

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ІМЕНІ І.М. ФРАНЦЕВИЧА

**АГРАВАЛІ Павло Гянович**

УДК 536.653:546'[73'82+74'82+56'82]



**ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ  
ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДКИХ  
СПЛАВІВ КОБАЛЬТУ, НІКЕЛЮ ТА МІДІ  
З ТИТАНОМ, ЦИРКОНІЄМ, ГАФНІЄМ**

Спеціальність: 02.00.04 – фізична хімія

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2004

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Донбаській державній машинобудівній академії Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** кандидат хімічних наук, доцент  
**Турчанін Михайло Анатолійович,**  
Донбаська державна машинобудівна академія,  
кафедра “Технологія та обладнання ливарного виробництва”.

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Туркевич Володимир Зіновійович,**  
Інститут надтвердих матеріалів  
ім. В.М. Бакуля НАН України,  
заступник директора з наукової роботи;

кандидат хімічних наук  
**Сидорко Владислав Романович,**  
Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України,  
провідний науковий співробітник відділу  
фізичної хімії неорганічних матеріалів.

**Провідна установа:** Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,  
хімічний факультет, кафедра фізичної хімії, м. Київ.

Захист відбудеться « 29 » січня 2004 р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3)

Автореферат розісланий « 26 » грудня 2003 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Куліков Л.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Сплави кобальту, нікелю, міді з титаном, цирконієм, гафнієм є основою при розробці широкого класу матеріалів, що виявляють високу жаростійкість, ефект пам'яті форми, корозійну стійкість, здатність до акумулювання водню і феромагнетизм. Сплави цих систем схильні до легкої аморфізації в широких концентраційних інтервалах і є основою багатоконпонентних композицій, придатних для отримання об'ємних аморфних металевих виробів методом загартування з рідкого стану.

У даний час для пошуку складів сплавів із високою здатністю до аморфізації використовуються різні напівемпіричні критерії, пов'язані з властивостями компонентів розплавів і видом діаграми стану системи. В більшості випадків ці критерії дозволяють лише окреслити коло систем, серед сплавів яких доцільно проводити пошук.

Останнім часом для цілеспрямованого пошуку оптимальних композицій сплавів, що придатні для аморфізації, набувають широкого використання методи прогнозування, які базуються на кінетичних і термодинамічних критеріях. У тих випадках, коли всі необхідні параметри процесів відомі, ці методи дозволяють прогнозувати найкращі склади, придатні для аморфізації різними методами, в тому числі загартуванням з рідини. Разом із тим, використання кінетичних методів ускладнено через напівемпіричний характер оцінки кінетичних параметрів процесів, що перебігають при кристалізації і аморфному твердінні розплаву, з одного боку, і необхідністю точної інформації щодо термодинамічних параметрів відповідних перетворень – з іншого. У свою чергу, експериментальна інформація про термодинамічні властивості аморфних і переохолоджених рідких сплавів дуже обмежена.

Основа термодинамічних методів складає безпосереднє зіставлення термодинамічних властивостей конкуруючих фаз у процесах нерівноважного синтезу. Зокрема, для прогнозування процесів аморфізації методом загартування з рідини необхідне зіставлення термодинамічної стабільності конкуруючих кристалічних фаз і переохолодженої рідини аж до температури склування. Для побудови відповідних моделей використовується експериментальна інформація про стабільні і метастабільні фазові рівноваги та термодинамічні властивості рідких, переохолоджених рідких і аморфних сплавів, кристалічних фаз. У даний момент найбільш вивченими є термодинамічні властивості рівноважних рідких сплавів і стабільних кристалічних фаз. Тому прогнозування інтервалів аморфізації металевих розплавів термодинамічними методами неможливо без залучення модельних уявлень про температурно-концентраційну залежність їхніх термодинамічних функцій. У загальному випадку ця інформація так само необхідна для розв'язання таких важливих практичних задач термодинаміки, як термодинамічна оцінка систем і аналіз можливих фазових перетворень за участю розплавів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Тема дисертації є складовою частиною досліджень, що виконуються в лабораторії Фізико-хімічних досліджень металевих розплавів (Донбаська державна машинобудівна академія). Здобувач брав участь у виконанні робіт: “Дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів на основі перехідних металів” (1994–1995 рр., номер держреєстрації 0194U015521); “Дослідження теплофізичних і фізико-хімічних властивостей рідких сплавів в процесах їх взаємодії між собою і формою” (1996–1999

рр., номер держреєстрації 0197U001603); “Дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів і моделювання фазових рівноваг в системах на основі перехідних металів” (2000–2002 рр., номер держреєстрації 0100U001550).

**Мета і задачі дослідження.** Мета роботи – вивчити концентраційну та температурну залежності ентальпій змішування рідких сплавів кобальту, нікелю і міді з титаном, цирконієм, гафнієм; встановити основні закономірності зміни енергетичних характеристик сплавоутворення; визначити характер міжчастинкової взаємодії компонентів розплавів; побудувати моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів; використати ці моделі для прогнозування інтервалів аморфізації розплавів загартуванням.

Для досягнення поставленої мети сформульовані і вирішені такі задачі:

- калориметричне дослідження температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів систем Cu–Ti і Cu–Zr при температурах 1573 і 1873 К;
- калориметричне дослідження концентраційної залежності ентальпій утворення рідких сплавів систем Co–Ti, Co–Zr, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Hf при температурі 1873 К і сплавів системи Co–Hf при температурі 1923 К;
- аналіз основних закономірностей енергетики сплавоутворення;
- аналіз характеру температурної залежності термодинамічних функцій змішування в досліджених системах;
- розробка підходу до розв’язання задачі теорії ідеального асоційованого розчину (ТІАР) з метою побудови моделей температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів;
- моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей досліджених розплавів у рамках теорії ідеального асоційованого розчину;
- розрахунок метастабільних фазових рівноваг між переохолодженою рідиною і граничними твердими розчинами;
- аналіз розрахованих метастабільних діаграм стану, виявлення критеріїв, що вказують на границі області аморфізації рідких сплавів систем.

*Об’єкти дослідження:* рідкі сплави систем Co–Ti, Co–Zr, Co–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf.

*Предмет дослідження:* ентальпії утворення рідких сплавів, температурно-концентраційна залежність термодинамічних властивостей рідких сплавів, метастабільні фазові рівноваги за участю переохолоджених розплавів і граничних твердих розчинів.

*Методи дослідження:* високотемпературна ізоперіболічна калориметрія щодо експериментального дослідження ентальпії утворення рідких сплавів; теорія ідеального асоційованого розчину для теоретичного дослідження температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів; метод CALPHAD для теоретичних досліджень метастабільних фазових рівноваг за участю переохолодженої рідини і граничних твердих розчинів.

**Наукова новизна отриманих результатів.** В дисертації вперше:

- досліджено ентальпії утворення рідких сплавів системи Co–Hf, для систем Co–Ti, Ni–Hf, Cu–Hf розширено концентраційний інтервал дослідження цієї властивості;
- досліджено характер температурної залежності ентальпій утворення рідких сплавів систем Cu–Ti і Cu–Zr;

- на підставі власних результатів і літературних даних показано, що інтегральна ентальпія змішування досліджених систем виявляє температурну залежність – збільшується з ростом температури;
- в рамках теорії ідеального асоційованого розчину побудовано моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей подвійних сплавів кобальту, нікелю і міді з титаном, цирконієм, гафнієм;
- показано, що термодинамічні властивості як рівноважних рідких сплавів, так і переохолодженого рідкого та аморфного сплавів можуть бути описані в межах однієї моделі;
- показано, що існує зв'язок між складом асоційованого розчину і концентраційною областю аморфізації сплаву;
- для більшості досліджених систем розраховані метастабільні фазові рівноваги за участю переохолодженої рідини і граничних твердих розчинів і показано, що для переохолодженої рідини можуть бути прогнозовані концентраційні інтервали термічної стабільності.

**Практична цінність отриманих результатів.** Отриманий набір експериментальних даних про температурну і концентраційну залежність термодинамічних властивостей рідких сплавів може бути використаний у довідкових виданнях і термодинамічних базах даних. Отримані моделі термодинамічних властивостей рідких і твердих розчинів можуть бути використані при термодинамічній оцінці досліджених систем. Розроблено математичний метод розв'язання задачі теорії асоційованого розчину, запропоновано методику пошуку параметрів моделі, розроблено пакет прикладних програм для розрахунку в межах ТІАР. Запропоновано способи прогнозування складів бінарних систем, здатних до аморфізації. Ці способи можуть бути використані для пошуку нових композицій, схильних до аморфізації методом швидкого загартування. Прогнозовано інтервал аморфізації розплавів системи Cu–Hf.

**Особистий внесок здобувача.** Аналіз літературних даних, визначення основних закономірностей енергетики сплавоутворення, розрахунок параметрів моделей термодинамічних властивостей рідких сплавів та розрахунок метастабільних фазових рівноваг виконані автором роботи самостійно. Експериментальне дослідження теплот утворення рідких сплавів, інтерпретація результатів і їхнє обговорення, аналіз результатів моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей рідких сплавів виконані разом із науковим керівником.

Співавтори робіт, опублікованих по темі дисертаційного дослідження: А.А. Турчанін і І.А. Томілін – вивчення термодинамічних властивостей аморфних сплавів систем Cu–Zr і Ni–Zr; І.В. Білоконенко – розробка програмного забезпечення для розрахунків за теорією ідеального асоційованого розчину.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати були повідомлені на таких міжнародних конференціях: Друга міжнародна конференція "Конструкційні та функціональні матеріали" КФМ'97 (Львів, 14 – 16 жовтня 1997 р.); Tenth International Conference on Liquid and Amorphous Metals LAM-10 (Дортмунд, Німеччина, 30 серпня – 4 вересня 1998 р.); International Conference "Progress in Computing of Physicochemical Properties" (Варшава, Польща, 18 – 20 листопада 1999 р.); 10<sup>th</sup> International IUPAC Conference "High Temperature Materials Chemistry" (Юліх, Німеччина, 10

– 14 квітня 2000 р.); 6<sup>th</sup> International School-Conference “Phase Diagrams in Materials Science” (Київ, 14 – 20 жовтня 2001 р.)

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 7 статей у наукових журналах, 1 – у збірці наукових праць конференції, 4 тези доповідей.

**Структура й обсяг роботи.** Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел з 149 найменувань і двох додатків. Матеріали дисертації викладені на 189 сторінках, нараховують 55 малюнків і 27 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету та завдання дослідження, наукову новизну, наукову і практичну цінність роботи.

У **розділі 1** на прикладі розв’язання задачі прогнозування концентраційних інтервалів аморфізації рідких сплавів показано ключову роль інформації про температурно-концентраційну залежність термодинамічних властивостей фаз як фундаментальної основи розробки наукових засад створення нових матеріалів.

Термодинамічні методи оцінки інтервалів аморфізації рідких сплавів базуються на зіставленні вільних енергій Гіббса конкуруючих фаз: переохолодженої рідини, рівноважних і метастабільних інтерметалічних сполук, граничних твердих розчинів. У рамках термодинамічного підходу можуть бути розраховані метастабільні фазові рівноваги за участю переохолодженої рідини. У ряді робіт показано, що інтервал аморфізації методом швидкого загартування може бути оцінений на підставі розрахунку метастабільної фазової рівноваги між переохолодженим розплавом і твердими розчинами на основі чистих компонентів. У цьому випадку температурно-концентраційна залежність термодинамічних властивостей рідкого сплаву має бути описана математичними чи феноменологічними моделями, що працюють аж до температур склування. Для визначення параметрів таких моделей необхідні дані про термодинамічні властивості переохолоджених рідких і аморфних сплавів. Недоступність останніх даних обмежує застосування термодинамічних методів.

Кінетичні методи оцінки інтервалів аморфізації, які полягають в оцінці критичної швидкості охолодження, що необхідна для аморфного твердіння переохолодженої рідини, так само вимагають інформації про температурно-концентраційну залежність термодинамічних властивостей розплавів в області переохолодження.

Таким чином, найбільш актуальною задачею термодинаміки рідких сплавів для вирішення даної проблеми є побудова моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів у широкому інтервалі температур, аж до температур склування, за доступними експериментальними даними про термодинамічні властивості рівноважних розплавів. Розв’язання цієї задачі неможливе без експериментального дослідження надлишкових термодинамічних функцій сплавоутворення і висновків щодо характеру їхньої температурної залежності.

У **розділі 2** описано конструкцію високотемпературного ізоперіболічного калориметра, подано методику проведення експерименту та обробки його результатів.

В основу конструкції калориметра покладено будову установки, розробленої в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка [Николаенко И.В., Турчанин М.А., Баталин Г.И., Белобородова Е.А. // УХЖ – 1987. – Т. 53, № 8. – С. 795-799]. Верхня границя температури дорівнює 2000 К.

Методика експерименту полягала в послідовному введенні в розплав зразків другого компонента, які знаходились при стандартних умовах. При цьому реєструвалися відповідні криві теплообміну, пов'язані з нагріванням і розчиненням зразків. Парціальну ентальпію розчинення металу розраховувано за формулою:

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

де  $\Delta H_{298}^T$  – ентальпія нагрівання одного моля добавки від стандартної температури до температури експерименту  $T$ ;  $K$  – константа калориметра;  $n_i$  – число молів добавки;  $S$  – площа калориметричного піка. Площу фігури теплообміну визначали методом вагового інтегрування. На початку кожного досліду з метою визначення коефіцієнта  $K$  калориметр калібрували введенням у тигель зразків металу-розчинника. В експериментах із мідними сплавами для визначення залежності константи калориметра від маси сплаву прилад калібрували введенням добавок вольфраму (впродовж і наприкінці досліду). Завдяки особливостям конструкції константа калориметра виявляла незначну залежність від кількості речовини в тиглі. Визначені експериментально теплоти розчинення зразків надалі перераховували в парціальні ентальпії змішування.

Методика апроксимації результатів експериментів полягала в побудові поліноміальної моделі, що описує концентраційну залежність  $\alpha_{\text{Me}}$ -функції парціальної ентальпії змішування ( $\alpha_{\text{Me}} = \Delta\bar{H}_{\text{Me}}(1 - x_{\text{Me}})^{-2} = \sum \theta_i x^i$ ). При цьому оптимальний ступінь полінома встановлювався з використанням статистичного критерію Фішера. Інтегральна ентальпія змішування і парціальна властивість другого компонента надалі розраховувалися відповідно до рівняння Гіббса-Дюгема. Для всіх величин були обчислені довірчі інтервали для рівня значимості 0,95.

У **розділі 3** наведено результати калориметричного дослідження ентальпій утворення рідких сплавів систем Co–Ti, Co–Zr, Co–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf. Досліди проводили в тиглях із диоксиду цирконію, внутрішні стінки яких були футеровані оксидом ітрію, щоб запобігти взаємодії матеріалу тигля з компонентами розплаву. Всі виміри проводили в атмосфері аргону високої чистоти (99,997 %) при невеликому надлишковому тиску. В роботі використовували такі матеріали: електролітичні кобальт, нікель і мідь (усі чистотою 99,99 %); йодидні титан, цирконій і гафній (99,94, 99,96 і 99,96 % відповідно). Як інертний калібрувальний матеріал у дослідах із сплавами міді використовували вольфрам класу А-2 (99,96 %). Необхідні для розрахунків дані щодо термодинамічних властивостей чистих металів запозичено з довідників.

Ентальпії змішування в системі Co–Hf вивчені вперше. Дослідження проведено при  $T = 1923$  К в інтервалі складів  $x_{\text{Hf}} = 0-0,50$ , рис. 1. Вперше вивчено температурну залежність ентальпій змішування в системах Cu–Ti і Cu–Zr. При температурі 1573 К дослідження проведені в інтервалі складів:  $x_{\text{Ti}} = 0-0,59$  (система Cu–Ti) і  $x_{\text{Zr}} = 0-0,53$  (система Cu–Zr), рис. 1. При температурі 1873 К концентраційний інтервал досліджень склав:  $x_{\text{Ti}} = 0-0,55$  (система Cu–Ti) і  $x_{\text{Zr}} = 0-0,55$  (система Cu–Zr), рис. 1. В інших системах ентальпії змішування вивчені при температурі 1873 К в інтервалах складів:  $x_{\text{Ti}} = 0-0,54$  (система Co–Ti),  $x_{\text{Zr}} = 0-0,52$  (система Co–Zr),  $x_{\text{Ti}} = 0-0,59$

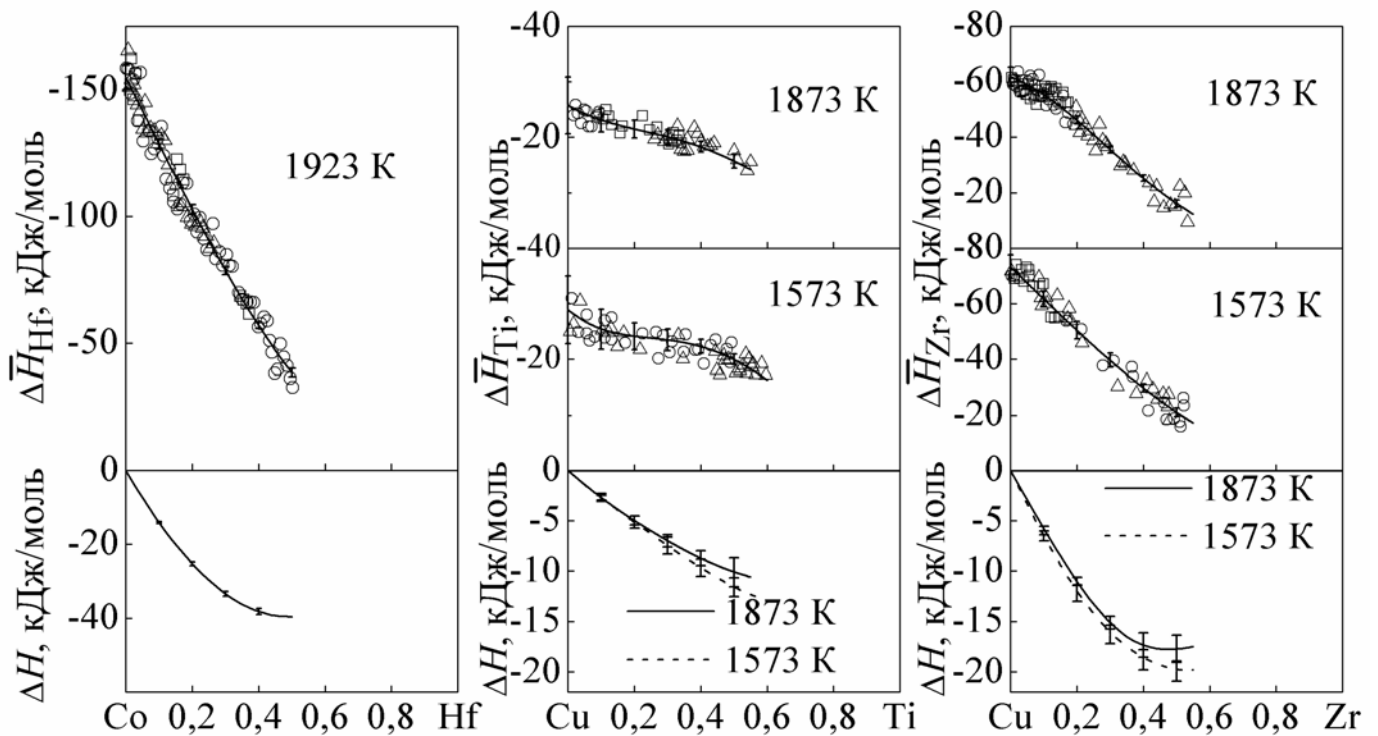


Рис. 1. Парціальні і інтегральні ентальпії змішування у системах Co–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr.

(система Ni–Ti),  $x_{Zr} = 0–0,62$  (система Ni–Zr),  $x_{Hf} = 0–0,48$  (система Ni–Hf) і  $x_{Hf} = 0–0,57$  (система Cu–Hf). Результати досліджень наведені в табл. 1. Інтервал вивчення ентальпій змішування в системах Co–Ti, Ni–Hf, Cu–Hf розширено у порівнянні з дослідженнями інших авторів.

В усіх вивчених системах процес сплавоутворення супроводжується значними екзотермічними ефектами, що свідчать про сильну міжчастинкову взаємодію компонентів розплавів. Зіставлення ізотерм інтегральної ентальпії змішування сплавів систем Cu–Ti і Cu–Zr, отриманих при температурах 1573 і 1873 К, показує, що температурна залежність вивченої властивості полягає в зменшенні екзотермічності з ростом температури, рис. 1. Це вказує на позитивні значення надлишкової теплоємності рідких сплавів систем.

У розділі 4 отримані результати зіставлено з даними інших авторів, проаналізовано характер концентраційної і температурної залежності надлишкових термодинамічних властивостей досліджених розплавів, встановлені закономірності енергетики сплавоутворення.

Отримані нами результати задовільно узгоджуються з даними інших авторів, які вказують на екзотермічний характер інтегральних ентальпій змішування і негативні відхилення термодинамічних властивостей розплавів від ідеальності. Можна виділити характерні риси концентраційної залежності  $\Delta H$  сплавів на основі кобальту, нікелю та міді. Мінімуми інтегральної ентальпії сплавів на основі кобальту знаходяться поблизу еквіатомного складу, сплавів на основі нікелю – в області складів із  $x_{Ni} = 0,60–0,65$ , у сплавах на основі міді мінімальні значення функції  $\Delta H$  припадають на склади поблизу  $x_{Cu} = 0,4$  (виняток – система мідь–цирконій). Мінімуми інте-



Таблиця 1

Термодинамічні властивості розплавів вивчених систем. З довірчими інтервалами представлені результати калориметричного дослідження, без нього - результати моделювання по ТІАР

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

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

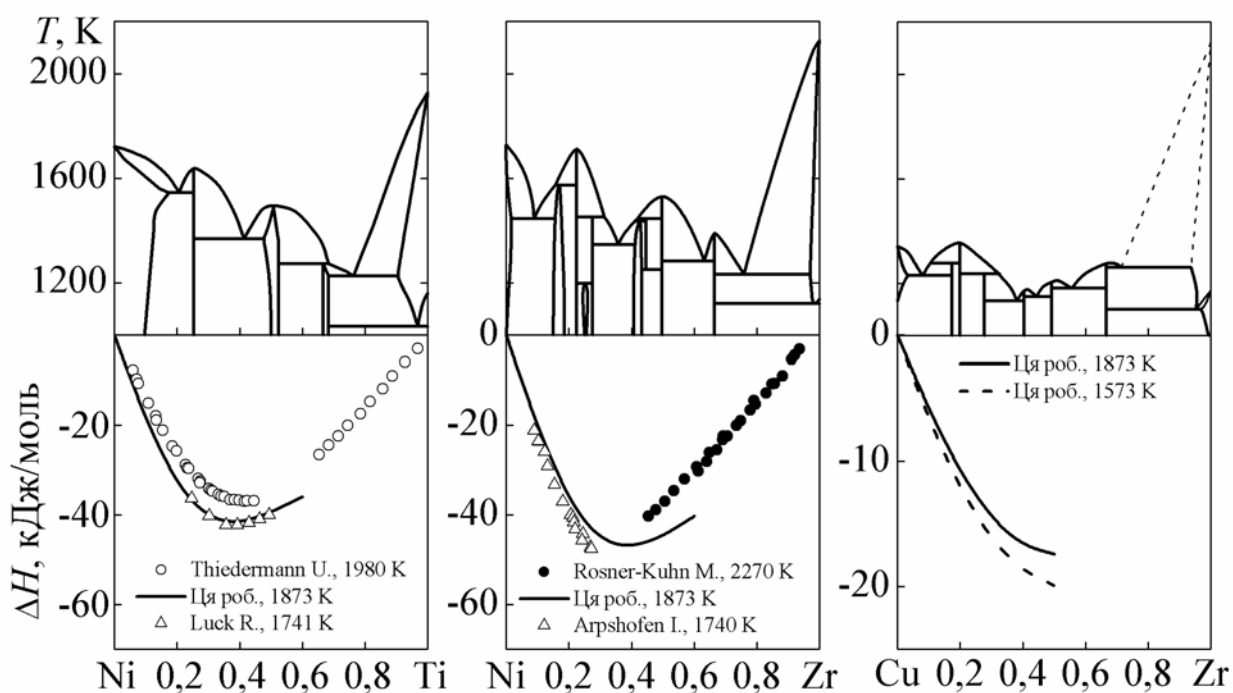


Рис. 2. Діаграми стану і концентраційні залежності вивчених експериментально інтегральних ентальпій змішування систем Ni–Ti, Ni–Zr, Cu–Zr.

гральних ентальпій змішування рідких сплавів більшості систем знаходяться в концентраційних областях утворення термічно найбільш стабільних інтерметалічних фаз, рис. 2. Слід зазначити, що сильна міжчастинкова взаємодія компонентів характерна і для твердих сплавів систем, про що свідчить вид їхніх діаграм стану. Їм властиве велике число інтерметалічних сполук, деякі з котрих плавляться конгруентно при температурах, близьких до температур плавлення чистих компонентів. При цьому термічна стабільність і ентальпії утворення однотипних сполук збільшуються при переході від системи Me–Ti до системи Me–Hf.

Температурна залежність інтегральної ентальпії змішування систем Cu–Ti і Cu–Zr була встановлена експериментально в рамках цього дослідження. Зіставлення отриманих нами і наведених у літературі ізотерм інтегральних ентальпій змішування для систем Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Hf показує, що їм також властива температурна залежність, яка полягає в зменшенні екзотермічності  $\Delta H$  розплавів з ростом температури. Ізотерми ентальпій змішування систем Ni–Ti, Ni–Zr і Cu–Zr, що ілюструють цю залежність, подано на рис. 2. Порівняльний аналіз усіх відомих термодинамічних величин у рядах досліджених систем дозволив нам дійти висновку, що подібна температурна залежність термодинамічних властивостей є загальною рисою вивчених розплавів.

Зіставлення значень ентальпій змішування в рядах досліджених систем указує на їхній зв'язок із положенням компонентів у Періодичній системі елементів. Екзотермічність перших ентальпій змішування титану, цирконію і гафнію збільшується в рядах однотипних систем із ростом порядкового номера метала IV групи, рис. 3. Подібні особливості властивостей сплавоутворення відбивають збільшення інтенсивності взаємодії компонентів розплаву з ростом атомного номера метала IV групи. На залежності перших ентальпій змішування титану, цирконію та гафнію від атомного номера 3d-метала найменші значення відповідають сплавам нікелю, рис. 4. По-

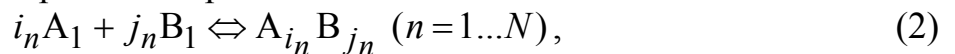
дібним чином у відповідних рядах змінюються і мінімальні значення інтегральних ентальпій змішування.

З метою встановлення причин сильної міжчастинкової взаємодії компонентів і пояснення характеру зміни величин у рядах систем проаналізовано їхню залежність від металохімічних характеристик компонентів розплавів: електрохімічного і розмірного факторів. Як електрохімічний фактор, що дає негативний внесок у теплоту утворення сплавів, використано квадрат різниці електронегативностей компонентів  $(\Delta\phi)^2$ . Розмірний фактор  $d$ , що дає позитивний внесок в енергетику сплавоутворення, визначено як відносну різницю атомних об'ємів компонентів. Як впливає з рис. 5, характер зміни ентальпій змішування може бути зіставлений з характером зміни електрохімічного фактора. Вплив розмірного фактора на енергетику процесу сплавоутворення незначний. При утворенні металевого зв'язку в розплавах вивчених систем визначальним є процес перерозподілу електронів, в якому роль донорів електронів належить титану, цирконію та гафнію, а акцепторів – кобальту, нікелю та міді. При цьому мідь, як метал із заповненою 3d-електронною оболонкою, виявляє найменші акцепторні властивості, внаслідок чого сплави з міддю утворюються з найменшими за абсолютною величиною тепловими ефектами. Нікель, який прагне заповнити 3d-оболонку, виявляє найбільші акцепторні властивості, що і відбивається у відзначених вище закономірностях енергетики сплавоутворення.

Значні екзотермічні величини ентальпій утворення рідких сплавів, визначальний вплив електрохімічного фактора на енергетику сплавоутворення, знаходження мінімумів інтегральної ентальпії змішування в області існування найбільш стабільних інтерметалічних сполук – все це дозволяє висловити припущення щодо можливості істотної локалізації хімічного зв'язку в досліджених розплавах і виникнення в них структурно-концентраційних мікронеоднорідностей типу хімічної сполуки. На користь цього припущення свідчить і характер температурної залежності ентальпій змішування.

У розділі 5 описано методику і результати моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей рідких сплавів у межах теорії ідеального асоційованого розчину.

Теорія ідеальних асоційованих розчинів пов'язує негативні відхилення від ідеальності термодинамічних властивостей розплавів з утворенням у ньому асоціатів різносортих атомів  $A_i B_j$ . При цьому розчин A-B розглядають як суміш мономерів  $A_1, B_1$  і асоціатів  $A_i B_j$ , що утворюються з них. Рівноважний склад такого розчину характеризується перебігом  $N$  реакцій:



і може бути знайдений на ЕОМ розв'язанням системи, складеної з  $N$  рівнянь закону діючих мас:

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

де  $K_n$  – константа рівноваги реакції утворення  $n$ -го асоціату;  $x_n$  – мольна частка  $n$ -го асоціату;  $x_{A_1}, x_{B_1}$  – мольні частки мономерів у розплаві.

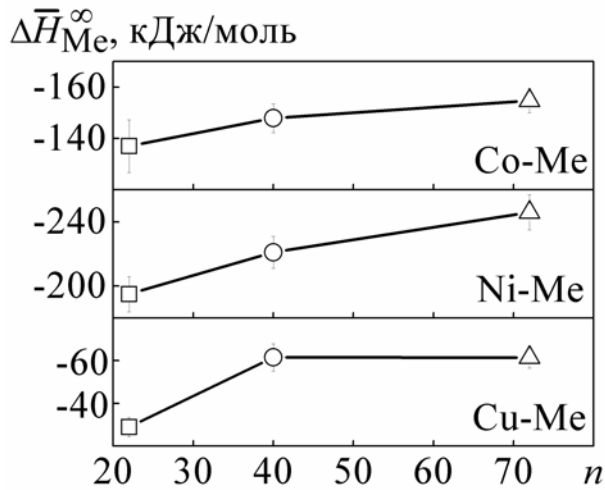


Рис. 3. Залежність перших ентальпій змішування  $\Delta\bar{H}_{Me}^{\infty}$  від атомного номера металу-добавки:  $\square$  – Ti,  $\circ$  – Zr,  $\triangle$  – Hf.

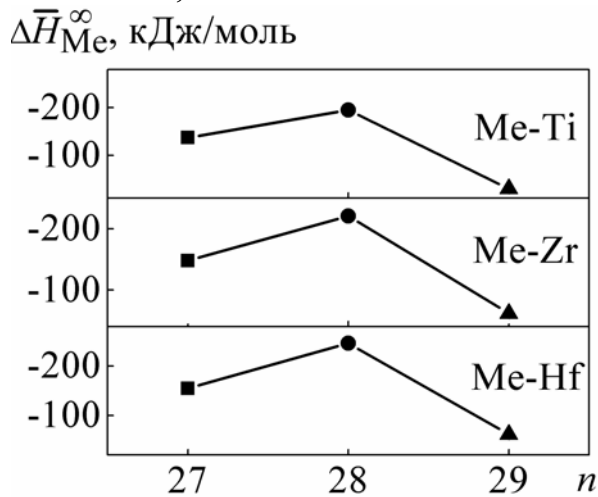


Рис. 4. Залежність перших ентальпій змішування  $\Delta\bar{H}_{Me}^{\infty}$  титану, цирконію і гафнію від атомного номера 3d-металу:  $\blacksquare$  – Co,  $\bullet$  – Ni,  $\blacktriangle$  – Cu.

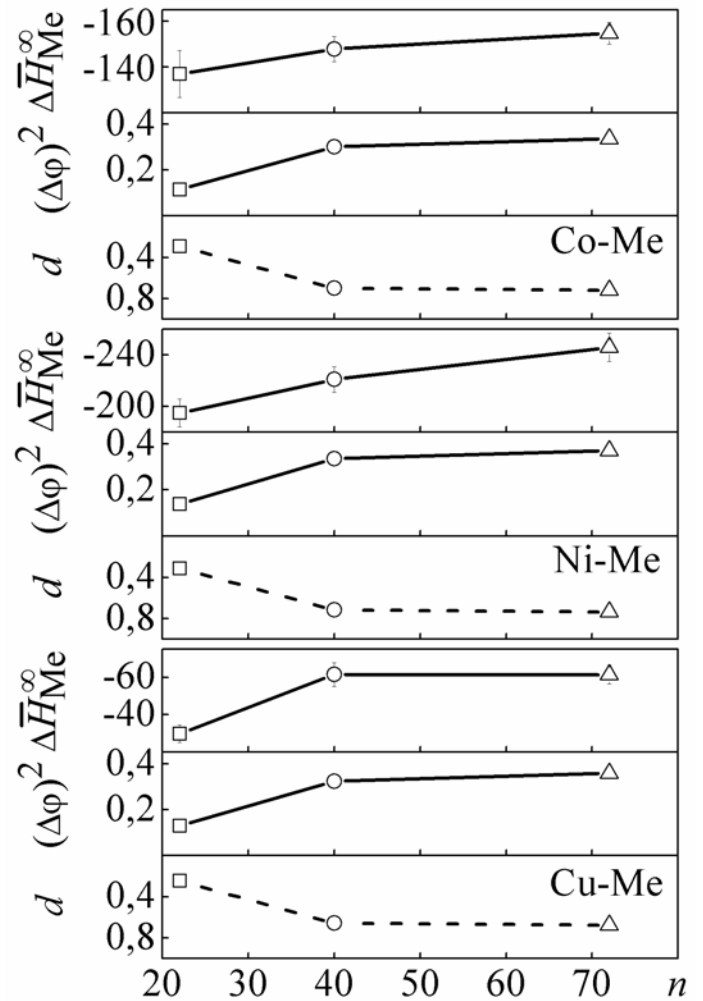


Рис. 5. Залежність перших ентальпій змішування  $\Delta\bar{H}_{Me}^{\infty}$  (кДж/моль), електрохімічного  $(\Delta\phi)^2$  (В<sup>2</sup>) і розмірного  $d$  факторів систем з ростом порядкового номера металу-добавки:  $\square$  – Ti,  $\circ$  – Zr,  $\triangle$  – Hf.

Температурна залежність константи рівноваги відповідної реакції асоціації зв'язана з термодинамічними характеристиками асоціатів:

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

де  $\Delta S_n$  – ентропія утворення  $n$ -го асоціату;  $\Delta H_n$  – ентальпія утворення  $n$ -го асоціату;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура.

У цьому випадку модель термодинамічних властивостей розплаву являє собою систему нелінійних рівнянь, параметрами якої є число і склад асоціатів,  $\Delta S_n$  і  $\Delta H_n$ :

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

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

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

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

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

де  $a_A \equiv x_{A_1}$ ,  $a_B \equiv x_{B_1}$  – активності компонентів у розплаві, еквівалентні мольним часткам відповідних мономерів;  $x_A$ ,  $x_B$  – мольні частки компонентів;  $\Delta H$  – інтегральна ентальпія змішування.

При утворенні в розплаві  $N$  асоціатів параметри моделі можуть бути знайдені розв'язанням системи  $(N + 4)$  рівнянь. При цьому мінімально необхідне число опорних точок  $L$  (значень ентальпій змішування) повинно дорівнювати  $N$ . Тоді параметри моделі знаходять розв'язанням системи  $L(N + 4)$  рівнянь типу (5)–(9). У загальному випадку число використаних опорних точок задовольняє умові:  $N \leq L \leq 3N$ .

Фізична картина взаємодії у розплавах накладає на розв'язання системи рівнянь ТІАР низку додаткових умов:

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

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

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

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

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

Розв'язання системи рівнянь виду  $f_q(X) = 0$ ,  $q = 1..Q$ , де  $Q$  – число рівнянь,  $X$  – масив невідомих розмірністю  $p$ , з урахуванням додаткових умов ( $x_q^H \leq x_q \leq x_q^6$ )

зводиться до модифікації цільової функції  $f(X) = \sum_{q=1}^Q f_q^2(X)$  функціями-

обмеженнями. Обмеження (10)–(14) включаються в цільову функцію за методом Фіакко і Мак-Корміка:

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

де  $x_q^H$  і  $x_q^L$  – верхнє та нижнє обмеження;  $\tau$  – коефіцієнт штрафу. Пошук розв'язку системи рівнянь ТІАР здійснюється мінімізацією функції (15) при значеннях  $\tau$ , що монотонно зменшуються.

Для вибору найбільш ефективного методу мінімізації функції (15) було оцінено можливість застосування методів оптимізації нульового, першого (Пауела, Розенброка, випадкового пошуку, найшвидшого спуска) і другого (Ньютона, Ньютона-Рафсона) порядків. Було виявлено, що методи першого і другого порядків не забезпечують збіжності при розв'язанні системи рівнянь ТІАР із великою кількістю рівнянь ( $Q > 15$ ). Серед методів нульового порядку найкращі результати показав метод Хука-Джівса. У ході роботи над програмою в алгоритм методу були внесені зміни, що дозволили поліпшити стратегію пошуку, і, як наслідок, прискорили збіжність та отримання найкращого рішення в області компромісів.

Вибір кількості та складів асоціатів був обумовлений характером концентраційної залежності термодинамічних властивостей рідких сплавів системи і видом її діаграми стану. При цьому перевагу віддавали моделям із найменшою кількістю параметрів. Так, зміщення мінімумів інтегральних ентальпії чи вільної енергії змішування системи вбік одного з компонентів може бути пов'язане з утворенням у розплаві одного чи декількох асоціатів, збагачених атомами цього компонента. У цьому випадку перш за все перевіряли гіпотези про існування асоціатів, що відповідають складам найбільш стійких сполук системи чи близьких їм за складами. Кількість асоціатів, яку брали до уваги у розрахунках, обмежувалася трьома. Обмеженню підлягала також кількість атомів, що входять до складу асоціату.

Наведені в табл. 2 параметри моделей ТІАР знайдено з використанням отриманих нами і відомих з літератури значень ентальпії змішування, а також літературних даних про термодинамічні активності компонентів рідких сплавів. На рис. 6 показано результати розрахунку в межах ТІАР термодинамічних властивостей рідких сплавів систем Ni–Ti, Ni–Zr і Cu–Zr.

Розраховані за моделями ТІАР ізотерми інтегральної ентальпії змішування та активностей компонентів сплавів співпадають у межах похибки експерименту з експериментально знайденими значеннями цих властивостей, рис. 6. Розраховані значення ентальпії змішування переохолоджених до 800 К сплавів системи Ni–Zr і активностей цирконію в переохолоджених до 613 К розплавах системи Cu–Zr добре узгоджуються з отриманими експериментально величинами для аморфних сплавів, рис. 6.

Вдале моделювання в межах ТІАР температурної та концентраційної залежності властивостей рідких сплавів дозволяє провести екстраполяцію термодинамічних властивостей рідких сплавів на експериментально невивчені області температур і концентрацій, див. рис. 7 і табл. 1. На рис. 7 наведено результати розрахунку в межах ТІАР інтегральних ентальпій змішування, надлишкових вільних енергій Гіббса і надлишкової теплоємності рідких сплавів систем Ni–Ti, Ni–Zr і Cu–Zr.

Аналіз температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей рідких сплавів виявив такі закономірності. При зниженні температури інтегральні ентальпії змішування зменшуються, а при підвищенні температури – монотонно зростають. При температурах, близьких до температури склування, ентальпії змішування досягають величин ентальпій утворення аморфних сплавів. Аналогічну

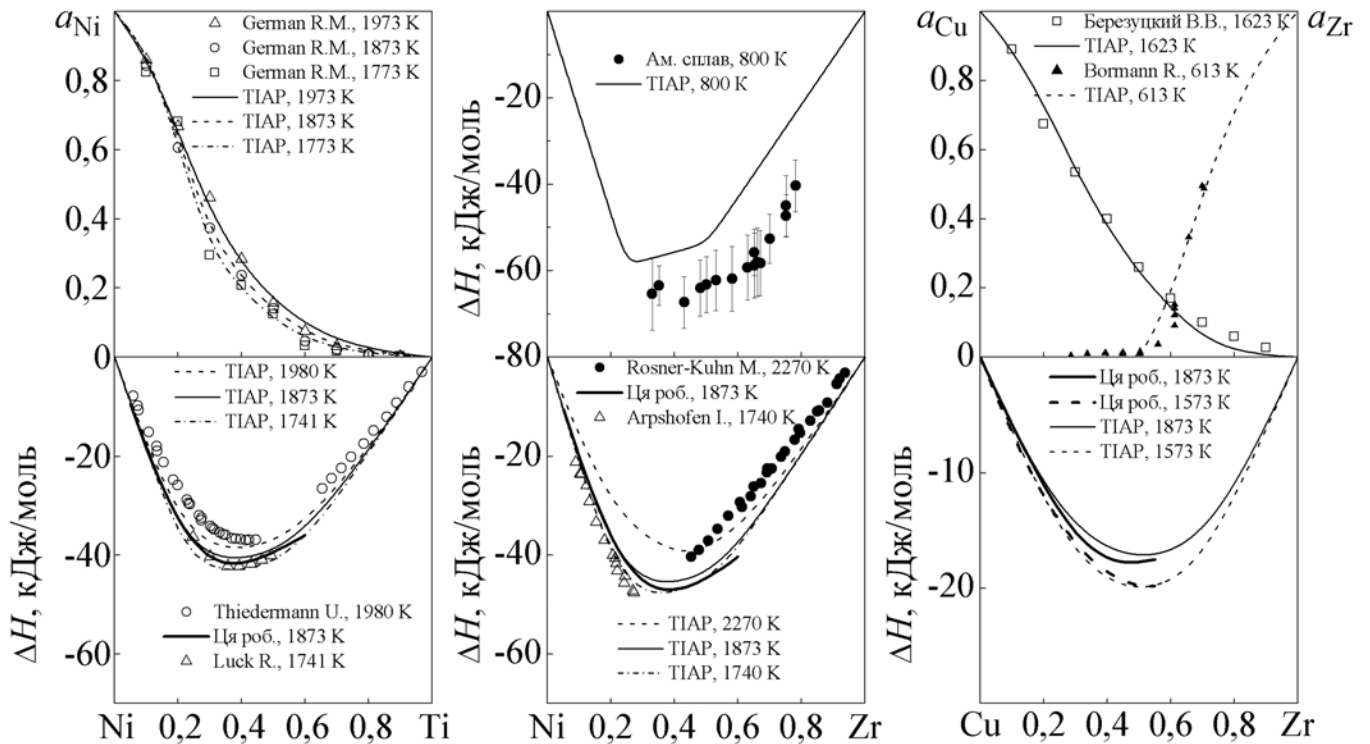


Рис. 6. Концентраційні залежності ентальпій утворення і активності компонентів рідких і аморфних сплавів систем Ni–Ti, Ni–Zr, Cu–Zr, вивчені експериментально і розраховані в межах ТІАР.

Таблиця 2

Параметри моделей ідеального асоційованого розчину  $\Delta H_n$  (кДж/моль) і  $\Delta S_n$  (Дж/(моль К)), що описують термодинамічні властивості вивчених розплавів

Система	$\Delta H_n$	$\Delta S_n$	$\Delta H_n$	$\Delta S_n$	$\Delta H_n$	$\Delta S_n$	$\Delta H_n$	$\Delta S_n$
	Co <sub>3</sub> Me		Co <sub>2</sub> Me		CoMe		CoMe <sub>2</sub>	
Co–Ti	-	-	-123,2	-50,5	-115,2	-51,6	-123,2	-50,5
Co–Zr	-161,2	-70,7	-	-	-104,3	-42,8	-168,7	-68,3
Co–Hf	-	-	-150,5	-57,5	-127,2	-53,1	-150,5	-57,4
	Ni <sub>3</sub> Me		-		NiMe		-	
Ni–Ti	-201,0	-71,0	-	-	-100,8	-31,2	-	-
Ni–Zr	-234,9	-85,6	-	-	-107,5	-29,6	-	-
Ni–Hf	-282,6	-127,1	-	-	-133,8	-53,9	-	-
	Cu <sub>2</sub> Me		CuMe		CuMe <sub>2</sub>		CuMe <sub>3</sub>	
Cu–Ti	-	-	-29,5	-10,0	-67,5	-23,7	-	-
Cu–Zr	-66,6	-21,3	-70,5	-31,9	-63,6	-16,6	-	-
Cu–Hf	-	-	-60,5	-20,2	-	-	-127,2	-46,0



залежність від температури демонструють надлишкові вільні енергії Гіббса. Надлишкова теплоємність розплавів позитивна і проходить через максимум, зменшуючись до нуля при температурі, близької до температури склування.

Безперечно, успішне моделювання в межах ТІАР термодинамічних властивостей розплавів не може бути доказом існування в них асоціатів. Разом із тим використання уявлень про зміну ступеня ближнього порядку в рідкій фазі вивчених систем дозволяє виділити фактори, що вказують на високу схильність до аморфізації рідких сплавів.

Присутність у розплаві угруповань атомів із більш сильними внутрішніми зв'язками спричинює зменшення числа конфігураційних станів у розплаві і, отже, зниження енергії Гіббса рідини та її стабілізацію. Тому розплави з негативними відхиленнями термодинамічних властивостей від ідеальності схильні до утворення металевого скла. У рамках ТІАР – це сильно асоційовані рідини. У зв'язку з цим особливий інтерес представляє аналіз складу ідеального асоційованого розчину. На рис. 8 показано область аморфізації і розрахований склад асоційованого розчину для систем Co–Ti, Ni–Zr, Cu–Hf. Аморфізація спостерігається в тій області складів, де для рідких сплавів при температурі ліквідус сумарна мольна частка асоціатів становить не менш 0,3-0,4. Аналогічний зв'язок між складом асоційованого розчину й інтервалом аморфізації спостерігається в усіх вивчених системах. Процесу аморфізації сприяють ріст термодинамічної стабільності і підвищення в'язкості структурованої рідини, що неминуче спричинює ріст енергії активації процесів дифузії в рівноважних і переохолоджених розплавах. Аналіз складу асоційованого розчину може бути використаний для прогнозування складів бінарних сплавів, здатних до аморфізації. На рис. 8 показано зроблений нами на підставі визначеної закономірності прогноз інтервалу аморфізації для системи Cu–Hf.

У розділі 6 як приклад практичного використання отриманих моделей температурно-концентраційної залежності надлишкових термодинамічних властивостей розплавів описано методику і результати моделювання метастабільних фазових рівноваг за участю переохолодженого рідкого сплаву і граничних твердих розчинів.

Застосування методу CALPHAD для розрахунку метастабільних фазових рівноваг за участю переохолодженої рідини і граничних твердих розчинів із метою оцінки аморфізуючої здатності рідких сплавів вперше було описано в роботі [Bormann R., Gaertner F., Zoelter K. // J. Less-Com. Metals. – 1988. – V. 145. – P. 19-29]. Автори цієї роботи запропонували модель вільної енергії Гіббса рідкого сплаву, що складається з двох частин: високотемпературна частина описувала енергію Гіббса рідкого сплаву, низькотемпературна – вільну енергію переохолодженої рідини й аморфного сплаву. Обидві частини математично погоджені між собою. Недоліком цього методу є невідворотна необхідність використання важкодоступних експериментальних даних про термодинамічні властивості аморфних сплавів і переохолодженої рідини. Крім того, розглядаючи аморфний сплав як переохолоджену до температури склування рідину, автори не пояснюють причину використання двох різних моделей для опису термодинамічних властивостей фактично однієї і тієї ж фази.

Отримані в нашій роботі моделі ТІАР з успіхом можуть бути використані в межах методу CALPHAD для розрахунку метастабільних фазових рівноваг за участю переохолодженого розплаву і граничних твердих розчинів. У цьому випадку вільна енергія Гіббса рідкого, переохолодженого рідкого і аморфного сплаву опису-

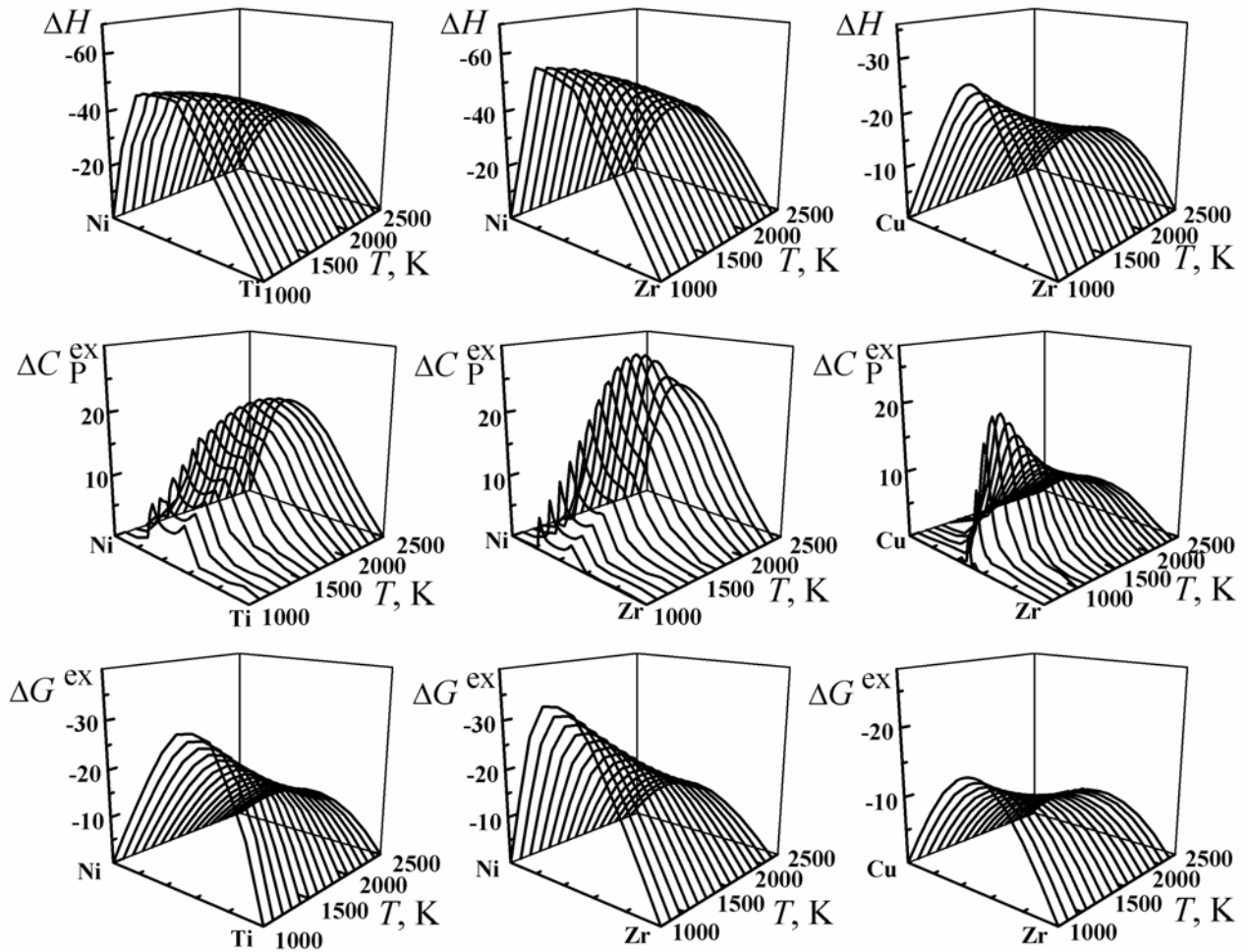


Рис. 7. Інтегральні ентальпії змішування  $\Delta H$  (кДж/моль), надлишкові теплоємності  $\Delta C_p^{\text{ex}}$  (Дж/(моль·К)) і надлишкові вільні енергії Гіббса  $\Delta G^{\text{ex}}$  (кДж/моль) рідких сплавів систем Ni–Ti, Ni–Zr, Cu–Zr, розраховані в межах ТІАР.

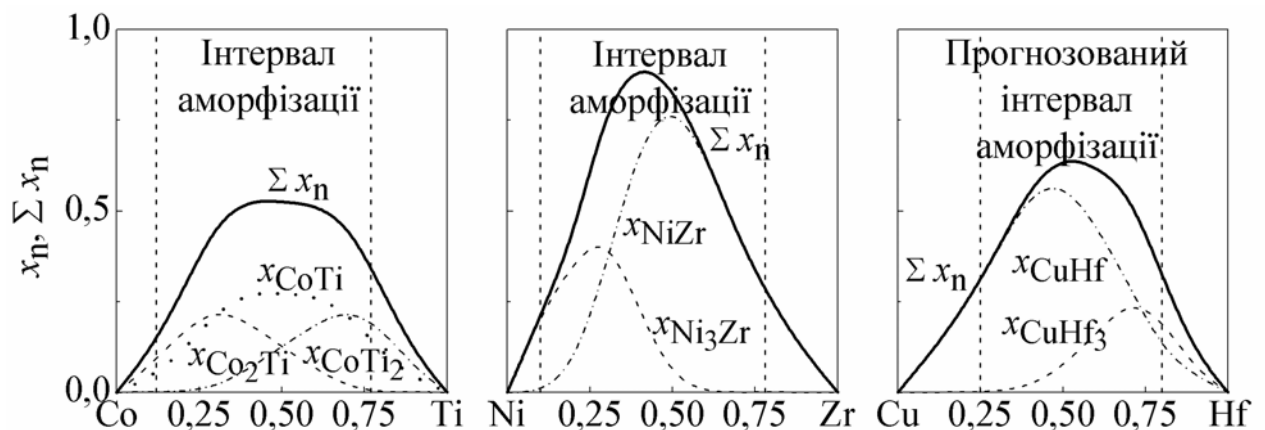


Рис. 8. Експериментально встановлені границі області аморфізації сплавів систем Co–Ti, Ni–Zr, Cu–Hf і розраховані склади асоційованих розчинів при температурах ліквідус.

ється виразом:

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

де  $x_B$  – мольна частка компонента В в розплаві;  $\circ G_A^L(T)$ ,  $\circ G_B^L(T)$  – енергії Гіббса чистих переохолоджених компонентів розплаву;  $\Delta G_L^{\text{ex}}(x_B, T)$  – надлишкова енергія Гіббса змішування рідкого сплаву, що розраховується за ТІАР. Термодинамічні дані щодо чистих компонентів взято з бази даних SGTE.

У розрахунках брали до уваги можливість утворення в умовах нерівноважної (бездифузійної) кристалізації твердих розчинів з ОЦК-, ГЦК- і ГПУ- гратками. Для моделювання температурно-концентраційної залежності вільних енергій відповідних твердих розчинів використовується вираз:

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

де  $\Delta G_\phi^{\text{изб}}(x_B, T)$  – надлишкова енергія Гіббса твердого розчину  $\phi$  ( $\phi$  – ОЦК, ГЦК чи ГПУ твердий розчин);  $\Delta G^{\text{magn}}(x_B, T)$  – магнітний внесок у вільну енергію, що розраховується за методикою, описаною в роботі [Hillert M., Jarl M. // CALPHAD. – 1978. – V. 2. – P. 227-238].

Надлишкова складова вільної енергії Гіббса твердого розчину  $\phi$   $\Delta G_\phi^{\text{ex}}(x_B, T)$  описується залежністю:

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

де  $A_i^\phi$ ,  $B_i^\phi$  – коефіцієнти моделі відповідного твердого розчину;  $i$  – ступінь полінома Редліха-Кістера.

Для розрахунків було використано програмне забезпечення фірми Thermo-Calc АВ (Швеція). Оптимізацію експериментальних даних про надлишкові термодинамічні властивості твердих розчинів і початкові ділянки діаграм стану проведено з використанням модуля PARROT. Отримані значення параметрів моделей наведено в табл. 3.

Результати розрахунку метастабільних ліній ліквідус і солідус граничних твердих розчинів, а також ліній  $T_0^{\text{P/ГЦК}}$  і  $T_0^{\text{P/ОЦК}}$  представлено на рис. 9. У припущенні, що кристалізація інтерметалічних сполук пригнічена, можна отримати широкий концентраційний інтервал стабільності переохолодженої рідкої й аморфної фаз. У більшості розглянутих систем сплави, що відповідають цьому концентраційному інтервалу, обмеженому метастабільними лініями ліквідус, були отримані в аморфному стані. Зіставлення розрахованих концентраційних областей стабільності переохолодженої рідини при температурі склування з відомими концентраційними інтервалами аморфізації систем указує на те, що останні у більшості випадків значно ширші. У свою чергу, вони виявляються обмеженими лініями  $T_0^{\text{P/ГЦК}}$  і  $T_0^{\text{P/ОЦК}}$ . Узагальнюючи

Параметри моделей надлишкової вільної енергії Гіббса (Дж/моль) граничних твердих розчинів вивчених систем

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

результати, отримані для дев'яти систем (відповідно для вісімнадцяти рівноваг між переохолодженою рідкою фазою і граничним твердим розчином), зазначимо, що при пошуку граничних складів рідких сплавів, здатних аморфізуватися загартуванням, можна керуватися відносним положенням метастабільної лінії ліквідус між переохолодженою рідиною і граничним твердим розчином, а також положенням відповідної лінії  $T_0^{P/\varphi}$  при температурі склування. У проведених нами побудовах цей висновок підтверджується в п'ятнадцяти випадках із вісімнадцяти.

Такий результат був отриманий нами тільки на підставі даних про термодинамічні властивості рідких сплавів та інформації щодо початкових ділянок діаграм стану систем. Подібний підхід не вимагає важкодоступних даних про термодинамічні властивості аморфних сплавів і переохолоджених рідин. На нашу думку, основою отриманого результату є коректне моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів, що було б неможливо без урахування такої риси надлишкових термодинамічних властивостей сплавоутворення, як температурна залежність ентальпій змішування.

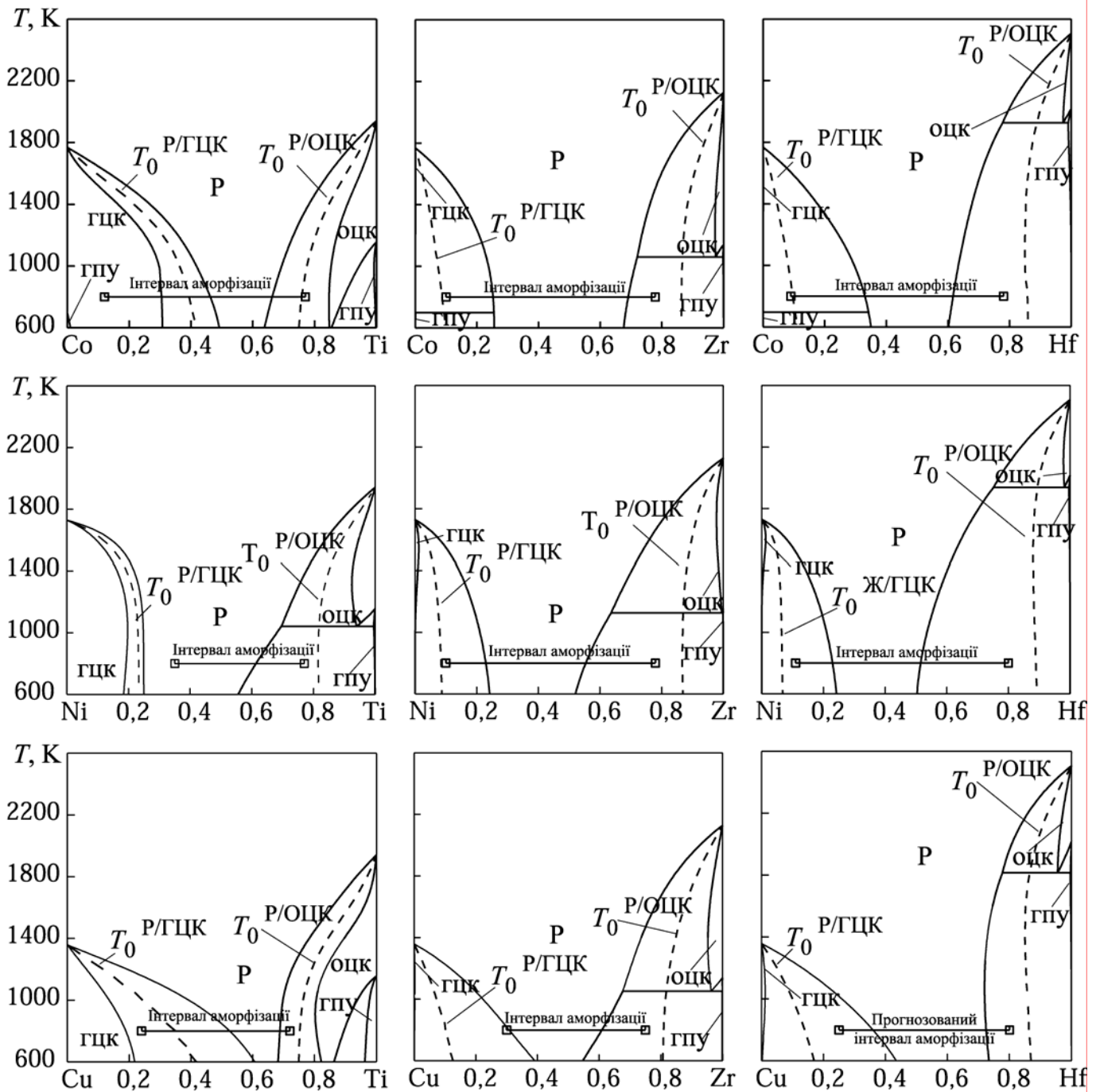


Рис. 9. Метастабільні фазові рівноваги за участю переохолодженої рідини і граничних твердих розчинів, лінії  $T_0^{P/ГЦК}$  і  $T_0^{P/ОЦК}$ , встановлені експериментально інтервали аморфізації рідких сплавів вивчених систем при швидкому загартованні.

## ВИСНОВКИ

1. Методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії вивчено ентальпії утворення сплавів систем Co–Ti, Co–Zr, Co–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf. Ентальпії утворення рідких сплавів системи Co–Hf досліджено вперше, для систем Co–Ti, Ni–Hf, Cu–Hf розширено концентраційні інтервали дослідження цієї властивості. В усіх досліджених системах ентальпії утворення рідких сплавів є екзотермічними величинами, що вказує на сильну міжчастинкову взаємодію різносортих атомів у розплаві.

2. Вперше досліджено температурну залежність ентальпій змішування в системах Cu–Ti і Cu–Zr. З підвищенням температури ентальпії змішування зростають. Зіставлення отриманих у цій роботі ізотерм інтегральних ентальпій змішування для систем Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Hf із літературними даними дозволяє зробити аналогічний висновок щодо характеру їхньої температурної залежності.

3. Встановлено, що в рядах однотипних систем із ростом порядкового номера металу IV групи ентальпії змішування зменшуються, а при збільшенні порядкового номера 3d-метала демонструють залежність з мінімумом для сплавів на основі нікелю. Закономірності зміни термодинамічних властивостей зіставлено з металохімічними характеристиками компонентів. Показано переважний вплив електрохімічного фактора на енергетику процесу сплавоутворення.

4. Показано, що для більшості досліджених систем концентраційна залежність ізотерм інтегральної ентальпії змішування корелює з видом діаграми стану: мінімуми інтегральних ентальпій змішування знаходяться в концентраційній області існування найбільш термічно стабільних інтерметалідів. Висловлено припущення про зв'язок особливостей температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей досліджених розплавів з існуванням у них ближнього хімічного порядку за типом хімічної сполуки.

5. У межах теорії ідеального асоційованого розчину проведено моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей досліджених розплавів. З цією метою розроблено математичний метод розв'язання задачі теорії асоційованих розчинів, запропоновано методіку пошуку параметрів моделі, розроблено пакет прикладних програм для розрахунку в межах ТІАР.

6. Аналіз отриманих в межах ТІАР моделей дозволив установити основні закономірності температурно-концентраційної залежності надлишкових термодинамічних властивостей розплавів. Показано, що зі зниженням температури ентальпія і надлишкова вільна енергія змішування зменшуються, досягаючи при температурах, близьких до температур склування, граничних значень, що характерні для аморфних сплавів. Надлишкова теплоємність розплавів позитивна і проходить через максимум, зменшуючись до нуля при температурі, близької до температури склування.

7. Отримані моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів використані для розрахунку метастабільних фазових рівноваг між переохолодженою рідиною і граничними твердими розчинами на основі компонентів систем із метою оцінки концентраційного інтервалу аморфізації сплавів методом швидкого охолодження. Метастабільні фазові рівноваги розраховано в межах CALPHAD-методу. Встановлено, що границі області аморфізації визначаються положенням метастабільних ліній ліквідус і лініями  $T_0^{P/ГЦК}$  і  $T_0^{P/ОЦК}$  при температурах склування.

8. Висловлено припущення, що висока схильність розплавів досліджених систем до аморфізації обумовлена характером ближнього порядку в них. Знайдено кореляцію між складом асоційованого розчину і концентраційним інтервалом аморфізації загартуванням з рідини. Аморфізація протікає успішно в розплавах, у яких сума мольних часток асоціатів при температурі ліквідус перевищує 0,3-0,4.

### Основний зміст дисертації викладений в публікаціях:

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

## АНОТАЦІЯ

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

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

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

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

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

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

Методом високотемпературної ізопериболічної калориметрії дослідовано ентальпії змішування в системах Co–Ti, Co–Zr, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Hf (при температурі 1873 K) і Co–Hf (при температурі 1923 K). Ентальпії змішування в системі Co–Hf вивчені вперше. В системах Cu–Ti і Cu–Zr вперше виконано дослідження температурної залежності інтегральних ентальпій змішування (експерименти були проведені при температурах 1573 і 1873 K).

Експеримент складався в послідовному розчиненні в чистому рідкому металі (кобальте, нікеле, міді) твердих добавок другого компонента (титана, цирконія, гафнія), реєструванні відповідних фігур теплообміну, пов'язаних з нагріванням і розчиненням добавок, і розрахунок за даними про площі фігур теплообміну парціальних теплот розчинення. Ці значення в подальшому перераховувалися в парціальні ентальпії змішування переохолоджених рідких металів і були використані для обчислення інтегральної ентальпії змішування і парціального свойства другого компонента. Встановлено, що ентальпії утворення рідких сплавів досліджуваних систем характеризуються значущими негативними величинами.

Сопоставление изотерм интегральной энтальпии смешения систем Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr и Cu–Hf, полученных при различных температурах, показало наличие температурной зависимости, состоящей в росте экзотермичности энтальпий



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

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

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

Полученные в рамках ТИАР модели температурно-концентрационной зависимости избыточных термодинамических свойств расплавов были использованы для расчета в рамках CALPHAD-метода метастабильных фазовых равновесий с участием переохлажденной жидкости и твердых растворов на основе чистых компонентов. Параметры моделей избыточной свободной энергии Гиббса ГЦК, ОЦК и ГПУ твердых растворов были оценены по данным о начальных участках диаграмм состояния и доступным литературным данным об их термодинамических свойствах. Анализ полученных метастабильных диаграмм состояния показал, что в предположении о

подавлении кристаллизации интерметаллических соединений может быть получен широкий концентрационный интервал стабильности переохлажденной жидкой и аморфной фаз. Показано, что концентрационные границы области аморфизации определяются положением метастабильных линий ликвидус и линий  $T_0$  при температурах стеклования.

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

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

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

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

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



