

УДК 544.3:546.56'72'73'74'82'831

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

Донбаська державна машинобудівна академія,
вул. Академічна, 72, м. Краматорськ, Україна, 84313

*E-mail: phch@dgma.donetsk.ua

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ ТРИКОМПОНЕНТНИХ РІДКИХ СПЛАВІВ (Fe, Co, Ni, Cu)–Ti–Zr

І. ЕНТАЛЬПІЇ ЗМІШУВАННЯ РІДКИХ СПЛАВІВ

Узагальнено інформацію про ентальпії змішування рідких сплавів трикомпонентних систем $Me-Ti-Zr$ ($Me = Fe, Co, Ni, Cu$) і граничних двокомпонентних систем. Парціальні ентальпії змішування титану та цирконію й інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів $Co-Ti-Zr$ вперше досліджено методом високотемпературної калориметрії при 1873 K вздовж променевих перерізів $x_{Co}/x_{Ti} = 3$ при $x_{Zr} = 0-0,57$ і $x_{Co}/x_{Zr} = 3$ при $x_{Ti} = 0-0,54$. Показано, що дослідженням парціальним і інтегральним функціям властиві великі від'ємні значення. З використанням рівняння Редліха-Кістера-Муджисану описано ізотерми інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів $Fe-Ti-Zr$ при 2173 K і $Co-Ti-Zr$ при 1873 K, а також представлено новий опис для рідких сплавів $Cu-Ti-Zr$ при 1873 K. Показано, що від'ємні значення і концентраційна залежність функції $\Delta_m H$ для рідких сплавів кожної з трикомпонентних систем визначаються переважним впливом парних взаємодій $MeTi$ і $MeZr$, в яких залізо, кобальт, нікель і мідь є акцепторами електронів, а титан і цирконій — донорами. В розглянутих рядах двокомпонентних $Me-Ti$ та $Me-Zr$ і трикомпонентних $Me-Ti-Zr$ систем абсолютні значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів збільшуються при переході від систем заліза до систем нікелю і є мінімальними в системах з міддю.

Ключові слова: ентальпії змішування, термодинамічні властивості рідких сплавів, сплави заліза, кобальту, нікелю та міді з титаном та цирконієм, високотемпературна калориметрія, розплави аморфоутворюючих систем.

Вступ

Системи, утворені перехідними металами, є базовими для створення широкого кола аморфних матеріалів, таких як швидкозагартовані аморфні сплави [1–4], об'ємні аморфні сплави [5–8], високоентропійні аморфні сплави [1, 3, 7–10] та металічні аморфні композити [11]. Особлива роль серед них належить аморфним сплавам, утвореним IVB-металами та залізом, кобальтом, нікелем і міддю. В даній роботі ми розглянемо закономір-

ності зміни термодинамічних функцій змішування в трикомпонентних розплавах, утворених титаном і цирконієм з залізом, кобальтом, нікелем і міддю. Підставою для такого розгляду стало проведене вперше експериментальне дослідження ентальпії змішування розплавів трикомпонентної системи Co–Ti–Zr, результати якого будуть представлені нижче, і необхідність узагальнення результатів даного та попередніх експериментальних досліджень систем Fe–Ti–Zr [12], Ni–Ti–Zr [13], Cu–Ti–Zr [14] в рамках єдиного підходу. Таке узагальнення є передумовою подальшої побудови бази даних термодинамічних властивостей розплавів аморфоутворюючих систем [15], призначеної для націленого пошуку складів нових аморфних сплавів.

Титан і цирконій займають другу позицію у відповідних *d*-серіях, тому їх відносять до ранніх перехідних металів (Early Transition Metals, ETM). Залізо, кобальт, нікель і мідь завершують 3*d*-серію, тому їх визначають як пізні перехідні метали (Late Transition Metals, LTM). В ETM заповнення відповідної *d*-підоболонки електронами тільки починається, в той час як в LTM 3*d*-підоболонка заповнена більше ніж на половину, і її заповнення завершується при переході від кобальту до міді. Тому при взаємодії ETM відіграють роль донорів електронів по відношенню до LTM. При цьому акцепторна здатність LTM зростає при переході від заліза до нікелю по мірі заповнення 3*d*-підоболонки і спадає для міді, в якій ця підоболонка є заповненою. Такі тенденції в зміні донорної і акцепторної здатності металів чітко відображені в зміні їхніх металохімічних властивостей для ізольованого атому (електронегативність) і в металічному стані (енергія Фермі або робота виходу електронів металів, енергія когезії). Саме різниця в металохімічних властивостях компонентів є рушійною силою їхньої взаємодії в рідкому стані і призводить до значних від'ємних відхилень термодинамічних функцій змішування від ідеальності. Така взаємодія компонентів визначає високу термодинамічну стабільність розплавів і їх здатність до аморфізації.

Для вирішення практичних завдань з пошуку нових багатокомпонентних аморфних сплавів необхідна інформація не тільки про точні значення термодинамічних функцій змішування рідких сплавів в базових двокомпонентних і трикомпонентних системах, але і про закономірності їх зміни у відповідних гомологічних рядах.

Літературна інформація про ентальпію змішування двокомпонентних і трикомпонентних рідких сплавів

Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ рідких сплавів всіх двокомпонентних систем, що входять до складу зазначених трикомпонентних систем, впродовж останніх чотирьох десятиріч була експериментально досліджена різними групами авторів з використанням різноманітних калориметричних методів. Загальна кількість робіт за результатами цих досліджень сягає декількох десятків. Тому в даній роботі обмежимося посиланням на джерела, в яких були детально проаналізовані літературні дані, проведено їх узагальнення і представлені параметри рівнянь концентраційної залежності функції $\Delta_m H$, які ми використали в даній роботі.

Інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів системи Ti–Zr була досліджена в [12] з використанням левітаційної калориметрії в інтервалі складів $x_{Zr} = 0\text{--}0,31$ при 2112 і 2260 К та в інтервалі складів $x_{Zr} = 0,418\text{--}1$ при 2337–2347 К. Згідно з експериментальними даними, титан і цирконій демонструють слабку взаємодію і пов'язані з нею невеликі від'ємні значення інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$. В термодинамічному описі [16] експериментальні дані [12] представлені як незалежні від температури. Мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів Ti–Zr становить $-5,4$ кДж/моль для еквіатомного складу.

Результати експериментальних досліджень термодинамічних функцій змішування рідких сплавів систем Fe–Ti та Fe–Zr були детально розглянуті в роботі [17]. За даними калориметричних досліджень, проведених на всьому концентраційному відрізку і в температурному інтервалі 1873–2280 К, інтегральна ентальпія змішування розплавів цих систем набуває суттєвих від'ємних значень. В даній роботі концентраційній залежності $\Delta_m H$ рідких сплавів систем Fe–Ti і Fe–Zr надано нові описи з урахуванням усіх відомих експериментальних серій. За результатами цих описів, мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування для рідких сплавів системи Fe–Ti становить $-20,5$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,49$, а для системи Fe–Zr воно складає $-21,8$ кДж/моль при $x_{Zr} = 0,49$.

Експериментальна інформація про ентальпії змішування розплавів систем Co–Ti і Co–Zr була розглянута в роботах [18] і [19] відповідно. Згідно з даними експериментальних робіт, для розплавів цих систем характерною є інтенсивна взаємодія компонентів, яка призводить до значних від'ємних значень функції $\Delta_m H$. Відповідно до представлених рівнянь концентраційної залежності, інтегральна ентальпія змішування при 1873 К досягає мінімальних значень $-33,6$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,54$ в системі Co–Ti [18] і $-38,0$ кДж/моль при $x_{Zr} = 0,63$ в системі Co–Zr [19].

Експериментальні дані про ентальпії змішування рідких сплавів Ni–Ti і Ni–Zr були розглянуті й узагальнені в роботі [13]. Компоненти цих рідких сплавів взаємодіють надзвичайно інтенсивно. Про це свідчать мінімальні значення функції $\Delta_m H$, яка при 1873 К досягає $-40,7$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,39$ в системі Ni–Ti та $-47,4$ кДж/моль при $x_{Zr} = 0,43$ в системі Ni–Zr.

Огляд робіт, присвячених дослідженню інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів систем Cu–Ti і Cu–Zr, виконано в [18] і [20] відповідно. Розплави даних систем демонструють помірні від'ємні значення $\Delta_m H$, які при 1873 К досягають $-10,8$ кДж/моль при $x_{Ti} = 0,64$ для системи Cu–Ti [18] і $-17,3$ кДж/моль при $x_{Zr} = 0,48$ для системи Cu–Zr [20].

Таким чином, ентальпії змішування обмежуючих двокомпонентних систем притаманні від'ємні значення. Концентраційну залежність функції $\Delta_m H$ рідких сплавів в рядах систем (Fe, Co, Ni, Cu)–Ti і (Fe, Co, Ni, Cu)–Zr демонструє рис. 1. Ця функція в системах, що розглядаються, різниться за абсолютними значеннями і концентраційним ходом, але має спільні риси зміни вздовж кожного з рядів. А саме, абсолютні значення інтегральної ентальпії змішування збільшуються при переході від заліза до нікелю і демонструють мінімальні значення в системах з міддю.

Інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів в системі Fe–Ti–Zr була досліджена в роботі [12] методом левітаційної калориметрії вздовж

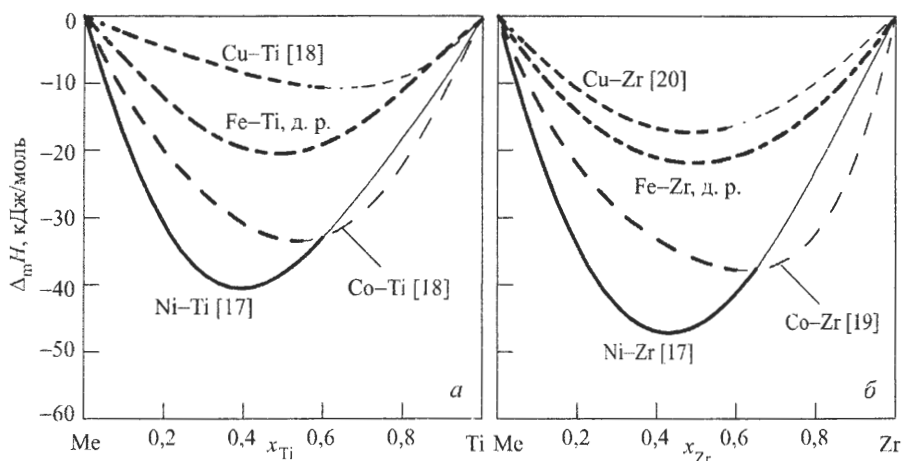


Рис. 1. Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ рідких сплавів систем Fe-Ti, Co-Ti, Ni-Ti, Cu-Ti (а) та систем Fe-Zr, Co-Zr, Ni-Zr, Cu-Zr (б): жирними лініями показано значення $\Delta_m H$ на експериментально досліджених концентраційних відрізках, тонкими лініями — результати екстраполяції; д.р. — дана робота

перерізу $x_{Fe}/x_{Zr} = 2$ в інтервалі складів $0 < x_{Ti} < 0,64$ в ході двох незалежних експериментів при 2080 К (рис. 2, а), вздовж перерізу $x_{Fe}/x_{Ti} = 2$ в інтервалі складів $0,6 < x_{Zr} < 1$ при 2225 К (рис. 2, б) і вздовж перерізу $x_{Ti}/x_{Zr} = 63/37$ в інтервалі складів $0,05 < x_{Fe} < 0,46$ при 2152 К (рис. 2, в).

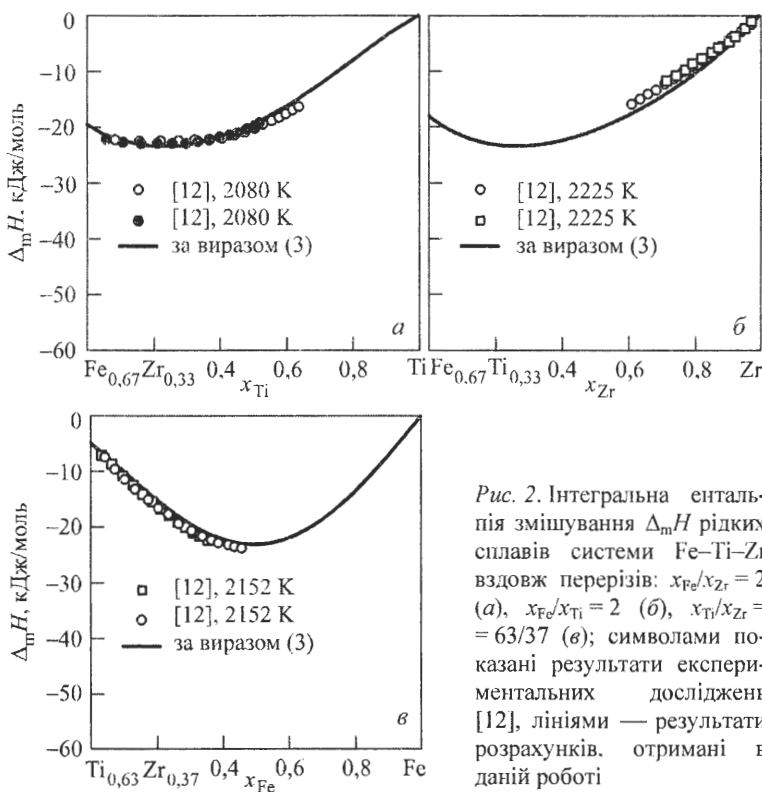


Рис. 2. Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ рідких сплавів системи Fe-Ti-Zr вздовж перерізів: $x_{Fe}/x_{Zr} = 2$ (а), $x_{Fe}/x_{Ti} = 2$ (б), $x_{Ti}/x_{Zr} = 63/37$ (в); символами показані результати експериментальних досліджень [12], лініями — результати розрахунків, отримані в даній роботі

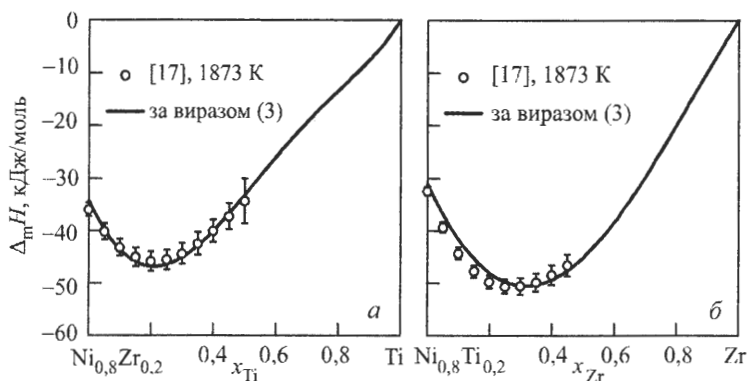


Рис. 3. Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ рідких сплавів системи Ni–Ti–Zr вздовж перерізів: $x_{\text{Ni}}/x_{\text{Zr}} = 4$ (а), $x_{\text{Ni}}/x_{\text{Ti}} = 4$ (б); символами показані результати експериментальних досліджень [17], лініями — результати розрахунків, отримані в [17]

У роботі [13] термодинамічні функції змішування трикомпонентних розплавів Ni–Ti–Zr вивчено методом високотемпературної калориметрії. Парціальна ентальпія змішування титану була досліджена вздовж перерізу $x_{\text{Ni}}/x_{\text{Zr}} = 4$ в інтервалі складів $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,48$, а парціальна ентальпія змішування цирконію — вздовж перерізу $x_{\text{Ni}}/x_{\text{Ti}} = 4$ в інтервалі складів $x_{\text{Zr}} = 0\text{--}0,41$. За результатами цих досліджень була визначена інтегральна ентальпія змішування вздовж вказаних перерізів, відповідні значення якої при округлених складах разом з довірчими інтервалами показані на рис. 3, а і б.

Результати калориметричного дослідження ентальпій змішування рідких сплавів системи Cu–Ti–Zr при 1873 К представлені в роботі [21]. Парціальна ентальпія змішування титану була досліджена вздовж перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Zr}} = 7/3$ в інтервалі складів $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,4$, а парціальна ентальпія змішування цирконію — вздовж перерізу $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 7/3$ в інтервалі складів $x_{\text{Zr}} = 0\text{--}0,4$. За результатами цих досліджень визначено інтегральну ентальпію змішування вздовж вказаних перерізів, відповідні значення якої при округлених складах разом з довірчими інтервалами представлені на рис. 4, а і б.

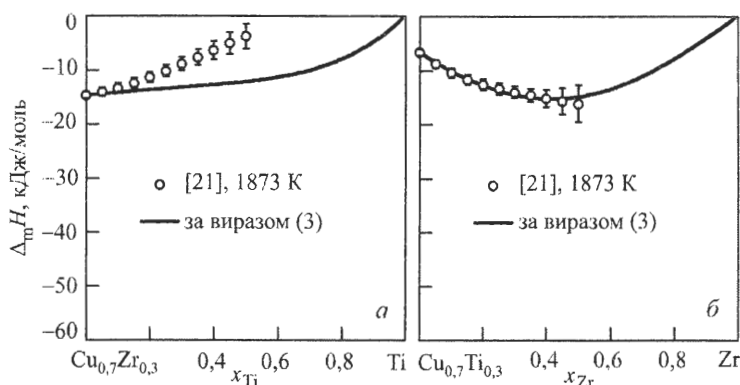


Рис. 4. Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ рідких сплавів системи Cu–Ti–Zr вздовж перерізів: $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Zr}} = 7/3$ (а), $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 7/3$ (б); символами показані результати експериментальних досліджень [21], лініями — результати розрахунків, отримані в даній роботі

Результати експериментальних досліджень

В даній роботі парціальні ентальпії змішування титану і цирконію в рідких сплавах Co–Ti–Zr були досліджені при 1873 К методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії по перерізах $x_{\text{Co}}/x_{\text{Ti}} = 3$ при $x_{\text{Zr}} = 0-0,57$ і $x_{\text{Co}}/x_{\text{Zr}} = 3$ при $x_{\text{Ti}} = 0-0,54$. Робота приладу та методика статистичної обробки експериментальних даних були описані раніше [18, 22]. Вихідними матеріалами були електролітичний кобальт (99,99% (мас.)) та йодидні титан (99,94% (мас.)) і цирконій (99,96% (мас.)). Усі вимірювання проводили в тиглях зі стабілізованого діоксиду цирконію в атмосфері аргону спектральної якості (99,997% (об.)) при невеликому надлишковому тиску. Стандартними станами для елементів були чистий рідкий кобальт і переохолоджені рідкі титан і цирконій. Високотемпературна складова ентальпії елементів була розрахована відповідно до SGTE [23].

Концентраційна залежність парціальних молярних ентальпій змішування титану та цирконію для відповідних перерізів була описана виразами

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}} = (1 - x_{\text{Ti}})^2 (-85,7 + 39,6 x_{\text{Ti}}) \text{ кДж/моль} \quad (1)$$

та

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Zr}} = (1 - x_{\text{Zr}})^2 (-110,4 + 30,3 x_{\text{Zr}}) \text{ кДж/моль}. \quad (2)$$

Парціальні ентальпії змішування обох компонентів демонструють від'ємні значення у всьому досліджуваному діапазоні складів, що свідчить про сильну взаємодію у рідких сплавах. З використанням виразів (1) і (2) інтегруванням рівняння Гіббса–Дюгема було визначено інтегральну ентальпію змішування рідких сплавів уздовж досліджуваних перерізів. Необхідні для розрахунків величини $\Delta_m H$ для систем Co–Ti і Co–Zr були прийняті відповідно до [18] і [19]. Значення парціальних та інтегральної ентальпій змішування рідких сплавів Co–Ti–Zr при округлених складах наведено в табл. 1. Експериментальні значення $\Delta_m H$ при округлених складах показані на рис. 5 символами разом з довірчими інтервалами, що дорівнюють двом середньоквадратичним відхиленням функції.

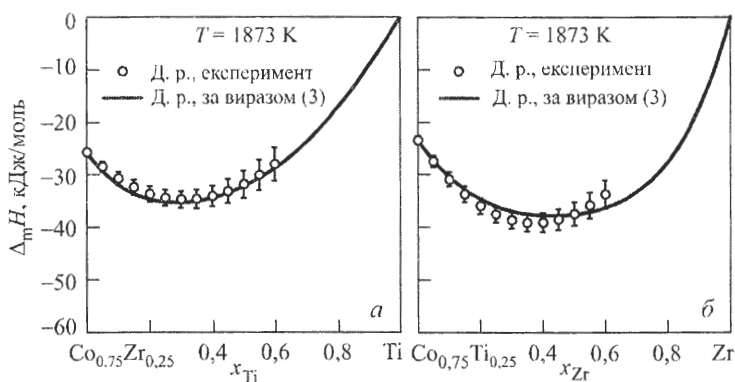


Рис. 5. Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ рідких сплавів системи Co–Ti–Zr уздовж перерізів: $x_{\text{Co}}/x_{\text{Zr}} = 3$ (а), $x_{\text{Co}}/x_{\text{Ti}} = 3$ (б) при 1873 К; символами показані результати експериментальних досліджень, лініями — результати розрахунків, отримані в даній роботі

Парціальні ентальпії змішування титану та цирконію і інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Co–Ti–Zr при 1873 К, розраховані при округлених складах, кДж/моль

x_{Ti}	$\Delta_m \bar{H}_{Ti} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	x_{Zr}	$\Delta_m \bar{H}_{Zr} \pm 2\sigma$	$\Delta_m H \pm 2\sigma$
Переріз $x_{Co}/x_{Zr} = 3/1$			Переріз $x_{Co}/x_{Ti} = 3/1$		
0	$-85,6 \pm 10,6$	$-25,7 \pm 0,6$	0	$-110,4 \pm 9,3$	$-23,4 \pm 0,8$
0,05	$-75,5 \pm 8,4$	$-28,4 \pm 1,0$	0,05	$-98,3 \pm 7,3$	$-27,4 \pm 1,1$
0,10	$-66,2 \pm 6,5$	$-30,7 \pm 1,3$	0,10	$-87,0 \pm 5,7$	$-30,9 \pm 1,4$
0,15	$-57,6 \pm 5,0$	$-32,4 \pm 1,4$	0,15	$-76,5 \pm 4,4$	$-33,7 \pm 1,4$
0,20	$-49,7 \pm 3,8$	$-33,6 \pm 1,5$	0,20	$-66,8 \pm 3,4$	$-35,9 \pm 1,5$
0,25	$-42,6 \pm 3,1$	$-34,4 \pm 1,5$	0,25	$-57,9 \pm 2,6$	$-37,6 \pm 1,5$
0,30	$-36,1 \pm 2,6$	$-34,7 \pm 1,6$	0,30	$-49,7 \pm 2,1$	$-38,6 \pm 1,5$
0,35	$-30,3 \pm 2,4$	$-34,6 \pm 1,8$	0,35	$-42,2 \pm 1,9$	$-39,1 \pm 1,6$
0,40	$-25,1 \pm 2,3$	$-34,1 \pm 2,0$	0,40	$-35,4 \pm 1,8$	$-39,1 \pm 1,8$
0,45	$-20,5 \pm 2,2$	$-33,1 \pm 2,3$	0,45	$-29,3 \pm 1,7$	$-38,5 \pm 2,0$
0,50	$-16,5 \pm 2,1$	$-31,8 \pm 2,6$	0,50	$-23,8 \pm 1,6$	$-37,4 \pm 2,2$
0,55	$-12,9 \pm 2,0$	$-30,1 \pm 2,9$	0,55	$-19,0 \pm 1,5$	$-35,8 \pm 2,4$
0,60	$-9,9 \pm 1,8$	$-28,0 \pm 3,2$	0,60	$-14,8 \pm 1,4$	$-33,7 \pm 2,7$

Узагальнення і обговорення результатів

Для опису інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ на концентраційно-му трикутнику було використане рівняння Редліха–Кістера–Муджіану (PKM):

$$\begin{aligned} \Delta_m H(x_{Me}, x_{Ti}, x_{Zr}) = & x_{Me} x_{Ti} \sum_{v=0}^v {}^v A_{Me-Ti} (x_{Me} - x_{Ti})^v + \\ & + x_{Me} x_{Zr} \sum_{v=0}^v {}^v A_{Me-Zr} (x_{Me} - x_{Zr})^v + x_{Ti} x_{Zr} \sum_{v=0}^v {}^v A_{Ti-Zr} (x_{Ti} - x_{Zr})^v + \\ & + x_{Me} x_{Ti} x_{Zr} (x_{Me} A_{Me} + x_{Ti} A_{Ti} + x_{Zr} A_{Zr}), \end{aligned} \quad (3)$$

де ${}^v A_{Me-Ti}$, ${}^v A_{Me-Zr}$ та ${}^v A_{Ti-Zr}$ — параметри поліноміальних рівнянь Редліха–Кістера, що описують ентальпію змішування у відповідних двокомпонентних системах ($Me = Fe, Co, Ni, Cu$); v — ступінь полінома Редліха–Кістера для відповідних бінарних систем; A_{Me} , A_{Ti} і A_{Zr} — коефіцієнти моделі, що враховують внесок металу в потрійну взаємодію в системі. Приймаючи до уваги температури, при яких були проведені дослідження для трикомпонентних систем Co–Ti–Zr, Ni–Ti–Zr і Cu–Ti–Zr і відповідних обмежуючих двокомпонентних систем, ми вважаємо, що результати, узагальнені в рамках PKM, можуть бути віднесені до 1873 К. Для системи Fe–Ti–Zr дані про ентальпію змішування можуть бути усереднені для 2173 К. Параметри потрійної взаємодії були визначені з використанням модуля PARROT програми Thermo-Calc. Вагові коефіцієнти кожної експериментальної точки приймалися рівними. Прийняті відповідно до літературних джерел [13, 16, 18–20] параметри взаємодії для двокомпонентних систем (Co, Ni, Cu)–Ti, (Co, Ni, Cu)–Zr, Ti–Zr та трикомпонентної системи Ni–Ti–Zr і оптимізовані в даній роботі параметри для систем Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Ti–Zr, Co–Ti–Zr і Cu–Ti–Zr представлені в табл. 2.

Параметри моделей, що описують інтегральну ентальпію змішування $\Delta_m H$ рідких сплавів дво- та трикомпонентних систем

Система	Параметри взаємодії, Дж/моль	Посилання
Fe-Ti	${}^0A_{\text{Fe-Ti}} = -82100$	Дана робота
	${}^1A_{\text{Fe-Ti}} = -5970$	
	${}^2A_{\text{Fe-Ti}} = 27280$	
Fe-Zr	${}^0A_{\text{Fe-Zr}} = -87360$	Дана робота
	${}^1A_{\text{Fe-Zr}} = -2380$	
Ti-Zr	${}^0A_{\text{Ti-Zr}} = -21700$	[16]
Fe-Ti-Zr	$A_{\text{Fe}} = -132400$	Дана робота
	$A_{\text{Ti}} = 74200$	
	$A_{\text{Zr}} = 80300$	
Co-Ti	${}^0A_{\text{Co-Ti}} = -133546$	[18]
	${}^1A_{\text{Co-Ti}} = 22711$	
	${}^2A_{\text{Co-Ti}} = 4656$	
	${}^3A_{\text{Co-Ti}} = -29641$	
Co-Zr	${}^0A_{\text{Co-Zr}} = -145330$	[19]
	${}^1A_{\text{Co-Zr}} = 47190$	
	${}^2A_{\text{Co-Zr}} = -72680$	
	${}^3A_{\text{Co-Zr}} = 21070$	
Co-Ti-Zr	$A_{\text{Co}} = -250900$	Дана робота
	$A_{\text{Ti}} = 289600$	
	$A_{\text{Zr}} = -25000$	
Ni-Ti	${}^0A_{\text{Ni-Ti}} = -153707$	[17]
	${}^1A_{\text{Ni-Ti}} = -81825$	
	${}^2A_{\text{Ni-Ti}} = 0$	
	${}^3A_{\text{Ni-Ti}} = 40000$	
Ni-Zr	${}^0A_{\text{Ni-Zr}} = -185285$	[17]
	${}^1A_{\text{Ni-Zr}} = -59538$	
	${}^2A_{\text{Ni-Zr}} = 16999$	
	${}^3A_{\text{Ni-Zr}} = 681,4$	
Ni-Ti-Zr	$A_{\text{Ni}} = -281767$	[17]
	$A_{\text{Ti}} = 724540$	
	$A_{\text{Zr}} = -40852$	
Cu-Ti	${}^0A_{\text{Cu-Ti}} = -39410$	[18]
	${}^1A_{\text{Cu-Ti}} = 23500$	
	${}^2A_{\text{Cu-Ti}} = -9850$	
Cu-Zr	${}^0A_{\text{Cu-Zr}} = -69220$	[20]
	${}^1A_{\text{Cu-Zr}} = -5080$	
	${}^2A_{\text{Cu-Zr}} = 12820$	
Cu-Ti-Zr	$A_{\text{Cu}} = 2700$	Дана робота
	$A_{\text{Ti}} = 47900$	
	$A_{\text{Zr}} = 18700$	

Криві концентраційної залежності $\Delta_m H$ вздовж досліджених перерізів, розраховані за виразом (3) згідно наведених в табл. 2 параметрів, показані на рис. 2–5. Для переважної більшості перерізів спостерігається задовільна відповідність експериментальних і модельних величин в межах похибки вимірювання. Єдиним виключенням є переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Zr}} = 7/3$ (рис. 4, а), для якого відповідність між експериментальними і розрахованими величинами спостерігається лише при $x_{\text{Ti}} < 0,2$. В умовах, коли модель РКМ може задо-

вільно описати результати лише вздовж одного з досліджених перерізів, перевага була надана варіанту, який більшою мірою відповідає термодинамічному опису системи Cu–Ti–Zr [14].

Концентраційна залежність інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів досліджуваних систем на концентраційному трикутнику показана на рис. 6 як набір ізоентальпійних ліній. Для кожної з систем функція $\Delta_m H$ демонструє тільки від’ємні значення на всьому концентраційному трикутнику. Для трьох з розглянутих систем мінімуми інтегральної ентальпії змішування знаходяться в потрійній концентраційній області і становлять: $-23,4$ кДж/моль при $\text{Fe}_{0,500}\text{Ti}_{0,225}\text{Zr}_{0,275}$; $-38,1$ кДж/моль при $\text{Co}_{0,400}\text{Ti}_{0,075}\text{Zr}_{0,525}$ і $-49,8$ кДж/моль при $\text{Ni}_{0,575}\text{Ti}_{0,100}\text{Zr}_{0,325}$. Функція $\Delta_m H$ рідких сплавів системи Cu–Ti–Zr досягає мінімуму $-17,3$ кДж/моль у двокомпонентній системі Cu–Zr при $\text{Cu}_{0,520}\text{Zr}_{0,480}$. Положення мінімумів інтегральної ентальпії змішування трикомпонентних рідких сплавів позначене на відповідних концентраційних трикутниках точками (рис. 6).

Концентраційний хід ізоентальпійних ліній вказує на визначальну роль парних взаємодій MeTi і MeZr на термохімічні властивості розплавів. А саме, в переважній більшості ізоентальпійні лінії поєднують відповідні

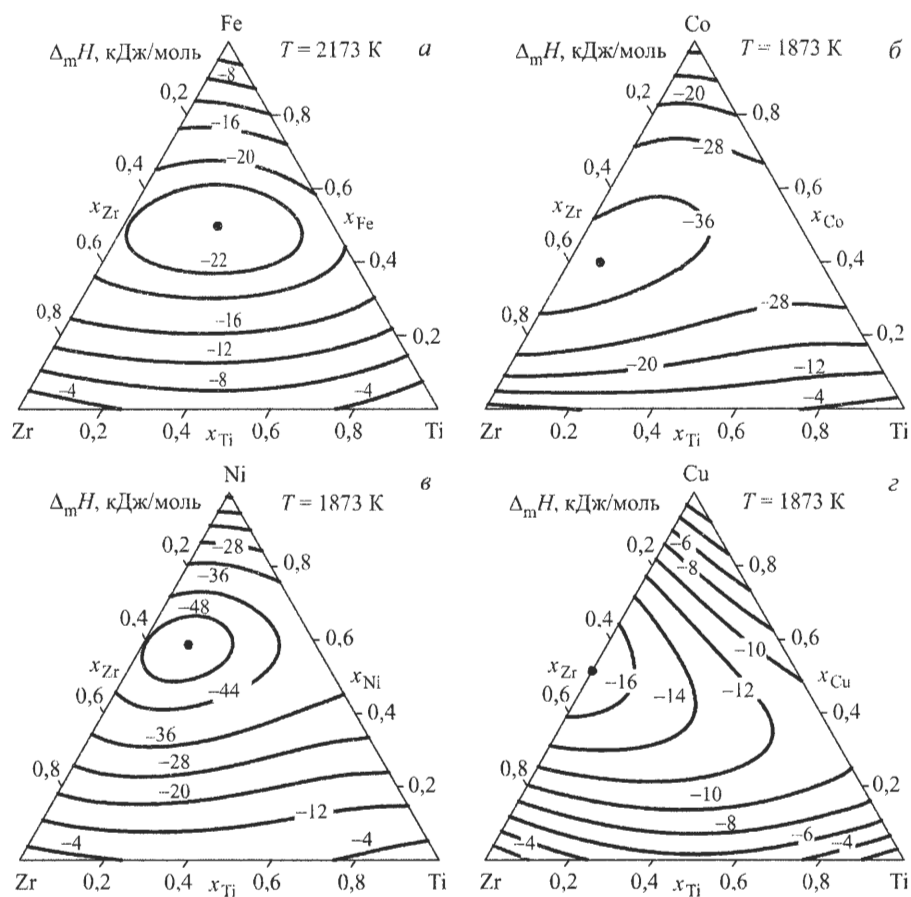


Рис. 6. Ізотерми інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ рідких сплавів трикомпонентних систем Fe–Ti–Zr (а), Co–Ti–Zr (б), Ni–Ti–Zr (в) і Cu–Ti–Zr (г)

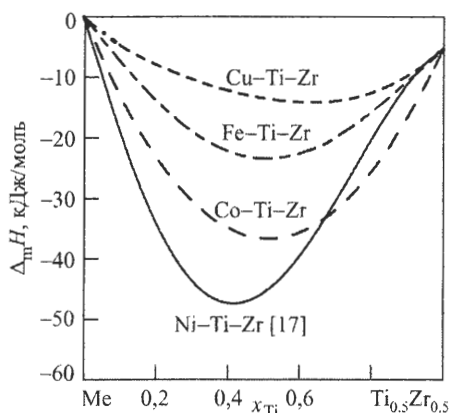
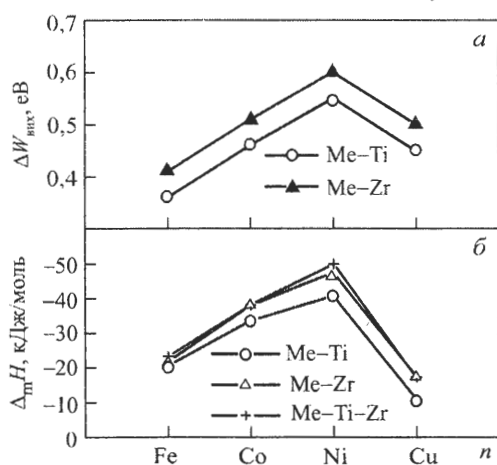


Рис. 7. Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ рідких сплавів Fe-Ti-Zr (2173 K) і Co-Ti-Zr, Ni-Ti-Zr та Cu-Ti-Zr (1873 K) вздовж перерізу $x_{Ti}/x_{Zr} = 1$

склади систем Me-Ti і Me-Zr і демонструють значну кривизну або циклічність тільки поблизу екстремумів. Наведені вище мінімальні значення $\Delta_m H$ для трикомпонентних рідких сплавів не більше ніж на декілька кілоджоулів перевищують відповідну величину в одній із граничних двокомпонентних систем, а саме Me-Zr. Наведені на рис. 1 і 7 дані дозволяють порівняти концентраційний хід і значення ентальпії змішування двокомпонентних розплавів Me-Ti і Me-Zr та трикомпонентних розплавів, що лежать на променевих перерізах Me-Ti_{0.5}Zr_{0.5}. Однозначна відповідність цих результатів за величинами $\Delta_m H$ та концентраційним ходом не потребує коментарів.

Великі від'ємні значення інтегральної ентальпії змішування і помітний вплив парних взаємодій між ЕТМ та ЛТМ на топологію даної функції є ознаками інтенсивної донорно-акцепторної взаємодії компонентів розглянутих рідких сплавів. Як показано в [24], внесок в ентальпію змішування, який виникає в результаті переносу електронів при сплавоутворенні, може бути розрахований як різниця між енергіями когезії компонентів і сплаву. В даній роботі обмежимося якісним порівнянням наявних термохімічних величин з металохімічними характеристиками компонентів розплавів. В якості величини, що характеризує відносну енергію електронів у валентній зоні чистих металів, будемо використовувати роботу виходу $W_{\text{вих}}$ електронів. Дані щодо $W_{\text{вих}}$ перехідних металів представлені в [24]. При такому розгляді метали, яким властиві більші значення $W_{\text{вих}}$, є акцепторами електронів, а метали з меншими значеннями — донорами. Більшій різниці між роботою виходу електрону компонентів $\Delta W_{\text{вих}}$ відповідає більший від'ємний внесок в ентальпію змішування при сплавоутворенні.



На рис. 8, а показана зміна $\Delta W_{\text{вих}}$ для розглянутих двокомпонентних систем ЕТМ та ЛТМ. Як видно, цирконій є більш інтенсивним донором електронів у порівнянні з титаном, а нікель є більш інтенсивним акцептором електронів серед ЛТМ. Зміну мінімальних значень інтегра-

Рис. 8. Зміна різниці роботи виходу електрона $\Delta W_{\text{вих}}$ (а) і мінімальних значень $\Delta_m H$ (б) в розглянутих системах перехідних металів

льної ентальпії змішування в дво- і трикомпонентних рідких сплавах демонструє рис. 8, б. Порівняння рисунків дозволяє зрозуміти вирішальний вплив електрохімічного внеску на термохімічні характеристики утворення рідких сплавів розглянутих систем. У дво- і трикомпонентних рідких сплавах найбільші абсолютні величини інтегральної ентальпії змішування спостерігаються в системах з нікелем, який є найсильнішим акцептором електронів, найменші — в системах із залізом і міддю, які є найслабкішими акцепторами.

Висновки

Інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів двокомпонентних систем (Fe, Co, Ni, Cu)–Ti і (Fe, Co, Ni, Cu)–Zr та трикомпонентних систем Fe–Ti–Zr, Ni–Ti–Zr і Cu–Ti–Zr демонструє від’ємні значення, які свідчать про інтенсивну взаємодію компонентів розплавів. У розглянутих рядах двокомпонентних систем абсолютні значення даної функції збільшуються при переході від систем заліза до систем нікелю і є мінімальними в системах з міддю.

Парціальні ентальпії змішування титану та цирконію і інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів Co–Ti–Zr вперше досліджені методом високотемпературної калориметрії при 1873 К вздовж променевих перерізів $x_{\text{Co}}/x_{\text{Ti}} = 3$ при $x_{\text{Zr}} = 0\text{--}0,57$ і $x_{\text{Co}}/x_{\text{Zr}} = 3$ при $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,54$. Дослідженням функціям також властиві значні від’ємні значення.

З використанням рівняння Редліха–Кістера–Муджіану вперше описані ізотерми $\Delta_m H$ для рідких сплавів Fe–Ti–Zr при 2173 К і Co–Ti–Zr при 1873 К, а також представлено новий опис для рідких сплавів Cu–Ti–Zr при 1873 К. В ряду трикомпонентних систем (Fe, Co, Ni, Cu)–Ti–Zr спостерігається зміна абсолютних значень інтегральної ентальпії змішування у відповідності до тенденцій, зазначених вище для двокомпонентних систем. Для рідких сплавів Fe–Ti–Zr, Co–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr мінімуми цієї функції знаходяться в потрібній концентраційній області, для рідких сплавів Cu–Ti–Zr — у двокомпонентній системі Cu–Zr.

Характерні значення і концентраційна залежність функції $\Delta_m H$ для рідких сплавів кожної з трикомпонентних систем визначаються переважним впливом парних взаємодій MeTi і MeZr. В цих взаємодіях залізо, кобальт, нікель і мідь відіграють роль акцепторів електронів, а титан і цирконій — донорів.

M.A. Turchanin, P.G. Agraval, G.O. Vodopyanova, V.A. Korsun

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE GLASS-FORMING
TERNARY (Fe, Co, Ni, Cu)–Ti–Zr LIQUID ALLOYS.

I. MIXING ENTHALPIES OF LIQUID ALLOYS

Data on the mixing enthalpies of liquid alloys in ternary Me–Ti–Zr (Me = Fe, Co, Ni, Cu) systems and boundary binary systems are summarized. The partial mixing enthalpies of titanium and zirconium and the integral mixing enthalpy of liquid Co–Ti–Zr alloys were investigated for the first time by high-temperature calorimetry at 1873 K along the $x_{\text{Co}}/x_{\text{Ti}} = 3$ section at $x_{\text{Zr}} = 0\text{--}0,57$ and $x_{\text{Co}}/x_{\text{Zr}} = 3$ section at $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,54$. It was shown that the investigated partial and integral functions were characterized by significant negative values. The iso-

terms of the integral mixing enthalpy of liquid Fe–Ti–Zr alloys at 2173 K and liquid Co–Ti–Zr alloys at 1873 K are described using the Redlich–Kister–Muggianu polynomial. A new description for the liquid Cu–Ti–Zr alloys at 1873 K is also presented. The negative values and composition dependence of the $\Delta_m H$ function for liquid alloys of each ternary systems are determined by the predominant influence of MeTi and MeZr pair interactions, in which iron, cobalt, nickel, and copper are electron acceptors, while titanium and zirconium are donors. In the considered series of the binary Me–Ti and Me–Zr systems and ternary Me–Ti–Zr systems, the absolute values of the integral mixing enthalpy of liquid alloys increase in the transition from the iron systems to the nickel systems and are minimal in the systems with copper.

Keywords: mixing enthalpy, thermodynamic properties of liquid alloys, alloys of iron, cobalt, nickel, and copper with titanium and zirconium, high-temperature calorimetry, glass-forming liquid alloys.

Декларації про відповідальність

Конфлікт інтересів. Автор М.А. Турчанін є членом редакційної колегії журналу. Стаття була опрацьована іншим редактором і пройшла ретельний процес рецензування. Автор не брав участі в рецензуванні або в прийнятті рішень, пов'язаних з рукописом.

Автори заявляють, що вони не мають потенційного конфлікту інтересів щодо результатів дослідження, описаних у цій статті.

Джерела фінансування. Ця робота була підтримана грантом Міністерства освіти та науки України 0122U000970.

Внесок авторів. Всі автори зробили рівноцінний внесок у цю роботу.

Доступність інформації. Автори підтверджують, що всі дані, отримані або проаналізовані у ході цього дослідження, включені до опублікованої статті.

Список літератури

1. Ma L., Wang L., Zhang T., Inoue A. Bulk glass formation of Ti–Zr–Hf–Cu–M (M = Fe, Co, Ni) alloys. *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43, No. 2. P. 277–280.
2. Kim S., Han B.K., Choi-Yim H. Effect of boron additions on glass formation and magnetic properties of Fe–Co–Ti–Zr–B amorphous ribbons. *J. Magnetism*. 2016. Vol. 21, No. 2. P. 164–167.
3. Hu Q., Guo S., Wang J., Yan Y., Chen S., Lu D., Liu K., Zou J., Zeng X. Parametric study of amorphous high-entropy alloys formation from two new perspectives: atomic radius modification and crystalline structure of alloying elements *Sci. Reports*. 2017. Vol. 7, No. 1. P. 1–12.
4. Sun L., Pang S., Liu Y., Xiong H., Zhang T. A Ti–Zr–Cu–Ni–Co–Fe–Al–Sn amorphous filler metal for improving the strength of Ti–6Al–4V alloy brazing joint. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2017. Vol. 27, No. 6. P. 687–694.
5. Wang W.H., Dong C., Shek C.H. Bulk metallic glasses. *Mater. Sci. Eng.: R: Reports*. 2004. Vol. 44, No. 23. P. 45–89.
6. Inoue A., Takeuchi A. Recent development and application products of bulk glassy alloys. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59, No. 6. P. 2243–2267.
7. Wada T., Jiang J., Yubuta K., Kato H., Takeuchi A. Septenary Zr–Hf–Ti–Al–Co–Ni–Cu high-entropy bulk metallic glasses with centimeter-scale glass-forming ability. *Materials*. 2019. Vol. 7. P. 100372.
8. Wang X., Wu Y., Jiang S., Liu X., Wang H., Lu Z., Yang M. Research progress on high-entropy bulk metallic glasses. *SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica Astronomica*. 2020. Vol. 50, No. 6. P. 067003.
9. Wang W.H. High-entropy metallic glasses. *JOM*. 2014. Vol. 66. P. 2067–2077.
10. Luan H., Li K., Shi L., Zhao W., Bu H., Gong P., Yao K. F. Recent progress in high-entropy metallic glasses. *J. Mater. Sci. Technol.* 2023. Vol. 161. P. 50–62.
11. Gargarella P., Pauly S., Khoshkhoo M.S., Kühn U., Eckert J. Phase formation and mechanical properties of Ti–Cu–Ni–Zr bulk metallic glass composites. *Acta Mater.* 2014. Vol. 65. P. 259–269.

12. Thiedemann U., Rösner-Kuhn M., Drewes K., Kuppermann G., Froberg M.G. Mixing enthalpy measurements of liquid Ti–Zr, Fe–Ti–Zr and Fe–Ni–Zr alloys. *Steel Res.* 1999. Vol. 70, No. 1. P. 3–8.
13. Agraval P., Dreval L., Turchanin M., Storchak-Fedyuk A., Artyukh L., Velikanova T. Enthalpy of mixing of liquid Ni–Ti–Zr alloys at 1873 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2017. Vol. 106, No. 3. P. 309–316.
14. 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. 9–10. P. 586–606.
15. Turchanin M.A., Agraval P.G., Velikanova T.Ya., Vodopyanov 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.
16. 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.
17. 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.
18. Dreval L.A., Agraval P.G., Turchanin M.A. Calorimetric investigation of the mixing enthalpy of liquid Co–Cu–Ti alloys at 1873 K. *Phys. Chem. Liq.* 2018. Vol. 56, No. 5. P. 674–684.
19. Agraval P.G., Turchanin M.A., Dreval L.A. Calorimetric investigation of mixing enthalpy of liquid Co–Cu–Zr alloys at 1873 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2015. Vol. 86. P. 27–36.
20. Dreval L.A., Agraval P.G., Turchanin M.A. Enthalpy of mixing of liquid Cu–Fe–Zr alloys at 1873 K (1600 °C). *Met. Mater. Trans. B.* 2015. Vol. 46, No. 5. P. 2234–2245.
21. Abdulov A.R., Turchanin M.A., Agraval P.G., Solorev A.A. Enthalpy of mixing of liquid Cu–Ti–Zr alloys. *Russ. Metall. (Metally).* 2007. No. 1. P. 23–28.
22. Turchanin M.A., Nikolaenko I.V. Enthalpies of formation of liquid (copper + manganese) alloys. *Metall. Mater. Trans. B.* 1997. Vol. 28, No. 3. P. 473–478.
23. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *Calphad.* 1991. Vol. 15, No. 4. P. 317–425.
24. Turchanin M.A., Agraval P.G. Cohesive energy, properties, and formation energy of transition metal alloys. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2008. Vol. 47, No. 1–2. P. 26–39.

Стаття надійшла 12.09.2023