

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ

УДК 669.017:546.56'82'832

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

Донбаська державна машинобудівна академія,
вул. Академічна, 72, м. Краматорськ, Донецька обл., Україна, 84313
*E-mail: phch@dgma.donetsk.ua

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ОПИС АМОРФОУТВОРЮЮЧОЇ СИСТЕМИ Cu–Ti–Hf

У рамках CALPHAD-методу вперше розроблено термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf, який враховує наявність областей гомогенності сполук Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , CuTi , Cu_5Hf , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$ і утворення безперервного твердого розчину $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Hf})_2$ — γ -фази в трикомпонентній системі. Основою для розрахунків стали термодинамічні описи граничних двокомпонентних систем та дані про фазові перетворення та ентальпію змішування розплавів у трикомпонентній системі. Для моделювання термодинамічних властивостей інтерметалічних сполук з областю гомогенності був використаний Compound Energy Formalism. Для опису складної температурної залежності термодинамічних властивостей розплавів в інтервалі від температури існування рівноважних розплавів до температури аморфізації була використана модель асоційованого розчину. За результатами розрахунків побудовано ізотермічні перетини, політермічні перерізи, проекції поверхонь ліквідуса та солідуса і реакційну схему діаграми стану системи. Рідка фаза бере участь в одинадцяти чотирифазних неваріантних реакціях, що перебігають в температурному інтервалі 1138–1541 К. Розраховані діаграми метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів Cu–Ti–Hf і граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів. Показано, що переохолоджені розплави в широкій концентраційній області є термодинамічно стабільними по відношенню до граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів. Прогнозована по відношенню до положенню ліній $T_0^{L/\phi}$ і $x_0^{L/\phi}$ концентраційна область аморфізації розплавів Cu–Ti–Hf загартуванням з рідини становить $x_{\text{Cu}} \approx 0,16\text{--}0,80$.

Ключові слова: термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf, діаграма стану, метастабільні фазові перетворення, концентраційна область аморфізації розплавів.

Вступ

Розплави системи є перспективними об'єктами для одержання швидкозагартованих та об'ємних аморфних сплавів. У роботах [1–7] показано, що методами швидкого загартування можуть бути отримані аморфні сплави системи Cu–Ti в інтервалі складів від 25 до 72% (ат.) титану. В [8–12] методом спінінгування були отримані швидкозагартовані аморфні сплави Cu–Hf в концентраційному інтервалі від 30 до 70% (ат.) гафнію. В [10, 13, 14] методом спінінгування були виготовлені аморфні стрічки сплавів системи Cu–Ti–Hf: $\text{Cu}_{0,60}\text{Ti}_x\text{Hf}_{0,40-x}$ ($x = 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,30$ і $0,40$) [10];

© М.А. ТУРЧАНІН, П.Г. АГРАВАЛ, Г.О. ВОДОП'ЯНОВА, 2022

$\text{Cu}_{0,55}\text{Ti}_x\text{Hf}_{0,45-x}$ ($x = 0,05-0,45$) і $\text{Cu}_{0,65}\text{Ti}_x\text{Hf}_{0,35-x}$ ($x = 0,05-0,35$) [13]; $\text{Cu}_{0,50}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}$ [14]. В [10] литтям в мідний кокіль були отримані об'ємні аморфні сплави системи Cu-Ti-Hf товщиною від 2 до 4 мм. Аморфний сплав найбільшої товщини (4 мм) мав склад $\text{Cu}_{0,60}\text{Ti}_{0,15}\text{Hf}_{0,25}$. В [13] методом всмоктування в мідний кокіль були отримані об'ємні аморфні сплави товщиною 2 мм для складів $\text{Cu}_{0,55}\text{Ti}_x\text{Hf}_{0,45-x}$ ($x = 0,15-0,30$) і $\text{Cu}_{0,65}\text{Ti}_x\text{Hf}_{0,35-x}$ ($x = 0,05, 0,15$ і $0,20$). Товщина окремих сплавів досягала 4 мм. В [15] методом лиття в мідний кокіль були отримані об'ємні аморфні сплави $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x-y}\text{Hf}_y$ ($x = 0,575-0,625$; $y = 0,225-0,2875$) товщиною від 2,4 до 4 мм, а для сплавів $\text{Cu}_{0,575}\text{Ti}_{0,15}\text{Hf}_{0,275}$ і $\text{Cu}_{0,60}\text{Ti}_{0,125}\text{Hf}_{0,275}$ була досягнута товщина 6 мм.

Для пояснення відомих складів аморфних сплавів і науково обґрунтованого прогнозування концентраційних областей утворення цих матеріалів необхідно побудувати моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей фаз, що конкурують в ході аморфного тверднення рідини, і мати уявлення про характер фазових перетворень за участю відповідних розплавів. Тому метою даної роботи є розробка термодинамічного опису системи в рамках CALPHAD-методу та моделювання фазових перетворень за участю рідкої фази. При розробці такого опису важливо врахувати температурну залежність термодинамічних властивостей розплавів в інтервалі від температури існування рівноважних розплавів до температури аморфізації. Основою для розрахунків стали термодинамічні описи граничних двокомпонентних систем і дані про фазові перетворення та властивості фаз в трикомпонентній системі.

Всі розрахунки в рамках CALPHAD-методу виконані з використанням програми Thermo-Calc for Academic Use. Параметри термодинамічних моделей були оптимізовані за допомогою модуля PARROT.

Вихідні дані для проведення розрахунків і параметри моделей термодинамічних властивостей фаз

Представлений в даній роботі термодинамічний опис трикомпонентної системи Cu-Ti-Hf ґрунтується на термодинамічних описах двокомпонентних систем Cu-Ti [16], Cu-Hf [17] і Ti-Hf [18], результатах дослідження ізотермічних перетинів системи при 973 і 1073 К [19], даних про температуру ліквідуса окремих сплавів, досліджених у [13, 20, 21], та результатах калориметричного дослідження ентальпії змішування розплавів при 1873 К [22]. Інформація про досліджені області концентрацій і температур та використані експериментальні методи представлена в табл. 1.

В системі утворюється тринадцять кристалічних фаз: (Cu) , $(\alpha(\text{Ti}, \text{Hf}))$, $(\beta(\text{Ti}, \text{Hf}))$, Cu_4Ti , Cu_2Ti , Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , CuTi , Cu_5Hf , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, Cu_8Hf_3 , $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, γ -фаза (безперервний твердий розчин $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Hf})_2$ між ізоструктурними сполуками CuTi_2 та CuHf_2) [19]. Як було встановлено в роботі [19], бінарні інтерметалічні фази Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , CuTi , Cu_5Hf , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$ мають різні за протяжністю області гомогенності в трикомпонентній системі. Відповідно до результатів [19], потрібні інтерметалічні сполуки в системі не утворюються.

Таблиця 1

Інформація про роботи, присвячені експериментальному дослідженню сплавів системи Cu–Ti–Hf

Посилання	Експериментальні методи	Температура, склад, досліджена фазова область
[13]	Диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК) і диференційний термічний аналіз (ДТА)	Температури ліквідуса і солідуса сплавів $\text{Cu}_{55}\text{Ti}_x\text{Hf}_{45-x}$ ($x = 0,05\text{--}0,45$) та $\text{Cu}_{65}\text{Ti}_x\text{Hf}_{35-x}$ ($x = 0,05\text{--}0,35$)
[20, 21]	ДСК, оптична мікроскопія (ОМ), сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ), локальний рентгеноспектральний аналіз (ЛРСА)	Температури ліквідуса і солідуса сплавів $\text{Cu}_{57,5}\text{Ti}_{15}\text{Hf}_{27,5}$, $\text{Cu}_{65}\text{Ti}_{15}\text{Hf}_{20}$ і $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{10}\text{Hf}_{30}$
[22]	Ізопериболічна калориметрія	Парціальні ентальпії змішування титану (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Hf}} = 3/1$, $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,25$) і гафнію (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 3/1$, $x_{\text{Hf}} = 0\text{--}0,5$) та ізотерма інтегральної ентальпії змішування при 1873 К
[19]	ОМ, СЕМ, рентгенівський фазовий аналіз (РФА), методи наноіндексації	Ізотермічні перетини при 973 та 1073 К, дослідження відпалених зразків та дифузійних трійок

Для ізотермічного перетину при 973 К у роботі [19] визначено наступний набір трифазних областей: $(\alpha(\text{Ti}, \text{Hf})) + (\beta(\text{Ti}, \text{Hf})) + \gamma$, $\text{CuTi} + \gamma + \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, $\text{CuTi} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, $\text{Cu}_4\text{Ti}_3 + \text{CuTi} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $(\alpha(\text{Ti}, \text{Hf})) + (\beta(\text{Ti}, \text{Hf})) + \gamma$, $\text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_5\text{Hf} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ та $(\text{Cu}) + \text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_5\text{Hf}$. Для ізотермічного перетину при 1073 К в [19] встановлено існування фазових областей: $(\alpha(\text{Ti}, \text{Hf})) + (\beta(\text{Ti}, \text{Hf})) + \gamma$, $\text{CuTi} + \gamma + \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, $\text{CuTi} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, $\text{Cu}_4\text{Ti}_3 + \text{CuTi} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $(\text{Cu}) + \text{Cu}_5\text{Hf} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $(\text{Cu}) + \text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_4\text{Ti} + \text{Cu}_3\text{Ti}_2 + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ та $\text{Cu}_3\text{Ti}_2 + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 + \text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$.

У [13, 20, 21] були визначені температури ліквідуса і солідуса сплавів у концентраційних областях $\text{Cu}_{0,55}\text{Ti}_x\text{Hf}_{0,45-x}$ ($x = 0,05\text{--}0,45$) та $\text{Cu}_{0,65}\text{Ti}_x\text{Hf}_{0,35-x}$ ($x = 0,05\text{--}0,35$). Авторами робіт [20, 21] встановлено наявність евтектичного перетворення за участю $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ фази при 1130 ± 3 К.

Результати калориметричного дослідження [22] показали, що компоненти системи інтенсивно взаємодіють у розплавах, наслідком чого є від'ємні значення інтегральної ентальпії змішування. Така взаємодія є характерною для аморфоутворюючих розплавів.

Енергія Гіббса рідкого або твердого розчину ϕ була представлена виразом

$$G^\phi(x_A, x_B, x_C, T) = \sum_{i=A,B,C} x_i ({}^\circ G_i^\phi(T) - H_i^{\text{SER}}) + RT \sum_{i=A,B,C} x_i \ln(x_i) + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T), \quad (1)$$

де ${}^\circ G_i^\phi(T) - H_i^{\text{SER}}$ — енергія Гіббса чистого елемента $i = \text{Cu}, \text{Ti}, \text{Hf}$ зі структурою ϕ (рідина L, ГЦК розчин (Cu), ГЦУ розчин (α), ОЦК розчин (β)) [23]; $\Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$ — надлишкова складова енергії Гіббса розчину ϕ :

$$\Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) = \Delta_m G_{A-B}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T) + \Delta_m G_{A-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_C, T) + \Delta_m G_{B-C}^{\text{ex},\phi}(x_B, x_C, T) + \Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T). \quad (2)$$

В останньому виразі $\Delta_m G_{A-B}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T)$, $\Delta_m G_{A-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_C, T)$ і $\Delta_m G_{B-C}^{\text{ex},\phi}(x_B, x_C, T)$ — це надлишкові внески в енергію Гіббса розчинних фаз на основі чистих компонентів у граничних бінарних системах. Опис цих внесків для граничних твердих розчинів двокомпонентних систем і рідкої фази системи Ti–Hf виконано за допомогою моделі з поліномами Редліха–Кістера:

$$\Delta_m G_{A-B}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T) = x_A x_B \sum_{i=0}^v {}^i L_{A-B}^{\phi} (x_A - x_B)^i, \quad (3)$$

де v — ступінь поліному Редліха–Кістера, ${}^i L_{A-B}^{\phi} = {}^i A_{A-B}^{\phi} + {}^i B_{A-B}^{\phi} T$ — параметри, що описують надлишковий внесок в енергію Гіббса фази ϕ .

Для опису $\Delta_m G_{A-B}^{\text{ex},L}$ розплавів систем Cu–Ti і Cu–Hf, яким властива сильна взаємодія компонентів, була використана модель асоційованого розчину [24–28]. В цьому випадку надлишкові термодинамічні функції змішування розплаву визначаються параметрами моделі — числом асоціатів, їх складом, ентальпіями $\Delta_{\text{assoc}} H_n$ і ентропіями $\Delta_{\text{assoc}} S_n$ утворення двокомпонентних асоціатів:

$$\Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_B, T) = f(\Delta_{\text{assoc}} H_n, \Delta_{\text{assoc}} S_n). \quad (4)$$

Як було показано в наших роботах, використання МАР є переважним для опису складної температурно-концентраційної залежності надлишкових термодинамічних функцій змішування двокомпонентних [16, 17, 25, 26, 29–35], трикомпонентних [28, 36–41] і багатокомпонентних [37, 38, 42] розплавів аморфоутворюючих систем.

Внесок потрійної взаємодії в енергію Гіббса трикомпонентних твердих розчинів $\Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$ був описаний за допомогою рівняння Редліха–Кістера–Муджіану [43]:

$$\Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) = x_A x_B x_C (x_A L_A^{\phi} + x_B L_B^{\phi} + x_C L_C^{\phi}), \quad (5)$$

де L_A^{ϕ} , L_B^{ϕ} і L_C^{ϕ} — параметри потрійної взаємодії. За допомогою виразу (5) була описана енергія Гіббса трикомпонентних фаз (Cu), (α (Ti, Hf)) і (β (Ti, Hf)). Для трикомпонентних рідких сплавів в ході термодинамічної оптимізації системи перевірялись гіпотези про необхідність урахування параметрів потрійної взаємодії L_A^L , L_B^L і L_C^L та/або утворення трикомпонентних асоціатів.

Енергія Гіббса стехіометричної двокомпонентної сполуки була описана виразом

$$G^{A_k B_l}(T) = \frac{k}{k+l} ({}^\circ G_A^{\text{SER}} - H_A^{\text{SER}}) + \frac{l}{k+l} ({}^\circ G_B^{\text{SER}} - H_B^{\text{SER}}) + \Delta_f H^{A_k B_l} - \Delta_f S^{A_k B_l} T, \quad (6)$$

де $\Delta_f H^{A_k B_l}$, $\Delta_f S^{A_k B_l}$ — стандартні ентальпія і ентропія утворення сполуки. Вираз (6) використано для опису енергії Гіббса фаз Cu_2Ti і Cu_8Hf_3 .

Для моделювання термодинамічних властивостей інтерметалічних сполук з областю гомогенності був використаний Compound Energy Formalism (CEF) [44, 45]. У рамках CEF для опису температурно-концентраційної залежності енергії Гіббса сполуки CuTi , що має область гомогенності в подвійній і потрійній системах, була використана підграткова формула $(\underline{\text{Cu}}, \underline{\text{Ti}})_{0,50} : (\text{Cu}, \underline{\text{Ti}}, \text{Hf})_{0,50}$. У цій формулі першою підграткою прийнята підгратка міді, а другою — підгратка титану. Енергія Гіббса такої сполуки, в розрахунку на один моль атомів, була описана виразом:

$$\begin{aligned} G^{\text{CuTi}} = & y_{\text{Cu}}^1 y_{\text{Cu}}^2 G_{\text{Cu:Cu}}^{\text{CuTi}} + y_{\text{Cu}}^1 y_{\text{Ti}}^2 G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{CuTi}} + y_{\text{Cu}}^1 y_{\text{Hf}}^2 G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{CuTi}} + \\ & + y_{\text{Ti}}^1 y_{\text{Cu}}^2 G_{\text{Ti:Cu}}^{\text{CuTi}} + y_{\text{Ti}}^1 y_{\text{Ti}}^2 G_{\text{Ti:Ti}}^{\text{CuTi}} + y_{\text{Ti}}^1 y_{\text{Hf}}^2 G_{\text{Ti:Hf}}^{\text{CuTi}} + \\ & + RT \left(0,5 \sum_{i=\text{Cu,Ti}} y_i^1 \ln(y_i^1) + 0,5 \sum_{j=\text{Cu,Ti,Hf}} y_j^2 \ln(y_j^2) \right) + \\ & + \sum_{j=\text{Cu,Ti,Hf}} y_{\text{Cu}}^1 y_{\text{Ti}}^1 y_j^2 L_{\text{Cu,Ti};j}^{\text{CuTi}} + \\ & + \sum_{i=\text{Cu,Ti}} y_i^1 (y_{\text{Cu}}^2 y_{\text{Ti}}^2 L_{i;\text{Cu,Ti}}^{\text{CuTi}} + y_{\text{Cu}}^2 y_{\text{Hf}}^2 L_{i;\text{Cu,Hf}}^{\text{CuTi}} + y_{\text{Ti}}^2 y_{\text{Hf}}^2 L_{i;\text{Ti,Hf}}^{\text{CuTi}}), \end{aligned} \quad (7)$$

де y_{Cu}^1 , y_{Ti}^1 , y_{Cu}^2 , y_{Ti}^2 і y_{Hf}^2 — частки компонентів у першій і другій підгратках; $G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{CuTi}}$ — енергія Гіббса сполуки CuTi стехіометричного складу; $G_{\text{Cu:Cu}}^{\text{CuTi}}$, $G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{CuTi}}$, $G_{\text{Ti:Cu}}^{\text{CuTi}}$, $G_{\text{Ti:Ti}}^{\text{CuTi}}$ і $G_{\text{Ti:Hf}}^{\text{CuTi}}$ — енергії Гіббса утворення гіпотетичних сполук, в яких підгратки зайняті атомами елементів, зазначених внизу; $L_{\text{Cu,Ti};j}^{\text{CuTi}}$, $L_{i;\text{Cu,Ti}}^{\text{CuTi}}$, $L_{i;\text{Cu,Hf}}^{\text{CuTi}}$ і $L_{i;\text{Ti,Hf}}^{\text{CuTi}}$ — параметри, що характеризують взаємодію компонентів в підгратках.

Для фази Cu_4Ti , яка має область гомогенності в двокомпонентній системі і склад якої може бути представлений підгратковою формулою $(\underline{\text{Cu}}, \underline{\text{Ti}})_{0,80} : (\text{Cu}, \underline{\text{Ti}})_{0,20}$, енергія Гіббса була описана виразом:

$$\begin{aligned} G^{\text{Cu}_4\text{Ti}} = & y_{\text{Cu}}^1 y_{\text{Cu}}^2 G_{\text{Cu:Cu}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} + y_{\text{Cu}}^1 y_{\text{Ti}}^2 G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} + y_{\text{Ti}}^1 y_{\text{Cu}}^2 G_{\text{Ti:Cu}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} + y_{\text{Ti}}^1 y_{\text{Ti}}^2 G_{\text{Ti:Ti}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} + \\ & + RT \left(0,8 \sum_{i=\text{Cu,Ti}} y_i^1 \ln(y_i^1) + 0,2 \sum_{j=\text{Cu,Ti}} y_j^2 \ln(y_j^2) \right) + \\ & + \sum_{j=\text{Cu,Ti,Hf}} y_{\text{Cu}}^1 y_{\text{Ti}}^1 y_j^2 L_{\text{Cu,Ti};j}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} + \sum_{i=\text{Cu,Ti}} y_i^1 y_{\text{Cu}}^2 y_{\text{Ti}}^2 L_{i;\text{Cu,Ti}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}}, \end{aligned} \quad (8)$$

де y_{Cu}^1 , y_{Ti}^1 , y_{Cu}^2 , y_{Ti}^2 — частки компонентів у першій і другій підгратках; $G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}}$ — енергія Гіббса сполуки Cu_4Ti стехіометричного складу; $G_{\text{Cu:Cu}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}}$, $G_{\text{Ti:Cu}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}}$ і $G_{\text{Ti:Ti}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}}$ — енергії Гіббса гіпотетичних сполук з аналогічною структурою; $L_{\text{Cu,Ti};j}^{\text{Cu}_4\text{Ti}}$ і $L_{i;\text{Cu,Ti}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}}$ — параметри, що характеризують взаємодію компонентів в підгратках.

Склад сполуки $A_k B_l$, яка є стехіометричною в двокомпонентній системі і має обмежену розчинність компонента С в трикомпонентній системі, мо-

же бути представлений підгратковою формулою $(\underline{A})_k : (\underline{B}, \underline{C})_l$. Енергія Гіббса такої сполуки описана виразом:

$$G^{A_k(B,C)_l} = {}^2y_B G_{A:B}^{A_k B_l} + {}^2y_C G_{A:C}^{A_k C_l} + \frac{l}{k+l} RT ({}^2y_B \ln {}^2y_B + {}^2y_C \ln {}^2y_C) + {}^2y_B {}^2y_C L_{A:B,C}^{A_k Me_l}, \quad (9)$$

де 2y_B і 2y_C — частки компонентів у другій підгратці; $G_{A:B}^{A_k B_l}$ — енергія Гіббса сполуки $A_k B_l$ стехіометричного складу і $G_{A:C}^{A_k C_l}$ енергія Гіббса гіпотетичної сполуки $A_k C_l$ з аналогічною структурою; $L_{A:B,C}^{A_k Me_l}$ — параметр, що характеризує взаємодію В і С у другій підгратці. Такою моделлю описана енергія Гіббса фаз Cu_5Hf , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, Cu_3Ti_2 та Cu_4Ti_3 .

Для опису складу і енергії Гіббса γ -фази, яка є безперервним твердим розчином між ізоструктурними сполуками CuTi_2 та CuHf_2 , були використані підграткова формула $(\underline{\text{Cu}})_{0,333} : (\underline{\text{Ti}}, \underline{\text{Hf}})_{0,667}$ і вираз

$$G^\gamma = {}^2y_{\text{Ti}} G_{\text{Cu:Ti}}^\gamma + {}^2y_{\text{Hf}} G_{\text{Cu:Hf}}^\gamma + \frac{2}{3} RT ({}^2y_{\text{Ti}} \ln {}^2y_{\text{Ti}} + {}^2y_{\text{Hf}} \ln {}^2y_{\text{Hf}}) + {}^2y_{\text{Ti}} {}^2y_{\text{Hf}} L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^\gamma \quad (10)$$

в якому ${}^2y_{\text{Ti}}$ і ${}^2y_{\text{Hf}}$ — частки титану та гафнію у другій підгратці; $G_{\text{Cu:Ti}}^\gamma$ і $G_{\text{Cu:Hf}}^\gamma$ — енергії Гіббса стехіометричних сполук CuTi_2 і CuHf_2 ; $L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^\gamma$ — параметр, що характеризує взаємодію титану та гафнію у другій підгратці.

Результуючий набір параметрів моделей, що описують енергію Гіббса фаз, представлений в табл. 2.

Результати розрахунків

Розрахунки показали, що задовільний опис ізотерми інтегральної ентальпії змішування розплавів Cu-Ti-Hf при 1873 К [22] може бути досягнутий без використання потрібних асоціатів і параметрів потрібної взаємодії компонентів. Таким чином, термодинамічні функції змішування трикомпонентних розплавів системи були описані в рамках MAP з урахуванням параметрів утворення двокомпонентних асоціатів CuTi і CuTi_2 для системи Cu-Ti [16] та CuHf і CuHf_3 для системи Cu-Hf [17] разом з параметром взаємодії для розплавів системи Ti-Hf [18] (табл. 2). Як видно з рис. 1, розраховані у такий спосіб ізоентальпійні лінії поверхні $\Delta_m H$ добре узгоджуються з експериментальними результатами, представленими в [22].

Як видно з рис. 2, а, б, розраховані ізотермічні перетини при 973 і 1073 К задовільно узгоджуються з даними роботи [19]. Встановлені в [19] границі областей гомогенності фаз показані на рисунку символами: круглими чорними — результати досліджень рівноважних сплавів, а світлими — результати досліджень дифузійних трійок. Помітна різниця спостерігається лише між розрахованою та експериментальною областю гомогенності CuTi -фази. Розрахована область виявляється дещо вужчою. На рис. 2, в, г показані розраховані при 1250 та 1273 К ізотермічні перетини за участю розплавів. При 1250 К (рис. 2, в) спостерігаються три відокремлені

концентраційні області існування рідкої фази, які пов'язані з евтектиками ϵ_{10} , ϵ_{11} та ϵ_{14} в системі Cu–Ti. При 1273 К (рис. 2, з) наявні дві концентраційні області існування рідкої фази, одна з яких зі сторони системи Cu–Ti проникає на сторону Cu–Hf, де пов'язана з евтектикою ϵ_8 .

Таблиця 2

Параметри моделей енергії Гіббса (Дж/моль) фаз системи Cu–Ti–Hf

Фаза	Параметри	Посилання
L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}} = -29500$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}} = -10,0$;	[16]
	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}_2} = -67500$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}_2} = -23,7$;	[16]
	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuHf}} = -60500$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuHf}} = -20,2$;	[17]
	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuHf}_3} = -127200$; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuHf}_3} = -46,0$;	[17]
	${}^0L_{\text{Ti-Hf}}^{\text{L}} = -4993,5 - 7,103T$	[18]
(Cu): (Cu, Ti, Hf)	${}^0L_{\text{Cu-Ti}}^{(\text{Cu})} = -14326 + 2,900T$;	[16]
	${}^0L_{\text{Cu-Hf}}^{(\text{Cu})} = 6576,2$;	[17]
	${}^0L_{\text{Ti-Hf}}^{(\text{Cu})} = 10000$	Д.р.*
$(\alpha(\text{Ti, Hf}))$: (Cu, Ti, Hf)	${}^0L_{\text{Cu-Ti}}^{(\alpha(\text{Ti, Hf}))} = -10000$;	[16]
	${}^0L_{\text{Cu-Hf}}^{(\alpha(\text{Ti, Hf}))} = 36122,2$;	[17]
	${}^0L_{\text{Ti-Hf}}^{(\alpha(\text{Ti, Hf}))} = 13644 - 10,638T$	[18]
$(\beta(\text{Ti, Hf}))$: (Cu, Ti, Hf)	${}^0L_{\text{Cu-Ti}}^{(\beta(\text{Ti, Hf}))} = -10881,2 - 9,660T$; ${}^1L_{\text{Cu-Ti}}^{(\beta(\text{Ti, Hf}))} = 2341,6$;	[16]
	${}^0L_{\text{Cu-Hf}}^{(\beta(\text{Ti, Hf}))} = -5825,7$;	[17]
	${}^0L_{\text{Ti-Hf}}^{(\beta(\text{Ti, Hf}))} = 3003,2 - 6,577T$;	[18]
	$L_{\text{Cu}}^{(\beta(\text{Ti, Hf}))} = 300000$; $L_{\text{Hf}}^{(\beta(\text{Ti, Hf}))} = 0$;	Д.р.
	$L_{\text{Ti}}^{(\beta(\text{Ti, Hf}))} = -1228188 + 1057 \cdot T$	Д.р.
Cu ₄ Ti: (Cu,Ti) _{0,80} :(Cu,Ti) _{0,20}	$G_{\text{Cu:Cu}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} = {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 5000$; $G_{\text{Ti:Ti}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} = {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} + 5000$;	[16]
	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} = 4/5 {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 1/5 {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - 7603,0 + 3,120T$;	[16]
	$G_{\text{Ti:Cu}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} = 4/5 {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} + 1/5 {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 17603,0 - 3,120T$;	[16]
	${}^0L_{\text{Cu,Ti:Cu}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} = {}^0L_{\text{Cu,Ti:Ti}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} = -35823 + 17,42T$;	[16]
	${}^0L_{\text{Cu,Cu,Ti}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} = {}^0L_{\text{Ti,Cu,Ti}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}} = -4009,8 - 2,726T$	[16]
Cu ₂ Ti: (Cu) _{0,667} :(Ti) _{0,333}	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_2\text{Ti}} = 2/3 {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 1/3 {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - 9871,0$	[16]
Cu ₃ Ti ₂ : (Cu) _{0,60} :(Ti, Hf) _{0,40}	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_3\text{Ti}_2} = 3/5 {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 2/5 {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - 13927,0 + 2,078T$;	[16]
	$G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{Cu}_3\text{Ti}_2} = 3/5 {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 2/5 {}^\circ G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} - 8927,0 + 2,078 \cdot T$;	Д.р.
Cu ₄ Ti ₃ : (Cu) _{0,571} :(Ti, Hf) _{0,429}	${}^0L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{Cu}_4\text{Ti}_3} = -5125$	Д.р.

Фаза	Параметри	Посилання
CuTi: (Cu,Ti) _{0,5} :(Cu, Ti, Hf) _{0,5}	$G_{\text{Cu:Cu}}^{\text{CuTi}} = {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 5000$; $G_{\text{Ti:Ti}}^{\text{CuTi}} = {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} + 5000$;	[16]
	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{CuTi}} = 0,5 \cdot {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 0,5 \cdot {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - 17534,0 + 3,372T$;	[16]
	$G_{\text{Ti:Cu}}^{\text{CuTi}} = 0,5 \cdot {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 0,5 \cdot {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} + 27534,0 - 3,372T$;	[16]
	${}^0L_{\text{Cu,Ti:Cu}}^{\text{CuTi}} = {}^0L_{\text{Cu,Ti:Ti}}^{\text{CuTi}} = 1000$;	[16]
	${}^0L_{\text{Cu:Cu,Ti}}^{\text{CuTi}} = {}^0L_{\text{Ti:Cu,Ti}}^{\text{CuTi}} = 10000$;	[16]
	$G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{CuTi}} = 0,5 \cdot {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 0,5 \cdot {}^\circ G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} + 12534 + 3,372T$;	Д.р.
	$G_{\text{Ti:Hf}}^{\text{CuTi}} = 0,5 \cdot {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} + 0,5 \cdot {}^\circ G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} + 12534 + 3,372T$;	Д.р.
	${}^0L_{\text{Cu:Cu,Hf}}^{\text{CuTi}} = {}^0L_{\text{Ti:Cu,Hf}}^{\text{CuTi}} = 10000$;	Д.р.
	${}^0L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{CuTi}} = -45000 + 7,500T$; ${}^0L_{\text{Ti:Ti,Hf}}^{\text{CuTi}} = 0$	Д.р.
γ : (Cu) _{0,33} :(Ti, Hf) _{0,67}	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\gamma} = 1/3 {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 2/3 {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - 24220,0 + 8,500T$;	[16]
	$G_{\text{Cu:Hf}}^{\gamma} = 1/3 {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 2/3 {}^\circ G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} - 19174,3 + 3,380T$;	[17]
	${}^0L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\gamma} = 71$; ${}^1L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\gamma} = -9020$	Д.р.
Cu ₅ Hf: (Cu) _{0,833} :(Ti, Hf) _{0,167}	$G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{Cu}_5\text{Hf}} = 5/6 \cdot {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 1/6 \cdot {}^\circ G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} - 9908,9 + 1,372T$;	[17]
	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_5\text{Hf}} = 5/6 \cdot {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 1/6 \cdot {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - 4909,9 + 1,372T$;	Д.р.
	${}^0L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{Cu}_5\text{Hf}} = -20000 + 18,87T$	Д.р.
Cu ₅₁ Hf ₁₄ : (Cu) _{0,785} :(Ti, Hf) _{0,215}	$G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}} = 51/65 {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 14/65 {}^\circ G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} - 12871,5 + 2,000T$;	[17]
	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}} = 51/65 {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 14/65 {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - 7871,5 + 2,000T$;	Д.р.
	${}^0L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}} = 930$	Д.р.
Cu ₈ Hf ₃ : (Cu) _{0,727} :(Ti, Hf) _{0,273}	$G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{Cu}_8\text{Hf}_3} = 8/11 {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 3/11 {}^\circ G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} - 13628,6 + 2,030T$	[17]
Cu ₁₀ Hf ₇ : (Cu) _{0,588} :(Ti, Hf) _{0,412}	$G_{\text{Cu:Hf}}^{\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7} = 10/17 {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 7/17 {}^\circ G_{\text{Hf}}^{\text{SER}} - 15498,8 + 2,210T$;	[17]
	$G_{\text{Cu:Ti}}^{\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7} = 10/17 {}^\circ G_{\text{Cu}}^{\text{SER}} + 7/17 {}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - 10498,8 + 2,210T$;	Д.р.
	${}^0L_{\text{Cu:Ti,Hf}}^{\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7} = -5500$	Д.р.

*Дана робота.

Розраховані політермічні розрізи діаграми стану Cu_{0,33}Hf_{0,67}–Cu₃₃Ti₆₇, Cu_{0,50}Hf_{0,50}–Cu_{0,50}Ti_{0,50} та Cu_{0,65}Hf_{0,35}–Cu_{0,65}Ti_{0,35} представлені на рис. 3. На рис. 3, а показано квазібінарний розріз Cu_{0,33}Hf_{0,67}–Cu_{0,33}Ti_{0,67}, що відповідає безперервному твердому розчину між ізоструктурними сполуками

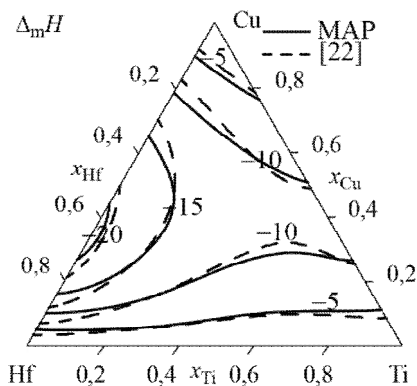


Рис. 1. Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Cu–Ti–Hf при 1873 К, розрахована в рамках MAP (безперервні лінії) та відповідно до [22] (штрихові лінії)

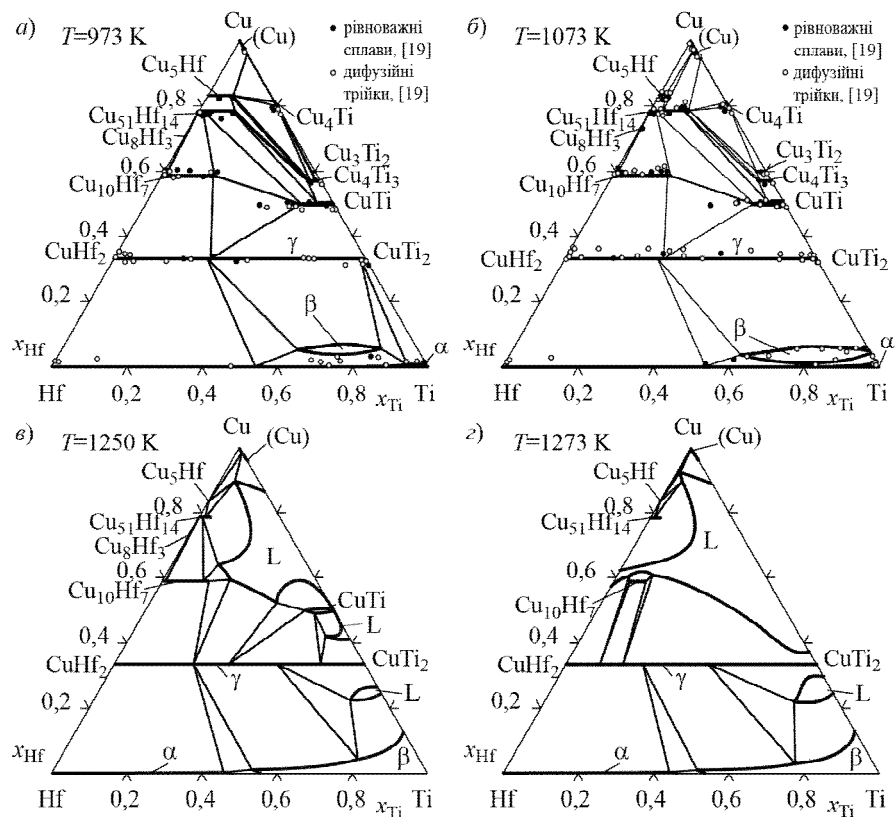


Рис. 2. Розраховані ізотермічні перетини системи Cu–Ti–Hf: а) 973 К; б) 1073 К; в) 1250 К; г) 1273 К

CuTi₂ та CuHf₂ — γ -фазі. Як видно з даного розрізу, розчинення титану в сполуці CuHf₂ термічно стабілізує її, що призводить до утворення γ -фази з максимальною температурою плавлення 1644 К для сплаву Cu_{0,333}Ti_{0,076}Hf_{0,591}.

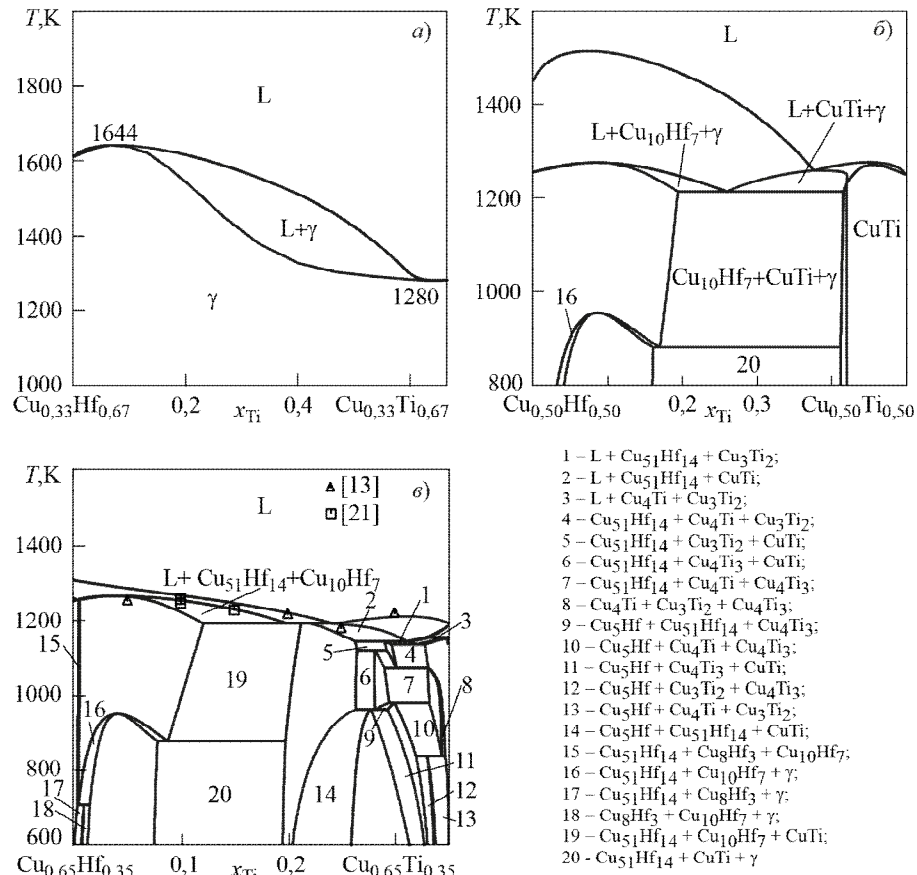


Рис. 3. Розраховані політермічні перерізи системи Cu–Ti–Hf: а) $\text{Cu}_{0,33}\text{Hf}_{0,67}$ – $\text{Cu}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}$; б) $\text{Cu}_{0,50}\text{Hf}_{0,50}$ – $\text{Cu}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}$; в) $\text{Cu}_{0,65}\text{Hf}_{0,35}$ – $\text{Cu}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}$

Мінімальна температура плавлення γ -фази — 1280 К — властива сплаву $\text{Cu}_{0,333}\text{Ti}_{0,650}\text{Hf}_{0,017}$. На рис. 3, б продемонстрована точка конгруентного плавлення CuTi -фази, яка в трикомпонентній системі становить 1277 К для сплаву $\text{Cu}_{0,500}\text{Ti}_{0,047}\text{Hf}_{0,453}$ і перевищує відповідну величину в двокомпонентній системі — 1251 К для сплаву $\text{Cu}_{0,505}\text{Ti}_{0,495}$ [16]. Відповідно до результатів розрахунків, максимальна розчинність гафнію в CuTi -фазі становить $x_{\text{Hf}} = 0,088$ при температурі 880 К, яка відповідає неваріантній евтектоїдній реакції E_3 . На рис. 3, в символами також показані експериментальні точки для температур ліквідуса [13, 21]. Як видно з даного рисунку, результати експериментальних вимірювань і розрахунків для розрізу $\text{Cu}_{0,65}\text{Hf}_{0,35}$ – $\text{Cu}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}$ задовільно узгоджуються між собою. З політермічних розрізів (рис. 3) видно зниження температури ліквідуса в частині діаграми стану, що наближається до двокомпонентної системи Cu–Ti.

Проекція поверхні ліквідуса діаграми стану системи та її збільшені ділянки показані на рис. 4. На ній присутні області первинної кристалізації фаз (Cu), α , β , Cu_4Ti , Cu_2Ti , Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , CuTi , Cu_5Hf , $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, Cu_8Hf_3 , $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, γ . Серед них можна відзначити домінуючі області первинної кристалізації $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, CuTi , β - та γ -фаз, які займають переважну більшість

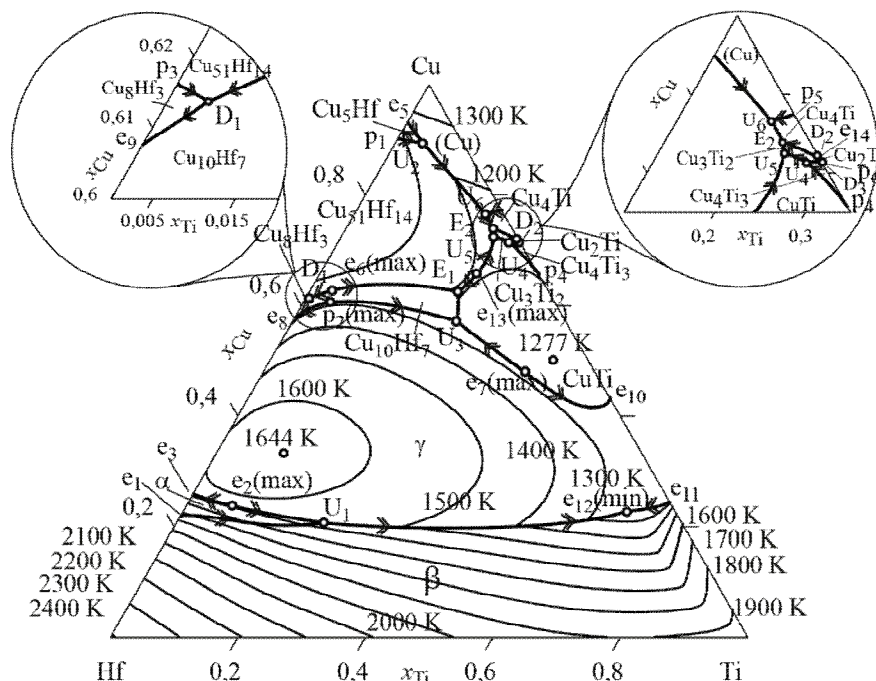


Рис. 4. Розрахована проекція поверхні ліквідуса діаграми стану системи Cu–Ti–Hf та її збільшені ділянки

площі концентраційного трикутника. На проекції поверхні ліквідуса вказано встановлений в результаті розрахунків тип неваріантних реакцій, згадувані області первинної кристалізації фаз, а подвійними стрілками позначено напрямки зниження температури уздовж моноваріантних ліній на ліквідусі.

Фаза Cu_3Ti_2 утворюється в системі Cu–Ti як точкова сполука при 1150 K за евтектоїдною реакцією $\text{Cu}_2\text{Ti} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{Ti}_2$. У системі Cu–Ti–Hf вона утворюється по реакції D_2 : $\text{L} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Ti} + \text{Cu}_3\text{Ti}_2$ при 1157 K і має склад $\text{Cu}_{0,600}\text{Ti}_{0,399}\text{Hf}_{0,001}$. Права вставка до рис. 4 демонструє наявність області первинної кристалізації цієї фази на поверхні ліквідуса. Максимальна розчинність гафнію в Cu_3Ti_2 -фазі, відповідно до результатів розрахунків, становить $x_{\text{Hf}} = 0,035$ при 1146 K.

Згідно з результатами розрахунку, трикомпонентна рідка фаза бере участь в одинадцяти чотирифазних неваріантних реакціях, що перебігають в температурному інтервалі 1138–1541 K (табл. 3). За результатами розрахунків, сім неваріантних чотирифазних реакцій з E_1 по E_2 перебігають в інтервалі температур, що не перевищують 50 K. Температури цих семи реакцій виявляються близькими до температур неваріантних реакцій за участю двокомпонентної рідкої фази в системі Cu–Ti. Це призводить до утворення в частині концентраційного трикутника, пов'язаній з двокомпонентною системою Cu–Ti, протяжної області, в якій спостерігається депресія поверхні ліквідуса, як це показано на рис. 2, в, г. Такий характер фазових перетворень задовільно узгоджується з уявленнями про високу відносну термодинамічну стабільність металевих розплавів аморфоутво-

руючих систем і про перебіг низькотемпературних неваріантних реакцій за їх участю. Згідно з розрахунками, температура в евтектичній точці E_2 1138 К є мінімальною температурою ліквідуса в трикомпонентній системі. У відповідній концентраційній області на моноваріантних кривих присутні екстремуми, інформація про які представлена в табл. 4 і на рис. 4.

Розрахована відповідно до отриманої моделі проєкція поверхні солідуса діаграми стану показана на рис. 5. На ньому вздовж моноваріантних ліній стрілками позначений напрямок зміни температури. Відповідно до

Таблиця 3

Чотирифазні неваріантні реакції в системі Cu–Ti–Hf

Реакція	T, К	Тип	Фаза	Склад		
				x_{Cu}	x_{Ti}	x_{Hf}
$L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$	1541	U_1	L α γ β	0,208 0,005 0,333 0,01	0,231 0,258 0,128 0,302	0,561 0,737 0,539 0,688
$L + Cu_{51}Hf_{14} \rightleftharpoons Cu_8Hf_3 + Cu_{10}Hf_7$	1257	D_1	L $Cu_{51}Hf_{14}$ Cu_8Hf_3 $Cu_{10}Hf_7$	0,614 0,785 0,727 0,588	0,005 $3 \cdot 10^{-4}$ 0 0,010	0,381 0,215 0,273 0,402
$L + Cu_5Hf \rightleftharpoons (Cu) + Cu_{51}Hf_{14}$	1248	U_2	L Cu_5Hf (Cu) $Cu_{51}Hf_{14}$	0,894 0,833 0,981 0,785	0,042 0,001 0,017 0,017	0,064 0,166 0,002 0,198
$L + \gamma \rightleftharpoons CuTi + Cu_{10}Hf_7$	1214	U_3	L γ CuTi $Cu_{10}Hf_7$	0,572 0,333 0,501 0,588	0,256 0,268 0,416 0,155	0,172 0,399 0,083 0,257
$L \rightleftharpoons CuTi + Cu_{51}Hf_{14} + Cu_{10}Hf_7$	1193	E_1	L CuTi $Cu_{51}Hf_{14}$ $Cu_{10}Hf_7$	0,625 0,503 0,785 0,588	0,232 0,42 0,024 0,167	0,143 0,077 0,191 0,245
$L + Cu_4Ti_3 \rightleftharpoons Cu_2Ti + Cu_3Ti_2$	1157	D_2	L Cu_4Ti_3 Cu ₂ Ti Cu_3Ti_2	0,715 0,572 0,667 0,6	0,284 0,427 0,333 0,399	$9,5 \cdot 10^{-4}$ 0,001 0 0,001
$L + Cu_4Ti_3 \rightleftharpoons Cu_3Ti_2 + CuTi$	1156	U_4	L Cu_4Ti_3 Cu_3Ti_2 CuTi	0,714 0,571 0,6 0,511	0,268 0,409 0,382 0,459	0,018 0,02 0,018 0,03
$L + Cu_2Ti \rightleftharpoons Cu_4Ti + Cu_3Ti_2$	1154	D_3	L Cu ₂ Ti Cu ₄ Ti Cu_3Ti_2	0,72 0,667 0,783 0,6	0,277 0,333 0,217 0,397	0,003 0 0 0,003

Реакція	T, К	Тип	Фаза	Склад		
				x _{Cu}	x _{Ti}	x _{Hf}
$L + CuTi \rightleftharpoons Cu_{51}Hf_{14} + Cu_3Ti_2$	1146	U ₅	L	0,725	0,239	0,036
			CuTi	0,509	0,447	0,044
			Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,785	0,088	0,127
			Cu ₃ Ti ₂	0,6	0,365	0,035
$L + (Cu) \rightleftharpoons Cu_4Ti + Cu_{51}Hf_{14}$	1144	U ₆	L	0,766	0,205	0,029
			(Cu)	0,933	0,066	0,001
			Cu ₄ Ti	0,807	0,193	0
			Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,785	0,098	0,117
$L \rightleftharpoons Cu_4Ti + Cu_3Ti_2 + Cu_{51}Hf_{14}$	1138	E ₂	L	0,739	0,231	0,03
			Cu ₄ Ti	0,795	0,205	0
			Cu ₃ Ti ₂	0,6	0,37	0,03
			Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,785	0,1	0,115
$Cu_3Ti_2 + CuTi \rightleftharpoons Cu_4Ti_3 + Cu_{51}Hf_{14}$	1123	U ₇	Cu ₃ Ti ₂	0,600	0,368	0,032
			CuTi	0,509	0,448	0,043
			Cu ₄ Ti ₃	0,571	0,393	0,036
			Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,785	0,090	0,125
$Cu_3Ti_2 + Cu_{51}Hf_{14} \rightleftharpoons Cu_4Ti + Cu_4Ti_3$	1073	U ₈	Cu ₃ Ti ₂	0,600	0,375	0,025
			Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,785	0,105	0,110
			Cu ₄ Ti	0,797	0,203	0
			Cu ₄ Ti ₃	0,571	0,399	0,030
$(Cu) + Cu_{51}Hf_{14} \rightleftharpoons Cu_4Ti + Cu_5Hf$	1003	U ₉	(Cu)	0,955	0,0448	0,0002
			Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,785	0,106	0,109
			Cu ₄ Ti	0,812	0,188	0
			Cu ₅ Hf	0,833	0,059	0,108
$Cu_4Ti + Cu_{51}Hf_{14} \rightleftharpoons Cu_4Ti_3 + Cu_5Hf$	983	U ₁₀	Cu ₄ Ti	0,801	0,199	0
			Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,785	0,111	0,104
			Cu ₄ Ti ₃	0,571	0,402	0,027
			Cu ₅ Hf	0,833	0,063	0,104
$Cu_4Ti_3 + Cu_{51}Hf_{14} \rightleftharpoons CuTi + Cu_5Hf$	966	U ₁₁	Cu ₄ Ti ₃	0,571	0,395	0,034
			Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,785	0,088	0,127
			CuTi	0,504	0,454	0,042
			Cu ₅ Hf	0,833	0,056	0,111
$Cu_{10}Hf_7 \rightleftharpoons CuTi + Cu_{51}Hf_{14} + \gamma$	880	E ₃	Cu ₁₀ Hf ₇	0,589	0,125	0,286
			CuTi	0,500	0,412	0,088
			Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,785	0,005	0,210
			γ	0,333	0,252	0,415
$Cu_4Ti + Cu_4Ti_3 \rightleftharpoons Cu_3Ti_2 + Cu_5Hf$	840	U ₁₂	Cu ₄ Ti	0,803	0,197	0
			Cu ₄ Ti ₃	0,571	0,420	0,009
			Cu ₃ Ti ₂	0,600	0,396	0,004
			Cu ₅ Hf	0,833	0,088	0,079
$Cu_{51}Hf_{14} + Cu_{10}Hf_7 \rightleftharpoons Cu_8Hf_3 + \gamma$	711	D ₄	Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,785	$3 \cdot 10^{-5}$	0,215
			Cu ₁₀ Hf ₇	0,588	0,008	0,404
			Cu ₈ Hf ₃	0,727	0	0,273
			γ	0,333	0,054	0,613
$CuTi + Cu_5Hf \rightleftharpoons Cu_{51}Hf_{14} + \gamma$	355	U ₁₃	CuTi	0,500	0,417	0,083
			Cu ₅ Hf	0,833	0,056	0,111
			Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,784	0,001	0,215
			γ	0,333	0,452	0,215

Таблиця 4

**Нонваріантні максимуми і мінімуми дво- і трифазних рівноваг
у потрійній системі Cu–Ti–Hf**

Реакція	T, К	Тип	Фаза	Склад		
				x_{Cu}	x_{Ti}	x_{Hf}
$L \rightleftharpoons \gamma^b$	1644	Конгруентний	L γ	0,333 0,333	0,076 0,076	0,591 0,591
$L \rightleftharpoons CuTi$	1277	Конгруентний	L CuTi	0,500 0,500	0,453 0,453	0,047 0,047
$L \rightleftharpoons \alpha + \gamma^b$	1572	e_2 (max)	L α γ	0,238 0,003 0,333	0,076 0,102 0,065	0,686 0,895 0,602
$L \rightleftharpoons \gamma^b$	1280	e_4 (min)	L γ	0,333 0,333	0,076 0,076	0,591 0,591
$L + \gamma^b \rightleftharpoons Cu_{10}Hf_7$	1276	p_2 (max)	L γ Cu ₁₀ Hf ₇	0,609 0,333 0,588	0,061 0,124 0,066	0,330 0,543 0,346
$L \rightleftharpoons Cu_{51}Hf_{14} +$ $+ Cu_{10}Hf_7$	1267	e_6 (max)	L Cu ₅₁ Hf ₁₄ Cu ₁₀ Hf ₇	0,632 0,785 0,588	0,047 0,003 0,060	0,321 0,212 0,352
$L \rightleftharpoons \gamma + CuTi$	1263	e_7 (max)	L γ CuTi	0,468 0,333 0,495	0,429 0,372 0,438	0,102 0,295 0,067
$L \rightleftharpoons \beta + \gamma^a$	1224	e_{12} (min)	L β γ	0,236 0,095 0,333	0,731 0,867 0,608	0,033 0,039 0,059
$L \rightleftharpoons CuTi +$ $+ Cu_{51}Hf_{14}$	1193	e_{13} (max)	L CuTi Cu ₅₁ Hf ₁₄	0,638 0,503 0,785	0,240 0,424 0,028	0,122 0,073 0,187

Примітка: γ^a та γ^b — γ -фази, багаті на Ti або Hf відповідно.

результатів розрахунку, на проекції солідуса спостерігаються області існування гомогенних фаз Cu₄Ti, Cu₃Ti₂, Cu₄Ti₃, CuTi, Cu₅Hf, Cu₅₁Hf₁₄, Cu₁₀Hf₇ та безперервна область гомогенності γ -фази, а також протяжна область гомогенності β -фази. На проекції солідуса присутні трикутники: (Cu)–Cu₅Hf–Cu₅₁Hf₁₄, (Cu)–Cu₄Ti–Cu₅₁Hf₁₄, Cu₄Ti–Cu₃Ti₂–Cu₅₁Hf₁₄, Cu₃Ti₂–CuTi–Cu₅₁Hf₁₄, CuTi–Cu₅₁Hf₁₄–Cu₁₀Hf₇, CuTi–Cu₁₀Hf₇– γ , α – β – γ , — які утворюються внаслідок перебігу чотирифазних нонваріантних реакцій, наведених у табл. 3. Реакціям, що відбуваються при температурах 1257, 1157, 1156 та 1154 К, відповідають вироджені трикутники Cu₅₁Hf₁₄–Cu₈Hf₃–Cu₁₀Hf₇, Cu₂Ti–Cu₃Ti₂–Cu₄Ti₃, Cu₃Ti₂–Cu₄Ti₃–CuTi та Cu₄Ti–Cu₂Ti–Cu₃Ti₂. На поверхні солідуса наявна невеличка за протяжністю ($x_{Hf} = 0$ –0,02) область гомогенності Cu₄Ti₃-фази. Максимальна розчинність гафнію в цій фазі становить $x_{Hf} = 0,036$ при 1123 К.

Температура нонваріантної перитектичної трифазної рівноваги p_2 1276 К є максимальною температурою існування Cu₁₀Hf₇-фази, яка має

склад $\text{Cu}_{0,588}\text{Ti}_{0,066}\text{Hf}_{0,346}$. В двокомпонентній системі $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$ -фаза утворюється при меншій температурі (1256 К) конгруентно з розплавом. Розрахована в даній роботі максимальна розчинність титану в $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$ -фазі становить $x_{\text{Ti}} = 0,167$ при температурі 1193 К, яка відповідає евтектичній реакції E_1 .

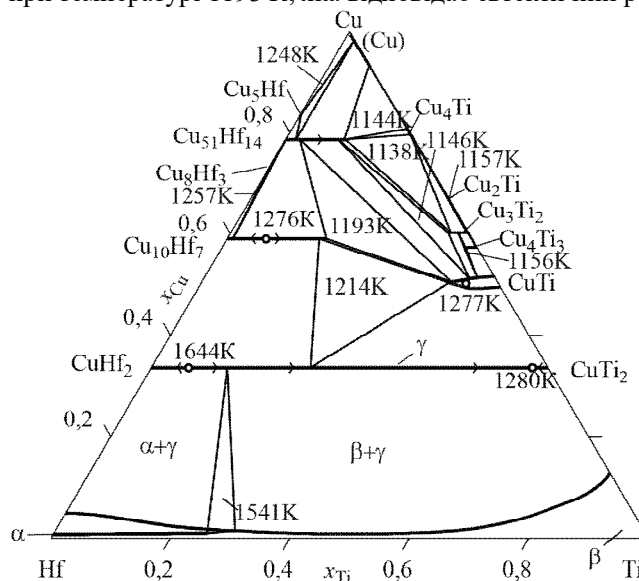


Рис. 5. Розрахована проекція поверхні солідуса системи Cu–Ti–Hf

На солідусі Cu_5Hf -фаза демонструє незначну розчинність титану (рис. 5). Зі зниженням температури розчинність титану збільшується і досягає $x_{\text{Ti}} = 0,088$ при 840 К. Протяжність області гомогенності фази $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ на солідусі становить $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,100$, а максимальна розчинність титану в ній складає $x_{\text{Ti}} = 0,111$ при 983 К.

Для γ -фази температури 1644 та 1280 К обмежують температурну область її присутності на солідусі, як це видно з політермічного розрізу $\text{Cu}_{0,33}\text{Hf}_{0,67}\text{--}\text{Cu}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}$ (рис. 3, а).

Так як α -фаза в системі Cu–Hf знаходиться у рівновазі з рідиною [17], то вона наявна на солідусі потрійної системи. У зв'язку з тим, що температура її існування нижче, ніж у β -фази, і розчинність Hf в α -фазі менша, ніж його розчинність в β -фазі, то на проекції солідуса область α -фази знаходиться всередині області β -фази.

На рис. 6 показана реакційна схема діаграми стану системи Cu–Ti–Hf, побудована з урахуванням реакцій, що перебігають за участю рідких сплавів. Відповідно до результатів розрахунків, в інтервалі температур 355–1123 К в системі проходять дев'ять твердофазних неваріантних чотирифазних реакцій (табл. 3), в переважній більшості з яких бере участь $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ -фаза.

Таким чином, представлений в даному розділі термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf дозволяє коректно змодельовати експериментальну інформацію про фазові рівноваги та термодинамічні властивості рідких сплавів. Його особливістю є використання моделі асоційованого розчину при описі термодинамічних властивостей розплавів аморфоутворюючих систем. Це дозволяє врахувати складну температурну залежність їх термо-

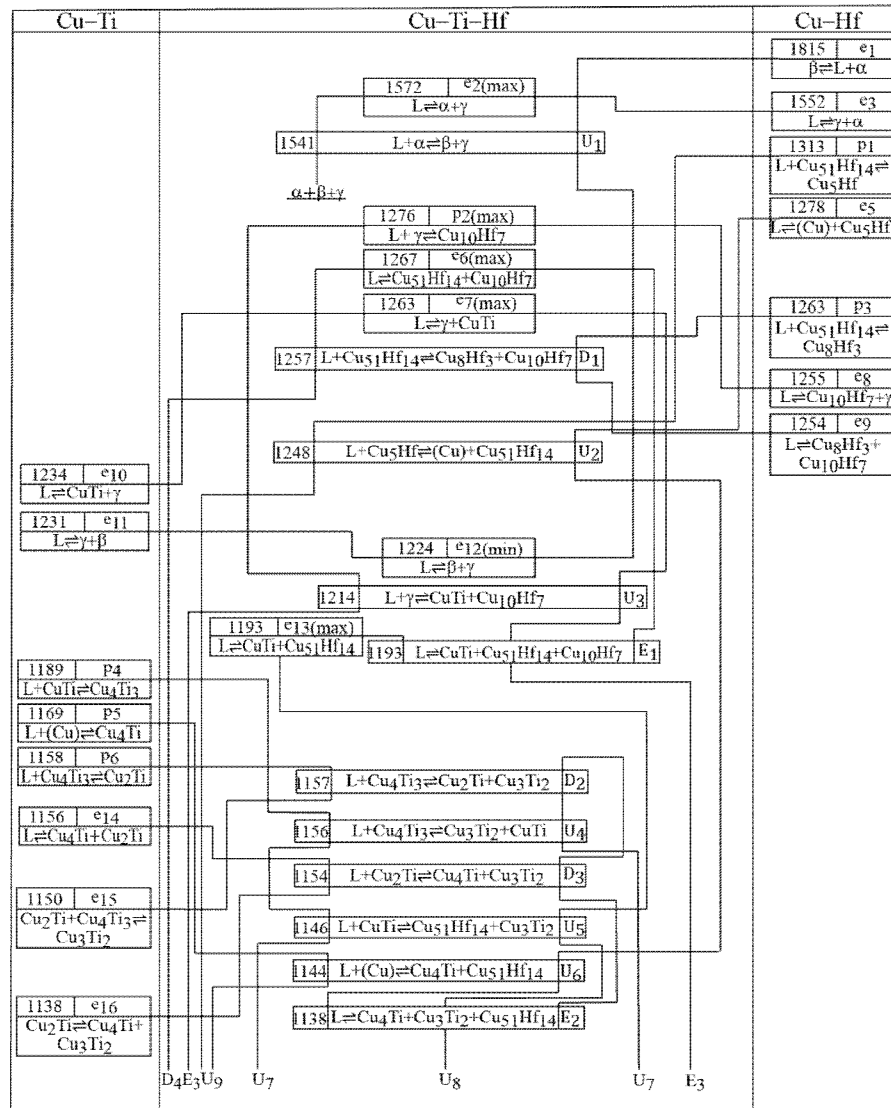


Рис. 6. Реакційна схема діаграми стану системи Cu–Ti–Hf за участю рідких сплавів

динамічних функцій змішування. А одержані результати є перспективними для подальшого теоретичного аналізу утворення аморфних сплавів системи. Тому наступним кроком даної роботи став розрахунок концентраційних і температурних меж перебігу метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів.

Результати моделювання діаграм метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів

У рамках термодинамічного підходу оцінка концентраційних інтервалів аморфізації розплавів може бути здійснена на основі зіставлення термодинамічної стабільності переохолодженої рідини і конкуруючих криста-

лічних фаз. В основу підходу покладено уявлення про аморфний сплав як про переохолоджену до температури аморфізації рідину, що знаходиться в метастабільному стані [46, 47]. У деяких піонерських роботах для проведення подібних розрахунків термодинамічна стабільність переохолодженої рідини зіставляється зі стабільностями всіх можливих кристалічних фаз системи, включно з рівноважними і метастабільними інтерметалічними фазами [47, 48], в інших — тільки з термодинамічними стабільностями граничних твердих розчинів [46]. В останньому випадку йдеться про те, що утворення інтерметалічних сполук в ході аморфізації сплаву подавлено кінетично. На базі подібних уявлень може бути розрахована метастабільна діаграма стану між переохолодженою рідиною і граничними твердими розчинами. В цьому випадку теоретична границя концентраційного інтервалу аморфізації сплавів визначається термодинамічною межею бездифузійної кристалізації рівноважних твердих розчинів у системі. Ця межа визначається лінією $T_0^{L/\phi}$, що є геометричним місцем точок, які відповідають рівності енергії Гіббса рідкої фази і відповідного твердого розчину при температурі аморфізації. А концентраційний інтервал аморфізації визначається відносним положенням ліній $T_0^{L/\phi}$ при T_g . Те, наскільки коректно описані вище схеми розрахунку можуть вказати концентраційні межі областей перетворень за участю переохолоджених розплавів, залежить від того, наскільки успішно використані моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів і конкуруючих фаз працюють в рівноважних умовах і наскільки їх можна екстраполювати на температурний інтервал переохолодження.

У наших попередніх роботах була неодноразово доведена ефективність подібного підходу для моделювання концентраційних областей аморфізації розплавів у двокомпонентних [16, 17, 31, 33, 49], трикомпонентних [36, 42, 49], чотири- і п'ятикомпонентних [42] системах. На нашу думку, запорукою успішності подібних розрахунків є поєднання можливостей CALPHAD-методу з адекватним описом термодинамічних властивостей аморфоутворюючих розплавів в рамках феноменологічної моделі асоційованого розчину.

На рис. 7 показані розраховані діаграми метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів для двокомпонентних систем Cu–Ti (а) і Cu–Hf (б) та для променевих розрізів Cu–Ti_{0,80}Hf_{0,20} (в) і Cu–Ti_{0,40}Hf_{0,60} (г). Таким чином, концентраційний інтервал аморфізації розплавів в ході їх швидкого загартування визначається відносним положенням ліній $T_0^{L/(Cu)}$ і $T_0^{L/\beta}$ при T_g . Ці розрахунки були проведені з використанням представлених в табл. 2 параметрів моделей енергії Гіббса для рідкої фази, (Cu) і β -фази. На рис. 7 лінії ліквідуса і солідуса граничних твердих розчинів із рівноважними та переохолодженими розплавами показані товстими безперервними лініями, рівноважні діаграми стану — тонкими безперервними лініями. Також на рис. 7 штрихами позначені лінії рівності енергії Гіббса $T_0^{L/\beta}$ для рідкої фази і ОЦК модифікації IVB-металів, лінії $T_0^{L/(Cu)}$ — для рідкої фази і міді. Як видно з цього рисунку, для розглянутих двокомпонентних систем і розрізів існує концентраційна область, в якій переохолоджена рідка фаза виявляється термодинамічно стабільною по відношенню до граничних твердих розчинів. Відповідно до викладених міркувань, ширина концентраційної області, обмеженої лініями $T_0^{L/(Cu)}$ і $T_0^{L/\beta}$, при

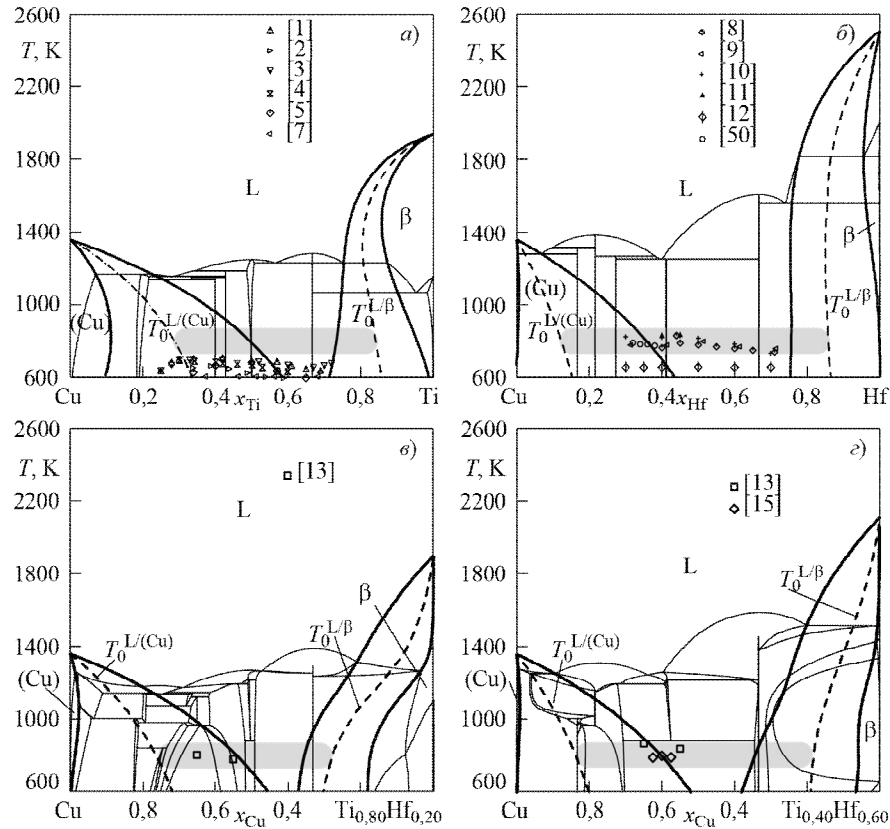


Рис. 7. Фазові діаграми стабільних і метастабільних перетворень систем Cu–Ti [31] (а), Cu–Hf [17] (б), Cu–Ti–Hf, розріз Cu–Ti_{0,80}Hf_{0,20} (в), Cu–Ti–Hf, розріз Cu–Ti_{0,40}Hf_{0,60} (г): різними символами показані склади аморфних сплавів при їх температурах кристалізації T_x ; темною заливкою показана прогнозована область аморфізації розплавів

температурі аморфізації вказує на інтервал складів, в якому можна очікувати утворення аморфних сплавів. На рис. 7 для двокомпонентних систем і розрізів символами також позначені відомі склади аморфних сплавів [1–5, 7–13, 15, 50] при відповідній температурі кристалізації T_x , яка дозволяє зробити приблизну оцінку температури аморфізації переохолодженого сплаву T_g [51, 52]. Для подальшого аналізу температура 800 К була прийнята як усереднена величина температури аморфізації розплавів даної системи. Зіставляючи дані про склади аморфних сплавів з відносним положенням ліній $T_0^{L/(Cu)}$ і $T_0^{L/\beta}$, можна відзначити їх принципову відповідність, яка полягає в тому, що більшість складів потрапляють в концентраційні відрізки, обмежені лініями $T_0^{L/(Cu)}$ і $T_0^{L/\beta}$.

На рис. 8, а показано розрахований при 800 К метастабільний ізотермічний перетин системи Cu–Ti–Hf разом з лініями $x_0^{L/(Cu)}$ і $x_0^{L/\beta}$, що вказують на склади сплавів, в яких спостерігається рівність між енергіями Гіббса рідкої і відповідної кристалічної фаз ((Cu), (β (Ti, Hf))). Результати таких розрахунків дозволяють прогнозувати концентраційну область отримання аморфних сплавів у розглянутій трикомпонентній системі. На рис. 8, б низхідним штрихуванням показана прогнозована область

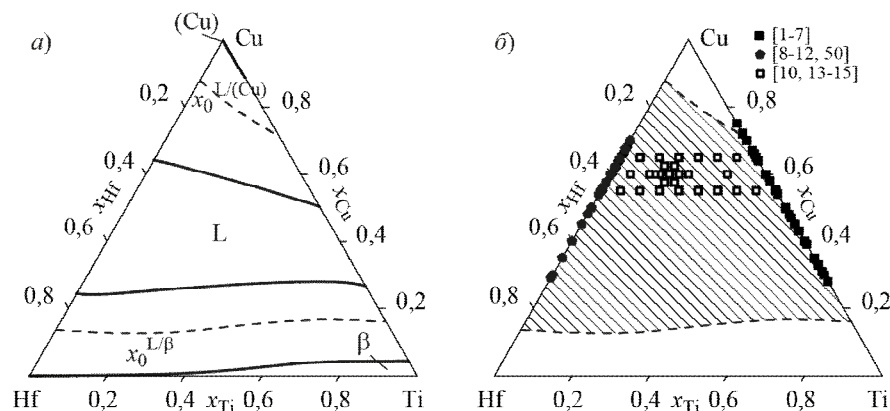


Рис. 8. Ізотермічний перетин діаграми метастабільних фазових перетворень системи Cu–Ti–Hf (а) і прогнозована концентраційна область аморфізації розплавів (низхідне штрихування) і експериментально встановлені склади аморфних сплавів (різні символи) (б) при 800 К.

аморфізації системи Cu–Ti–Hf. Границі цієї області обмежені лініями $x_0^{L/(Cu)}$ і $x_0^{L/\beta}$ на концентраційному трикутнику. Зіставляючи склади експериментально одержаних в даній системі трикомпонентних аморфних сплавів (показані символами всередині концентраційного трикутника) і двокомпонентних аморфних сплавів (показані символами на сторонах концентраційного трикутника), слід зазначити їх задовільну узгодженість з концентраційною областю, обмеженою лініями $x_0^{L/(Cu)}$ і $x_0^{L/\beta}$. Ґрунтуючись на даному прогнозі, можна очікувати успішного отримання аморфних сплавів в системі Cu–Ti–Hf загартуванням з рідини в області складів $x_{Cu} \approx 0,16–0,80$ (рис. 8, б).

Висновки

В рамках CALPHAD-методу вперше розроблено термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf, який враховує області гомогенності сполук Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , $CuTi$, Cu_5Hf , $Cu_{51}Hf_{14}$, $Cu_{10}Hf_7$ в трикомпонентній системі і утворення безперервного твердого розчину $Cu(Ti, Hf)_2$ — γ -фази. Діаграма стану системи представлена у вигляді проєкцій поверхонь ліквідуса і солідуса, наборів ізотермічних перетинів і політермічних перерізів, координат неваріантних реакцій і реакційної схеми. Температурно-концентраційна залежність надлишкових термодинамічних функцій змішування розплавів змодельована в рамках MAP.

Відповідно до результатів розрахунків, трикомпонентна рідка фаза системи Cu–Ti–Hf бере участь в одинадцяти чотирифазних неваріантних реакціях, що перебігають в інтервалі температур 1138–1541 К, які є близькими до температур неваріантних реакцій за участю двокомпонентної рідкої фази в системі Cu–Ti. Як результат, в частині концентраційного трикутника, пов'язаний з двокомпонентною системою Cu–Ti, утворюється протяжна область депресії поверхні ліквідуса. Такий характер фазових перетворень задовільно узгоджується з уявленнями про високу відносну термодинамічну стабільність металевих розплавів аморфоутворюючих систем і про перебіг низькотемпературних неваріантних реакцій за їх участю. Згі-

дно з розрахунками, мінімальною температурою ліквідуса в трикомпонентній системі є температура 1138 К, яка відповідає евтектичній точці E_2 .

Розраховано діаграми метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів Cu–Ti–Hf і граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів. Показано, що переохолоджені розплави в широких концентраційних областях демонструють термодинамічну стабільність по відношенню до граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів. На прикладі граничних двокомпонентних систем Cu–Ti і Cu–Hf та даної трикомпонентної системи продемонстровано, що розраховані в рамках CALPHAD-методу метастабільні фазові діаграми за участю переохолодженої рідини і граничних твердих розчинів дозволяють оцінити концентраційні області аморфізації розплавів загартуванням з рідини по відносному розташуванню ліній $x_0^{L(Cu)}$ і $x_0^{L(Hf)}$ при температурі аморфізації. Прогнозована концентраційна область аморфізації розплавів Cu–Ti–Hf загартуванням з рідини становить $x_{Cu} \approx 0,16\text{--}0,80$.

М.А. Turchanin, P.G. Agraval, G.O. Vodopyanova

THERMODYNAMIC ASSESSMENT OF THE GLASS-FORMING Cu–Ti–Hf SYSTEM

In the framework of the CALPHAD method, the thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Hf system has been performed for the first time. This assessment considers the existence of homogeneity regions for Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , $CuTi$, Cu_5Hf , $Cu_{51}Hf_{14}$, and $Cu_{10}Hf_7$ compounds and the formation of a continuous solid solution of $Cu(Ti,Hf)_2$ (γ -phase) in the ternary system. The thermodynamic assessments of the boundary two-component systems and data on phase transformations and mixing enthalpy of melts in the ternary system became the basis for calculations. The Compound Energy Formalism was used to model the thermodynamic properties of intermetallic compounds with a homogeneity region. The associated solution model was used to describe the complex temperature dependence of the thermodynamic properties of melts from the temperature of the existence of equilibrium melts to the glass-formation temperature. Upon the calculations, isothermal sections, vertical sections, projections of the liquidus and solidus surfaces, and the reaction scheme of the phase diagram were presented. The liquid phase participates in eleven four-phase invariant reactions occurring in the temperature range 1138–1541 K. Diagrams of metastable phase transformations involving supercooled Cu–Ti–Hf melts and boundary solid solutions based on pure components were calculated. It is shown that supercooled melts in wide concentration range are thermodynamically stable in relation to boundary solid solutions based on pure components. The concentration region of glass formation for Cu–Ti–Hf melts by liquid quenching, predicted by the relative position of the $T_0^{L\phi}$ and $x_0^{L\phi}$ lines, is $x_{Cu} \approx 0.16\text{--}0.80$.

Keywords: thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Hf system, phase diagram, metastable phase transformations, concentration region of glass formation for liquid alloys.

Список літератури

1. Sakata M., Cowlam N., Davies H.A. Chemical short-range order in liquid and amorphous 66:34 copper–titanium alloys. *J. Phys. F: Met. Phys.* 1981. Vol. 11, No. 7. P. L157–L162.
2. Hwang Ch.-H., Ryeom Y.-Jo, Cho K. Electrical resistivity and crystallization of amorphous Cu–Ti alloys. *J. Less-Common Met.* 1982. Vol. 86. P. 187–194.
3. Buschow K.H.J. Effect of short-range ordering on the thermal stability of amorphous titanium–copper alloys. *Scr. Metall.* 1983. Vol. 17, No. 9. P. 1135–1139.
4. Reeve J., Grogan G.P., Davies H.A. Glass forming ability studies in the copper–titanium system. *Proc. Int. Conf., 5th. Meeting Date 1984, North-Holland, Amsterdam, 1985.* Vol. 1. P. 203–206.

5. Woychik C.G., Lowndes D.H., Massalski T.B. Solidification structures in melt-spun and pulsed laser-quenched copper-titanium alloys. *Acta Metall.* 1985. Vol. 33, No. 10. P. 1861–1871.
6. Aoki K., Masumoto T. *Proc. Inst. Meet. on Advanced Materials Research Society*. Pittsburgh, PA, 1989. Vol. 3. P. 393–398.
7. Colinet C., Pasturel A., Buschow K. Enthalpies of formation of Ti–Cu intermetallic and amorphous phases. *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 247, No. 1. P. 15–19.
8. Buschow K.H.J., Beekmans N.M. Thermal stability of amorphous alloys. *Sol. State Commun.* 1980. Vol. 35, No. 3. P. 233–236.
9. Zhang T., Inoue A., Masumoto T. Amorphous (Ti, Zr, Hf) Ni Cu ternary alloys with a wide supercooled liquid region. *Mater. Sci. Eng., A*. 1994. Vol. 181. P. 1423–1426.
10. Inoue A. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu–Zr–Ti and Cu–Hf–Ti ternary systems. *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. P. 2645–2652.
11. Inoue A., Zhang W. Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu–Zr and Cu–Hf binary glassy alloy rods. *Mater. Trans.* 2004. Vol. 45, No. 2. P. 584–587.
12. Ristic R. Properties and atomic structure of amorphous early transition metals. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 504. P. S194–S197.
13. Figerua I.A., Davies H., Todd I. Formation of Cu–Hf–Ti bulk metallic glasses. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 434. P. 164–166.
14. Basu J., Ranganathan S. Glass forming ability and stability: Ternary Cu bearing Ti, Zr, Hf alloys. *Intermetallics*. 2009. Vol. 17, No. 3. P. 128–135.
15. Choi-Yim H., Conner R. Amorphous alloys in the Cu–Hf–Ti system. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 459, No. 1. P. 160–162.
16. Turchanin M.A., Agraval P.G., Abdulov A.R. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. I. Cu–Ti system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2008. Vol. 47, No. 5–6. P. 344–360.
17. Turchanin M.A., Agraval P.G. Thermodynamic assessment of the copper–hafnium system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2008. Vol. 47, No. 3–4. P. 223–233.
18. Bittermann H., Rogl P. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron–hafnium–titanium (B–Hf–Ti). *J. Phase Equilib.* 1997. Vol. 18, No. 1. P. 24–47.
19. Liu J.L. Experimental investigation on phase equilibria of Cu–Ti–Hf system and performance of Cu (Ti, Hf) 2 phase. *J. Mater. Sci.* 2018. Vol. 53, No. 10. P. 7809–7821.
20. Ronto V. Investigation of solidification behaviour in Cu-based Cu–Hf–Ti alloy system. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2012. Vol. 27. P. 012022.
21. Ronto V. Microstructure and phase analysis by TEM in Cu–Hf–Ti alloys. *Mater. Sci. Forum*. 2013. Vol. 729. P. 266–271.
22. Водопьянова А.А., Турчанин М.А., Древал Л.А., Агравал П.Г. Парциальные и интегральные энтальпии смешения жидких сплавов системы Cu–Ti–Hf. *Вісн. ДДМА*. 2017. № 2 (41). С. 19–23.
23. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *CALPHAD*. 1991. Vol. 15, No. 4. P. 317–425.
24. Sommer F. Homogeneous equilibria in liquid alloys and glass formation. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*. 1983. Vol. 87, No. 9. P. 749–756.
25. Турчанин М.А., Белоколенко 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.
26. Turchanin A.A., Turchanin M.A., Agraval P.G. Thermodynamics of undercooled liquid and amorphous binary metallic alloys. *J. Metastable Nanocryst. Mater.* 2001. Vol. 10. P. 481–486.
27. Saulov D.N., Vladimirov I.G., Klimenko A.Y. Modified associate formalism without entropy paradox: Part I: Model description. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 473, No. 1–2. P. 167–175.
28. Agraval P.G., Dreval L.A., Turchanin M.A. Interaction of components in Cu–Fe glass-forming melts with titanium, zirconium, and hafnium. II. Temperature–concentration dependence of thermodynamic mixing functions. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2017. Vol. 56, No. 5–6. P. 323–332.
29. Турчанин М.А., Белоколенко И.В., Агравал П.Г. Теплоты образования жидких сплавов никеля с IVA-металлами. *Расплавы*. 2001. № 3. С. 53–60.
30. Турчанин М.А., Агравал П.Г. Энтальпии смешения жидких сплавов титана, циркония и гафния с кобальтом. *Расплавы*. 2002. № 2. С. 8–16.
31. Turchanin M.A., Agraval P.G., Fesenko A.N., Abdulov A.R. Thermodynamics of liquid alloys and metastable phase transformations in the copper–titanium system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2005. Vol. 44, No. 5–6. P. 259–270.

32. Turchanin M.A. Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. VII. Concentration–temperature dependences of the thermodynamic functions of mixing for liquid alloys of copper and transition metals. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2007. Vol. 46, No. 11–12. P. 565–581.
33. Turchanin M.A., Agraval P.G., Abdulov A.R. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. II. Cu–Zr and Ti–Zr systems. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2008. Vol. 47, No. 7–8. P. 428–446.
34. Turchanin M.A. Temperature–composition dependence of thermodynamic mixing functions of liquid alloys of copper with rare-earth metals. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2011. Vol. 50, No. 7–8. P. 512–527.
35. Agraval P.G., Dreval L.A., Turchanin M.A. Thermodynamic properties of iron melts with titanium, zirconium, and hafnium. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2017. Vol. 55, No. 11–12. P. 707–716.
36. Turchanin M.A., Velikanova T.Ya., Agraval P.G., Abdulov A.R., Dreval' L.A. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. III. Cu–Ti–Zr system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2008. Vol. 47, No. 7–8. P. 106–129.
37. Turchanin M., Agraval P., Dreval L., Vodopyanova 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. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2020. Vol. 41, No. 4. P.469–490.
38. Turchanin M., Agraval P., Dreval L., Vodopyanova A. Thermodynamics and chemical ordering of liquid Cu–Hf–Ni–Ti–Zr alloys. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2021. Vol. 42. P. 623–646.
39. Turchanin M.A., Dreval L.O., Agraval P.G., Korsun V.A., Vodopyanova A.O. 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. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2021. Vol. 60, No. 11–12. P. 727–737.
40. Dreval L., Korsun V., Agraval P., Turchanin M., Vodopyanova A. Thermodynamic mixing functions of the Fe–Ni–Zr liquid alloys. *Mater. Today: Proc.* 2022. Vol. 62. P. 7698–7702.
41. Dreval L., Korsun V., Agraval P., Vodopyanova A., Turchanin M. Interaction of the components in liquid glass-forming Fe–Hf–Ni alloys. *J. Chem. Thermodyn.* 2022. Vol. 173, No. 10. P. 106851.
42. Turchanin M.A., Agraval P.G., Velikanova T.Ya., Vodopyanova A.A. Predicting the composition ranges of amorphization for multicomponent melts in the framework of the CALPHAD method. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2018. Vol. 57, No. 1–2. P. 57–70.
43. Muggianu Y.M., Gambino M., Bros J.P. 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. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 1975. Vol. 72. P. 83–88.
44. Saunders N., Miodownik A.P. *CALPHAD (Caluculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Oxford: Pergamon Press, 1998. 496 p.
45. Hillert M. The compound energy formalism. *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 320, No. 2. P. 161–176.
46. Schwarz R.B., Nash P., Turnbull D. The use of thermodynamic models in the prediction of the glass-forming range of binary alloys. *J. Mat. Res.* 1987. Vol. 2, No. 4. P. 456–460.
47. Bormann R., Gärtner F., Zöltzer K. Application of the CALPHAD method for the prediction of amorphous phase formation. *J. Less-Common Met.* 1988. Vol. 145. P. 19–29.
48. Saunders N., Miodownik A.P. Free energy criteria for glass forming alloys. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie.* 1983. Vol. 87, No. 9. P. 830–834.
49. Agraval P.G., Dreval L.A., Turchanin M.A. Interaction of components in Cu–Fe glass-forming melts with titanium, zirconium, and hafnium. III. Modeling of metastable phase transformations with participation of liquid phase. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2017. Vol. 56, No. 7–8. P. 463–472.
50. Duan G., Xu D., Johnson W.L. High copper content bulk glass formation in bimetallic Cu–Hf system. *Metall. Mater. Trans. A.* 2005. Vol. 36, No. 2. P. 455–458.
51. Mondal K., Murty B. On the parameters to assess the glass forming ability of liquids. *J. Non-Cryst. Sol.* 2005. Vol. 351, No. 16–17. P. 1366–1371.
52. Chattopadhyay C. Critical evaluation of glass forming ability criteria. *Mater. Sci. Technol.* 2016. Vol. 32, No. 4. P. 380–400.

Стаття надійшла 03.12.2022