



Національний орган інтелектуальної власності
Державна організація «Український національний
офіс інтелектуальної власності та інновацій»

АВТОРСЬКЕ ПРАВО І СУМІЖНІ ПРАВА

Офіційний електронний
бюлетень

№ 84

2024 рік

УДК 347.78



Національний орган інтелектуальної власності
Державна організація
«Український національний офіс інтелектуальної власності та інновацій»

АВТОРСЬКЕ ПРАВО І СУМІЖНІ ПРАВА

Офіційний електронний бюлетень

Видається з 2002 року

Бюлетень № 84

Відомості, вміщені в даному бюлетені,
вважаються опублікованими 29 листопада 2024 р.



© Державна організація «Український національний офіс інтелектуальної власності та інновацій», 2024

Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) та/або псевдонім автора (авторів), чи позначення «Анонімно»	Гром'як Катерина Миколаївна
Вид і повна та скорочена (за наявності) назва твору	Збірка графічних зображень «КАРТИ ТАРО»
Відомості про оприлюднення твору (за наявності)	
Анотація або реферат твору (за наявності)	
Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) або повне найменування особи (осіб), якій (яким) належать майнові права на твір	Гром'як Катерина Миколаївна
Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) або повне найменування представника	Крахмальова Тетяна Ігорівна
Номер свідоцтва про реєстрацію авторського права на твір	129912
Дата реєстрації авторського права на твір	12.09.2024
Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) та/або псевдонім автора (авторів), чи позначення «Анонімно»	Кондратенко Наталія Віталіївна, Дараган Соф'я Валеріївна
Вид і повна та скорочена (за наявності) назва твору	Опис з ілюстраціями «Гра «Подорож емоційним Всесвітом»
Відомості про оприлюднення твору (за наявності)	
Анотація або реферат твору (за наявності)	Опис гри допоможе практичному психологу в роботі з дітьми 6+ з метою підвищення емоційної компетентності. Матеріал можна використовувати з діагностичною та терапевтичною метою в роботі з сімейними парами.
Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) або повне найменування особи (осіб), якій (яким) належать майнові права на твір	Кондратенко Наталія Віталіївна, Дараган Соф'я Валеріївна
Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) або повне найменування представника	Плаксіна Ірина Геннадіївна
Номер свідоцтва про реєстрацію авторського права на твір	129913
Дата реєстрації авторського права на твір	12.09.2024
Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) та/або псевдонім автора (авторів), чи позначення «Анонімно»	Турчанін Михайло Анатолійович, Агравал Павло Гянович, Водоп'янова Ганна Олександрівна

Вид і повна та скорочена (за наявності) назва твору	Науковий твір «База для моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей рідких і твердих розчинів багатокomпонентної системи Cu-Fe-Co-Ni-Ti-Zr-Hf»
Відомості про оприлюднення твору (за наявності)	
Анотація або реферат твору (за наявності)	Представлено базу для моделювання термодинамічних властивостей рідких і твердих розчинів в системі Cu-Fe-Co-Ni-Ti-Zr-Hf і в граничних системах в рамках CALPHAD-методу.
Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) або повне найменування особи (осіб), якій (яким) належать майнові права на твір	Турчанін Михайло Анатолійович, Агравал Павло Гянович, Водоп'янова Ганна Олександрівна
Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) або повне найменування представника	
<hr/>	
Номер свідоцтва про реєстрацію авторського права на твір	129914
Дата реєстрації авторського права на твір	12.09.2024
Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) та/або псевдонім автора (авторів), чи позначення «Анонімно»	Усенко Сергій Анатолійович, Усенко Світлана Георгіївна, Дяченко Марина Сергіївна
Вид і повна та скорочена (за наявності) назва твору	Науковий твір «Методика проведення занять скандинавською ходьбою з палицями для здобувачів закладів вищої та передвищої освіти»
Відомості про оприлюднення твору (за наявності)	
Анотація або реферат твору (за наявності)	Методика занять скандинавською ходьбою з палицями дозволяє підвищити фізичну та ментальну працездатність здобувачів закладів вищої та передвищої освіти за рахунок посилення кровообігу і пришвидшення обміну речовин.
Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) або повне найменування особи (осіб), якій (яким) належать майнові права на твір	Усенко Сергій Анатолійович, Усенко Світлана Георгіївна, Дяченко Марина Сергіївна
Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) або повне найменування представника	
<hr/>	
Номер свідоцтва про реєстрацію авторського права на твір	129915
Дата реєстрації авторського права на твір	12.09.2024
Прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) та/або псевдонім автора (авторів), чи позначення «Анонімно»	Шукліна Вікторія Вікторівна

УКРАЇНА



СВІДОЦТВО

про реєстрацію авторського права на твір

№ 129913

Науковий твір «База для моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей рідких і твердих розчинів багатоконпонентної системи Cu-Fe-Co-Ni-Ti-Zr-Hf»

(вид, назва твору)

Автор (співавтори) Турчанин Михайло Анатолійович, Агравал Павло Гянович, Водоп'янова Ганна Олександрівна

(прізвище, ім'я, по батькові (за наявності), псевдонім (за наявності))

Авторські майнові права належать спільно Турчанин Михайло Анатолійович, вул. Леоніда Бикова, 19, кв. 124, м. Краматорськ, Донецька обл., 84300; Агравал Павло Гянович, вул. Марії Заньковоцької, 15, кв. 3, м. Краматорськ, Донецька обл., 84331; Водоп'янова Ганна Олександрівна, вул. Паркова, 29, кв. 58, м. Краматорськ, Донецька обл., 84301

(прізвище, ім'я, по батькові (за наявності) фізичної особи / найменування юридичної особи, адреса)

Дата реєстрації 12 вересня 2024 р.

Директор Державної організації
«Український національний
офіс інтелектуальної власності
та інновацій»

Олена ОРЛЮК



**БАЗА ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕМПЕРАТУРНО-
КОНЦЕНТРАЦІЙНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДКИХ І ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ
СИСТЕМИ Cu–Fe–Co–Ni–Ti–Zr–Hf**

М.А. Турчанін, П.Г. Агравал, Г.О. Водоп'янова

Енергія Гіббса конденсованої фази, що має область гомогенності, визначається тиском, температурою та її складом. При постійному тиску модель температурно-концентраційної залежності енергії Гіббса такої фази в загальному випадку може бути представлена виразом

$$G^\phi = G^{\text{add}} + \Delta_m G^{\text{id}} + \Delta_m G^{\text{ex}} + \Delta G^{\text{mag}}, \quad (1)$$

в якому першій доданок G^{add} дорівнює енергії Гіббса механічної суміші компонентів, другий доданок $\Delta_m G^{\text{id}}$ дорівнює ідеальній складовій енергії Гіббса змішування, третій доданок є $\Delta_m G^{\text{ex}}$ надлишковою складовою енергії Гіббса змішування, а четвертий доданок ΔG^{mag} дорівнює внеску магнітного упорядкування в енергію Гіббса фази.

У наступних підрозділах розглянуті моделі, що дозволяють коректно описувати термодинамічні властивості рідких сплавів та твердих розчинів на основі чистих компонентів та проводити розрахунки фазових рівноваг за їх участю. Представлені моделі відповідають ідеології CALPHAD-методу – сучасної методики, яка дозволяє параметризувати енергію Гіббса фази і моделювати температурно-концентраційну залежність її термодинамічних властивостей. При створенні баз даних в рамках CALPHAD-методу моделі термодинамічних властивостей фаз багатокомпонентних систем спираються на загальний набір параметрів з граничними системами з меншим числом компонентів. Таким чином забезпечується неперервність опису властивостей фази при зміні числа компонентів ній.

1.1 Моделювання енергії Гіббса чистих елементів

У даній роботі для опису енергії Гіббса чистих елементів використана база самоузгоджених термодинамічних даних [1], представлена Європейською Науковою Групою по Термодинамічним Даним SGTE. У цій базі даних енергія Гіббса для кожної фази, яку може утворювати даний елемент в стабільних і метастабільних умовах, а також для кожної фази, яку він може утворювати, розчиняючись або взаємодіючи з іншими елементами, представлені у формі ступеневого ряду по температурі

$${}^{\circ}G - H^{\text{SER}} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 + gT^9 + hT^7 + kT^4, \quad (2)$$

де ${}^{\circ}G - H^{\text{SER}}$ – енергія Гіббса по відношенню до ентальпії елемента в стандартному стані (SER – the Stable Element Reference state), в якості якого вибирається фаза, стабільна при тиску 10^5 Па і температурі 298,15 К; a, b, c, d, e, f, g, h і k – коефіцієнти. З цього виразу для енергії Гіббса можуть бути оцінені інші термодинамічні властивості:

високотемпературна складова ентальпії –

$$H_T - H^{\circ}_{298} = a - cT - dT^2 + 2eT^{-1} - 2fT^3 + 10gT^9 - 6hT^7 - 3kT^4; \quad (3)$$

ентропія –

$$S_T = -b - c - c \ln(T) - 2dT + eT^{-2} - 3fT^2 + 9gT^{10} - 7hT^6 - 4kT^3; \quad (4)$$

теплоємність –

$$C_p = -c - 2dT - 2eT^{-2} - 6fT^2 - 90gT^{10} - 42hT^6 - 12kT^3. \quad (5)$$

У необхідних випадках до цих виразів можуть бути додані додаткові члени, пов'язані з магнітним внеском в енергію Гіббса ΔG^{mag} та внеском, що залежить від тиску ΔG^{pres} . Методики розрахунку таких внесків надані в [2, 3] і [4] відповідно.

Магнітний внесок був розрахований за методикою, запропонованою в роботі [2] і розвиненою в роботі [3]:

$$\Delta G^{\text{mag}}(T) = RT(\ln B_0 + 1)f(\tau), \quad (6)$$

де $\tau = T/T_c$; T_c – критична температура (для феромагнітних матеріалів це температура Кюрі T_C , а для антиферомагнітних матеріалів – температура Нееля T_N); B_0 – середній магнітний момент, що припадає на один атом. Функція $f(\tau)$ визначається як

$$f(\tau) = 1 - \frac{1}{D} \left[\frac{79}{140 \cdot p \cdot \tau} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right], \quad \tau \leq 1, \quad (7)$$

$$f(\tau) = -\frac{1}{D} \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right], \quad \tau > 1, \quad (8)$$

де $D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right)$. Значення p , що характеризують долю

«адсорбованої магнітної ентальпії» при температурі вище критичної, залежить від типу кристалічної ґратки металу ($p = 0,40$ для ОЦК і $p = 0,28$ для ГЦК та ГПУ).

У Таблиці 1 наведені коефіцієнти рівнянь (2) температурної залежності енергії Гіббса чистих Co, Cu, Fe, Ni, Ti, Zr і Hf згідно [1] для фаз, необхідних для проведення подальших розрахунків. Таблиця 1 містить коефіцієнти рівнянь, які описують енергію Гіббса в стандартному стані металів, позначеному індексом SER (ГПУ – для Co, Ti, Zr, Hf, ГЦК – для Cu і Ni, ОЦК – для Fe), в стані їхньої високотемпературної модифікації, в разі наявності такої (ОЦК – для Ti, Zr і Hf, ГЦК – для Co, Fe), в рідкому стані L і в метастабільних станах (ОЦК – для Co, Cu і Ni, ГЦК – для Ti, Zr, Hf).

1.2 Моделювання енергії Гіббса двокомпонентних розчинів

Температурно-концентраційна залежність енергії Гіббса рідкої фази була описана виразом

$$G^L(x_A, x_B, T) = x_A (\circ G_A^L(T) - H_A^{\text{SER}}) + x_B (\circ G_B^L(T) - H_B^{\text{SER}}) + RT \sum_{i=A,B} x_i \ln(x_i) + \Delta_m G^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, T) + \Delta G^{\text{mag,L}}(x_A, x_B, T), \quad (11)$$

де x_A , x_B – мольні частки компонентів А і В у розчині; $\circ G_A^L(T) - H_A^{\text{SER}}$,

Таблиця 1 – Коефіцієнти рівнянь температурної залежності енергії Гіббса чистих Co, Cu, Fe, Ni, Ti, Zr і Hf [1]

${}^{\circ}G - H^{\text{SER}} = a + bT + cT\ln(T) + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 + gT^9 + hT^7 + kT^4$, Дж/моль											
Me	Фаза	a	b	c	$d \cdot 10^{-3}$	e	$f \cdot 10^{-6}$	$g \cdot 10^{31}$	$h \cdot 10^{-22}$	$k \cdot 10^{-11}$	Інтервал температур
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Co	ГПУ ^{SER}	310,241	133,36601	-25,0861	-2,6547387	72526,9	-1,7348	-	-	-	298,15 – 1768
		-17197,666	253,28374	-40,5	-	-	-	9,3488	-	-	1768 – 6000
	$T_C=1396 \text{ K}, B_0=1,35$										
	ГЦК	737,832	132,750762	-25,0861	-2,6547387	72526,9	-1,7348	-	-	-	298,15 – 1768
		-16770,075	252,668487	-40,5	-	-	-	-	-	-	1768 – 6000
	$T_C=1396 \text{ K}, B_0=1,35$										
	L	15395,278	124,434087	-25,0861	-2,6547387	72526,9	-1,7348	-	-2,198	-	298,15 – 1768
		-846,61	243,599944	-40,5	-	-	-	-	-	-	1768 – 6000
	ОЦК	3248,241	132,65221	-25,0861	2,654739	72527	1,7348	-	-	-	298,15 – 1768
		-14259,666	252,56994	-40,5	-	-	-	9,3488	-	-	1768 – 6000
Cu	ГЦК ^{SER}	-7770,458	130,485235	-24,112392	-2,65684	52478	1,29223	-	-	-	298,15 – 1357,77
		-13542,026	183,803828	-31,38	-	-	-	0,03642	-	-	1357,77 – 3200
	L	5194,277	120,973331	-24,112392	-2,65684	52478	1,29223	-	-5,849	-	298,15 – 1357,77
		-46,545	173,881484	-31,38	-	-	-	-	-	-	1357,77 – 3200
	ОЦК	-3753,458	129,230235	-24,112392	-2,65684	52478	0,129223	-	-	-	298,15 – 1357,77
		-9525,026	182,548828	-31,38	-	-	-	0,03642	-	-	1357,77 – 3200
Fe	ОЦК ^{SER}	1225,7	124,134	-23,5143	-4,39752	77358,5	-0,589269	-	-	-	298,15 – 1811
		-25383,581	299,31255	-46,0	-	-	-	2,2960305	-	-	1811 – 6000
	$T_C=1043 \text{ K}, B_0=2,22$										
	ГЦК	-236,7	132,416	-24,6643	-3,75752	77358,5	-0,589269	-	-	-	298,15 – 1811
		-27097,396	300,25256	-46,0	-	-	-	2,78854	-	-	1811 – 6000
	$T_N=67 \text{ K}, B_0=0,7$										
L	13265,87	117,57557	-23,5143	-4,39752	77358,5	-0,589269	-	-3,675	-	298,15 – 1811	
	-10838,83	291,302	-46,0	-	-	-	-	-	-	1811 – 6000	

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Ni	ГЦК ^{SER}	-5179,159	117,854	-22,096	-4,8407	-	-	-	-	-	298,15 – 1728	
		-27840,655	279,135	-43,10	-	-	-	-	-	11,2754	1728 – 3000	
	$T_C = 633, B_0 = 0,52$											
	L	11235,527	108,457	-22,096	-4,8407	-	-	3,82318	-	-	-	298,15 – 1728
		-9549,775	268,598	-43,10	-	-	-	-	-	-	-	1728 – 3000
	ОЦК	3535,925	114,298	-22,096	-4,8407	-	-	-	-	-	-	298,15 – 1728
-19125,571		275,579	-43,10	-	-	-	-	-	-	11,2754	1728 – 3000	
$T_C = 575, B_0 = 0,85$												
Ti	ГПУ ^{SER}	-8059,921	133,615208	-23,9933	-4,777975	72636	0,106716	-	-	-	298,15 – 900	
		-7811,815	132,988068	-23,9887	-4,2033	42680	-0,09088	-	-	-	900 – 1155	
		908,837	66,976538	-14,9466	-8,1465	1477660	0,202715	-	-	-	1155 – 1941	
		-124526,79	638,806871	-87,218246	8,204849	36699805	-0,304747	-	-	-	1941 – 4000	
	ОЦК	-1272,064	134,71418	-25,5768	-0,663845	7208	-0,278803	-	-	-	298,15 – 1155	
		6667,385	105,366379	-22,3771	1,2177	-2002750	-0,84534	-	-	-	1155 – 1941	
		26483,26	-182,42647	19,0900905	-22,00832	1400501	1,228863	-	-	-	1941 – 4000	
	L	4134,494	126,63427	-23,9933	-4,777975	72636	0,106716	-	-	-	298,15 – 900	
		4382,601	126,00713	-23,9887	-4,2033	42680	-0,090876	-	-	-	900 – 1155	
		13103,253	59,9956	-14,9466	-8,1465	-1477660	0,202715	-	-	-	1155 – 1300	
		369519,198	2554,0225	342,059267	-163,4093	-67034516	12,457117	-	-	-	1300 – 1941	
		-19887,066	298,7367	-46,29	-	-	-	-	-	-	1941 – 4000	
ГЦК	-2059,921	133,515208	-23,9933	-4,777975	72636	0,106716	-	-	-	298,15 – 900		
	-1811,815	132,888068	-23,9887	-4,2033	42680	-0,090876	-	-	-	900 – 1155		
	6908,837	66,876538	-14,9466	-8,1465	-1477660	0,202715	-	-	-	1155 – 1941		
	-118526,79	638,706871	-87,218246	8,204849	36699805	-0,304747	-	-	-	1941 – 4000		

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Zr	ГПУ ^{SER}	-7827,595	125,64905	-24,1618	-4,3779	34971	-	-	-	-	298,15 - 2128
		-26085,921	262,724183	-42,144	-	-	-	-1,34289	-	-	2128 - 4000
	ОЦК	-525,539	124,9457	-25,607406	-0,34008	25233	-9,728973	-	-	-7,6143	298,15 - 2128
		-30705,935	264,284163	-42,144	-	-	-	12,76058	-	-	2128 - 4000
	L	10320,095	116,568238	-24,1618	-4,37791	34971	-	-	-	1,6275	298,15 - 2128
		-8281,26	253,812609	-42,144	-	-	-	-	-	-	2128 - 4000
	ГЦК	-227595	124,74905	-24,1618	-4,3779	34971	-	-	-	-	298,15 - 2128
		-18485,921	261,824183	-42,144	-	-	-	-1,34289	-	-	2128 - 4000
Hf	ГПУ ^{SER}	-7827,595	125,64905	-24,1618	-4,3779	34971	-	-	-	-	298,15 - 2128
		-26085,921	262,724183	-42,144	-	-	-	-1,34289	-	-	2128 - 4000
	ОЦК	5370,703	103,836026	-22,8995	-4,206605	-22590	0,871923	-	-	-0,1446	298,15 - 2506
		1912456,77	-8624,2057	1087,61413	-286,8570	-6,10·10 ⁸	13,427829	-	-	-	2506 - 3000
	L	20414,959	99,790933	-22,7075	-4,146145	-22590	-0,000477	-	-	-	298,15 - 1000
		49731,499	-149,91739	12,116812	-21,262021	-4449699	1,376466	-	-	-	1000 - 2506
		-4247,217	265,470523	-44	-	-	-	-	-	-	2506 - 3000
	ГЦК	3012,703	108,544026	-22,7075	-4,146145	-22590	0,000477	-	-	-	298,15 - 2506
		-1436776,3	6191,40999	-787,53638	-173,5215	501742495	-7,575759	-	-	-	2506 - 3000

${}^{\circ}G_B^L(T) - H_B^{SER}$ – енергія Гіббса чистих рідких металів А і В [1]. У цьому виразі сума перших трьох членів відповідає енергії Гіббса ідеального рідкого розчину двох металів, а $\Delta_m G^{ex,L}$ – надлишкова складова енергії Гіббса змішування рідкого сплаву. У загальному випадку для опису надлишкових термодинамічних властивостей розплавів можуть бути використані математичні моделі з поліномами Редліха-Кістера

$$\Delta_m G^{ex,L}(x_A, x_B, T) = x_A x_B \sum_{v=0}^{\nu} ({}^{\nu}A_{A-B}^L + {}^{\nu}B_{A-B}^L T + {}^{\nu}C_{A-B}^L T \ln T)(x_A - x_B)^{\nu}, \quad (12)$$

де ν – ступінь поліному Редліха-Кістера; ${}^{\nu}A_{A-B}^L$, ${}^{\nu}B_{A-B}^L$, ${}^{\nu}C_{A-B}^L$ – коефіцієнти моделі для рідкої фази. В багатьох випадках при описі термодинамічних властивостей рідких сплавів автори обмежуються вибором коефіцієнтів ${}^{\nu}A_{A-B}^L$ і ${}^{\nu}B_{A-B}^L$. Подібне обмеження передбачає відсутність температурної залежності ентальпії $\Delta_m H^L$ і надлишкової ентропії $\Delta_m S^{ex,L}$ змішування. Разом з тим, як було показано в наших роботах [5–8], для коректного опису термодинамічних властивостей двокомпонентних рідких сплавів перехідних металів з сильною взаємодією компонентів мають бути залучені коефіцієнти ${}^{\nu}C_{A-B}^L$, які враховують їх надлишкову теплоємність. В цьому випадку вирази для опису температурно-концентраційної залежності ентальпії і надлишкової ентропії змішування мають вид:

$$\Delta_m H^L(x_A, x_B, T) = x_A x_B \sum_{v=0}^{\nu} ({}^{\nu}A_{A-B}^L - {}^{\nu}C_{A-B}^L T)(x_A - x_B)^{\nu} \quad (13)$$

і

$$\Delta_m S^{ex,L}(x_A, x_B, T) = x_A x_B \sum_{v=0}^{\nu} (-{}^{\nu}B_{A-B}^L - {}^{\nu}C_{A-B}^L T - {}^{\nu}C_{A-B}^L \ln T)(x_A - x_B)^{\nu}. \quad (14)$$

Енергія Гіббса двокомпонентного твердого розчину ϕ як функція температури і концентрації була описана виразом

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

$$+RT \sum_{j=A,B} x_j \ln(x_j) + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T) + \Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, T), \quad (15)$$

де ${}^\circ G_A^\phi(T) - H_A^{\text{SER}}$, ${}^\circ G_B^\phi(T) - H_B^{\text{SER}}$ – енергія Гіббса чистих металів А і В з структурою ϕ [1]; $\Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T)$ – надлишкова складова енергії Гіббса змішування твердого розчину ϕ , для якої були використані математичні моделі з поліномами Редліха-Кістера

$$\Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T) = x_A x_B \sum_{\nu=0}^{\nu} ({}^\nu A_{A-B}^\phi + {}^\nu B_{A-B}^\phi T + {}^\nu C_{A-B}^\phi T \ln T + {}^\nu D_{A-B}^\phi T^{-1})(x_A - x_B)^\nu, \quad (16)$$

де ${}^\nu A_{A-B}^\phi$, ${}^\nu B_{A-B}^\phi$, ${}^\nu C_{A-B}^\phi$, ${}^\nu D_{A-B}^\phi$ – коефіцієнти моделі з поліномами Редліха-Кістера для надлишкової енергії Гіббса змішування фази ϕ ; $\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, T)$ – внесок магнітного упорядкування в енергію Гіббса двокомпонентного твердого розчину ϕ . Цей внесок було розраховано за методикою [3]:

$$\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, T) = RT(\ln B_0^\phi(x_A, x_B) + 1) g(T / T_c^\phi(x_A, x_B)) \quad (17)$$

де $T_c^\phi(x_A, x_B)$ – температура Кюрі твердого розчину, $B_0^\phi(x_A, x_B)$ – середній магнітний момент, який припадає на один атом твердого розчину. Температура Кюрі $T_c^\phi(x_A, x_B)$ і середній магнітний момент $B_0^\phi(x_A, x_B)$ була описана виразами:

$$T_c^\phi(x_A, x_B) = x_A {}^\circ T_{cA}^\phi + x_B {}^\circ T_{cB}^\phi + x_A x_B T_{cA-B}^\phi \quad (18)$$

$$B_0^\phi(x_A, x_B) = x_A {}^\circ B_{0A}^\phi + x_B {}^\circ B_{0B}^\phi + x_A x_B B_{0A-B}^\phi \quad (19)$$

де ${}^\circ T_{cA}^\phi$, ${}^\circ T_{cB}^\phi$ – температура Кюрі чистих елементів А і В; ${}^\circ B_{0A}^\phi$, ${}^\circ B_{0B}^\phi$ – середній магнітний момент для чистих елементів А і В; T_{cA-B}^ϕ – параметр, що описує концентраційну залежність температури Кюрі для твердого розчину ϕ системи А–В; B_{0A-B}^ϕ – параметр, що описує концентраційну залежність середнього магнітного моменту для твердого розчину ϕ системи А–В.

Зазначені вище параметри термодинамічних моделей фаз двокомпонентних систем можуть бути визначені при описі результатів експериментальних досліджень їхніх властивостей. Найкращою практикою є визначення самоузгодженого набору параметрів, які відповідають даним про термодинамічні властивості фаз і фазові перетворення при проведенні термодинамічного опису системи в рамках CALPHAD методу.

1.3 Моделювання енергії Гіббса фаз трикомпонентних систем

Концентраційно-температурна залежність енергії Гіббса трикомпонентного рідкого сплаву була описана виразом

$$G^L(x_A, x_B, x_C, T) = \sum_{i=A,B,C} x_i (\circ G_i^L(T) - H_i^{SER}) + RT \sum_{i=A,B,C} x_i \ln(x_i) + \Delta_m G^{ex,L}(x_A, x_B, x_C, T), \quad (20)$$

де $\Delta_m G^{ex,L}(x_A, x_B, x_C, T)$ – надлишкова складова енергії Гіббса змішування трикомпонентного рідкого сплаву. В нашій роботі вона була описана з використанням рівняння Редліха-Кістера-Муджіану [9], що враховує внески обмежуючих двокомпонентних систем і потрійну взаємодію компонентів, а саме за виразом:

$$\Delta_m G^{ex,L}(x_A, x_B, x_C, T) = \Delta_m G^{ex,L}(x_A, x_B, T) + \Delta_m G^{ex,L}(x_A, x_C, T) + \Delta_m G^{ex,L}(x_B, x_C, T) + \Delta_m G_{A-B-C}^{ex,L}(x_A, x_B, x_C, T), \quad (21)$$

де $\Delta_m G^{ex,L}(x_A, x_B, T)$, $\Delta_m G^{ex,L}(x_A, x_C, T)$, $\Delta_m G^{ex,L}(x_B, x_C, T)$ – надлишкова енергія Гіббса змішування рідких сплавів в обмежуючих двокомпонентних системах А–В, А–С і В–С; $\Delta_m G_{A-B-C}^{ex,L}(x_A, x_B, x_C, T)$ – внесок потрійної взаємодії компонентів А, В і С, описаний як

$$\Delta_m G_{A-B-C}^{ex,L}(x_A, x_B, x_C, T) = x_A x_B x_C (x_A L_A^L + x_B L_B^L + x_C L_C^L), \quad (22)$$

де L_A^L , L_B^L і L_C^L – параметри моделі, що визначають вплив компонентів на

внесок потрійної взаємодії і були представлені виразом $L_{Me}^L = A_{Me}^L + B_{Me}^L T$, де A_{Me}^L , B_{Me}^L – коефіцієнти моделі для рідкого трикомпонентного сплаву.

Внесок потрійної взаємодії в ентальпію і надлишкову ентропію змішування було описано виразами:

$$\Delta_m H_{A-B-C}^L(x_A, x_B, x_C, T) = x_A x_B x_C (x_A A_A^L + x_B A_B^L + x_C A_C^L) \quad (23)$$

і

$$\Delta_m S_{A-B-C}^{ex,L}(x_A, x_B, x_C, T) = -x_A x_B x_C (x_A B_A^L + x_B B_B^L + x_C B_C^L). \quad (24)$$

Таким чином, вираз для опису температурно-концентраційної залежності надлишкової енергії Гіббса змішування трикомпонентного рідкого сплаву з урахуванням усіх необхідних коефіцієнтів має вигляд

$$\begin{aligned} \Delta_m G^{ex,L}(x_A, x_B, x_C, T) = & x_A x_B \sum_{v=0}^v ({}^v A_{A-B}^L + {}^v B_{A-B}^L T + {}^v C_{A-B}^L T \ln T) \times \\ & \times (x_A - x_B)^v + x_B x_C \sum_{v=0}^v ({}^v A_{B-C}^L + {}^v B_{B-C}^L T + {}^v C_{B-C}^L T \ln T) (x_B - x_C)^v + \\ & + x_A x_C \sum_{v=0}^v ({}^v A_{A-C}^L + {}^v B_{A-C}^L T + {}^v C_{A-C}^L T \ln T) (x_A - x_C)^v + \\ & + x_A x_B x_C (x_A L_A^L + x_B L_B^L + x_C L_C^L). \end{aligned} \quad (25)$$

Подібно до (20), вираз для опису температурно-концентраційної залежності енергії Гіббса трикомпонентного твердого розчину ϕ містить аналогічні доданки. Разом з тим, він враховує можливий внесок магнітного упорядкування в енергію Гіббса фази:

$$\begin{aligned} G^\phi(x_A, x_B, x_C, T) = & \sum_{i=A,B,C} x_i ({}^\circ G_i^\phi(T) - H_i^{SER}) + RT \sum_{i=A,B,C} x_i \ln(x_i) + \\ & + \Delta_m G^{ex,\phi}(x_A, x_B, x_C, T) + \Delta G^{mag,\phi}(x_A, x_B, x_C, T), \end{aligned} \quad (26)$$

де $\Delta_m G^{ex,\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$ – надлишкова складова енергії Гіббса змішування трикомпонентного твердого розчину зі структурою ϕ ; $\Delta G^{mag,\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$ – внесок магнітного упорядкування в енергію Гіббса трикомпонентного твердого розчину ϕ .

Надлишкова складова енергії Гіббса змішування трикомпонентного розчину ϕ $\Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$ була описана за виразом, аналогічним (25)

$$\begin{aligned} \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) = & x_A x_B \sum_{\nu=0}^{\nu} ({}^{\nu}A_{A-B}^{\phi} + {}^{\nu}B_{A-B}^{\phi} T + \\ & + {}^{\nu}C_{A-B}^{\phi} T \ln T + {}^{\nu}D_{A-B}^{\phi} T^{-1})(x_A - x_B)^{\nu} + x_B x_C \sum_{\nu=0}^{\nu} ({}^{\nu}A_{B-C}^{\phi} + {}^{\nu}B_{B-C}^{\phi} T + \\ & + {}^{\nu}C_{B-C}^{\phi} T \ln T + {}^{\nu}D_{B-C}^{\phi} T^{-1})(x_B - x_C)^{\nu} + x_A x_C \sum_{\nu=0}^{\nu} ({}^{\nu}A_{A-C}^{\phi} + {}^{\nu}B_{A-C}^{\phi} T + \\ & + {}^{\nu}C_{A-C}^{\phi} T \ln T + {}^{\nu}D_{A-C}^{\phi} T^{-1})(x_A - x_C)^{\nu} + \Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T). \end{aligned} \quad (27)$$

де $\Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$ – внесок потрійної взаємодії компонентів А, В і С в фазі ϕ , який було описано виразом, аналогічним (22)

$$\Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) = x_A x_B x_C (x_A L_A^{\phi} + x_B L_B^{\phi} + x_C L_C^{\phi}), \quad (28)$$

де L_A^{ϕ} , L_B^{ϕ} і L_C^{ϕ} – параметри моделі, що описують вплив компонентів на внесок потрійної взаємодії і були представлені виразом $L_{\text{Me}}^{\phi} = A_{\text{Me}}^{\phi} + B_{\text{Me}}^{\phi} T$, де A_{Me}^{ϕ} , B_{Me}^{ϕ} – коефіцієнти моделі.

Для твердого трикомпонентного твердого розчину ϕ внесок $\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$ був описаний формулою, подібною до рівняння (17):

$$\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) = RT(\ln B_0^{\phi}(x_A, x_B, x_C) + 1) g(T / T_c^{\phi}(x_A, x_B, x_C)) \quad (29)$$

Температура Кюрі $T_c^{\phi}(x_A, x_B, x_C)$ і середній магнітний момент $B_0^{\phi}(x_A, x_B, x_C)$ була представлена наступними виразами:

$$\begin{aligned} T_c^{\phi}(x_A, x_B, x_C) = & x_A {}^{\circ}T_{cA}^{\phi} + x_B {}^{\circ}T_{cB}^{\phi} + x_C {}^{\circ}T_{cC}^{\phi} + x_A x_B T_{cA-B}^{\phi} + \\ & + x_A x_C T_{cA-C}^{\phi} + x_B x_C T_{cB-C}^{\phi} + x_A x_B x_C (x_A T_c^{\phi,A} + x_B T_c^{\phi,B} + x_C T_c^{\phi,C}), \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} B_0^{\phi}(x_A, x_B, x_C) = & x_A {}^{\circ}B_{0A}^{\phi} + x_B {}^{\circ}B_{0B}^{\phi} + x_C {}^{\circ}B_{0C}^{\phi} + x_A x_B B_{0A-B}^{\phi} + \\ & + x_A x_C B_{0A-C}^{\phi} + x_B x_C B_{0B-C}^{\phi} + x_A x_B x_C (x_A B_0^{\phi,A} + x_B B_0^{\phi,B} + x_C B_0^{\phi,C}) \end{aligned} \quad (31)$$

де T_{cA-B}^{ϕ} , T_{cA-C}^{ϕ} , T_{cB-C}^{ϕ} – параметри, що описують концентраційну залежність температури Кюрі у твердих розчинах ϕ двокомпонентних систем А–В, А–С і В–С; B_{0A-B}^{ϕ} , B_{0A-C}^{ϕ} , B_{0B-C}^{ϕ} – параметри, що описують концентраційну залежність середнього магнітного моменту у твердих розчинах ϕ двокомпонентних систем А–В, А–С і В–С; $T_c^{\phi,A}$, $T_c^{\phi,B}$, $T_c^{\phi,C}$ – параметри, що описують вплив компонентів на потрійний внесок у температуру Кюрі трикомпонентного сплаву ϕ ; $B_0^{\phi,A}$, $B_0^{\phi,B}$, $B_0^{\phi,C}$ – параметри, що описують вплив компонентів на потрійний внесок у середній магнітний момент трикомпонентного сплаву ϕ .

Параметри моделей, що описують внесок потрійної взаємодії в енергію Гіббса трикомпонентної фази, можуть бути визначені при описі її властивостей, відомих з експерименту, або при термодинамічному описі системи. Визначення параметрів потрійної взаємодії проводиться при фіксованих параметрах моделей для обмежувачих двокомпонентних систем. Фіксування параметрів моделей термодинамічних властивостей фаз системи при переході до системи з більшим числом компонентів є необхідною умовою створення бази даних.

1.4 Методика опису температурно-концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування рідких сплавів в рамках моделі асоційованого розчину

Температурно-концентраційна залежність термодинамічних властивостей розплавів дво-, три- і багатоконпонентних систем, що характеризуються від’ємними відхиленнями від ідеальності, була описана з використанням моделі асоційованого розчину (МАР). Основні положення моделі та її формалізм були наведені в фундаментальній роботі [10], а в застосуванні до термодинамічних функцій змішування розплавів перехідних

металів в [11–14]. Як було показано в попередніх роботах [15–21], МАР є ефективним інструментом для опису термодинамічних властивостей аморфоутворюючих розплавів.

В рамках МАР передбачається, що для систем з сильною взаємодією компонентів температурно-концентраційна залежність термодинамічних властивостей розплаву може бути пов'язана з упорядкуванням в ньому частинок за принципом близького хімічного порядку (chemical short-range order), інакше кажучи, з утворенням асоціатів. Асоціати можна трактувати як відносно стійку конфігурацію групи частинок, час життя якої більше періоду міжчастинкових коливань. Таким чином, в асоційованих розплавах відхилення термодинамічних функцій змішування від закону Рауля можуть бути пов'язані з взаємодією, що призводить до утворення асоціатів. Дана модель передбачає існування в розплаві динамічної рівноваги між різносортовними одноатомними частинками і асоціатами з них.

1.4.1 Двокомпонентні системи

В рамках МАР реальний розчин А–В розглядають як ідеальну суміш мономерів (A_1, B_1) і асоціатів $A_i B_j$, що утворюються з них, рівноважний склад якої характеризується протіканням N реакцій [12–15, 22, 23]



і може бути розрахований на підставі відповідних N рівнянь закону діючих мас:

$$K_n = \frac{x_{A_{i_n} B_{j_n}}}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}}, \quad (33)$$

де K_n – константа рівноваги реакції утворення n -ого асоціату; $x_{A_{i_n} B_{j_n}}$ – молярна частка n -ого асоціату; x_{A_1} , x_{B_1} – мольні долі мономерів в розплаві.

Як форму подання температурної залежності константи рівноваги відповідної

реакції асоціації використовують її зв'язок з термодинамічними характеристиками асоціатів, що утворюються:

$$K_n = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{i_n} B_{j_n}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{i_n} B_{j_n}}}{RT}\right), \quad (34)$$

де $\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{i_n} B_{j_n}}$ – ентропія утворення n-ого асоціату; $\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{i_n} B_{j_n}}$ – ентальпія утворення n-ого асоціату; R– універсальна газова стала. У цьому випадку математична модель являє собою систему нелінійних рівнянь, параметрами якої є вибрані число N і склад асоціатів, ентропії і ентальпії їхнього утворення:

$$x_n = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{i_n} B_{j_n}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{i_n} B_{j_n}}}{RT}\right) x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}, \quad (35)$$

$$a_A = x_{A_1} = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N i_n x_n, \quad (36)$$

$$a_B = x_{B_1} = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N j_n x_n, \quad (37)$$

$$x_{A_1} + x_{B_1} + \sum_{n=1}^N x_n = 1, \quad (38)$$

$$\Delta_m H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta_{\text{assoc}} H_{A_{i_n} B_{j_n}} x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n}, \quad (39)$$

$$\Delta_m G^{\text{ex,L}} = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta_{\text{assoc}} H_{A_{i_n} B_{j_n}} x_n - T \sum_{n=1}^N \Delta_{\text{assoc}} S_{A_{i_n} B_{j_n}} x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n}, \quad (40)$$

де $a_A \equiv x_{A_1}$, $a_B \equiv x_{B_1}$ – активності компонентів в розплаві, еквівалентні мольним долям відповідних мономерів; x_A , x_B – мольні долі компонентів в рідкому сплаві; x_n – мольна доля асоціату n-ого типу в асоційованому розчині;

$\Delta_m H$ – інтегральна ентальпія змішування; $\Delta_m G^{\text{ex,L}}$ – надлишкова енергія Гіббса змішування. Фізична картина взаємодії в розплавах накладає на рішення системи рівнянь MAP ряд додаткових умов:

$$0 < a_A < 1; \quad (41)$$

$$0 < a_B < 1; \quad (42)$$

$$0 < x_n < 1; \quad (43)$$

$$\Delta_{\text{assoc}} H_{A_i_n B_j_n} < 0; \quad (44)$$

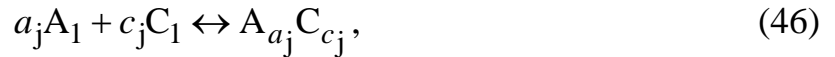
$$\Delta_{\text{assoc}} S_{A_i_n B_j_n} < 0. \quad (45)$$

Параметри моделі ідеального асоційованого розчину – склад і число асоціатів N , ентальпії і ентропії їх утворення – можуть бути знайдені при їх оптимізації щодо експериментальних значень термодинамічних функцій розплавів – ентальпій змішування і термодинамічних активностей компонентів. Детально питання опису термодинамічних властивостей двокомпонентних розплавів були розглянуті в [14]. Найбільш суб'єктивним моментом при побудові моделі асоційованого розчину є вибір складу і числа утворюваних асоціатів. При цьому інформацією, яка служить для їх правильного вибору, є дані про морфологічні особливості діаграм стану систем і концентраційний хід термодинамічних функцій змішування розплавів. Як було показано в роботах [14, 20, 22, 24], керуючись формальними ознаками вдається підібрати оптимальні число і склад асоціатів, що дозволяють адекватно описати термодинамічні функції змішування розплавів.

1.4.2 Трикомпонентні системи

Для трикомпонентного рідкого сплаву системи А–В–С, в якому сильна взаємодія відбувається між атомами систем А–С і В–С,

а в системі А–В відсутня, можуть бути записані рівняння реакцій асоціації типу



де A_1, B_1, C_1 – одноатомні неасоційовані компоненти асоційованого розчину (мономери); $A_{a_j} C_{c_j}, B_{b_k} C_{c_k}$ – двокомпонентні асоціати, що утворилися з мономерів; a_j, c_j, b_k та c_k – стехіометричні коефіцієнти відповідних двокомпонентних асоціатів.

Енергія Гіббса змішування трикомпонентного розплаву системи А–В–С може бути описана виразом

$$\Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, T) = RT \sum_{i=A,B,C} x_i \ln(x_i) + \Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_B, x_C, T), \quad (48)$$

де $\Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_B, x_C, T)$ – надлишкова складова енергії Гіббса змішування, яка може бути представлена за допомогою наступного виразу:

$$\begin{aligned} \Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_B, x_C, T) = & \Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_C, T) + \Delta_m G^{\text{ex},L}(x_B, x_C, T) + \\ & + \Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_B, T) + \Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},L}(x_A, x_B, x_C, T). \end{aligned} \quad (49)$$

В даному випадку складові $\Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_C, T)$ і $\Delta_m G^{\text{ex},L}(x_B, x_C, T)$ представляють надлишкову енергію Гіббса змішування рідких сплавів систем А–С і В–С. Ці складові можуть бути описані МАР, параметрами якої є число асоціатів $N = J + K$ (J – число двокомпонентних асоціатів, утворення яких розглядається у розплавах системи А–С, K – у розплавах системи В–С), їх склад $A_{a_j} C_{c_j}, B_{b_k} C_{c_k}$, ентальпії $\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{a_j} C_{c_j}}, \Delta_{\text{assoc}} H_{B_{b_k} C_{c_k}}$ і ентропії $\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{a_j} C_{c_j}}, \Delta_{\text{assoc}} S_{B_{b_k} C_{c_k}}$ їх утворення:

$$\Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_C, T) = f(\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{a_j} C_{c_j}}, \Delta_{\text{assoc}} S_{A_{a_j} C_{c_j}}), \quad (50)$$

$$\Delta_m G^{\text{ex},L}(x_B, x_C, T) = f(\Delta_{\text{assoc}} H_{B_{b_k} C_{c_k}}, \Delta_{\text{assoc}} S_{B_{b_k} C_{c_k}}). \quad (51)$$

Складова $\Delta_m G^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, T)$ є надлишковою енергією Гіббса змішування розплаву системи А–В, яка може бути описана математичною моделлю на основі поліномів Редліха-Кістера за допомогою виразу (12).

Розглянутий випадок передбачає, що в трикомпонентному розплаві не спостерігається сильна потрійна взаємодія, врахування якої вимагало би взяти до уваги утворення потрійних асоціатів, а незначний по абсолютній величині додатний або від’ємний внесок потрійної взаємодії може бути коректно врахований за допомогою виразу (22).

Рівновага реакцій (46) і (47) підлягає дії закону діючих мас і визначається параметрами моделі. У наближенні ідеального асоційованого розчину всі його компоненти – мономери і асоціати – утворюють ідеальний розчин. Тому для коефіцієнтів активності компонентів можемо записати

$$\gamma_{A_1} = \gamma_{B_1} = \gamma_{C_1} = \gamma_{A_{a_j} C_{c_j}} = \gamma_{B_{b_k} C_{c_k}} = 1. \quad (52)$$

Тоді константи рівноваги відповідних реакцій асоціації можуть бути представлені наступним чином:

$$K_j = \frac{x_{A_{a_j} C_{c_j}}}{x_{A_1}^{a_j} x_{C_1}^{c_j}}, \quad (53)$$

$$K_k = \frac{x_{B_{b_k} C_{c_k}}}{x_{B_1}^{b_k} x_{C_1}^{c_k}}. \quad (54)$$

Як найбільш зручна форма подання температурної залежності константи рівноваги (53) реакції асоціації (46) може бути використаний її зв'язок з термодинамічними характеристиками утворення асоціатів:

$$K_j = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{a_j} C_{c_j}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{a_j} C_{c_j}}}{RT}\right), \quad (55)$$

де $\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{a_j} C_{c_j}}$ і $\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{a_j} C_{c_j}}$ – ентальпія і ентропії утворення асоціата $A_{a_j} C_{c_j}$, які в подальшому позначені як $\Delta_{\text{assoc}} H_j$ і $\Delta_{\text{assoc}} S_j$.

Для реакції (47) температурна залежність константи рівноваги (54) має вигляд

$$K_k = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{B_k C_{C_k}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{B_k C_{C_k}}}{RT}\right), \quad (56)$$

де $\Delta_{\text{assoc}} H_{B_k C_{C_k}}$ і $\Delta_{\text{assoc}} S_{B_k C_{C_k}}$ – ентальпія і ентропії утворення асоціата $B_k C_{C_k}$, які в подальшому позначені як $\Delta_{\text{assoc}} H_k$ і $\Delta_{\text{assoc}} S_k$.

Склад асоційованого розчину і його термодинамічні властивості можуть бути розраховані рішенням системи $N + 5 = J + K + 5$ рівнянь:

$$x_j = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_j}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_j}{RT}\right) x_{A_1}^{a_j} x_{C_1}^{c_j}, \quad (57)$$

$$x_k = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_k}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_k}{RT}\right) x_{B_1}^{b_k} x_{C_1}^{c_k}, \quad (58)$$

$$a_A = x_{A_1} = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n\right] - \sum_{j=1}^J a_j x_j, \quad (59)$$

$$a_B = x_{B_1} = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n\right] - \sum_{k=1}^K b_k x_k, \quad (60)$$

$$a_C = x_{C_1} = x_C \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^{N=J+K} c_n x_n, \quad (61)$$

$$x_{A_1} + x_{B_1} + x_{C_1} + \sum_{n=1}^{N=J+K} x_n = 1, \quad (62)$$

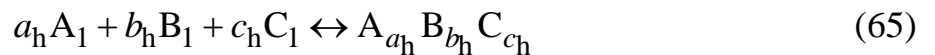
$$\Delta_m H = \frac{\sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}} H_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}} H_k x_k + \Delta_m H_{A-B} + \Delta_m H_{A-B-C}}{1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n}, \quad (63)$$

$$\Delta_m G^{\text{ex,L}} = \frac{\sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}} H_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}} H_k x_k + \Delta_m H_{A-B} + \Delta_m H_{A-B-C}}{1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n} -$$

$$\frac{T \left(\sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}} S_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}} S_k x_k + \Delta_m S_{A-B} + \Delta_m S_{A-B-C} \right)}{1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1) x_n}, \quad (64)$$

де x_{A_1} , x_{B_1} , x_{C_1} – мольні доли мономерів в асоційованому розчині; x_A , x_B , x_C – мольні доли компонентів А, В і С в рідкому сплаві; x_j , x_k і x_n – мольні доли асоціатів в асоційованому розчині; a_A , a_B і a_C – термодинамічні активності компонентів в розплаві; $\Delta_m H_{A-B}$, $\Delta_m S_{A-B}$ – інтегральні ентальпія та ентропія змішування в системі А–В, які рахуються за виразами (13) та (14) відповідно; $\Delta_m H_{A-B-C}$ і $\Delta_m S_{A-B-C}$ – внески потрійної взаємодії в інтегральну ентальпію та ентропію змішування, що описуються виразами (23) та (24) відповідно.

При наявності значного від'ємного внеску потрійної взаємодії в ентальпію змішування розплаву можна припустити утворення в розплавах трикомпонентних асоціатів. У цьому випадку в доповнення до представлених вище $J + K$ реакцій утворення подвійних асоціатів (46) і (47) в розплаві може протікати N реакцій утворення трикомпонентних асоціатів



де a_h , b_h і c_h – стехіометричні коефіцієнти потрійних асоціатів, утворення яких розглядається у розплавах А–В–С. При цьому передбачається, що коефіцієнт активності таких асоціатів в асоційованому розчині $\gamma_{A_{a_h} B_{b_h} C_{c_h}} = 1$.

Константи рівноваги цих реакцій мають вигляд

$$K_h = \frac{x_{A_{a_h} B_{b_h} C_{c_h}}}{x_{A_1}^{a_h} x_{B_1}^{b_h} x_{C_1}^{c_h}}, \quad (66)$$

а їх температурна залежність –

$$K_h = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{a_h} B_{b_h} C_{c_h}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{a_h} B_{b_h} C_{c_h}}}{RT}\right), \quad (67)$$

де $\Delta_{\text{assoc}}H_{A_{a_h}B_{b_h}C_{c_h}}$ та $\Delta_{\text{assoc}}S_{A_{a_h}B_{b_h}C_{c_h}}$ – ентальпії і ентропії утворення трикомпонентних асоціатів, які в подальшому позначені як $\Delta_{\text{assoc}}H_h$ та $\Delta_{\text{assoc}}S_h$.

В цьому випадку параметри моделі можуть бути знайдені рішенням системи $N + 6 = J + K + H + 6$ нелінійних рівнянь

$$x_j = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}}S_j}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}}H_j}{RT}\right)x_{A_1}^{a_j} x_{C_1}^{c_j}, \quad (68)$$

$$x_k = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}}S_k}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}}H_k}{RT}\right)x_{B_1}^{b_k} x_{C_1}^{c_k}, \quad (69)$$

$$x_h = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}}S_h}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}}H_h}{RT}\right)x_{A_1}^{a_h} x_{B_1}^{b_h} x_{C_1}^{c_h}, \quad (70)$$

$$a_A = x_{A_1} = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_n + b_n + c_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^{N=J+H} a_n x_n, \quad (71)$$

$$a_B = x_{B_1} = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_n + b_n + c_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^{N=K+H} b_n x_n, \quad (72)$$

$$a_C = x_{C_1} = x_C \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_n + b_n + c_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^{N=J+K+H} c_n x_n, \quad (73)$$

$$x_{A_1} + x_{B_1} + x_{C_1} + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} x_n = 1, \quad (74)$$

$$\Delta_m H = \frac{\left(\sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}}H_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}}H_k x_k + \sum_{h=1}^H \Delta_{\text{assoc}}H_h x_h + \Delta_m H_{A-B} \right)}{\left(1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_n + b_n + c_n - 1)x_n \right)}, \quad (75)$$

$$\Delta_m G^{\text{ex,L}} = \frac{\sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}}H_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}}H_k x_k + \sum_{h=1}^H \Delta_{\text{assoc}}H_h x_h + \Delta_m H_{A-B}}{1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n} -$$

$$T \frac{\left(\sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}} S_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}} S_k x_k + \sum_{h=1}^H \Delta_{\text{assoc}} S_h x_h + \Delta_m S_{A-B} \right)}{1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_j + b_k + c_n - 1) x_n}. \quad (76)$$

Всі подальші розрахунки проводилися в припущенні про незалежність прийнятих параметрів моделі від температури. Фізична картина взаємодії в розплавах накладає на рішення даної системи рівнянь, крім виконання умов (41)–(45), додаткову умову

$$0 < a_c < 1; \quad (77)$$

Процедура опису термодинамічних властивостей трикомпонентних розплавів в рамках MAP складається з наступних операцій: опису термодинамічних властивостей двокомпонентних розплавів в обмежуючих системах; з'ясування необхідності залучення уявлень про утворення в трикомпонентному розплаві потрійних асоціатів; знаходження параметрів потрійних асоціатів або параметрів математичних моделей, що описують внесок потрійної взаємодії.

Питання про необхідність використання в моделі асоційованого розчину потрійного розплаву параметрів, які пов'язані з утворенням потрійних асоціатів, може бути вирішене на підставі аналізу концентраційного ходу відповідних термодинамічних функцій змішування, наявності, знаку і характеру концентраційної залежності потрійного внеску та інформації про морфологічні особливості діаграми стану потрійної системи, в першу чергу, про утворення і характер плавлення її потрійних фаз.

Знаходження ентальпії і ентропії утворення потрійних асоціатів здійснювалося за методом найменших квадратів при апроксимації термодинамічних функцій змішування потрійних розплавів при фіксованих значеннях параметрів для відповідних обмежуючих двокомпонентних систем.

Подібний підхід має ряд переваг. По-перше, може бути створена база моделей асоційованого розчину розплавів обмежуючих двокомпонентних систем. По-друге, така база може бути з успіхом використана для опису термодинамічних властивостей розплавів потрійних систем, що мають суміжні подвійні системи. По-третє, при подібному підході в рамках CALPHAD-методу для знаходження параметрів потрійних асоціатів можуть бути використані не тільки дані про термодинамічні властивості потрійних розплавів, а й інформація про фазові рівноваги за участю розплавів в потрійній системі. По-четверте, подібний підхід може бути розширений для багатокомпонентних систем.

1.5 Моделювання енергії Гіббса багатокомпонентних розчинів

Для опису енергії Гіббса багатокомпонентних розчинів було використано наближення, при якому до уваги приймалися тільки парні і потрійні взаємодії компонентів, характерні для обмежуючих систем. Дане наближення не є безпідставним, і ґрунтується на багатому практичному досвіді, накопиченому при розробці термодинамічних баз даних, що описують властивості фаз і фазові рівноваги в багатокомпонентних системах, базових для розробки сталей [25], сплавів на основі міді [26], нікелю [27], алюмінію [28] та ін. В подібних базах даних практично повністю відсутні параметри, що відповідають за четверні взаємодії компонентів в системах і за взаємодії більш високого порядку.

Для опису концентраційної і температурної залежності енергії Гіббса багатокомпонентного рідкого сплаву системи А–В–С–D–E–... було використано вираз

$$G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = \sum_{i=A, B, C, \dots} x_i ({}^0G_i^L(T) - H_i^{SER}) + \Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T), \quad (78)$$

де $\Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T)$ – енергія Гіббса змішування, в яку входять ідеальна і надлишкова складові:

$$\Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = RT \sum_{i=A, B, C, \dots} x_i \ln x_i + \Delta_m G^{\text{ex}, L}(x_A, x_B, x_C, \dots, T). \quad (79)$$

В рамках прийнятої нами гіпотези термодинамічні функції змішування багатокомпонентного рідкого сплаву можуть бути описані на основі врахування всіх актуальних парних і потрійних взаємодій у ньому:

$$\begin{aligned} \Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = & RT \sum_{i=A, B, C, \dots} x_i \ln x_i + \Delta_m G_{A-B}^{\text{ex}, L}(x_A, x_B, T) + \\ & + \Delta_m G^{\text{ex}, L}(x_A, x_C, T) + \Delta_m G^{\text{ex}, L}(x_A, x_D, T) + \Delta_m G^{\text{ex}, L}(x_A, x_E, T) + \\ & + \Delta_m G^{\text{ex}, L}(x_B, x_C, T) + \Delta_m G^{\text{ex}, L}(x_B, x_D, T) + \Delta_m G^{\text{ex}, L}(x_B, x_E, T) + \\ & + \Delta_m G^{\text{ex}, L}(x_C, x_D, T) + \Delta_m G^{\text{ex}, L}(x_C, x_E, T) + \Delta_m G^{\text{ex}, L}(x_D, x_E, T) + \dots + \\ & + \Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex}, L}(x_A, x_B, x_C, T) + \Delta_m G_{A-B-D}^{\text{ex}, L}(x_A, x_B, x_D, T) + \\ & + \Delta_m G_{A-B-E}^{\text{ex}, L}(x_A, x_B, x_E, T) + \Delta_m G_{A-C-D}^{\text{ex}, L}(x_A, x_C, x_D, T) + \\ & + \Delta_m G_{A-C-E}^{\text{ex}, L}(x_A, x_C, x_E, T) + \Delta_m G_{A-D-E}^{\text{ex}, L}(x_A, x_D, x_E, T) + \\ & + \Delta_m G_{B-C-D}^{\text{ex}, L}(x_B, x_C, x_D, T) + \Delta_m G_{B-C-E}^{\text{ex}, L}(x_B, x_C, x_E, T) + \\ & + \Delta_m G_{B-D-E}^{\text{ex}, L}(x_B, x_D, x_E, T) + \Delta_m G_{C-D-E}^{\text{ex}, L}(x_C, x_D, x_E, T) + \dots \end{aligned} \quad (80)$$

Внески парних взаємодій, в залежності від характеру двокомпонентної системи, були описані за допомогою виразу (12), що базується на параметрах поліноміальних рівнянь Редліха-Кістера, або виразу (40), що базується на параметрах моделі асоційованого розчину. Внески потрійних взаємодій для переважної більшості трикомпонентних рідких сплавів були описані за виразом (22), що враховує внески окремих компонентів. Для ряду аморфоутворюючих систем внесок потрійної взаємодії був врахований через припущення про утворення трикомпонентних асоціатів у відповідності до (65).

Вираз для опису концентраційної і температурної залежності енергії Гіббса багатокомпонентного твердого розчину ϕ системи А–В–С–D–E–... містить аналогічні доданки, але він має також враховувати внесок можливого магнітного упорядкування в енергію Гіббса фази:

$$G^\phi(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = \sum_{i=A, B, C, \dots} x_i ({}^0G_i^\phi(T) - H_i^{SER}) + \Delta_m G^\phi(x_A, x_B, x_C, \dots, T) + \Delta G^{\text{mag}, \phi}(x_A, x_B, x_C, \dots, T). \quad (81)$$

Енергія Гіббса змішування багатокомпонентного твердого розчину ϕ $\Delta_m G^\phi(x_A, x_B, x_C, \dots, T)$ включає в себе ідеальну і надлишкову складові:

$$\Delta_m G^\phi(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = RT \sum_{i=A, B, C, \dots} x_i \ln x_i + \Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_B, x_C, \dots, T). \quad (82)$$

Надлишкова енергія Гіббса змішування $\Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_B, x_C, T)$ багатокомпонентного твердого розчину ϕ була описана виразом, що враховує всі актуальні парні і потрійні взаємодії:

$$\begin{aligned} \Delta_m G^\phi(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = & RT \sum_{i=A, B, C, \dots} x_i \ln x_i + \Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_B, T) + \\ & + \Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_C, T) + \Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_D, T) + \Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_E, T) + \\ & + \Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_B, x_C, T) + \Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_B, x_D, T) + \Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_B, x_E, T) + \\ & + \Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_C, x_D, T) + \Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_C, x_E, T) + \Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_D, x_E, T) + \dots + \\ & + \Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_B, x_C, T) + \Delta_m G_{A-B-D}^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_B, x_D, T) + \\ & + \Delta_m G_{A-B-E}^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_B, x_E, T) + \Delta_m G_{A-C-D}^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_C, x_D, T) + \\ & + \Delta_m G_{A-C-E}^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_C, x_E, T) + \Delta_m G_{A-D-E}^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_D, x_E, T) + \\ & + \Delta_m G_{B-C-D}^{\text{ex}, \phi}(x_B, x_C, x_D, T) + \Delta_m G_{B-C-E}^{\text{ex}, \phi}(x_B, x_C, x_E, T) + \\ & + \Delta_m G_{B-D-E}^{\text{ex}, \phi}(x_B, x_D, x_E, T) + \Delta_m G_{C-D-E}^{\text{ex}, \phi}(x_C, x_D, x_E, T) + \dots \end{aligned} \quad (83)$$

Також для фази ϕ , виходячи з аналогічних принципів, був врахований внесок магнітного упорядкування в енергію Гіббса $\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, x_C, \dots, T)$. В цьому виразі внески подвійних взаємодій в енергію Гіббса твердих фаз враховувались за допомогою виразу (16) на основі поліномів Редліха-Кістера. Внески потрійних взаємодій у випадку їх наявності були описані з використанням виразу (28). Внески, пов'язані з магнітним упорядкуванням в енергію Гіббса, для двокомпонентних систем були описані за допомогою виразів (17)–(19), а для трикомпонентних – виразами (29)–(31).

1.6 Параметри моделей термодинамічних властивостей рідких сплавів і твердих розчинів дво- і трикомпонентних систем

База даних для моделювання термодинамічних властивостей багатокомпонентних розплавів системи Cu–Fe–Co–Ni–Ti–Zr–Hf включає в себе інформацію про параметри моделей, що описують термодинамічні функції змішування в обмежуючих двокомпонентних і трикомпонентних системах.

В базі даних використана інформація про двадцять одну двокомпонентну систему, серед яких дванадцять відносяться до аморфоутворюючих систем перехідних металів $3d$ -серії і IVB-групи – Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Hf, Co–Ti, Co–Zr, Co–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf, шість систем сформовані $3d$ -перехідними металами – Cu–Fe, Cu–Co, Fe–Ni, Fe–Co, Co–Ni, Cu–Ni, і три системи утворені металами IVB-групи – Ti–Zr, Ti–Hf та Zr–Hf. Для опису термодинамічних властивостей рідких сплавів дванадцяти аморфоутворюючих систем база даних містить параметри MAP (40). Для дев'яти інших систем представлені параметри рівнянь з поліномами Редліха-Кістера (12).

База даних містить параметри потрійної взаємодії компонентів для розчинних фаз в двадцять одній трикомпонентній системі: Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni, Cu–Co–Ni, Fe–Ni–Ti, Fe–Ni–Zr, Fe–Ni–Hf, Co–Ni–Ti,

Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Co–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Fe–Ti–Zr, Co–Ti–Zr, Ni–Ti–Zr, Cu–Ti–Zr, Co–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf, і Cu–Ti–Hf.

Для рідких сплавів аморфоутворюючих систем Fe–Ni–Ti, Fe–Ni–Zr, Fe–Ni–Hf, Co–Ni–Ti, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Co–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Fe–Ti–Zr, Co–Ti–Zr, Cu–Ti–Zr, Co–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf і Cu–Ti–Hf в базу даних включені параметри потрібної взаємодії у відповідності до виразу (64). Представлені серед них параметри з нульовими значеннями для систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr, і Cu–Ti–Hf вказують на те, що їхня рівність нулю доведена експериментально в роботах, на які надано відповідне посилання. Для рідких сплавів аморфоутворюючих систем Cu–Ni–Zr і Ni–Ti–Zr використані параметри потрібної взаємодії у відповідності до виразу (76). Термодинамічні властивості рідких сплавів систем Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni, Cu–Co–Ni описані з урахуванням параметрів потрібної взаємодії згідно з виразом (22).

Для енергії Гіббса твердих розчинів двокомпонентних систем в базі даних зібрані параметри рівнянь з поліномами Редліха-Кістера (16). Внесок потрібної взаємодії компонентів в енергію Гіббса твердих розчинів описано виразом (28). Відповідні параметри включені в базу даних для ГЦК-фази систем Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni, Cu–Co–Ni, Fe–Ni–Ti, Cu–Ni–Ti, і ОЦК-фази систем Cu–Fe–Co, Fe–Ti–Zr, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf.

Відсутність в базі даних параметрів потрібної взаємодії для інших рідких і твердих розчинів вказує на те, що їх термодинамічні властивості можуть бути розраховані з використанням параметрів моделей енергії Гіббса змішування в обмежуючих двокомпонентних системах.

Також база даних містить параметри для опису внеску магнітного упорядкування в енергію Гіббса твердих розчинів систем Cu–Fe, Cu–Co, Fe–Ni, Fe–Co, Co–Ni, Cu–Ni, Fe–Ti, Ni–Ti і Cu–Fe–Ni.

Представлені в таблиці 2 параметри моделей надлишкової енергії Гіббса рідкої, ГЦК і ОЦК фаз обмежуючих дво- і трикомпонентних систем утворюють самоузгоджену базу даних.

Таблиця 2 – Параметри моделей, що описують надлишкову енергію
Гіббса рідких та твердих сплавів, Дж/моль

Система	Фаза	Параметри	Посилання
1	2	3	4
Cu-Fe	L	${}^0A_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = 73316,72; {}^0B_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = -142,79;$ ${}^0C_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = 15,82;$ ${}^1A_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = 9100,15; {}^1B_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = -5,94;$ ${}^2A_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = 2428,96; {}^3A_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = -233,62$	[5]
	(Cu,γFe), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu-Fe}}^{(\text{Cu},\gamma\text{Fe})} = 48885,74; {}^0B_{\text{Cu-Fe}}^{(\text{Cu},\gamma\text{Fe})} = -11,51;$ ${}^1A_{\text{Cu-Fe}}^{(\text{Cu},\gamma\text{Fe})} = 12687,16; {}^1B_{\text{Cu-Fe}}^{(\text{Cu},\gamma\text{Fe})} = -8,01;$ ${}^2A_{\text{Cu-Fe}}^{(\text{Cu},\gamma\text{Fe})} = 4054,11$	
	(αFe), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu-Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} = 40146,22; {}^0B_{\text{Cu-Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} = -4,91;$ $T_{\text{cCu-Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} = -41,4$	
Cu-Co	L	${}^0A_{\text{Cu-Co}}^{\text{L}} = 34709,9; {}^0B_{\text{Cu-Co}}^{\text{L}} = -3,971;$ ${}^1A_{\text{Cu-Co}}^{\text{L}} = -1164,9;$ ${}^2A_{\text{Cu-Co}}^{\text{L}} = 9639; {}^2B_{\text{Cu-Co}}^{\text{L}} = -4,651$	[29]
	(Cu,αCo), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu-Co}}^{(\text{Cu},\alpha\text{Co})} = 44537,3; {}^0B_{\text{Cu-Co}}^{(\text{Cu},\alpha\text{Co})} = -10,095;$ ${}^1A_{\text{Cu-Co}}^{(\text{Cu},\alpha\text{Co})} = -7489,4; {}^1B_{\text{Cu-Co}}^{(\text{Cu},\alpha\text{Co})} = 4,161;$ $T_{\text{cCu-Co}}^{(\text{Cu},\alpha\text{Co})} = 607,775$	
	(Cu,Co), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu-Co}}^{(\text{Cu},\text{Co})} = 35000$	[30]
Fe-Ni	L	${}^0A_{\text{Fe-Ni}}^{\text{L}} = -16911; {}^0B_{\text{Fe-Ni}}^{\text{L}} = 5,1622;$ ${}^1A_{\text{Fe-Ni}}^{\text{L}} = 10180; {}^1B_{\text{Fe-Ni}}^{\text{L}} = -4,146656$	[31]
	(γFe,Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Fe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = -12054; {}^0B_{\text{Fe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = 3,274;$ ${}^1A_{\text{Fe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = 11082; {}^1B_{\text{Fe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = -4,451;$ ${}^2A_{\text{Fe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = -725,8;$ $T_{\text{cFe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = 2133 - 682(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ni}});$ $B_{0\text{Fe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = 9,55 + 7,23(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ni}}) +$ $+5,93(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ni}})^2 + 6,18(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ni}})^3$	

1	2	3	4
Fe–Ni	(α Fe), ОЦК	${}^0A_{\text{Fe–Ni}}^{(\alpha\text{Fe})} = -956,63$; ${}^0B_{\text{Fe–Ni}}^{(\alpha\text{Fe})} = -1,28726$; ${}^1A_{\text{Fe–Ni}}^{(\alpha\text{Fe})} = 1789,03$; ${}^1B_{\text{Fe–Ni}}^{(\alpha\text{Fe})} = -1,92912$	[31]
Fe–Co	L	${}^0A_{\text{Fe–Co}}^{\text{L}} = -9753,82$; ${}^2A_{\text{Fe–Co}}^{\text{L}} = 505,82$	[32]
	(γ Fe, α Co), ГЦК	${}^0A_{\text{Fe–Co}}^{(\gamma\text{Fe},\alpha\text{Co})} = -8968,75$; ${}^1A_{\text{Fe–Co}}^{(\gamma\text{Fe},\alpha\text{Co})} = -1120,67$; $T_{\text{cFe–Co}}^{(\gamma\text{Fe},\alpha\text{Co})} = 283 - 879(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Co}})$; $B_{0\text{Fe–Co}}^{(\gamma\text{Fe},\alpha\text{Co})} = 8,407 + 3,644(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Co}})$	
	(α Fe), ОЦК	${}^0A_{\text{Fe–Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = -26222,7$; ${}^0B_{\text{Fe–Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = 125$; ${}^0C_{\text{Fe–Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = -15,502$; ${}^0D_{\text{Fe–Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = -724493,562$; ${}^2A_{\text{Fe–Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = 274,524$; ${}^2D_{\text{Fe–Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = 724493,562$; $T_{\text{cFe–Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = 590$; $B_{0\text{Fe–Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = 1,406 + 0,6617(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Co}})$	
Co–Ni	L	${}^0A_{\text{Co–Ni}}^{\text{L}} = 1331$	[34]
	(α Co,Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Co–Ni}}^{(\alpha\text{Co},\text{Ni})} = -800$; ${}^0B_{\text{Co–Ni}}^{(\alpha\text{Co},\text{Ni})} = 1,2629$; $T_{\text{cCo–Ni}}^{(\alpha\text{Co},\text{Ni})} = 411 - 99(x_{\text{Co}} - x_{\text{Ni}})$; $B_{0\text{Co–Ni}}^{(\alpha\text{Co},\text{Ni})} = 1,046 + 0,165(x_{\text{Co}} - x_{\text{Ni}})$	
	(Co,Ni), ОЦК	${}^0A_{\text{Co–Ni}}^{(\text{Co},\text{Ni})} = 50000$	
		$T_{\text{cCo–Ni}}^{(\text{Co},\text{Ni})} = 556 - 288(x_{\text{Co}} - x_{\text{Ni}})$; $B_{0\text{Co–Ni}}^{(\text{Co},\text{Ni})} = 0,474$	[34]
Cu–Ni	L	${}^0A_{\text{Cu–Ni}}^{\text{L}} = 14259$; ${}^0B_{\text{Cu–Ni}}^{\text{L}} = 0,45$	[35]
	(Cu,Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu–Ni}}^{(\text{Cu},\text{Ni})} = 6877,12$; ${}^0B_{\text{Cu–Ni}}^{(\text{Cu},\text{Ni})} = 4,6$; ${}^1A_{\text{Cu–Ni}}^{(\text{Cu},\text{Ni})} = -2450,1$; ${}^1B_{\text{Cu–Ni}}^{(\text{Cu},\text{Ni})} = 1,87$; $T_{\text{cCu–Ni}}^{(\text{Cu},\text{Ni})} = -935,5 - 594,9(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ni}})$; $B_{0\text{Cu–Ni}}^{(\text{Cu},\text{Ni})} = -0,7316 - 0,3174(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ni}})$	

1	2	3	4
Cu–Ni	(Cu,Ni), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu–Ni}}^{(\text{Cu,Ni})} = 10000$	[36]
Ti–Zr	L	${}^0A_{\text{Ti–Zr}}^{\text{L}} = -21700; {}^0B_{\text{Ti–Zr}}^{\text{L}} = 14,7$	[37]
	(β Ti,Zr), ОЦК	${}^0A_{\text{Ti–Zr}}^{(\beta\text{Ti,Zr})} = -9320,9; {}^0B_{\text{Ti–Zr}}^{(\beta\text{Ti,Zr})} = 11,85$	
Ti–Hf	L	${}^0A_{\text{Ti–Hf}}^{\text{L}} = -4993,5; {}^0B_{\text{Ti–Hf}}^{\text{L}} = -7,10316$	[38]
	(β Ti,Hf), ОЦК	${}^0A_{\text{Ti–Hf}}^{(\beta\text{Ti,Hf})} = 3003,24; {}^0B_{\text{Ti–Hf}}^{(\beta\text{Ti,Hf})} = -7,4114$	
Zr–Hf	L	${}^0A_{\text{Zr–Hf}}^{\text{L}} = 8749,64; {}^0B_{\text{Zr–Hf}}^{\text{L}} = -4,91269$	[39]
	(β Zr,Hf), ОЦК	${}^0A_{\text{Zr–Hf}}^{(\beta\text{Zr,Hf})} = -838,621$	
Fe–Ti	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Fe}_2\text{Ti}} = -97600; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Fe}_2\text{Ti}} = -45,13;$ $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{FeTi}} = -55800; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{FeTi}} = -7,5$	[20]
	(γ Fe), ГЦК	${}^0A_{\text{Fe–Ti}}^{(\gamma\text{Fe})} = -12840; {}^0B_{\text{Fe–Ti}}^{(\gamma\text{Fe})} = 11,1;$ ${}^1A_{\text{Fe–Ti}}^{(\gamma\text{Fe})} = -21348$	[40]
	(α Fe, β Ti), ОЦК	${}^0A_{\text{Fe–Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = -75176; {}^0B_{\text{Fe–Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = 26,43;$ ${}^1A_{\text{Fe–Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = 5467; {}^1B_{\text{Fe–Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = -1,82;$ ${}^2A_{\text{Fe–Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = 25262; {}^2B_{\text{Fe–Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = -15,83;$ $T_{\text{cFe–Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = 637,79$	
Fe–Zr	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Fe}_2\text{Zr}} = -129500; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Fe}_2\text{Zr}} = -57,6;$ $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{FeZr}} = -53600; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{FeZr}} = -11,6$	[20]
	(γ Fe), ГЦК	${}^0A_{\text{Fe–Zr}}^{(\gamma\text{Fe})} = -15135$	[40]
	(α Fe, β Zr), ОЦК	${}^0A_{\text{Fe–Zr}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Zr})} = -9225$	
Fe–Hf	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Fe}_2\text{Hf}} = -154600; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Fe}_2\text{Hf}} = -60;$ $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{FeHf}} = -75300; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{FeHf}} = -22,4$	[20]
	(γ Fe), ГЦК	${}^0A_{\text{Fe–Hf}}^{(\gamma\text{Fe})} = 12553; {}^1A_{\text{Fe–Hf}}^{(\gamma\text{Fe})} = 34770$	[40]
	(α Fe, β Hf), ОЦК	${}^0A_{\text{Fe–Hf}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Hf})} = -61205; {}^0B_{\text{Fe–Hf}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Hf})} = 32,23;$ ${}^1A_{\text{Fe–Hf}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Hf})} = 30202; {}^1B_{\text{Fe–Hf}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Hf})} = -15$	

1	2	3	4
Co–Ti	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Co}_2\text{Ti}} = -123200$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Co}_2\text{Ti}} = -50,5$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoTi}} = -115200$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoTi}} = -51,6$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoTi}_2} = -123200$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoTi}_2} = -50,5$	[41]
	(αCo), ГЦК	${}^0A_{\text{Co-Ti}}^{(\alpha\text{Co})} = -156968$; ${}^0B_{\text{Co-Ti}}^{(\alpha\text{Co})} = 72,9$	
	(βTi), ОЦК	${}^0A_{\text{Co-Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = -125053$; ${}^0B_{\text{Co-Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = 59,8$	
Co–Zr	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Co}_3\text{Zr}} = -161200$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Co}_3\text{Zr}} = -70,7$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoZr}} = -104300$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoZr}} = -42,8$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoZr}_2} = -168700$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoZr}_2} = -68,3$	[41]
	(αCo), ГЦК	${}^0A_{\text{Co-Zr}}^{(\alpha\text{Co})} = 12097$	
	(βZr), ОЦК	${}^0A_{\text{Co-Zr}}^{(\beta\text{Zr})} = -7037$; ${}^1A_{\text{Co-Zr}}^{(\beta\text{Zr})} = 119939$; ${}^1B_{\text{Co-Zr}}^{(\beta\text{Zr})} = -67,4$	
Co–Hf	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Co}_2\text{Hf}} = -150500$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Co}_2\text{Hf}} = -57,5$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoHf}} = -127200$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoHf}} = -53,1$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CoHf}_2} = -150500$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CoHf}_2} = -57,4$	[41]
	(αCo), ГЦК	${}^0A_{\text{Co-Hf}}^{(\alpha\text{Co})} = 2638$	
	(βHf), ОЦК	${}^0A_{\text{Co-Hf}}^{(\beta\text{Hf})} = -49661$; ${}^0B_{\text{Co-Hf}}^{(\beta\text{Hf})} = 25,3$	
Ni–Ti	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = -207300$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = -71,17$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{NiTi}} = -98568$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{NiTi}} = -24,16$	[42]
	(Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Ni-Ti}}^{(\text{Ni})} = -129220$; ${}^0B_{\text{Ni-Ti}}^{(\text{Ni})} = 41,7$; ${}^1A_{\text{Ni-Ti}}^{(\text{Ni})} = -119356$; ${}^2A_{\text{Ni-Ti}}^{(\text{Ni})} = 96785$; $T_{\text{cNi-Ti}}^{(\text{Ni})} = -4670$	
	(βTi), ОЦК	${}^0A_{\text{Ni-Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = -120347$; ${}^0B_{\text{Ni-Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = 27,9$; ${}^1A_{\text{Ni-Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = -40022$	
Ni–Zr	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{Zr}} = -234900$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{Zr}} = -85,6$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{NiZr}} = -107500$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{NiZr}} = -29,6$	[41]
	(Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Ni-Zr}}^{(\text{Ni})} = -69015$	
	(βZr), ОЦК	${}^0A_{\text{Ni-Zr}}^{(\beta\text{Zr})} = -21804$	
Ni–Hf	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{Hf}} = -282600$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{Hf}} = -127,2$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{NiHf}} = -133800$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{NiHf}} = -53,9$	[41]
	(Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Ni-Hf}}^{(\text{Ni})} = -50714$; ${}^0B_{\text{Ni-Hf}}^{(\text{Ni})} = 15$; ${}^1A_{\text{Ni-Hf}}^{(\text{Ni})} = 15000$; ${}^2A_{\text{Ni-Hf}}^{(\text{Ni})} = -10000$	

1	2	3	4
Ni–Hf	(βHf), ОЦК	${}^0A_{\text{Ni–Hf}}^{(\beta\text{Hf})} = 15000$	[43]
Cu–Ti	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}} = -29500$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}} = -10$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}_2} = -67500$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}_2} = -23,7$	[44]
	(Cu), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu–Ti}}^{(\text{Cu})} = -14326$; ${}^0B_{\text{Cu–Ti}}^{(\text{Cu})} = 2,9$	
	(βTi), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu–Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = -10881,2$; ${}^0B_{\text{Cu–Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = -9,66$; ${}^1A_{\text{Cu–Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = 2341,6$	
Cu–Zr	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = -66600$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = -21,3$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuZr}} = -70500$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuZr}} = -31,9$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuZr}_2} = -63600$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuZr}_2} = -16,6$	[37]
	(Cu), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu–Zr}}^{(\text{Cu})} = 3040$	
	(βZr), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu–Zr}}^{(\beta\text{Zr})} = -11214$	
Cu–Hf	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuHf}} = -60500$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuHf}} = -20,2$; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuHf}_3} = -127200$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuHf}_3} = -46,0$	[45]
	(Cu), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu–Hf}}^{(\text{Cu})} = 6576,2$	
	(βHf), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu–Hf}}^{(\beta\text{Hf})} = -5825,7$	
Cu–Fe–Co	L	$L_{\text{Co}}^{\text{L}} = -207885,7 - 120,25T$; $L_{\text{Cu}}^{\text{L}} = -32445,31 - 2,32T$; $L_{\text{Fe}}^{\text{L}} = 1628,58 - 8,17T$	[32]
	(Cu, γFe, αCo), ГЦК	$L_{\text{Co}}^{(\text{Cu}, \gamma\text{Fe}, \alpha\text{Co})} = -7411$; $L_{\text{Fe}}^{(\text{Cu}, \gamma\text{Fe}, \alpha\text{Co})} = -60353 + 25,728 \cdot T$	
	(αFe), ОЦК	$L_{\text{Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = L_{\text{Cu}}^{(\alpha\text{Fe})} = L_{\text{Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} = -39510$	
Cu–Fe–Ni	L	$L_{\text{Cu}}^{\text{L}} = -52087 + 12,642T$; $L_{\text{Fe}}^{\text{L}} = -37431 + 28,286T$; $L_{\text{Ni}}^{\text{L}} = 151450 - 107,050T$	[31]
	(Cu, γFe, Ni), (Cu), (γFe), ГЦК	$L_{\text{Cu}}^{(\text{Cu}, \gamma\text{Fe}, \text{Ni})} = -130430 + 70,251T$; $L_{\text{Fe}}^{(\text{Cu}, \gamma\text{Fe}, \text{Ni})} = 78396 - 65,505T$; $L_{\text{Ni}}^{(\text{Cu}, \gamma\text{Fe}, \text{Ni})} = -57712 + 48,594T$; $T_{\text{cCu}}^{(\text{Cu}, \gamma\text{Fe}, \text{Ni})} = T_{\text{cFe}}^{(\text{Cu}, \gamma\text{Fe}, \text{Ni})} =$ $= T_{\text{cNi}}^{(\text{Cu}, \gamma\text{Fe}, \text{Ni})} = 7000$;	

1	2	3	4
Cu–Fe–Ni	(Cu,γFe,Ni), (Cu), (γFe), ГЦК	$B_{0Cu}^{(Cu,\gamma Fe,Ni)} = B_{0Fe}^{(Cu,\gamma Fe,Ni)} =$ $= B_{0Ni}^{(Cu,\gamma Fe,Ni)} = 20$	[31]
Cu–Co–Ni	L	$L_{Co}^L = -27500 + 15T; L_{Cu}^L = -15150$	[46]
	(Cu,αCo,Ni), ГЦК	$L_{Co}^{(Cu,\alpha Co,Ni)} = 44100 - 40T;$ $L_{Cu}^{(Cu,\alpha Co,Ni)} = -19900 + 11 \cdot T$	
Fe–Ni–Ti	L	$L_{Fe}^L = 161400; L_{Ni}^L = 41800; L_{Ti}^L = -976500$	[19]
	(γFe,Ni), ГЦК	$L_{Fe}^{(\gamma Fe, Ni)} = L_{Ni}^{(\gamma Fe, Ni)} = L_{Ti}^{(\gamma Fe, Ni)} =$ $= -26039 + 22,026T$	[47]
Fe–Ni–Zr	L	$L_{Fe}^L = 770600; L_{Ni}^L = -521700;$ $L_{Zr}^L = 342400$	[19]
Fe–Ni–Hf	L	$L_{Fe}^L = -40600; L_{Ni}^L = 754100;$ $L_{Hf}^L = -643900$	[19]
Co–Ni–Ti	L	$L_{Co}^L = 798200; L_{Ni}^L = 1331300;$ $L_{Ti}^L = -331700$	[48]
Cu–Fe–Ti	L	$L_{Cu}^L = -408276; L_{Fe}^L = -400106;$ $L_{Ti}^L = -530793$	[21]
Cu–Fe–Zr	L	$L_{Cu}^L = -40074; L_{Fe}^L = -74101;$ $L_{Zr}^L = -826859$	[21]
Cu–Fe–Hf	L	$L_{Cu}^L = -2822; L_{Fe}^L = -370576;$ $L_{Hf}^L = -453189$	[21]
Cu–Co–Hf	L	$L_{Cu}^L = 134200; L_{Co}^L = 43200;$ $L_{Hf}^L = -497700$	[49]
Cu–Ni–Ti	L	$L_{Cu}^L = L_{Ni}^L = L_{Ti}^L = 0$	[50]
	(Cu,Ni), ГЦК	$L_{Cu}^Y = -200000; L_{Ni}^Y = -50000;$ $L_{Ti}^Y = 250000$	[51]
Cu–Ni–Zr	L	$\Delta_{assoc}H_{CuNi3Zr} = -188200;$ $\Delta_{assoc}S_{CuNi3Zr} = -33,9$	[18]

1	2	3	4
Cu–Ni–Hf	L	$L_{\text{Cu}}^{\text{L}} = L_{\text{Ni}}^{\text{L}} = L_{\text{Hf}}^{\text{L}} = 0$	[50]
Fe–Ti–Zr	L	$L_{\text{Fe}}^{\text{L}} = -291300; L_{\text{Ti}}^{\text{L}} = 853100;$ $L_{\text{Zr}}^{\text{L}} = -80580$	[52]
	(α Fe),(β Ti,Zr), ОЦК	$L_{\text{Fe}}^{(\alpha\text{Fe}),(\beta\text{Ti,Zr})} = L_{\text{Zr}}^{(\alpha\text{Fe}),(\beta\text{Ti,Zr})} = -40000;$ $L_{\text{Ti}}^{(\alpha\text{Fe}),(\beta\text{Ti,Zr})} = -95503 + 167,67T$	[47]
Co–Ti–Zr	L	$L_{\text{Co}}^{\text{L}} = 607300; L_{\text{Ti}}^{\text{L}} = -571700;$ $L_{\text{Zr}}^{\text{L}} = 258300$	[52]
Ni–Ti–Zr	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{TiZr}} = -336100; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{TiZr}} = -105$	[18]
Cu–Ti–Zr	L	$L_{\text{Cu}}^{\text{L}} = L_{\text{Ti}}^{\text{L}} = L_{\text{Zr}}^{\text{L}} = 0$	[16]
	(β Ti,Zr), ОЦК	$L_{\text{Cu}}^{(\beta\text{Ti,Zr})} = L_{\text{Ti}}^{(\beta\text{Ti,Zr})} = L_{\text{Zr}}^{(\beta\text{Ti,Zr})} = -12000$	
Co–Ti–Hf	L	$L_{\text{Co}}^{\text{L}} = 29000; L_{\text{Ti}}^{\text{L}} = 332400;$ $L_{\text{Hf}}^{\text{L}} = -249500$	[54]
Ni–Ti–Hf	L	$L_{\text{Ni}}^{\text{L}} = -203605; L_{\text{Ti}}^{\text{L}} = 450669;$ $L_{\text{Hf}}^{\text{L}} = -850000$	[17]
Cu–Ti–Hf	L	$L_{\text{Cu}}^{\text{L}} = L_{\text{Ti}}^{\text{L}} = L_{\text{Hf}}^{\text{L}} = 0$	[53]
	(β Ti,Hf), ОЦК	$L_{\text{Cu}}^{(\beta\text{Ti,Hf})} = 30000; L_{\text{Ti}}^{(\beta\text{Ti,Hf})} =$ $= -1228188 + 1057 \cdot T; L_{\text{Hf}}^{(\beta\text{Ti,Hf})} = 0$	

Крім того, представлені в базі даних параметри як для дво-, так і для трикомпонентних систем відображають закономірності зміни термодинамічних функцій змішування розплавів в гомологічних рядах. Для двокомпонентних систем це гомологічні ряди Fe–(Ti,Zr,Hf), Co–(Ti,Zr,Hf), Ni–(Ti,Zr,Hf), Cu–(Ti,Zr,Hf), Fe–(Co,Ni,Cu) і Cu–3d-Me. Залучені для розробки бази даних трикомпонентні системи можна вишикувати в наступні гомологічні ряди: Fe–(Co,Ni)–Cu і Co–Ni–(Ti,Zr,Hf), Cu–Fe–(Ti,Zr,Hf), Cu–Co–(Ti,Zr,Hf), Cu–Ni–(Ti,Zr,Hf), Fe–Ni–(Ti,Zr,Hf), Cu–(Fe,Ni)–Ti, Cu–(Fe,Ni)–Zr, Cu–(Fe,Co,Ni)–Hf, Ni–Ti–(Zr,Hf), Ni–Zr–(Ti,Hf), Ni–Hf–(Ti,Zr), Ti–Zr–(Co,Ni,Cu), Ti–Hf–(Co,Ni,Cu), Zr–Hf–(Ni, Cu). Таким чином,

база даних надає можливість не тільки описати термодинамічні властивості фаз, а й відображає закономірний характер їх зміни в зазначених вище гомологічних рядах. Ця обставина виключає вплив випадкових факторів на результат подальших розрахунків.

Порядок елементів в назві двокомпонентних і трикомпонентних систем, які різняться за набором компонентів та їхнім числом, в таблиці 2 відповідає порядку елементів в багатоконпонентній системі Cu–Fe–Co–Ni–Ti–Zr–Hf.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 **Dinsdale, A. T.** SGTE data for pure elements / A.T. Dinsdale // CALPHAD. — 1991. — Vol. 15, No. 4. — P. 317–425.
- 2 **Inden, G.** Determination of chemical and magnetic interchange energies in bcc alloys. III. Application to ferromagnetic alloys / G. Inden // Z. Metallkd. — 1977. — Vol. 68. — P. 529–534.
- 3 **Hillert, M.** A model for alloying effects in ferromagnetic metals / M. Hillert, M. Jarl // CALPHAD. — 1978. — Vol. 2. — P. 227–238.
- 4 **Guillermet, A.F.** The representation of thermodynamic properties at high pressures / A.F. Guillermet, P. Gustafson, M. Hillert // J. Phys. Chem. Solids. — 1985. — Vol. 46, No. 12. — P. 1427–1429.
- 5 **Turchanin, M. A.** Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper–iron system / M.A. Turchanin, P.G. Agraval, I.V. Nikolaenko // J. Phase Equilibria. — 2003. — Vol. 24, No. 4. — P. 307–319.
- 6 **Turchanin, M.A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3 d-metals. III. Copper–chromium system / M. Turchanin // Powder Metall. Met. Ceram. — 2006. — Vol. 45. — P. 457–467.
- 7 **Turchanin, M.A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3 d-metals. IV. Copper–manganese system / M. Turchanin, P. Agraval, A. Abdulov // Powder Metall. Met. Ceram. — 2006. — Vol. 45. — P. 569–581.
- 8 **Turchanin, M.A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3 d-metals. II. The copper–vanadium system / M. Turchanin // Powder Metall. Met. Ceram. — 2006. — Vol. 45. — P. 272–278.
- 9 **Muggianu, Y. M.** Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth–gallium–tin at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial excess functions of mixing / Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros // J. Chimie Phys. — 1975. — Vol. 72, No. 1. — P. 83–88.
- 10 **Пригожин, И.** Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей. — Новосибирск: Наука, 1966. — 510 с. с.
- 11 **Sommer, F.** Calorimetric investigations of liquid alkaline earth metal alloys / F. Sommer, J. Lee, B. Predel // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1983. — Vol. 87, No. 9. — P. 792–797.
- 12 **Schmid, R.** A thermodynamic study on an associated solution model for liquid alloys / R. Schmid, Y.A. Chang // CALPHAD. — 1985. — Vol. 9, No. 4. — P. 363–382.
- 13 **Морачевский, А.Г.** Анализ поведения функции избыточной стабильности на основе модели идеального ассоциированного раствора. Система $A_1+B_1+A_1B_m$ / А. Морачевский, А. Мокриевич, Е. Майорова // ЖОХ. — 1989. — Т. 59, № 6. — С. 1209–1214.
- 14 **Турчанин, М. А.** О применении теории идеального ассоциированного раствора для описания температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов / М.А. Турчанин, И.В. Белоколенко, П.Г. Агравал // Расплавы. — 2001. — № 1. — С. 58–69.

- 15 **Turchanin, A. A.** Thermodynamics of undercooled liquid and amorphous binary metallic alloys / A.A. Turchanin, M.A. Turchanin, P.G. Agraval // *J. Metastable and Nanocryst. Mater.* — 2001. — Vol. 10. — P. 481–486.
- 16 **Turchanin, M. A.** Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. III. Cu–Ti–Zr system / M. Turchanin, T.Y. Velikanova, P. Agraval, A. Abdulov, others // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2008. — Vol. 47, No. 9–10. — P. 586–606.
- 17 **Turchanin, M. A.** Calorimetric Investigation of the Mixing Enthalpy of Liquid Hf–Ni–Ti Alloys and Thermodynamic Properties and Chemical Ordering in Quaternary Liquid Cu–Hf–Ni–Ti Alloys / M. Turchanin, P. Agraval, L. Dreval, A. Vodopyanova // *J. Phase Equilib. Diffusion.* — 2020. — Vol. 41. — P. 469–490.
- 18 **Turchanin, M. A.** Thermodynamics and Chemical Ordering of Liquid Cu–Hf–Ni–Ti–Zr Alloys / M. Turchanin, P. Agraval, L. Dreval, A. Vodopyanova // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* — 2021. — Vol. 42, No. 5. — P. 623–646.
- 19 **Turchanin, M.A.** Interaction of Components in Glass-Forming Melts of Iron and Nickel with Titanium, Zirconium, and Hafnium II. Temperature–Concentration Dependence of Thermodynamic Mixing Functions of Liquid Alloys / M. Turchanin, L. Dreval, P. Agraval, V. Korsun, A. Vodopyanova // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2022. — Vol. 60, No. 11–12. — P. 727–737.
- 20 **Agraval, P. G.** Thermodynamic properties of iron melts with titanium, zirconium, and hafnium / P. Agraval, L. Dreval, M. Turchanin // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2017. — Vol. 55, No. 11–12. — P. 707–716.
- 21 **Agraval, P. G.** Interaction of components in Cu–Fe glass-forming melts with titanium, zirconium, and hafnium. II. Temperature–concentration dependence of thermodynamic mixing functions / P. Agraval, L. Dreval, M. Turchanin // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2017. — Vol. 56, No. 5–6. — P. 323–332.
- 22 **Turchanin, M.A.** Temperature–composition dependence of thermodynamic mixing functions of liquid alloys of copper with rare-earth metals / M. Turchanin // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2011. — Vol. 50, No. 7–8. — P. 512–527.
- 23 **Турчанин, М.А.** Термодинамика жидких сплавов меди с переходными металлами : Автореф. дис. докт. хим. наук: 02.00.04. / Турчанин М. А. — Киев. ун-т. им. Тараса Шевченко, 2007.
- 24 **Турчанин, М. А.** Термодинамика жидких сплавов железа с цирконием / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.Р. Абдулов // *Расплавы.* — 2006. — № 6. — С. 25–29.
- 25 **Coelho, G.C.** Thermodynamic calculations for Nb-containing high-speed steels and white-cast-iron alloys / G. Coelho, J. Golczewski, H. Fischmeister // *Metall. Mater. Trans. A.* — 2003. — Vol. 34, No. 9. — P. 1749–1758.
- 26 **Liu, X.J.** Thermodynamic database on microsolders and copper-based alloy systems / X. Liu, I. Ohnuma, C. Wang, M. Jiang, R. Kainuma, K. Ishida, M. Ode, T. Koyama, H. Onodera, T. Suzuki // *J. Electronic Materials.* — 2003. — Vol. 32, No. 11. — P. 1265–1272.

- 27 **Dupin, N.** A thermodynamic database for Ni-base superalloys / N. Dupin, B. Sundman // *Scand. J. Metall.* — 2001. — Vol. 30, No. 3. — P. 184–192.
- 28 **Cui, S.** Thermodynamic modeling of the quaternary Al–Cu–Mg–Si system / S. Cui, I.-H. Jung // *CALPHAD.* — 2017. — Vol. 57. — P. 1–27.
- 29 **Turchanin, M.A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3 d-metals. V. Copper–cobalt system / M. Turchanin, P. Agraval // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2007. — Vol. 46. — P. 77–89.
- 30 **Турчанін, М. А.** Звіт про науково-дослідницьку роботу Д-07-2015 “Термодинамічне дослідження багатокомпонентних розплавів перехідних металів для створення кристалічних та аморфних високоентропійних сплавів. (заключний) / М.А. Турчанін, М.А., П.Г. Агравал, Т.Я. Великанова, Л.О. Древал, В.А. Корсун, Г.О. Водоп’янова. — Краматорськ: ДДМА, 2017. — 332 с.
- 31 **Dreval, L.A.** Thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Ni system / L.A. Dreval, M.A. Turchanin, P.G. Agraval // *J. All. Compd.* — 2014. — Vol. 587. — P. 533–543.
- 32 **Turchanin, M.A.** Mixing enthalpies of liquid alloys and thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Co system / M. Turchanin, L. Dreval, A. Abdulov, P. Agraval // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2011. — Vol. 50, No. 1–2. — P. 98–116.
- 33 **Dreval, L.A.** Cu–Fe–Co system: Verification of the high-temperature phase equilibria and thermodynamic modeling of the low-temperature phase relations involving ordered phase / L. Dreval, M. Turchanin, P. Agraval, Y. Du // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2018. — Vol. 56. — P. 546–555.
- 34 **Guillermot, F.** Assessment of the thermodynamic properties of the Ni–Co system / F. Guillermot // *Z. Metallkd.* — 1987. — Vol. 78, No. 9. — P. 639–647.
- 35 **Turchanin, M. A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. VI. Copper–nickel system / M.A. Turchanin, P.G. Agraval // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2007. — Vol. 46, No. 9–10. — P. 467–477.
- 36 **Turchanin, M. A.** Mixing enthalpies of liquid alloys and thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Ni system / M.A. Turchanin, T.Y. Velikanova, L.A. Dreval, e.a. // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2009. — Vol. 48, No. 11–12. — P. 672–692.
- 37 **Turchanin, M. A.** Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. II. Cu–Zr and Ti–Zr systems / M. Turchanin, P. Agraval, A. Abdulov // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* — 2008. — Vol. 47, No. 7–8. — P. 428.
- 38 **Bittermann, H.** Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron–hafnium–titanium (B–Hf–Ti) / H. Bittermann, P. Rogl // *J. Phase Equilibria.* — 1997. — Vol. 18, No. 1. — P. 24–47.
- 39 **Bittermann, H.** Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system C–Hf–Zr (Carbon–Zirconium–Hafnium) / H. Bittermann, P. Rogl // *J. Phase Equilibria.* — 2002. — Vol. 23, No. 3. — P. 218–235.
- 40 **Agraval, P.** Thermodynamic assessment of the glass-forming Fe–(Ti, Zr, Hf) systems / P.G. Agraval, M. Turchanin, L.A. Dreval // *XVIII Intern. Scientific*

- Conf. New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng., Czestochowa, Poland, 31 May -2 June, 2017. — 2017. — P. 47–52.
- 41 **Турчанин, М. А.** Расчет метастабильных фазовых равновесий с участием переохлажденной жидкости и оценка концентрационных интервалов аморфизации расплавов систем (Co, Ni, Cu)–IVA–металл / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал // Фізико–хімія конденсованих систем і міжфазних границь: Збірник наукових праць. — К.: Видавничо–поліграфічний центр „Київський університет”, 2003. — С. 134–141.
- 42 **Агравал, П. Г.** Термодинамическое моделирование стабильных и метастабильных фазовых превращений в системе Ni–Ti / П.Г. Агравал, А.Р. Абдулов, Л.А. Древаль, М.А. и др. // Вестник ДГМА. — 2011. — № 4(25). — С. 6–13.
- 43 **Turchanin, M.A.** Prediction of glass formation composition ranges for multicomponent melts in the framework of the CALPHAD method / M.A. Turchanin, P.G. Agraval, T.Y. Velikanova, A.A. Vodopyanova // Powder Metall. Met. Ceram. — 2018. — Vol. 57–70, No. 1–2.
- 44 **Turchanin, M. A.** Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. I. Cu–Ti system / M. Turchanin, P. Agraval, A. Abdulov // Powder Metall. Met. Ceram. — 2008. — Vol. 47, No. 5–6. — P. 344–360.
- 45 **Turchanin, M. A.** Thermodynamic assessment of the copper–hafnium system / M. Turchanin, P. Agraval // Powder Metall. Met. Ceram. — 2008. — Vol. 47, No. 3–4. — P. 223–233.
- 46 **Curiotto, S.** Thermodynamics and mechanism of demixing in undercooled Cu–Co–Ni alloys / S. Curiotto, L. Battezzati, E. Johnson, N. Pryds // Acta Mater. — 2007. — Vol. 55, No. 19. — P. 6642–6650.
- 47 **Турчанин, М.А.** Звіт з науково–дослідної роботи Д-04-2019 Експериментальні та теоретичні закономірності термодинаміки розплавів багатокомпонентних аморфоутворюючих систем перехідних металів (заключний) / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, Л.А. Древаль, Г.О. Водоп’янова, В.А. Корсун, А.С. Підченко. — Краматорськ: ДДМА, 2021. — 313 с.
- 48 **Турчанин, М.А.** Ентальпії змішування рідких сплавів трикомпонентної аморфоутворюючої системи Co–Ni–Ti при 1873 К / Турчанин, М.А., П.Г. Агравал, В.А. Корсун, Г.О. Водоп’янова, К.С. Сарана, Л.О. Древаль // Перспективні технології, матеріали й обладнання в ливарному виробництві: матеріали ІХ Міжнародної науково-технічної конференції, 25–27 вересня 2023 р., м. Краматорськ, Україна / під заг. ред. А. М. Фесенка, М. А. Турчанина. — Краматорськ : ДДМА: 2023. — С. 127–129.
- 49 **Турчанин, М.А.** Звіт з науково–дослідної роботи Д-01-2022 Термодинаміка багатокомпонентних розплавів перехідних металів як наукова основа розробки аморфних сплавів (проміжний) Етап 1. Експериментальне дослідження ентальпій змішування розплавів Co–Ti–Zr та Co–Cu–Hf. Моделювання термодинамічних властивостей розплавів Co–Ti–Hf, Co–Ti–Zr та Co–Cu–Hf. Підготовка вихідних даних і термодинамічний опис системи Co–Ti та підготовка вихідних даних для термодинамічного опису системи Co–Hf / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, Л.А.

- Древаль, Н.І. Усенко, Г.О. Водоп'янова, В.А. Корсун. — Краматорськ: ДДМА, 2022. — 201 с.
- 50 **Турчанин, М. А.** Термодинамические свойства многокомпонентных аморфообразующих жидких сплавов / М.А. Турчанин, П.Г. Агравал, А.А. Водопьянова // Укр. Хім. Журн. — 2018. — Т. 84, № 5. — С. 34–49.
- 51 **Zhu, W.J.** Experimental study and thermodynamic assessment of the Cu–Ni–Ti system / W. Zhu, L. Duarte, C. Leinenbach // CALPHAD. — 2014. — Vol. 47. — P. 9–22.
- 52 **Турчанін, М.А.** Термодинамічні властивості аморфоутворюючих трикомпонентних рідких сплавів (Fe,Co,Ni,Cu)–Ti–Zr. II. Температурно-концентраційна залежність термодинамічних функцій змішування і хімічне впорядкування в рідких сплавах / М.А. Турчанін, П.Г. Агравал, Г.О. Водоп'янова, В.А. Корсун // Порош. металургія. — 2023. — № 11/12.
- 53 **Turchanin, M.A.** Thermodynamic assessment of the glass-forming Cu–Ti–Hf system / M. Turchanin, P. Agraval, G. Vodopyanova // Powder Metall. Met. Ceram. — 2023. — Vol. 61, No. 11. — P. 708–726.
- 54 **Turchanin, M.** Mixing enthalpy of the Co–Ti–Hf liquid alloys and regularities of the function change in the row of the ternary (Co, Ni, Cu)–Ti–Hf glass-forming melts / M. Turchanin, P. Agraval, L. Dreval, A. Vodopyanova, V. Korsun // Materials Today: Proceedings. — 2022. — Vol. 62. — P. 7681–7685.