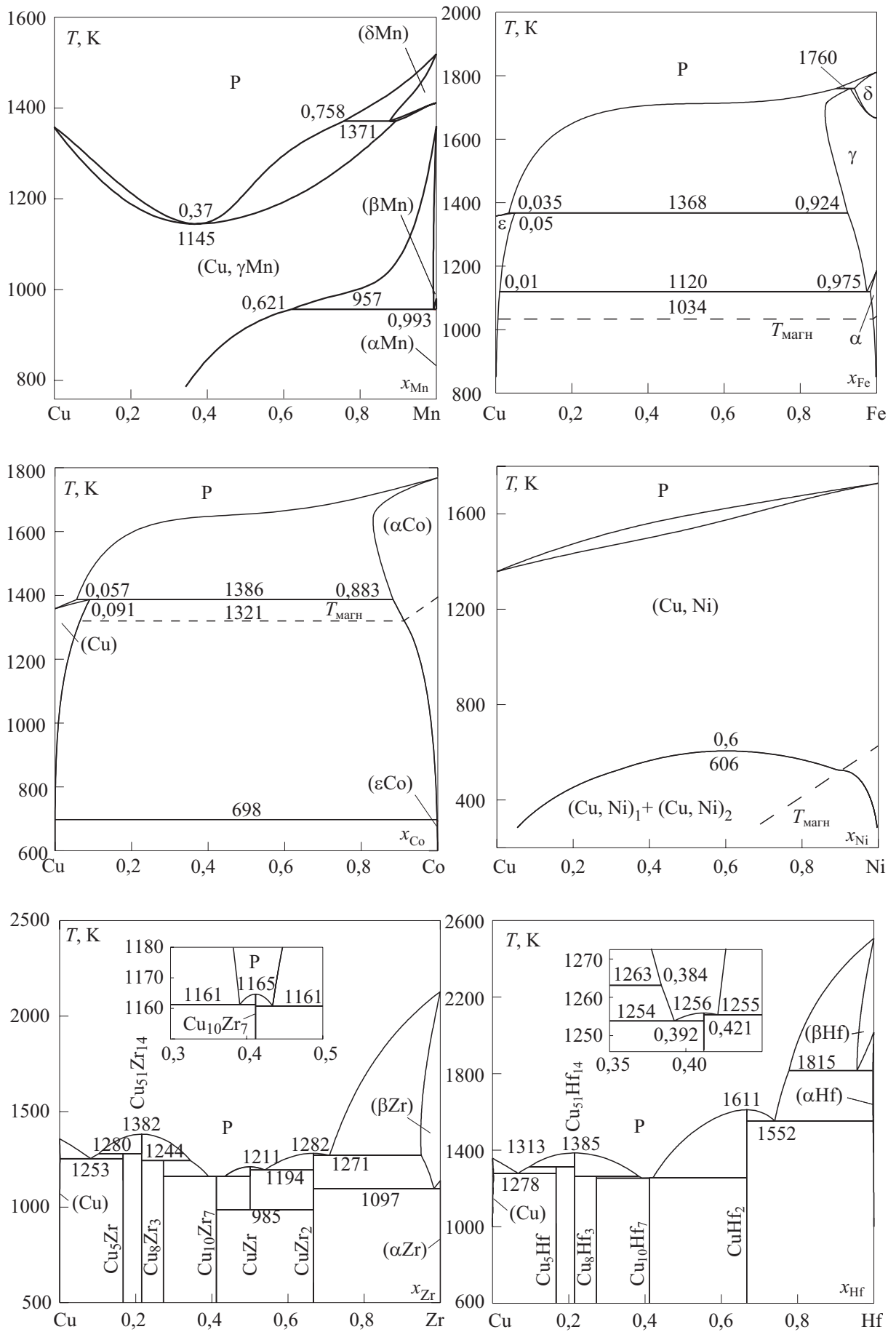


Рис. 3. Розраховані діаграми стану систем Cu–Mn, Cu–Fe, Cu–Co, Cu–Ni, Cu–Zr, Cu–Hf.

сплавах міді й цирконію та асоціатів CuHf , CuHf_2 у розплавах міді й гафнію. При визначенні параметрів моделей брали до уваги інформацію щодо ізотерм ентальпії змішування, отриманих за різних температур у даній роботі. Докладний аналіз отриманих моделей термодинамічних властивостей рідких сплавів приведено у наступних розділах.

У п'ятому розділі експериментальна інформація про термодинамічні властивості рідких сплавів міді з перехідними металами і результати моделювання використані для встановлення закономірностей їхньої температурно-концентраційної залежності.

Для систем з додатними відхиленнями від ідеальності (Cu-V , Cu-Cr , Cu-Fe , Cu-Co , Cu-Ni , Cu-Ag) і незначними від'ємними відхиленнями термодинамічних властивостей від ідеальності (Cu-Zn , Cu-Au) характерний близький до симетричного відносно еквіатомного складу концентраційний хід інтегральних термодинамічних функцій змішування. Для систем із сильною взаємодією різносортих атомів (Cu-Sc , Cu-Ti , Cu-Y , Cu-Zr , Cu-La , Cu-Hf) характерна відповідність концентраційного ходу термодинамічних функцій змішування морфологічним особливостям діаграм стану, а саме: мінімуми ізотерм властивостей розташовані поблизу складів, що відповідають утворенню найбільш стабільних інтерметалічних сполук. Це дозволяє висловити припущення про можливість існування в таких розплавах ближнього хімічного порядку за типом хімічної сполуки. Особливий випадок становить система Cu-Mn , якій властиві невеликі за абсолютною величиною значення термодинамічних функцій змішування на тлі їх складної концентраційної залежності. Можливою причиною подібних особливостей концентраційного ходу термодинамічних властивостей розплавів цієї системи є компенсація двох значних внесків протилежного знаку.

Закономірності температурної залежності термодинамічних властивостей розплавів міді з перехідними металами встановлені на підставі виконаних у даній роботі досліджень і узагальнення літературних даних. Перш за все висновки щодо характеру температурної залежності ентальпій змішування компонентів можуть бути зроблені завдяки спеціально проведеним у даній роботі дослідженням, у ході яких ізотерми парціальних ентальпій змішування компонентів були вивчені в можливо широких інтервалах температури і складу. Подібні дослідження були виконані для парціальної ентальпії змішування скандію (перша ентальпія змішування), ітрію, титану, цирконію, гафнію і заліза, рис. 1. Крім того, висновки про характер температурної залежності ентальпій змішування розплавів можуть бути зроблені на підставі порівняння власних експериментальних результатів з літературними даними для систем мідь–лантан, мідь–марганець і мідь–золото. Співставлення наведених на рис. 1 ізотерм парціальних ентальпій змішування і поданих на рис. 4 ізотерм інтегральних ентальпій змішування, отриманих за різних температур, показує, що їхня температурна залежність полягає в зменшенні абсолютних значень із ростом температури.

Остаточний висновок щодо характеру температурної залежності надлишкових термодинамічних властивостей розплавів систем Cu-Sc , Cu-Ti , Cu-V , Cu-Cr , Cu-Mn , Cu-Fe , Cu-Co , Cu-Ni , Cu-Zr , Cu-La , Cu-Hf був зроблений на підставі термодинамічного опису цих систем. У ході термодинамічного опису систем Cu-V , Cu-Cr , Cu-Fe було встановлено, що

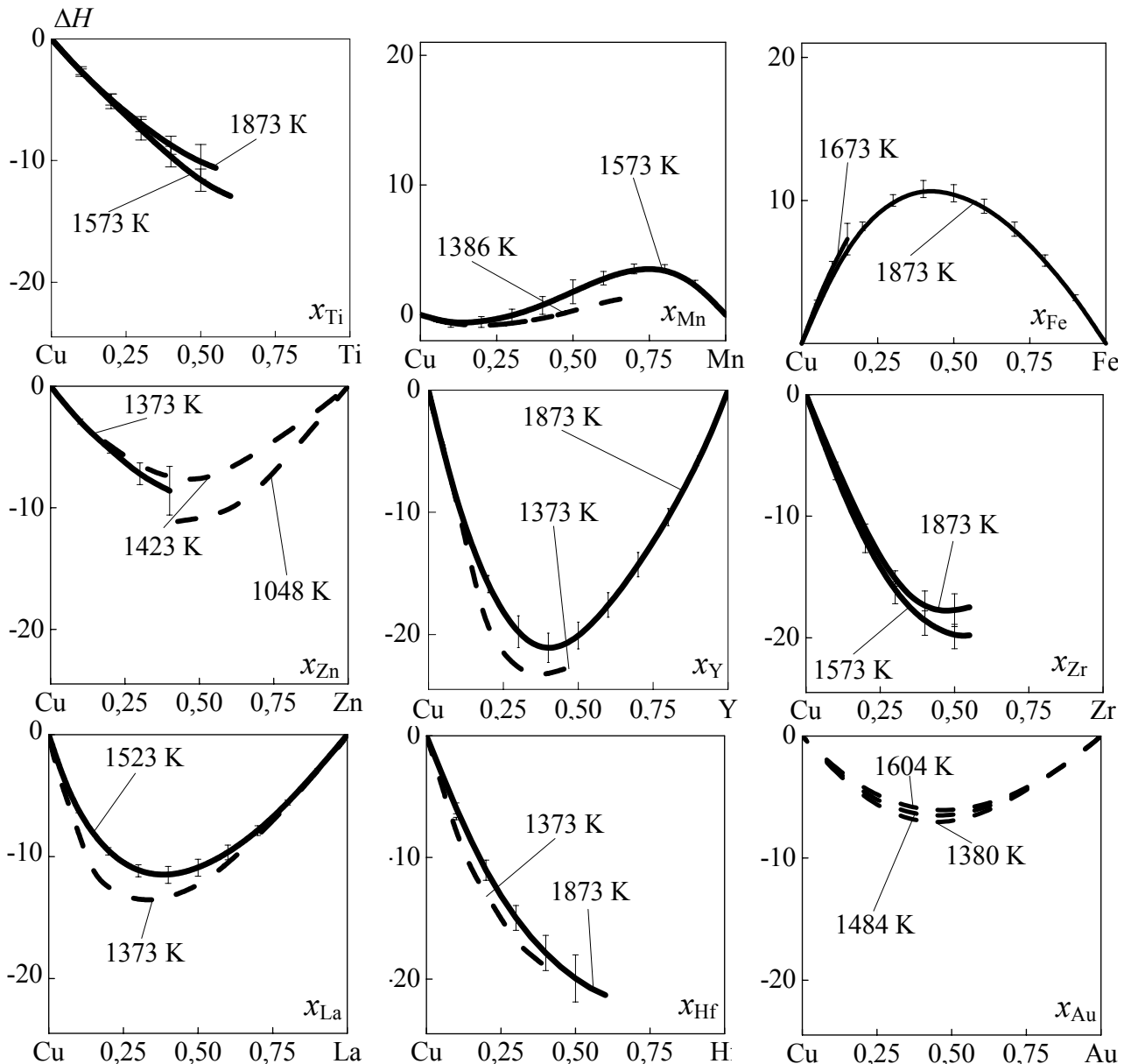


Рис. 4. Ізотерми інтегральної ентальпії змішування міді з перехідними металами (кДж/моль), отримані експериментально при різних температурах. Суцільними лініями показані результати, отримані автором даної роботи, штриховими – результати інших дослідників.

надлишкові теплоємності їхніх розплавів відмінні від нуля і можуть бути представлені функціями з одним коефіцієнтом C_0 (табл. 2), що демонструють симетричну відносно еквіатомного складу концентраційну залежність. Надлишкові теплоємності розплавів цих систем від'ємні. Надлишкова теплоємність розплавів системи Cu–Mn знакозмінна: має невеликі за абсолютною величиною від'ємні значення для розплавів, багатих на мідь, і додатні на решті концентраційного відрізка. Для опису подібного концентраційного ходу функції знадобилися два коефіцієнти C_0 і C_1 (табл. 2).

У зв'язку з тим, що надлишкові теплоємності розплавів систем Cu–V, Cu–Cr і Cu–Fe мають від'ємні значення, ентальпії змішування при підвищенні температури зменшуються, рис. 5. При зниженні температури відбувається ріст ентальпійної і ентропійної складових вільної енергії Гіббса, що призводить до інтенсивного зростання даної функції і, як наслідок, до

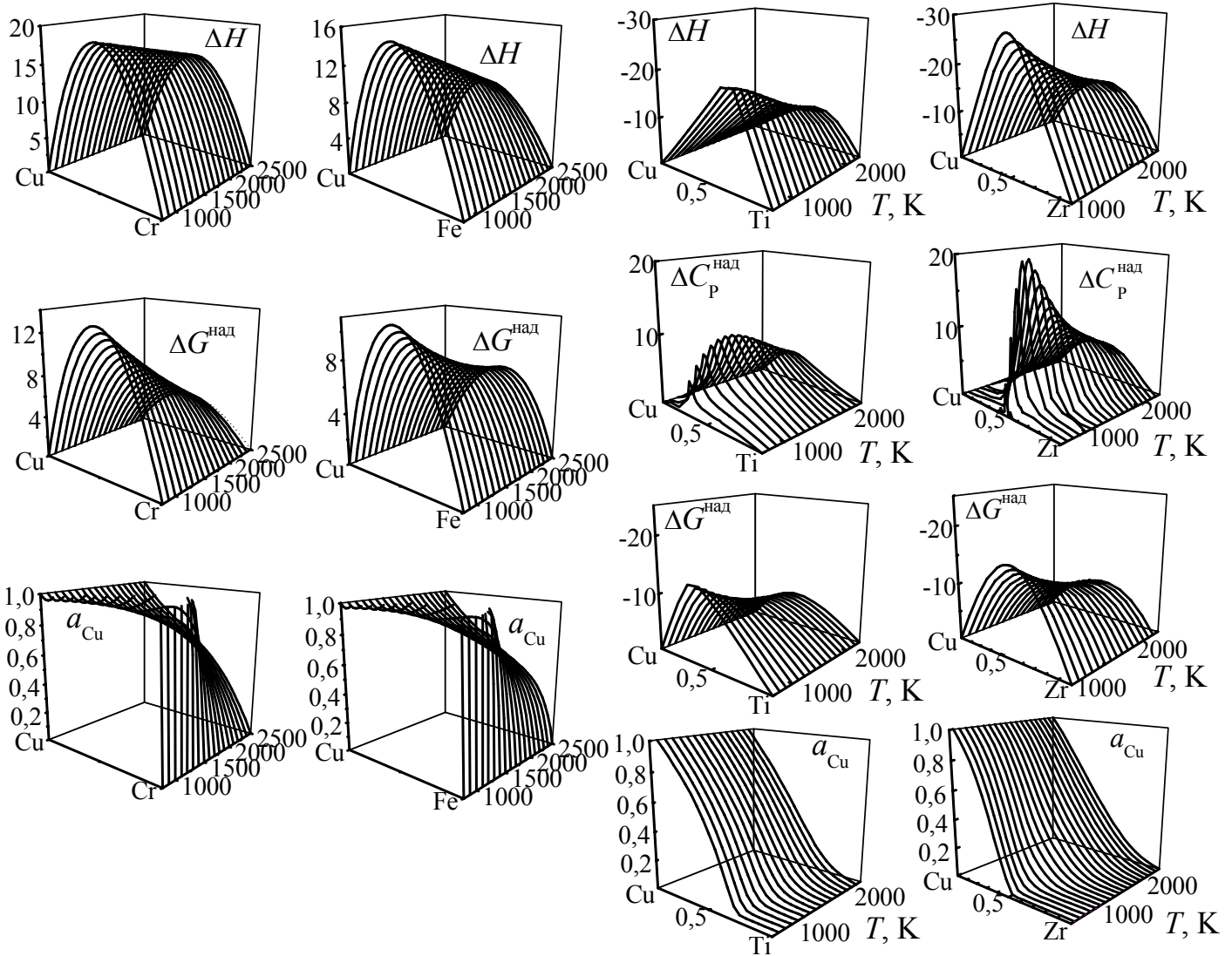


Рис. 5. Температурно-концентраційні залежності інтегральної ентальпії змішування ΔH (кДж/моль), надлишкової вільної енергії $\Delta G^{\text{над}}$ (кДж/моль), надлишкової теплоємності $\Delta C_p^{\text{над}}$ (Дж/(моль·К)) і термодинамічної активності міді a_{Cu} розплавів систем Cu–Cr, Cu–Fe, Cu–Ti і Cu–Zr.

зменшення термодинамічної стабільності та розшарування рівноважних (система Cu–V) і переохолоджених (системи Cu–Cr і Cu–Fe) розплавів. Надлишкова теплоємність розплавів системи Cu–Mn у більшій частині концентраційного інтервалу додатна. Зі зниженням температури знакозмінна ентальпія змішування набуває в цілому невеликих від’ємних значень, а з ростом температури – додатних. Як наслідок спільного впливу ентальпійного і ентропійного внесків, надлишкова вільна енергія змішування розплавів системи Cu–Mn виявляється від’ємною.

Надлишкові термодинамічні функції змішування рідких сплавів з від’ємними відхиленнями від ідеальності – системи Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Zn, Cu–Y, Cu–Zr, Cu–Hf, Cu–La, Cu–Au – були описані і спрогнозовані в рамках моделі IAP. Параметри моделей для систем Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf отримані як результат їхнього термодинамічного опису (табл. 2) і, отже, є узгодженими з інформацією про фазові рівноваги в системі. Параметри моделей IAP для розплавів систем Cu–Y, Cu–La, Cu–Zn, Cu–Au (табл. 3) знайдені з використанням експериментальних даних про термодинамічні властивості.

Параметри моделей IAP, що описують надлишкові термодинамічні функції змішування розплавів Cu–Y, Cu–La, Cu–Zn, Cu–Au

Система	$\Delta H_{\text{CuЗMe}_3}$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{CuЗMe}_3}$ Дж/(моль·К)	ΔH_{CuMe_3} кДж/моль	ΔS_{CuMe_3} 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

Термодинамічні властивості розплавів з від’ємними відхиленнями від ідеальності характеризуються складною температурно-концентраційною залежністю, рис. 5. Надлишкова теплоємність розплавів у таких системах набуває додатних значень. Ізотерми $\Delta C_p^{\text{над}}$ досягають максимальних значень при концентраціях, що відповідають складам асоціатів. Для сплаву кожного складу надлишкова теплоємність зазнає таку температурну залежність: при зниженні температури з області сильного перегріву рідких сплавів до температур рівноважної кристалізації розплавів $\Delta C_p^{\text{над}}$ збільшується, проходить через максимум і потім зменшується в області переохолодження. Наслідком подібної зміни надлишкової теплоємності є монотонне зменшення абсолютної величини ентальпії змішування з ростом температури (Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Zn, Cu–Y, Cu–Zr, Cu–La, Cu–Hf, Cu–Au). При зниженні температури аж до областей існування переохолоджених розплавів абсолютні значення ΔH збільшуються, а мінімуми на їхніх ізотермах стають чіткішими. Термодинамічні активності компонентів таких розплавів зі зниженням температури зменшуються і при значному переохолодженні можуть наближатися до нуля (Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Y, Cu–Zr, Cu–La, Cu–Hf). Для надлишкової вільної енергії Гіббса розплавів з негативними відхиленнями від ідеальності характерне монотонне зменшення як у температурній області існування рівноважних розплавів, так і в області переохолодження (Cu–Sc, Cu–Ti, Cu–Zn, Cu–Y, Cu–Zr, Cu–La, Cu–Hf, Cu–Au). Якщо подібне зменшення значень $\Delta G^{\text{над}}$ у широкому інтервалі температур є досить інтенсивним, відбувається стабілізація рідкої фази при її переохолодженні, що задовільно узгоджується зі схильністю розплавів, котрі мають сильні від’ємні відхилення від ідеальності, до аморфізації загартуванням з рідини (Cu–Ti, Cu–Y, Cu–Zr, Cu–La, Cu–Hf).

У даній роботі вперше визначені на основі експериментальних даних та оцінені в рамках математичних і феноменологічних моделей надлишкові теплоємності розплавів міді і перехідних металів, рис. 6. Надлишкові теплоємності розплавів з від’ємними відхиленнями від ідеальності додатні, а розплавів з додатними відхиленнями від ідеальності – від’ємні. Таким чином, надлишкові термодинамічні властивості розглянутих вище систем мають спільну рису: зменшення відхилень від ідеальності зі збільшенням температури. На рис. 7 зіставлені значення теплоємності і ентальпій змішування рідких сплавів при складах, що відповідають екстремуму даних функцій. Ці значення наведені для температур або температурних інтервалів, у яких були

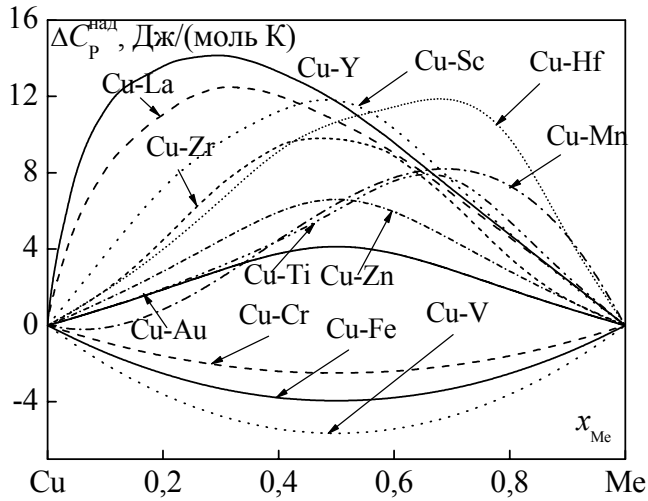


Рис. 6. Надлишкові теплоємності рідких сплавів міді з d-металами.

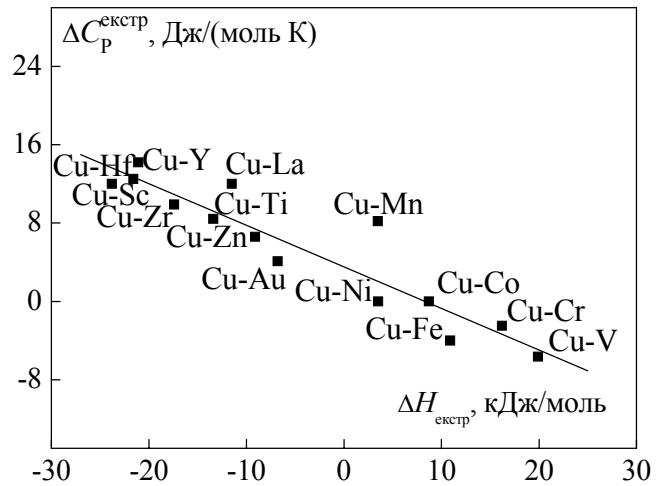


Рис. 7. Залежність екстремальних значень надлишкової теплоємності рідких сплавів від екстремальних значень ентальпії змішування.

виконані відповідні калориметричні дослідження. Співставлення екстремальних значень надлишкової теплоємності розплавів з екстремальними значеннями їх інтегральної ентальпії змішування дозволило вивести емпіричне рівняння, що встановлює зв'язок між цими двома характеристиками рідких сплавів:

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

Відповідно до даного рівняння, надлишкова теплоємність розплавів пов'язана з відхиленнями властивостей від ідеальності та з їхнім збільшенням росте за абсолютною величиною. Для розплавів систем зі слабкими відхиленнями від ідеальності надлишкову теплоємність можна вважати такою, що дорівнює нулю. Це й було отримано в ході термодинамічного опису для систем Cu–Co і Cu–Ni.

Отримані моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів охоплюють широкий інтервал температур, що включає температури скловання розплавів. Їхнє використання для теоретичного аналізу здатності розплавів до аморфізації вимагає перевірки адекватності в умовах, що відповідають сильному переохолодженню рідини. Така перевірка може бути здійснена співставленням термодинамічних властивостей переохолодженої до температури скловання рідини і термодинамічних властивостей відповідних аморфних сплавів (рис. 8). Правочинність такого співставлення була показана в ряді наших робіт і в роботах інших авторів. В основу даного підходу покладено уявлення про аморфний сплав як структурно заморожену і переохолоджену до температури скловання рідину, яка перебуває в метастабільному стані [Bormann R., Gaertner F., Haider F. // Mat. Sc. Eng. – 1988. – Vol. 71. – P. 79–81]. Як видно з рис. 8, розраховані з використанням моделей IAP ізотерми ентальпій змішування і активностей компонентів переохолоджених розплавів задовільно узгоджуються з експериментально встановленими термодинамічними властивостями аморфних сплавів Cu–Ti і Cu–Zr. Такий результат був отриманий без залучення експериментальних даних про термодинамічні властивості аморфних сплавів при знаходженні параметрів моделей і є тільки результатом екстраполяції досліджених термодинамічних властивостей рідини в області

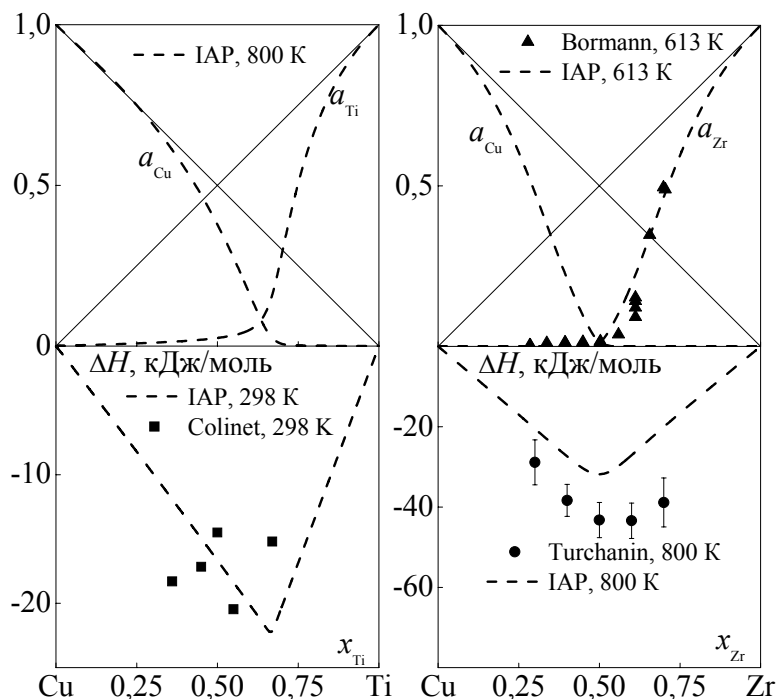


Рис. 8. Експериментально вивчені термодинамічні властивості аморфних сплавів і розраховані в рамках моделей ІАР термодинамічні властивості переохолоджених рідких сплавів систем Cu–Zr, Cu–Ti.

них, що в рамках моделі ІАР можна інтерпретувати як збільшення вмісту асоціатів зі зниженням температури. Подібна інтерпретація добре узгоджується з даними робіт, в яких залежність ближнього хімічного порядку в розплавах від температури була вивчена експериментально і в яких було показано, що ближній хімічний порядок, характерний для аморфного сплаву, виникає в рідкому стані і значно підсилюється в ході аморфізації.

На рис. 9 поряд з відомими з експерименту концентраційними інтервалами аморфізації систем Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf подано мольні частки асоціатів та їхній сумарний вміст у розплавах, розраховані при відповідних температурах ліквідус. Розрахунки були виконані з використанням параметрів, наведених у табл. 2. З рисунка видно, що для даних систем інтервал аморфізації відповідає області складів з досить високою сумарною мольною часткою асоціатів. Цей факт, у рамках розглянутих модельних уявлень, може бути пов'язаний з рядом обставин. По-перше, присутність у розплаві угруповань атомів з більш сильними внутрішніми зв'язками приводить до зниження енергії Гіббса рідини і її стабілізації. По-друге, процесу аморфізації сприяє підвищення в'язкості структурованої рідини, що неминуче призводить до росту енергії активації процесів дифузії в рівноважних і переохолоджених розплавах. По-третє, необхідно відзначити, що ближній хімічний порядок у розплавах може не відповідати структурі конкуруючих кристалічних фаз, а це також сприяє переходу розплаву в склоподібний стан при швидкому загартуванні.

її рівноважного існування. Це дозволило в подальшому залучити одержані моделі ІАР для моделювання термодинамічних властивостей переохолоджених розплавів, а також для розрахунків метастабільних фазових перетворень за їхньою участю.

Залучення уявлень щодо утворення асоціатів в розплавах дозволяє оцінити ступінь ближнього хімічного порядку в рідкій фазі і відокремити фактори, що вказують на схильність рідких сплавів до аморфізації. Зазначена вище температурна залежність термодинамічних функцій змішування схильних до аморфізації розплавів може бути пов'язана зі зміною ступеня ближнього хімічного порядку в

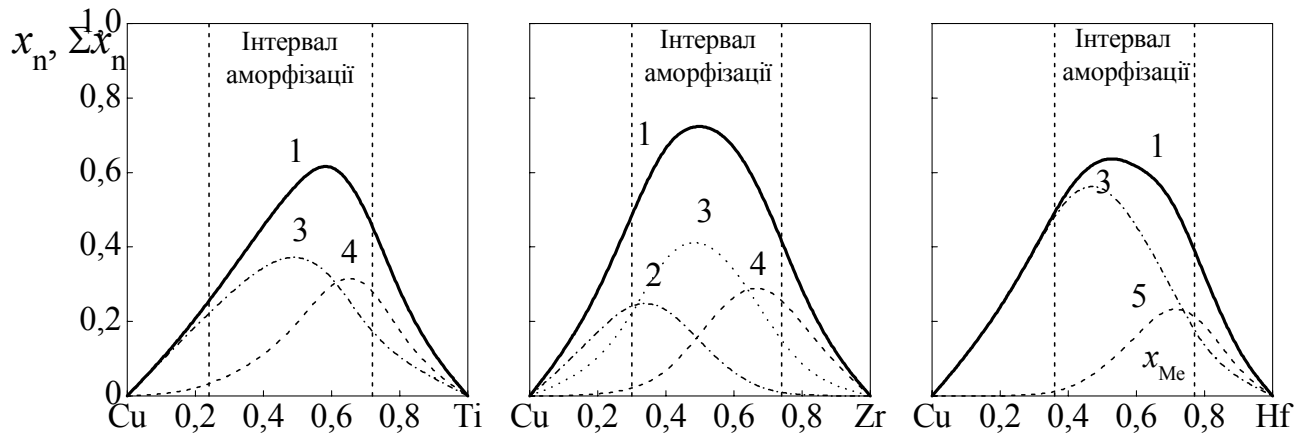


Рис. 9. Експериментальні концентраційні інтервали аморфізації сплавів Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf і розрахований склад асоційованого розчину при відповідних температурах ліквідус: 1 – сумарна мольна частка асоціатів; 2 – $x_{\text{Cu}_2\text{Me}}$; 3 – x_{CuMe} ; 4 – x_{CuMe_2} ; 5 – x_{CuMe_3} .

Розрахунки, виконані для великого числа аморфоутворюючих систем, дозволяють висунути припущення про зв'язок між схильністю до аморфізації і характером ближнього порядку в рідкому сплаві. Висока склоутворююча здатність притаманна розплавам, склади яких відповідають значенню сумарної мольної частки асоціатів 0,3–0,5. Це правило може бути сформульоване без залучення уявлень щодо асоціатів. У цьому випадку можна дійти висновку, що аморфізація загартуванням з рідини успішно протікає для сплавів, сума термодинамічних активностей компонентів яких менша за деяке значення, котре для різних систем змінюється у межах 0,5–0,7. Як було показано в наших роботах, присвячених вивченню термодинамічних властивостей багатоконпонентних розплавів систем, які проявляють високу схильність до аморфізації загартуванням з рідини, дане правило може бути з успіхом поширене на випадок присутності в розплаві трьох і більше компонентів.

Аналіз складу асоційованого розчину або суми термодинамічних активностей компонентів може бути використаний для пошуку нових систем з високою здатністю до аморфізації, а також для прогнозування концентраційних інтервалів аморфізації в них. У даній роботі були спрогнозовані концентраційні інтервали аморфізації розплавів систем Cu–Sc, Cu–Y, Cu–La, які склали $0,20 < x_{\text{Sc}} < 0,75$, $0,19 < x_{\text{Y}} < 0,72$, $0,21 < x_{\text{La}} < 0,70$ відповідно.

Матеріали **шостого розділу** пов'язані з аналізом зміни термодинамічних властивостей у рядах вивчених систем. Встановлено, що різні термодинамічні властивості в рядах досліджених систем змінюються немонотонно, але синхронно. Зокрема, для сплавів міді з 3d-металами від'ємні відхилення від ідеальності в розплавах Cu–Sc і Cu–Ti змінюються на додатні відхилення для систем Cu–V і Cu–Cr, знакозмінні у розплавах системи Cu–Mn, з подальшим зростанням додатних відхилень від ідеальності при переході до розплавів системи Cu–Fe і зменшенням додатних відхилень від ідеальності термодинамічних функцій змішування з їхнім наступним переходом у від'ємні відхилення в ряду систем Cu–Fe → Cu–Co → Cu–Ni → Cu–Zn, рис. 10.

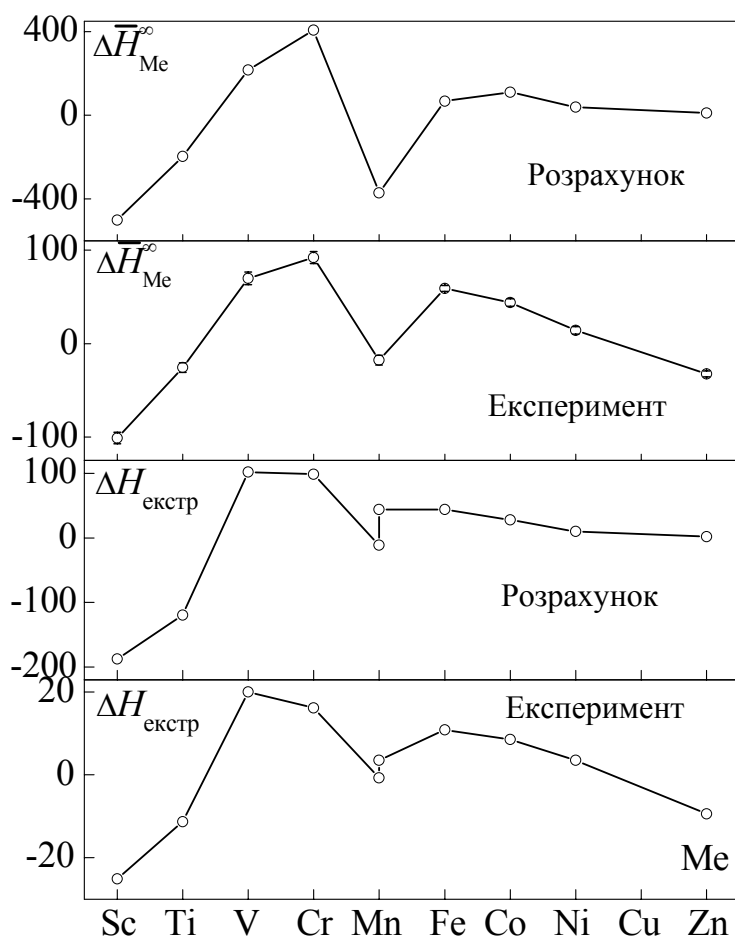


Рис. 10. Розраховані і експериментальні значення першої ентальпії змішування і інтегральної ентальпії змішування (кДж/моль) 3d-металів з міддю.

сплаву АВ [Cyrot M., Cyrot-Lackmann F. // J. Phys. - 1976. - Vol. F6, N 12. - P. 2257-2265]:

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

де x_i – мольні частки компонентів сплаву; $\mathcal{E}_{\text{coh}}^{\text{спл}}$, $\mathcal{E}_{\text{coh}}^A$, $\mathcal{E}_{\text{coh}}^B$ – енергії когезії сплаву і компонентів. Енергія когезії перехідного металу, що виникає в результаті перекриття d-електронів, у рамках моделі сильного зв'язку отримують простим підсумовуванням одноелектронних енергій зв'язку, так що

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

де \mathcal{E}_d – енергія зчеплення за рахунок d-електронів; E_f – енергія Фермі металу, відлічена від дна зони провідності; E_d – енергія атомного d-рівня, що розширюється в зону з кінцевою шириною W_d ; B_d – енергія дна d-зони; $n_d(E)$ – густина електронних станів в d-зоні перехідного металу. У наших розрахунках для густини електронних станів перехідних металів була прийнята модель Фріделя із прямокутною d-зоною. У нечисленних роботах, присвячених обчисленню

Проведений аналіз показав, що зазначені закономірності не можуть бути інтерпретовані із залученням таких традиційних величин, як металохімічні фактори систем, зокрема електрохімічний і розмірний. Пояснення величин ентальпії змішування і характеру їхньої зміни дано на основі розгляду особливостей електронної будови металів і розрахунку основних внесків у ентальпію утворення неупорядкованих сплавів систем.

Розглядалися два внески в ентальпію змішування: ΔH_1 – внесок, обумовлений перерозподілом електронної густини при утворенні сплаву, і ΔH_2 – позитивна енергія невідповідності, пов'язана з різницею ширини d-зон металів, що сплаваються. Обумовлений перерозподілом електронної густини в ході утворення сплаву енергетичний внесок в наближенні Хартрі–Фока може бути обчислений як різниця між енергіями когезії компонентів А і В та

енергетичних внесків в ентальпію утворення сплавів перехідних металів, у розрахунках брали до уваги тільки енергії когезії d-зон відповідно до (13). Нами показано необхідність урахування внеску в енергію когезії електронів провідності:

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

де \mathcal{E}_s – внесок в енергію когезії за рахунок s-електронів; $n_s(E)$ – густина електронних станів у зоні провідності, що може бути знайдена в наближенні вільних електронів.

Другий внесок в ентальпію утворення сплаву обумовлений різницею ширини d-зон чистих металів:

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

Цей внесок завжди додатний, а його концентраційна залежність симетрична відносно еквіатомного складу. Для розрахунків ми використали дані про ширину d-зон металів, заселеність різних зон електронами, а також про відповідні атомні параметри, наведені в Об'єднаній періодичній системі елементів з монографії У. Харрисона [Электронное строение и свойства твердых тел. Физика химической связи. - М.: Мир, 1983. – Т. 2. – 332 с.]. Вихідні дані і результати розрахунків будь-якому нормуванню або підгонці не піддавалися. Для проведення розрахунків нами був написаний комплекс спеціальних програм.

На рис. 10 результати розрахунку для перших ентальпій змішування і екстремальних значень інтегральних ентальпій змішування зіставлені з експериментально знайденими величинами. Неважко помітити, що введення нормувального множника, значення якого близьке до чотирьох, забезпечує не тільки якісну, але і кількісну відповідність експериментальних і розрахованих величин. Узгоджений хід розрахованої і експериментальної залежностей засвідчує, що прийняті нами до уваги в обчисленнях два внески ΔH_1 і ΔH_2 є дійсно визначальними, а запропоновані схеми розрахунку можуть бути використані для інтерпретації характеру взаємодії компонентів в інших системах або рядах систем на основі перехідних металів. Важливо зазначити, що подібний розрахунок дозволяє коректно відтворити характер концентраційної залежності інтегральної ентальпії змішування для систем досліджених рядів, рис. 11.

Сьомий розділ дисертації присвячений використанню отриманих у рамках CALPHAD-методу термодинамічних моделей систем для розрахунку практично важливих і цікавих метастабільних перетворень за участю переохолоджених розплавів.

Прикладом моделювання метастабільного перетворення за участю рідкої фази, термодинамічні властивості якої характеризуються додатними відхиленнями від ідеальності, є оцінка можливості її розшарування в переохолодженому стані. У цьому випадку розрахунок бінодалі $T_{\text{бин}}^P$ потребує лише інформації щодо температурно-концентраційної залежності вільної

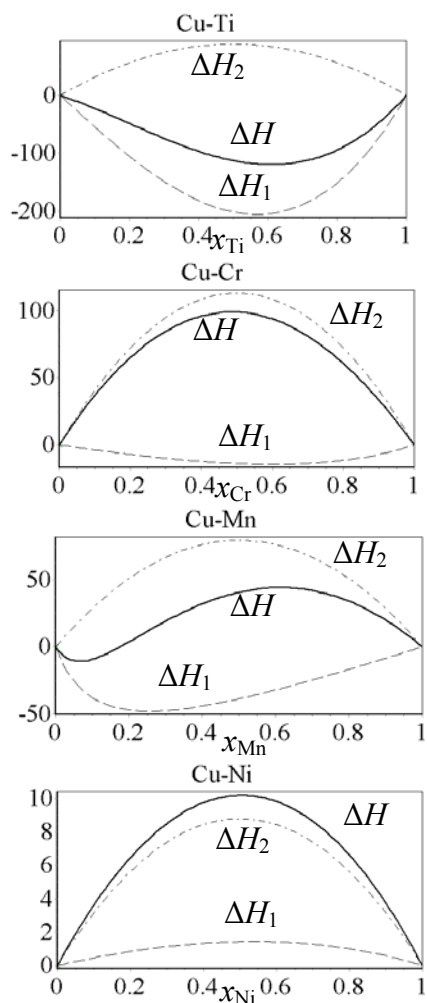


Рис. 11. Розрахована концентраційна залежність ентальпії змішування і енергетичних внесків ΔH_1 та ΔH_2 (кДж/моль) двокомпонентних сплавів міді з титаном, хромом, марганцем і нікелем.

рушійну силу процесу кристалізації будь-якої іншої конкуруючої фази. Відповідно до проведеного в розділі 4 термодинамічного опису систем і отриманих у його рамках моделей температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей рідких сплавів, крива розширення може бути розрахована для двокомпонентних розплавів міді з ванадієм, хромом, залізом, кобальтом і нікелем. Для розплавів Cu-V розширення носить рівноважний характер, для розплавів інших систем – метастабільний і може відбуватися тільки в умовах переохолодження.

Розраховані бінодали подано на рис. 12. Для рідких сплавів міді із залізом і кобальтом бінодаль вивчена експериментально. Інформація про межі області розширення в цих системах, поряд з інформацією про рівноважні перетворення за участю рідкої фази, була

енергії Гіббса фази нижче температури рівноважного перетворення за її участю. На основі аналізу термодинамічної моделі фази також може бути обчислена її спінодаль $T_{\text{спин}}^P$, що є геометричним місцем точок, у яких друга похідна вільної енергії Гіббса фази за складом дорівнює нулю:

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

В області, обмеженій спінодаллю, фаза нестабільна, і будь-яким подальшим перетворенням за її участі має передувати її розпад.

Одним із можливих метастабільних процесів за участю переохолодженої рідкої фази є утворення пересичених твердих розчинів. Теоретична границя насичення ϕ -фази визначається концентрацією, при якій спінодаль рідкої фази перетинається з лінією $T_0^{P/\phi}$, котра є геометричним місцем точок, що відповідають рівності вільної енергії Гіббса ϕ -фази і рідкої фази. Ця теоретична межа насичення буде досягнута тільки в тому випадку, якщо буде досягнута необхідна швидкість охолодження, і рушійна сила процесу утворення пересиченого розчину перевищить рушійну силу процесу розширення переохолодженого розплаву або

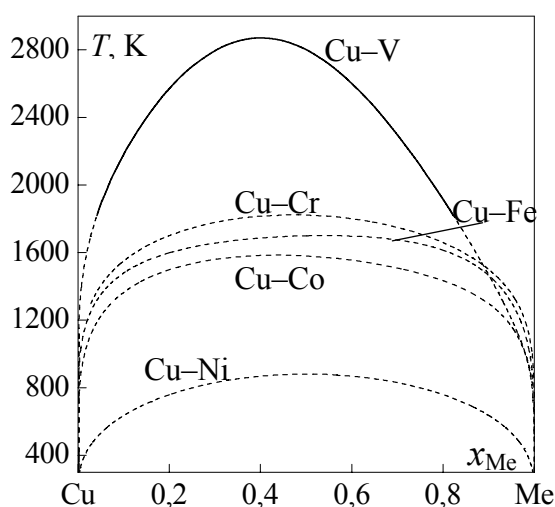


Рис. 12. Бінодали рідкої фази двокомпонентних розплавів. Суцільною лінією показана рівноважна ділянка купола розширення розплавів мідь–ванадій, штриховою лінією – куполи розширення переохолоджених розплавів.

$x_{Cr} = 0,3-0,6$ досить їхнього переохолодження на величину порядку декількох десятків кельвінів. Для розширення рідких сплавів, що відповідають промисловим матеріалам на основі міді і хрому ($x_{Cr} < 0,03$), необхідне переохолодження на 150–200 К нижче температури ліквідус.

використана при виконанні термодинамічного опису. Для рідких сплавів міді з хромом і нікелем експериментальна інформація щодо їхнього розширення відсутня.

Діаграми стану систем Cu–Cr і Cu–Fe разом з лініями $T_{\text{бин}}^P$, $T_{\text{спин}}^P$ і $T_0^{P/\phi}$ представлені на рис. 13. Критична точка бінодали рідкої фази системи мідь–хром має координати $x_{Cr} = 0,473$ та $T = 1824$ К і знаходиться на 12 К нижче відповідної ділянки лінії ліквідус. Настільки мала різниця температур свідчить про те, що малі кількості домішок можуть впливати на це перетворення, змінюючи його характер від метастабільного до стабільного. Для досягнення області розширення сплавів з

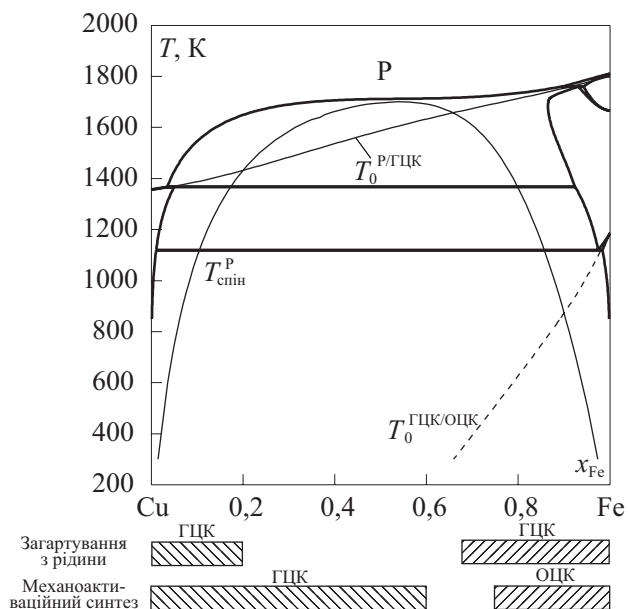
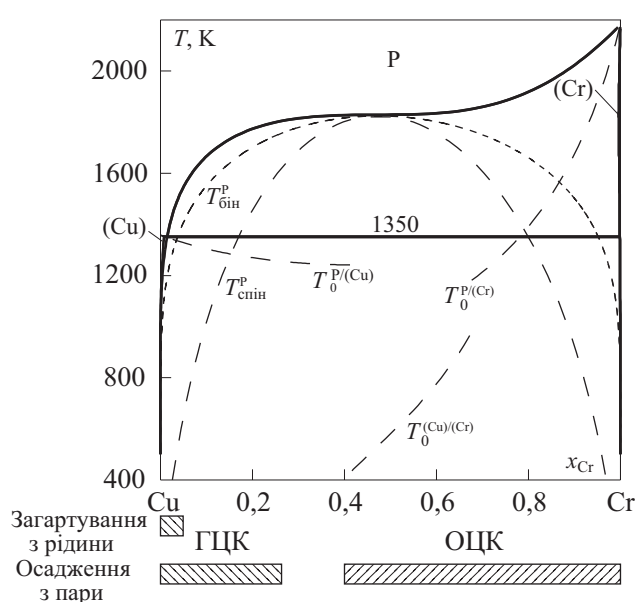


Рис. 13. Рівноважні діаграми стану систем Cu–Cr і Cu–Fe, розраховані лінії $T_{\text{бин}}^P$, $T_{\text{спин}}^P$, T_0 і узагальнена інформація щодо концентраційних інтервалів насичення граничних твердих розчинів у ході різних нерівноважних методів синтезу.

Аналіз взаємного розташування ліній $T_0^{P/(Cu)}$, $T_0^{P/(Cr)}$ і $T_{спин}^P$ дозволяє оцінити теоретичні межі насичення фаз в процесі їхнього нерівноважного синтезу. Координати точки перетину ліній $T_{спин}^P$ і $T_0^{P/(Cu)}$, які визначають теоретичну межу пересичення (Cu)-фази в ході загартування з рідкого стану, становлять 1282 К і $x_{Cr} = 0,154$, за складом втричі перевищує експериментально встановлену межу насичення $x_{Cr} \approx 0,05$. Подібне перевищення може бути пов'язане з досягненням температурно-концентраційних меж розшарування переохолоджених розплавів, на що вказують координати перетину ліній $T_{бин}^P$ і $T_0^{P/(Cu)}$, які становлять $T = 1337$ К, $x_{Cr} = 0,035$. Таке обмеження меж розчинності може спостерігатися, якщо швидкість розшарування переохолодженого розплаву виявиться вищою за швидкість кристалізації з нього пересиченого твердого розчину. У даній системі можуть скластися подібні умови, тому що рушійна сила процесу розшарування надто велика і збільшується зі зниженням температури. Аналогічні висновки були зроблені для системи мідь–ванадій.

Координати критичної точки розшарування розплавів мідь–залізо склали $x_{Fe} = 0,548$ і 1701 К. Розрахунки показали можливість перебігу метастабільного синтетичного перетворення $P_1 + P_2 \Leftrightarrow \epsilon$ при температурі 1380 К і метастабільного монотектичного перетворення $P_2 \Leftrightarrow P_1 + \delta$ при температурі 1698 К. Водночас існування подібного метастабільного монотектичного перетворення не можна вважати теоретично доведеним, позаяк незначні зміни в положенні верхньої критичної точки розшарування можуть спричинити його зникнення на метастабільній діаграмі стану. Теоретична межа насичення ГЦК-розчину системи Cu–Fe визначається концентрацією, при якій спінодаль рідкої фази перетинається з лінією $T_0^{P/ГЦК}$. Для ГЦК-розчину на основі міді (ϵ -фаза) і на основі заліза (γ -фаза) спостерігається однозначна відповідність між розрахованими і експериментальними величинами. Також спостерігається задовільне узгодження розрахованих і експериментальних величин, знайдених для системи мідь–кобальт. Окрім того, відносне положення ліній $T_0^{(Cu)/(Cr)}$ і $T_0^{ГЦК/ОЦК}$ в системах Cu–Cr і Cu–Fe відповідно визначає концентраційні границі утворення пересичених твердих розчинів в процесі їхнього синтезу нерівноважними методами, що минують рідкий стан.

Для систем з від'ємними відхиленнями від ідеальності в основу оцінки концентраційних інтервалів аморфізації розплавів методом загартування був покладений розрахунок метастабільних рівноваг між переохолодженою рідиною і твердими розчинами на основі чистих компонентів. У цих розрахунках передбачається, що утворення інтерметалічних фаз систем під час загартування подавлено кінетично. Аналіз фазових рівноваг між переохолодженими розплавами і твердими розчинами на основі чистих компонентів показує, що в результаті розрахунків отримано широкі концентраційні інтервали стабільності переохолодженої рідкої і аморфної фаз, рис. 14. При температурі кристалізації аморфних сплавів T_x вони становлять $x_{Ti} = 0,57-0,68$ і $x_{Zr} = 0,34-0,52$ і обмежені відносним положенням метастабільних ліній ліквідус. Слід зазначити, що розрахований концентраційний інтервал відносної стабільності рідкої фази для системи Cu–Zr задовільно узгоджується з областю складів $x_{Zr} = 0,34-0,37$, у якій Д. Вангом зі співробітниками [Applied Physics Letters. – 2004. – Vol.24, N 20. – P. 4029–4031] були отримані двокомпонентні об'ємні аморфні сплави.

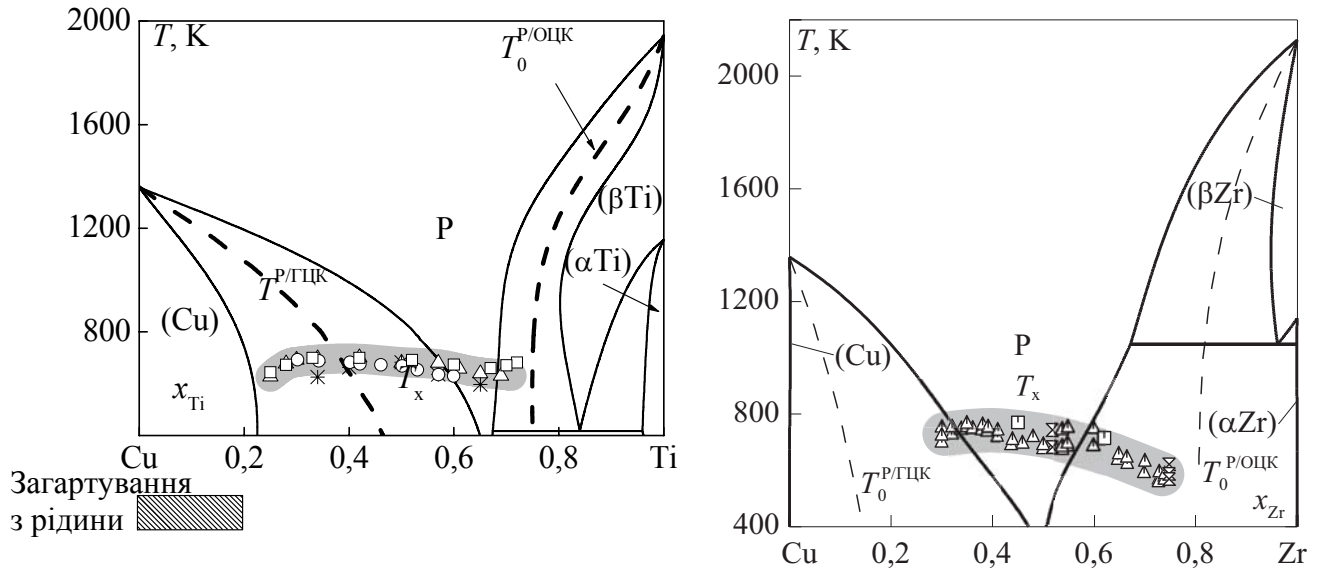


Рис.14. Метастабільні діаграми стану систем Cu–Ti і Cu–Zr за участю переохолодженої рідини і граничних твердих розчинів, температури кристалізації аморфних сплавів T_x , межа насичення ГЦК розчину на основі міді титаном.

Концентраційні межі області бездифузійної кристалізації, обмежені лініями $T_0^{P/ГЦК}$ і $T_0^{P/OЦК}$, виявляються ширшими. Співставлення результатів розрахунків, проведених нами для ряду аморфоутворюючих систем, з експериментальними дослідженнями складів аморфних сплавів показує, що при виборі концентраційної межі інтервалу аморфізації доцільно керуватися відносним положенням метастабільної лінії ліквідус і положенням відповідної лінії T_0 при температурі скловання. У випадку системи мідь–титан цьому правилу підпорядковується концентраційна межа багатих на титан аморфних сплавів, тоді як інша концентраційна межа розташована лівіше лінії $T_0^{P/ГЦК}$. У рамках отриманої нами термодинамічної моделі дати пояснення цьому факту неможливо. Ймовірною причиною подібного зміщення є кінетичні особливості процесів, що відбуваються.

З рис. 14 видно, що в метастабільних умовах можливе розширення концентраційної області існування (Cu), (α Ti) і (β Ti) розчинів системи Cu–Ti. Даний висновок знаходить підтвердження в сучасній літературі тільки для ГЦК розчину, для якого встановлена можливість граничного насичення до $x_{Ti} = 0,17\text{--}0,20$. Для інших фаз системи це питання на сьогодні залишається експериментально не дослідженим.

Проведені розрахунки показали, що отримані в роботі моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей фаз систем міді з перехідними металами дозволяють вірно відтворити характер рівноважних і метастабільних перетворень, що відбуваються у широких температурних інтервалах.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Проведено систематичне калориметричне дослідження ентальпії змішування розплавів подвійних систем Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Y, Zr, Hf). Розплави систем Cu–V і Cu–Cr досліджені вперше. Розплави систем Cu–(Sc, Mn, Y) вперше досліджені у всьому інтервалі складів. Ентальпії змішування розплавів систем Cu–Sc, Ti, Fe, Y, Zr, Hf) досліджені за різних температур. Виконано аналітичний опис отриманих величин і проведено їхнє співставлення з наявною в літературі інформацією.

2. Систематизовано інформацію щодо термодинамічних властивостей рідких сплавів міді з перехідними металами. Систематизовано інформацію про термодинамічні властивості кристалічних фаз, а також про стабільні і метастабільні фазові перетворення у двокомпонентних системах Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Hf). На підставі цієї інформації в рамках CALPHAD-методу виконано термодинамічний опис цих систем, отримано параметри самоузгоджених моделей температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей фаз і розраховано діаграми стану десяти двокомпонентних систем.

3. У рамках моделі ідеального асоційованого розчину проведено моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів систем Cu–(Sc, Ti, Zn, Y, Zr, La, Hf, Au). Показано ефективність використання даної моделі для опису термодинамічних властивостей розплавів у широкому інтервалі температур і для прогнозування термодинамічних властивостей переохолоджених рідких і аморфних сплавів. На підставі аналізу результатів модельних розрахунків оцінено ступінь ближнього хімічного порядку в розплавах з від’ємними відхиленнями від ідеальності і запропоновано емпіричний критерій оцінки їхніх концентраційних інтервалів аморфізації загартуванням. Аморфізація протікає успішно для розплавів, сума термодинамічних активностей компонентів яких не перевищує 0,5–0,7.

4. На підставі аналізу експериментальних даних встановлено закономірності концентраційної залежності надлишкових термодинамічних властивостей змішування розплавів міді і перехідних металів з різним типом взаємодії компонентів. Для систем з додатними і незначними від’ємними відхиленнями від ідеальності характерний концентраційний хід ізотерм інтегральних властивостей, близький до симетричного відносно еквіатомного складу. Для систем із сильними від’ємними відхиленнями від ідеальності характерна відповідність концентраційної залежності надлишкових інтегральних термодинамічних функцій змішування морфологічним особливостям діаграм стану, а саме: мінімуми ізотерм інтегральних властивостей розташовуються поблизу складів, які відповідають утворенню найбільш стабільних інтерметалічних сполук.

5. На підставі аналізу експериментальних даних і результатів моделювання вперше оцінено значення надлишкової теплоємності розплавів систем Cu–(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Y, Zr, La, Hf, Au) і встановлено закономірності температурної залежності термодинамічних функцій змішування розплавів з різним типом взаємодії компонентів.

Надлишкова теплоємність розплавів з додатними відхиленнями від ідеальності від’ємна.

З ростом температури ентальпія змішування таких розплавів зменшується. Надлишкова вільна енергія цих розплавів додатна і при зниженні температури збільшується. Термодинамічні активності компонентів таких розплавів з підвищенням температури зменшуються, наближаючись при значних перегрівках до значень, близьких до атомних часток відповідних компонентів.

Надлишкова теплоємність розплавів з від'ємними відхиленнями від ідеальності додатна і характеризується складною температурною залежністю, збільшуючись зі зниженням температури до температури їхньої рівноважної кристалізації. Ентальпія змішування таких розплавів з ростом температури збільшується, а надлишкова вільна енергія змішування зі зниженням температури зменшується. Термодинамічні активності компонентів таких розплавів зі зниженням температури зменшуються і при значному переохолодженні наближаються до нуля.

6. Вперше показано наявність кореляції надлишкової теплоємності розплавів з ентальпіями змішування і запропоновано емпіричне рівняння, згідно з яким, чим вищий ступінь відхилення термодинамічних властивостей від ідеальності, тим сильніше надлишкова теплоємність відрізняється від нуля.

7. У рамках моделі сильного зв'язку і моделі Фріделя для густини електронних станів проведено розрахунок енергії когезії перехідних металів і основних внесків в енергетику утворення неупорядкованих сплавів міді з перехідними металами. Розрахунки в рамках існуючих модельних уявлень якісно підтвердили отримані експериментальним шляхом висновки щодо характеру зміни термодинамічних властивостей у рядах досліджених систем, а також щодо концентраційної залежності термодинамічних властивостей у системах.

8. З використанням виконаних у рамках CALPHAD-методу термодинамічних описів систем проведено моделювання метастабільних перетворень за участю переохолодженої рідкої фази: розшарування розплавів і пов'язані з ним перетворення у системах Cu–V, Cu–Cr, Cu–Fe, Cu–Co; інтерпретовано концентраційні інтервали аморфізації розплавів методом загартування для систем Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf і Cu–Sc; розраховано теоретичні межі насичення граничних твердих розчинів для зазначених вище систем. Результати розрахунків задовільно узгоджуються з експериментальною інформацією про метастабільні перетворення в системах.

Основні результати дисертаційної роботи представлені в публікаціях:

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., Томилин 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 неупорядкованих 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.*

Анотація

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 компонентов. 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.