

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ

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 АМОРФООУТВОРЮЮЧИХ ТРИКОМПОНЕНТНИХ РІДКИХ СПЛАВІВ (Fe, Co, Ni, Cu)–Ti–Zr

II. ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ФУНКЦІЙ ЗМІШУВАННЯ І ХІМІЧНЕ ВПОРЯДКУВАННЯ В РІДКИХ СПЛАВАХ

Розглянуто залежність термодинамічних властивостей аморфоутворюючих рідких сплавів систем (Fe, Co, Ni, Cu)–Ti–Zr від складу та температури. Як розрахунковий інструмент використано модель асоційованого розчину (МАР). Результати розрахунків відповідають експериментальним даним з інтегральної ентальпії змішування, представленим в першій частині роботи, і розкривають закономірності зміни інших термодинамічних функцій та особливості взаємодії компонентів у цих рідких сплавах. Встановлено, що надлишкові термодинамічні функції змішування в кожній системі мають від'ємні значення, які визначаються парними взаємодіями між Fe, Co, Ni, Cu як акцепторами електронів і Ti, Zr як донорами електронів. Тренд зміни мінімальних значень надлишкових термодинамічних функцій змішування показує збільшення їх абсолютних величин при переході від систем з залізом до систем з нікелем і суттєве зменшення для систем з міддю, що відповідає зміні акцепторної здатності металів кінця перехідної серії. Температурна залежність термодинамічних функцій змішування полягає у збільшенні від'ємних відхилень від ідеальності і зростанні інтенсивності взаємодії компонентів при зниженні температури. Утворення аморфоутворюючих рідких сплавів з чистих металів супроводжується підвищенням термодинамічної стабільності рідкої фази, що відображається у від'ємних значеннях енергії Гіббса змішування. В інтервалі 800–1873 К функція $\Delta_m G$ рідких еквіатомних сплавів розглянутих систем демонструє значення на рівні $-20 \dots -35$ кДж/моль. В рамках МАР, з використанням сумарної мольної частки асоціатів як кількісної оцінки ступеню ближнього хімічного порядку, показано, що рідким сплавам систем Me–Ti–Zr властиве значне хімічне впорядкування, яке зростає зі зниженням температури. З використанням емпіричного правила були інтерпретовані відомі з експерименту складу аморфних сплавів для систем Cu–Ti–Zr та Ni–Ti–Zr і прогнозовані концентраційні області аморфізації рідких сплавів для систем Fe–Ti–Zr та Co–Ti–Zr.

Ключові слова: термодинамічні властивості рідких сплавів Fe–Ti–Zr, Co–Ti–Zr, Ni–Ti–Zr та Cu–Ti–Zr, модель асоційованого розчину, концентраційні області аморфізації рідких сплавів.

Вступ

В першій частині даної роботи [1] було показано, що інтегральна ентальпія змішування трикомпонентних рідких сплавів титану і цирконію з залізом, кобальтом, нікелем і міддю має від'ємні значення в кожній з систем на всьому концентраційному трикутнику. Було встановлено, що значення і концентраційний хід цієї функції визначаються переважним впливом сильних парних взаємодій Ti–Me і Zr–Me. Їхнім джерелом є донорно-акцепторна взаємодія компонентів, в якій роль донорів електронів відіграють титан і цирконій, що є металами початку відповідних перехідних серій (Early Transition Metals, ETM), а роль акцепторів електронів — залізо, кобальт, нікель і мідь, які завершують *3d*-серію (Late Transition Metals, LTM). Наявність в рідких сплавах подібних сильних взаємодій, що мають акцентовану хімічну природу, може призводити до локалізації в них хімічного зв'язку і виникнення ближнього хімічного порядку (chemical short range order).

Усі зазначені вище обставини мають бути враховані при моделюванні температурно-концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування аморфоутворюючих розплавів, адже процеси, пов'язані з утворенням аморфних сплавів, мають бути розглянуті в широкому інтервалі температур від рівноважного існування рідких сплавів до температури аморфізації.

Розгляд температурно-концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування аморфоутворюючих рідких сплавів є важливим для розуміння правил, за якими відбувається відбір складів аморфних сплавів для їх одержання загартуванням з рідкої фази. Для проведення відповідного аналізу рідкі сплави трикомпонентних систем Me–Ti–Zr і обмежених їх двокомпонентних систем Me–Ti і Me–Zr є зручним об'єктом, адже концентраційні області аморфізації в цих системах є переважно дослідженими. Найбільш дослідженою, серед розглянутого ряду, є система Cu–Ti–Zr для якої в літературі представлена численна інформація про склад двокомпонентних [2–18] і трикомпонентних [6, 14, 19–31] аморфних сплавів. Аморфізація рідких сплавів системи Ni–Ti–Zr також була досліджена в двокомпонентних [7, 13, 32–39] і трикомпонентній [40–44] областях. Для системи Co–Ti–Zr інформація про склади двокомпонентних аморфних сплавів [45–50] є значно ширшою у порівнянні з даними про склад трикомпонентних аморфних сплавів [51, 52]. Тільки склади двокомпонентних аморфних сплавів заліза і цирконію [2, 36, 45, 46, 53, 54] відомі для системи Fe–Ti–Zr. Всі дані про склади аморфних сплавів із зазначених вище робіт будуть в подальшому залучені до розгляду концентраційних областей аморфізації систем.

Температурно-концентраційна залежність термодинамічних функцій змішування рідких сплавів

Як було показано в попередніх роботах [55–60], ефективним інструментом для опису термодинамічних властивостей аморфоутворюючих розплавів є модель асоційованого розчину (МАР). В рамках цієї моделі перед-

бачається, що залежність термодинамічних властивостей розплаву від температури і концентрації може бути пов'язана з упорядкуванням частинок по типу ближнього хімічного порядку, інакше кажучи, з утворенням асоціатів, які можна трактувати як відносно стійку конфігурацію груп частинок, час життя яких є більшим за період коливань атомарних частинок розчину. Таким чином, в асоційованих розчинах від'ємні відхилення термодинамічних функцій змішування від ідеальної поведінки обумовлені взаємодіями, які призводять до утворення асоціатів з різносортних атомів.

Енергія Гіббса змішування трикомпонентного рідкого сплаву системи Me–Ti–Zr (Me = Fe, Co, Ni, Cu) була представлена виразом

$$\Delta_m G(x_{\text{Me}}, x_{\text{Ti}}, x_{\text{Zr}}, T) = RT \sum_{i=\text{Me, Ti, Zr}} x_i \ln(x_i) + \Delta_m G^{\text{ex}}(x_{\text{Me}}, x_{\text{Ti}}, x_{\text{Zr}}, T), \quad (1)$$

де перший і другий терми є внесками ідеальної та надлишкової складових. Надлишкова складова енергії Гіббса змішування була описана виразом

$$\Delta_m G^{\text{ex}}(x_{\text{Me}}, x_{\text{Ti}}, x_{\text{Zr}}, T) = \Delta_m G_{\text{Me-Ti}}^{\text{ex}}(x_{\text{Me}}, x_{\text{Ti}}, T) + \Delta_m G_{\text{Me-Zr}}^{\text{ex}}(x_{\text{Me}}, x_{\text{Zr}}, T) + \Delta_m G_{\text{Ti-Zr}}^{\text{ex}}(x_{\text{Ti}}, x_{\text{Zr}}, T) + \Delta_m G_{\text{Me-Ti-Zr}}^{\text{ex}}(x_{\text{Me}}, x_{\text{Ti}}, x_{\text{Zr}}, T), \quad (2)$$

в якому терми $\Delta_m G_{\text{Me-Ti}}^{\text{ex}}(x_{\text{Me}}, x_{\text{Ti}}, T)$, $\Delta_m G_{\text{Me-Zr}}^{\text{ex}}(x_{\text{Me}}, x_{\text{Zr}}, T)$ і $\Delta_m G_{\text{Ti-Zr}}^{\text{ex}}(x_{\text{Ti}}, x_{\text{Zr}}, T)$ представляють надлишкову енергію Гіббса змішування двокомпонентних рідких сплавів Me–Ti, Me–Zr і Ti–Zr, а $\Delta_m G_{\text{Me-Ti-Zr}}^{\text{ex}}(x_{\text{Me}}, x_{\text{Ti}}, x_{\text{Zr}}, T)$ — внесок потрійної взаємодії компонентів. В даній роботі внески двокомпонентних систем Me–Ti і Me–Zr були описані з використанням моделі асоційованого розчину, параметрами якої є число, склад асоціатів, ентальпії $\Delta_{\text{assoc}} H$ і ентропії $\Delta_{\text{assoc}} S$ їх утворення. Для переважної більшості двокомпонентних систем Me–Ti і Me–Zr параметри МАР були прийняті у відповідності до результатів наших попередніх робіт: Fe–Ti [61], Co–Ti і Co–Zr [62], Ni–Ti [58], Ni–Zr [56], Cu–Ti [63], Cu–Zr [56]. Для системи Fe–Zr параметри МАР, представлені в [61], були реоптимізовані для кращого опису калориметричних даних [64] в області рідких сплавів, багатих на цирконій.

Надлишкова енергія Гіббса змішування рідких сплавів системи Ti–Zr була описана виразом

$$\Delta_m G_{\text{Ti-Zr}}^{\text{ex}}(x_{\text{Ti}}, x_{\text{Zr}}, T) = x_{\text{Ti}} x_{\text{Zr}} L_{\text{Ti-Zr}}, \quad (3)$$

де $L_{\text{Ti-Zr}}$ — параметр, прийнятий у відповідності до [65].

Результати, одержані раніше для системи Cu–Ti–Zr [57], показали, що термодинамічні властивості її рідких сплавів можуть бути вірно розраховані, виходячи з внесків граничних двокомпонентних систем. Розрахунки, проведені в даній роботі для систем Fe–Ti–Zr і Co–Ti–Zr, свідчать про те, що при описі потрійного внеску в енергію Гіббса змішування розплавів можна обмежитися врахуванням окремих внесків від кожного з компонентів:

$$\Delta_m G_{\text{Me-Ti-Zr}}^{\text{ex}}(x_{\text{Me}}, x_{\text{Ti}}, x_{\text{Zr}}, T) = f(L_{\text{Me}}, L_{\text{Ti}}, L_{\text{Zr}}, T), \quad (4)$$

де L_{Me} , L_{Ti} , L_{Zr} — параметри, що описують внесок кожного з компонентів.

Для системи Ni–Ti–Zr потрібний внесок в енергію Гіббса змішування розплавів описано з використанням потрібного асоціату Ni_3TiZr , параметри якого $\Delta_{\text{assoc}}H$ та $\Delta_{\text{assoc}}S$ були прийняті згідно результатів [59].

Для визначення параметрів, що характеризують потрібну взаємодію компонентів рідких сплавів, були використані експериментальні дані про інтегральну ентальпію змішування трикомпонентних розплавів, представлені в першій частині [1] даної роботи. Всі розрахунки були проведені з використанням програми Thermo-Calc. Параметри моделей, що описують надлишкову енергію Гіббса змішування в рідких сплавах розглянутих систем, наведені в табл. 1.

На рис. 1, *a–г* показані ізотерми інтегральної ентальпії змішування трикомпонентних рідких сплавів (Fe, Co, Ni, Cu)–Ti–Zr. Для кожної з систем результати розрахунків по MAP при відповідній температурі задовільно узгоджуються з експериментальними даними, одержаними в ході калори-

Таблиця 1

Параметри моделей, що описують надлишкову енергію Гіббса рідких сплавів систем Fe–Ti–Zr, Co–Ti–Zr, Ni–Ti–Zr і Cu–Ti–Zr, Дж/моль

Параметри MAP				
Система	Склад асоціата	$\Delta_{\text{assoc}}H$ (Дж/моль)	$\Delta_{\text{assoc}}S$ (Дж/(моль · К))	Посилання
Fe–Ti	Fe_2Ti	–97600	–45,1	[61]
	FeTi	–55800	–7,5	
Fe–Zr	Fe_2Zr	–62340	–17,2	
	FeZr	–96730	–36,02	
Co–Ti	Co_2Ti	–123200	–50,5	[62]
	CoTi	–115200	–51,6	
	CoTi_2	–123200	–50,5	
Co–Zr	Co_3Zr	–161200	–70,7	[62]
	CoZr	–104300	–42,8	
	CoZr_2	–168700	–68,3	
Ni–Ti	Ni_3Ti	–207300	–71,17	[58]
	NiTi	–98568	–24,16	
Ni–Zr	Ni_3Zr	–234900	–85,6	[56]
	NiZr	–107500	–29,6	
Cu–Ti	CuTi	–29500	–10	[63]
	CuTi_2	–67500	–23,7	
Cu–Zr	Cu_2Zr	–66600	–21,3	[56]
	CuZr	–70500	–31,9	
	CuZr_2	–63600	–16,6	
Ni–Ti–Zr	Ni_3TiZr	–336100	–105	[59]
Параметр рівняння (3) $L_{\text{Ti–Zr}}$ та параметри потрібної взаємодії L_i				
Ti–Zr	$L_{\text{Ti–Zr}} = -21700 + 14,7T$			[65]
Fe–Ti–Zr	$L_{\text{Fe}} = -291300$; $L_{\text{Ti}} = 853100$; $L_{\text{Zr}} = -80580$			Дана робота
Co–Ti–Zr	$L_{\text{Co}} = 607300$; $L_{\text{Ti}} = -571700$; $L_{\text{Zr}} = 258300$			Дана робота
Cu–Ti–Zr	$L_{\text{Cu}} = L_{\text{Ti}} = L_{\text{Zr}} = 0$			[57]

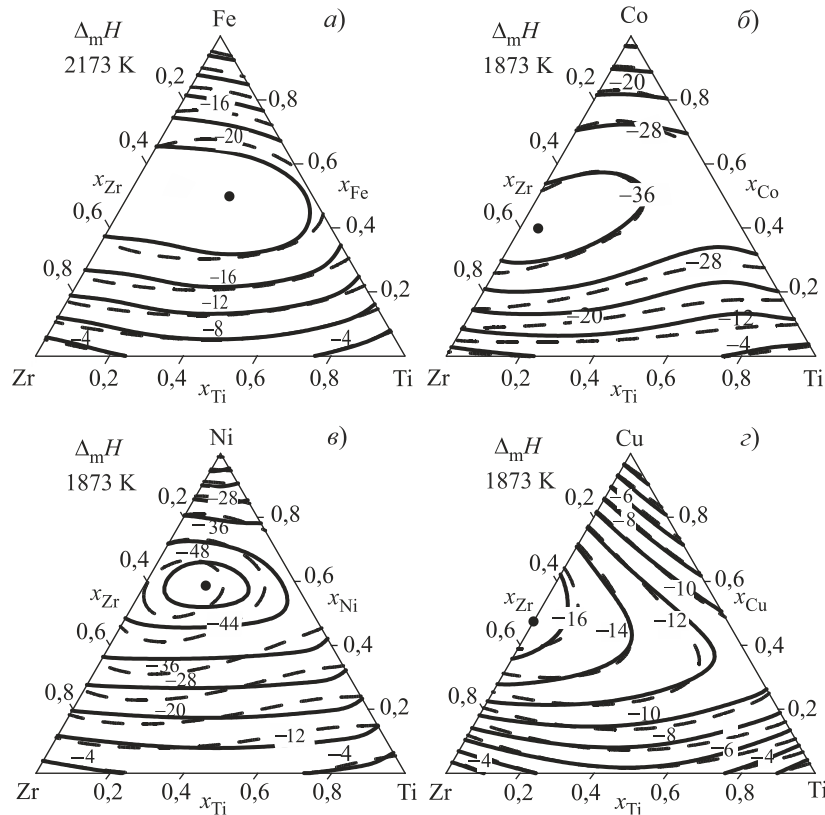


Рис. 1. Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) трикомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем Fe–Ti–Zr (а), Co–Ti–Zr (б), Ni–Ti–Zr (в) та Cu–Ti–Zr (г). Суцільними лініями показані результати розрахунків за МАР, штриховими лініями — за рівнянням Редліха–Кістера–Муджіану [1]

метричних досліджень і описаними з використанням рівняння Редліха–Кістера–Муджіану (РКМ) [1]. Для можливості коректного порівняння результатів розрахунків для різних систем між собою на рис. 2 для системи Fe–Ti–Zr показана ізотерма $\Delta_m H$, розрахована, як і для інших трикомпонентних систем, при 1873 К. Як видно з рис. 2, для рідких сплавів системи Fe–Ti–Zr при 1873 К мінімум $\Delta_m H$ зміщується у двокомпонентну область Fe–Zr і досягає $-28,3$ кДж/моль при еквіатомному складі, на відміну від ізотерми при 2173 К (рис. 1, а), де він знаходиться в трикомпонентній області і має значення $-22,9$ кДж/моль. На цьому рисунку і далі точками на концентраційних трикутниках позначене положення мінімумів термодинамічних функцій змішування трикомпонентних рідких сплавів, розрахованих по МАР в даній роботі.

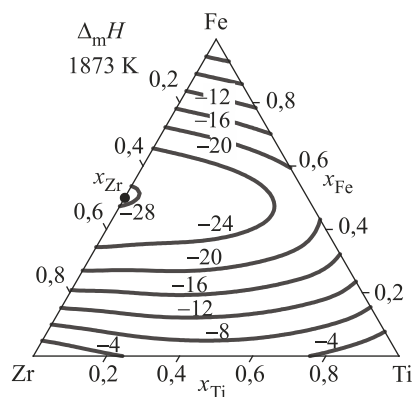


Рис. 2. Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) трикомпонентних розплавів аморфоутворюючої системи Fe–Ti–Zr при 1873 К, розрахована в рамках МАР

Як це видно з рис. 2 і рис. 1, б, в, г, для інтегральної ентальпії змішування розглянутих систем за результатами опису по МАР при 1873 К спостерігаються усі особливості, зазначені вище на основі розгляду експериментальних даних, а саме: переважання парних взаємодій TiMe і ZrMe і наявність тренду в зміні функції при переході від системи з залізом до системи з міддю.

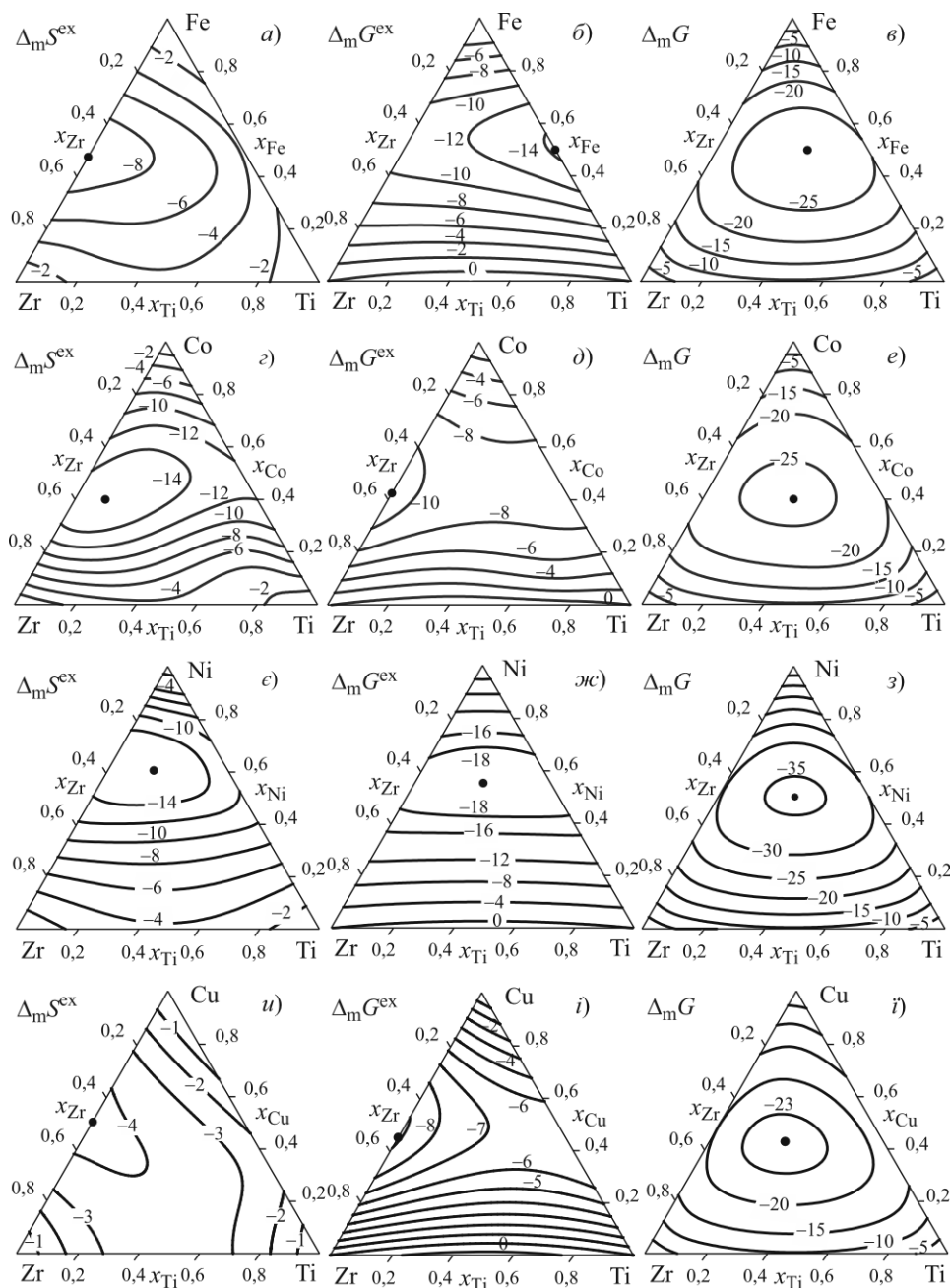


Рис. 3. Термодинамічні функції змішування $\Delta_m S^{\text{ex}}$ (Дж/(моль·К)), $\Delta_m G^{\text{ex}}$ (кДж/моль) і $\Delta_m G$ (кДж/моль) розплавів систем (Fe, Co, Ni, Cu)–Ti–Zr, розраховані в рамках МАР при 1873 К. Значення мінімумів функцій, що позначені на трикутниках точками, представлені в табл. 2

Таблиця 2

**Координати мінімумів термодинамічних функцій змішування
розплавів систем Me–Ti–Zr при 1873 К**

Система	$\Delta_m H$, кДж/моль	$\Delta_m S^{ex}$, Дж/(моль·К)	$\Delta_m G^{ex}$, кДж/моль	$\Delta_m G$, кДж/моль
Fe–Ti–Zr	–28,3; Fe _{0,50} Zr _{0,50}	–9,3; Fe _{0,475} Zr _{0,525}	–14,3; Fe _{0,50} Ti _{0,50}	–28,4; Fe _{0,50} Ti _{0,30} Zr _{0,20}
Co–Ti–Zr	–39,5; Co _{0,40} Ti _{0,075} Zr _{0,525}	–15,7; Co _{0,40} Ti _{0,10} Zr _{0,50}	–11,2; Co _{0,425} Zr _{0,575}	–26,0; Co _{0,40} Ti _{0,30} Zr _{0,30}
Ni–Ti–Zr	–49,7; Ni _{0,575} Ti _{0,175} Zr _{0,250}	–16,0; Ni _{0,60} Ti _{0,15} Zr _{0,25}	–19,9; Ni _{0,55} Ti _{0,25} Zr _{0,20}	–35,7; Ni _{0,50} Ti _{0,25} Zr _{0,25}
Cu–Ti–Zr	–17,1; Cu _{0,475} Zr _{0,525}	8,3; Cu _{0,525} Zr _{0,475}	–9,1; Cu _{0,475} Zr _{0,525}	–23,8; Cu _{0,425} Ti _{0,25} Zr _{0,325}

Надлишкова інтегральна ентропія змішування трикомпонентних сплавів, розрахована при 1873 К і показана на рис. 3, *a*, *г*, *е*, *и*, демонструє від'ємні значення на всьому концентраційному трикутнику для кожної з систем. Такий знак функції за фізичним смислом відповідає формуванню ближнього хімічного порядку в рідких сплавах у результаті інтенсивної взаємодії компонентів. У розташуванні мінімальних значень функції $\Delta_m S^{ex}$ на концентраційному трикутнику й їх зміні при переході від однієї системи до іншої спостерігається однозначна відповідність до результатів, обговорених вище для інтегральної ентальпії змішування. Обидві функції для рідких сплавів Fe–Ti–Zr і Cu–Ti–Zr досягають мінімальних значень у відповідних двокомпонентних системах Fe–Zr і Cu–Zr, а для рідких сплавів Co–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr — в трикомпонентних областях. Мінімальні значення $\Delta_m S^{ex}$ зростають за абсолютною величиною в ряду систем Fe–Ti–Zr → Co–Ti–Zr → Ni–Ti–Zr, а в системі Cu–Ti–Zr вони є найменшими.

Подібна синхронна зміна цих термодинамічних функцій призводить до синхронної зміни протилежних за знаком ентальпійного $\Delta_m H$ і ентропійного ($-T\Delta_m S^{ex}$) внесків в надлишкову енергію Гіббса змішування рідких сплавів. Ізотерми $\Delta_m G^{ex}$ при 1873 К показані на рис. 3, *б*, *д*, *ж*, *і*. Для даної функції також притаманні переважно від'ємні значення. Додатною вона стає тільки для трикомпонентних рідких сплавів у вузькій області, що примикає до сторони Ti–Zr концентраційного трикутника. Як і у випадку функцій $\Delta_m H$ і $\Delta_m S^{ex}$, мінімальне значення $\Delta_m G^{ex}$ знаходиться в трикомпонентній області в системі Ni–Ti–Zr і в двокомпонентній області Cu–Zr в системі Cu–Ti–Zr. У рідких сплавах Co–Ti–Zr і Fe–Ti–Zr спостерігається зміщення мінімального значення $\Delta_m G^{ex}$ по відношенню до положення їхніх мінімумів $\Delta_m H$ і $\Delta_m S^{ex}$. Для пояснення особливостей концентраційного ходу і значень надлишкової енергії Гіббса треба взяти до уваги, що чим більший внесок ентальпійної складової до цієї функції, тим більше його компенсація за рахунок ентропійного внеску. Для пояснення скористаємося даними табл. 2, в якій представлені координати мінімумів термодинамічних функцій змішування розплавів систем Me–Ti–Zr при 1873 К. Наприклад, мінімальні значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів Ni–Ti–Zr і Cu–Ti–Zr різняться на 32,5 кДж/моль, а різниця між мінімальними значеннями інтегральної енергії змішування для цих же си-

стем становить лише 11 кДж/моль. На цьому та інших прикладах, які можуть бути взяті з табл. 2, доходимо висновку, що значне зростання інтенсивності взаємодії компонентів у рідких сплавах не призводить до пропорційного збільшення їхньої термодинамічної стабільності.

Як видно з ізотерм інтегральної енергії Гіббса змішування, показаних на рис. 3, в, е, з, і, утворення рідких сплавів з чистих компонентів у розгля-

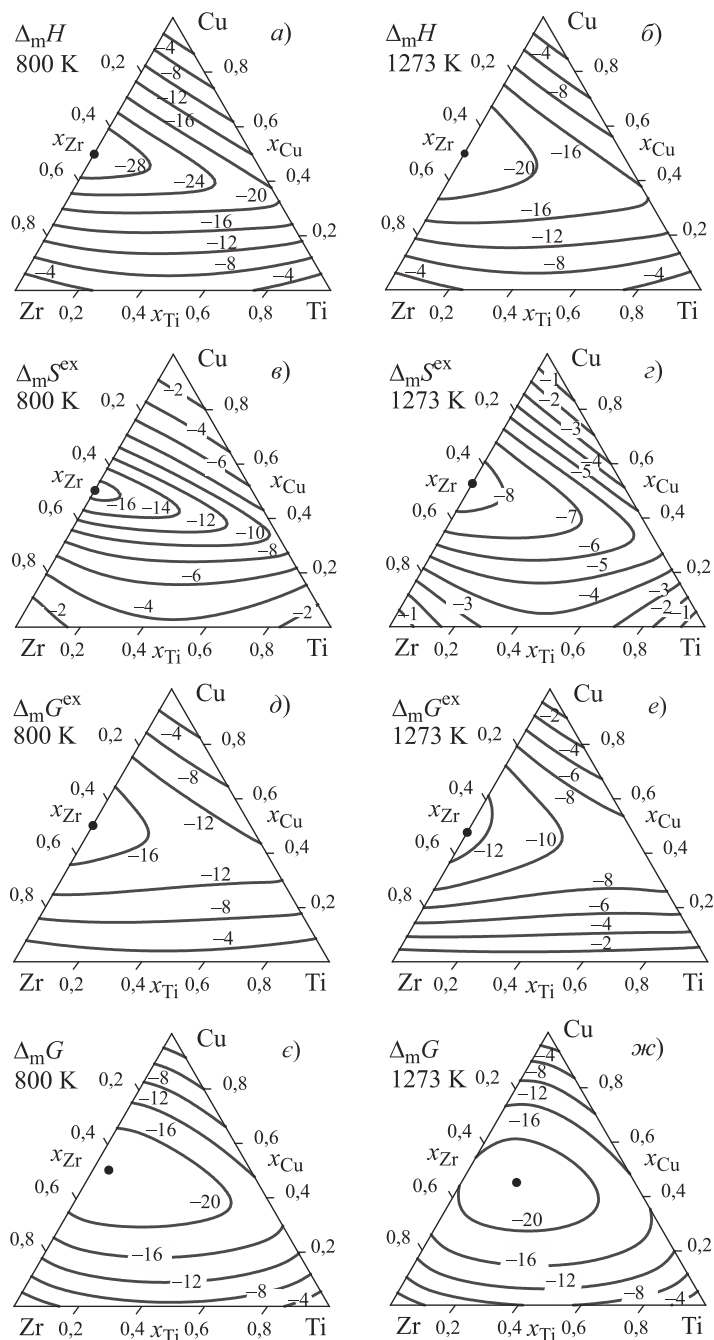


Рис. 4. Термодинамічні функції змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль), $\Delta_m S^{\text{ex}}$ (Дж/(моль · К)), $\Delta_m G^{\text{ex}}$ (кДж/моль) і $\Delta_m G$ (кДж/моль) розплавів системи Cu–Ti–Zr, розраховані в рамках MAP при 800 і 1273 К

нутих системах супроводжується значним підвищенням термодинамічної стабільності рідкої фази. Про це свідчать суттєві від'ємні значення $\Delta_m G$, властиві дво- і трикомпонентним сплавам. Мінімальних значень ця функція набуває у трикомпонентній області, адже максимальний за абсолютною величиною внесок ідеальної складової $\Delta_m G^{id}$ в енергію Гіббса змішування, що становить $-17,1$ кДж/моль при 1873 К, спостерігається при еквіатомному складі трикомпонентного рідкого сплаву. Отже, ідеальна складова суттєвим чином впливає на значення і концентраційну залежність енергії Гіббса змішування аморфоутворюючих розплавів.

Як видно з рис. 3, в, е, і, а також даних табл. 2, мінімальні значення $\Delta_m G$ для рідких сплавів Fe–Ti–Zr, Co–Ti–Zr і Cu–Ti–Zr при 1873 К мало різняться між собою, змінюючись в межах $-24 \dots -28$ кДж/моль. Для рідких сплавів Ni–Ti–Zr мінімальне значення функції досягає $-35,7$ кДж/моль, що є проявом більш інтенсивної взаємодії компонентів серед розглянутих систем.

Важливим питанням при розгляді термодинамічних функцій змішування рідких сплавів аморфоутворюючих систем є їх залежність від температури. Розглянемо основні риси температурної залежності термодинамічних функцій змішування на прикладі рідких сплавів Cu–Ti–Zr. Як показали результати розрахунків в рамках MAP, від'ємні значення інтегральної ентальпії змішування (рис. 1, г, рис. 4, а, б), надлишкової ентропії змішування (рис. 3, и, рис. 4, в, з) і надлишкової енергії Гіббса змішування (рис. 3, і, рис. 4, д, е) при зниженні температури від 1873 до 800 К збільшуються за абсолютною величиною. Це свідчить про підвищення інтенсивності взаємодії компонентів аморфоутворюючих рідких сплавів і збільшення внеску надлишкових термодинамічних функцій змішування в термодинамічну стабільність рідкої фази зі зниженням температури. На цьому фоні ідеальна складова $\Delta_m G^{id}$ енергії Гіббса змішування, яка для еквіатомного трикомпонентного сплаву при 800 К становить $-7,3$ кДж/моль, зменшує абсолютні величини і відповідний внесок у термодинамічну стабільність

Таблиця 3

Термодинамічні функції змішування еквіатомних трикомпонентних сплавів при 800 і 1873 К

Сплав	$\Delta_m H$	$\Delta_m S^{ex}$	$\Delta_m G^{ex}$	$\Delta_m S$	$\Delta_m G$
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль
При 800 К					
Fe–Ti–Zr	$-29,7$	$-12,4$	$-19,7$	$-3,3$	$-27,0$
Co–Ti–Zr	$-47,3$	$-23,3$	$-28,6$	$-14,2$	$-35,9$
Ni–Ti–Zr	$-37,0$	$-12,4$	$-27,0$	$-3,3$	$-34,3$
Cu–Ti–Zr	$-22,7$	$-11,2$	$-13,7$	$-2,1$	$-21,0$
При 1873 К					
Fe–Ti–Zr	$-22,6$	$-7,0$	$-9,5$	$2,1$	$-26,6$
Co–Ti–Zr	$-32,4$	$-12,8$	$-8,4$	$-3,7$	$-25,5$
Ni–Ti–Zr	$-33,7$	$-9,9$	$-15,1$	$-0,8$	$-32,2$
Cu–Ti–Zr	$-13,5$	$-3,9$	$-6,2$	$5,2$	$-23,3$

рідких сплавів при зниженні температури. В результаті суперпозиції надлишкової й ідеальної складових, як про це свідчать розрахунки енергії Гіббса змішування рідких сплавів Cu–Ti–Zr (рис. 3, *і*, рис. 4, *є*, *ж*), функція $\Delta_m G$ слабо змінює свої значення в інтервалі 800–1873 К.

Розглянуті вище тенденції температурної залежності термодинамічних функцій змішування були підтверджені розрахунками для рідких сплавів кожної з систем Me–Ti–Zr. Як приклад таких розрахунків, в табл. 3 представлено значення термодинамічних функцій змішування еквіатомних рідких сплавів систем Me–Ti–Zr при 800 і 1873 К. Таким чином, можна зазначити, що характерною ознакою аморфоутворюючих розплавів, утворених ЕТМ і ЛТМ є збереження певного високого рівня термодинамічної стабільності в інтервалі від температур рівноважного існування до температури аморфізації.

Хімічне упорядкування в рідких сплавах

Як вже було згадано вище, модель асоційованого розчину розглядає рідкий сплав як систему взаємодіючих частинок, в якій встановлюється хімічна рівновага між одноатомними частинками компонентів і асоціатами з них. При цьому, саме фізичний процес утворення асоціатів в рідких сплавах ставиться у відповідність відхиленням їхніх термодинамічних функцій змішування від властивостей ідеального розчину. А тому, МАР носить феноменологічний характер і є ефективною не тільки для опису і моделювання температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей рідких сплавів, а також для оцінки ступеня ближнього хімічного порядку в них. В якості величини, що характеризує кількість частинок, які беруть участь у формуванні ближнього хімічного порядку в рідких сплавах, може бути використана сумарна мольна частка асоціатів Σx_{assoc} , розрахована в рамках формалізму моделі. Чим більше ця сума, тим вище ступінь ближнього хімічного порядку в рідкому сплаві.

На рис. 5 представлені результати розрахунку сумарного вмісту асоціатів в асоційованому розчині, який відповідає рідким сплавам трикомпонентних систем Fe–Ti–Zr, Co–Ti–Zr, Ni–Ti–Zr і Cu–Ti–Zr. Як видно з рис. 5, *а*, *з*, *є*, *и*, при 1873 К обговорюваним вище суттєвим від'ємним відхиленням термодинамічних функцій змішування від ідеальності відповідає значне хімічне впорядкування в рідких сплавах. В широких областях концентраційних трикутників сумарна мольна частка асоціатів перевищує 0,3, що свідчить про участь значної кількості атомарних частинок у формуванні ближнього хімічного порядку. Максимальний сумарний вміст асоціатів спостерігається для рідких сплавів системи Ni–Ti–Zr, які характеризуються найбільшою інтенсивністю взаємодії компонентів. Використовуючи далі МАР для опису термодинамічних властивостей аморфоутворюючих розплавів і хімічного впорядкування в них, важливо звернути увагу на узгоджений концентраційний хід ізоліній $\Delta_m G^{\text{ex}}$, представлених на рис. 3, *б*, *д*, *ж*, *і*, та Σx_{assoc} , представлених на рис. 5, *а*, *з*, *є*, *и*. Така відповідність вказує на несуперечливість МАР, яка забезпечує збереження фізичного сенсу і безперервність опису функцій при зміні складу, температури і, згодом, числа компонентів рідких сплавів.

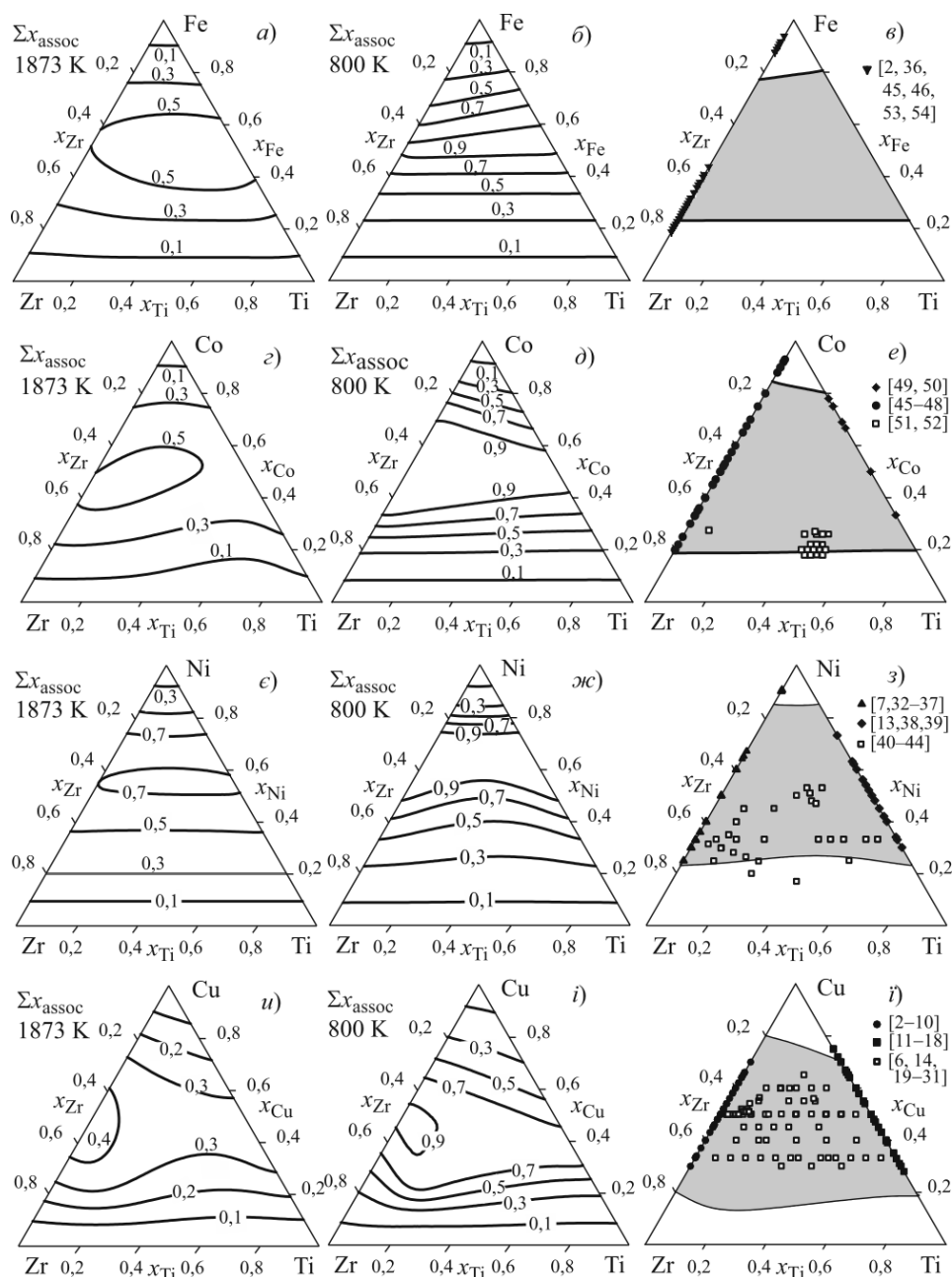


Рис. 5. Сумарна мольна частка асоціатів Σx_{assoc} в рідких сплавах систем Fe–Ti–Zr, Co–Ti–Zr, Ni–Ti–Zr і Cu–Ti–Zr, розрахована в рамках МАР при 1873 та 800 К. Темною заливкою показані прогнозовані області аморфізації. Різними символами показані експериментально встановлені склади аморфних сплавів

Другий набір результатів з Σx_{assoc} наведений на рис. 5, б, д, ж, і для температури 800 К. Ця температура, після проведеного розгляду літературних даних [3–9, 14–18, 22–28, 32–36, 39–44, 48, 49, 51], була прийнята нами в якості орієнтовного значення температури аморфізації T_g рідких сплавів трикомпонентних систем Me–Ti–Zr. У відповідності до зазначеної раніше тенденції збільшення від'ємних відхилень термодинамічних функ-

цій змішування від ідеальності при зниженні температури, відбувається помітне зростання ступеню ближнього хімічного порядку в рідких сплавах в порівнянні з результатами, одержаними для 1873 К. При 800 К сумарна мольна частка асоціатів досягає 0,9, що вказує на участь переважної кількості атомарних частинок у формуванні ближнього хімічного порядку в рідких сплавах.

Згідно із сформульованим раніше емпіричним правилом [58–61, 66, 67], аморфізація загартуванням успішно перебігає для рідких сплавів, в яких сумарна мольна частка асоціатів при температурі аморфізації становить не менше 0,3. Таким чином, представлені на рис. 5, б, д, ж, і ізолнії $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,3$ обмежують концентраційні області аморфізації загартуванням з рідини для систем Me–Ti–Zr. На рис. 5, в, е, з, ї темною заливкою показані концентраційні інтервали аморфізації, прогнозовані у відповідності до даного емпіричного правила. Також на цих рисунках показані відомі з експерименту склади двокомпонентних (чорні символи на сторонах трикутників) і трикомпонентних (світлі символи) аморфних сплавів. Як видно з рис. 5, в, е, з, ї, прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів відповідають переважній більшості відомих складів дво- та трикомпонентних аморфних сплавів.

Для системи Cu–Ti–Zr (рис. 5, ї), концентраційна область аморфізації якої загартуванням з рідини вивчена найбільш детально, для складів трикомпонентних сплавів спостерігається не тільки якісний, але й майже кількісний збіг результатів прогнозу ($x_{\text{Cu}} \approx 0,18\text{--}0,75$) й експерименту ($x_{\text{Cu}} \approx 0,30\text{--}0,65$). Для системи Ni–Ti–Zr (рис. 5, з) аморфізація трикомпонентних розплавів загартуванням з рідини експериментально спостерігалася для концентраційної області $x_{\text{Ni}} \approx 0,17\text{--}0,53$. Згідно з нашим прогнозом, концентраційна область аморфізації для цієї системи може бути розширена до $x_{\text{Ni}} \approx 0,23\text{--}0,85$. Прогнозована область певною мірою узгоджує дані, відомі з експерименту для граничних бінарних систем Ni–Ti та Ni–Zr і трикомпонентної системи. Концентраційна область аморфізації трикомпонентних розплавів системи Co–Ti–Zr вивчена недостатньо докладно. Як видно з рис. 5, е, уривчаста експериментальна інформація про склади аморфних сплавів даної системи задовільно узгоджується з результатами нашого прогнозу $x_{\text{Co}} \approx 0,18\text{--}0,82$. На рис. 5, в представлені результати прогнозування концентраційної області аморфізації для трикомпонентних розплавів системи Fe–Ti–Zr, яка становить $x_{\text{Fe}} \approx 0,24\text{--}0,79$. Узагальнюючи проведене порівняння, можна зазначити, що для систем Co–Ti–Zr, Ni–Ti–Zr і Cu–Ti–Zr результати прогнозу вказують на можливість одержання аморфних сплавів в ширших концентраційних областях, ніж відомі з експерименту.

Висновки

Термодинамічні властивості рідких сплавів аморфоутворюючих систем (Fe, Co, Ni, Cu)–Ti–Zr були описані з використанням моделі асоційованого розчину. Результати розрахунків відповідають експериментальним даним з інтегральної ентальпії змішування і дозволяють встановити закономірності зміни інших термодинамічних функцій і певні особливості взаємодії компонентів у рідких сплавах залежно від їх складу та темпера-

тури, а також визначити тренд зміни властивостей у рідких сплавах від однієї системи до іншої.

Інтегральні ентальпія і надлишкова ентропія змішування в кожній з систем мають від'ємні значення на всьому концентраційному трикутнику. Переважний вплив на значення і топологію поверхні функцій $\Delta_m H$ і $\Delta_m S^{ex}$ чинять парні взаємодії MeTi і MeZr, в яких LTM (Fe, Co, Ni, Cu) відіграють роль акцепторів, а ETM (Ti, Zr) — донорів електронів. Трендом зміни мінімальних значень функцій $\Delta_m H$ і $\Delta_m S^{ex}$ в кожному ряді Me–Ti, Me–Zr і Me–Ti–Zr є збільшення їх абсолютних величин при переході від систем з залізом до систем з нікелем і суттєве зменшення абсолютних величин для систем з міддю. Такий тренд відповідає зміні акцепторної здатності LTM.

Таким чином, саме донорно-акцепторна взаємодія між LTM і ETM визначає характер взаємодії компонентів цих аморфоутворюючих рідких сплавів і основні внески в надлишкову енергію Гіббса змішування, якій властиві переважно від'ємні значення. В результаті компенсуючої дії ентальпійної і ентропійної складових абсолютні величини функції $\Delta_m G^{ex}$ є суттєво меншими у порівнянні з інтегральною ентальпією змішування. Тренд зміни мінімальних значень $\Delta_m G^{ex}$ вздовж розглянутого ряду трикомпонентних систем є менш чітко вираженим у порівнянні з обговореним для $\Delta_m H$ і $\Delta_m S^{ex}$, хоча, в цілому, зберігається.

Утворення аморфоутворюючих рідких сплавів з чистих металів супроводжується підвищенням термодинамічної стабільності рідкої фази, що відображається у від'ємних значеннях функції $\Delta_m G$. На значення і концентраційний хід інтегральної енергії Гіббса змішування суттєво впливає її ідеальна складова $\Delta_m G^{id}$. Її відносний внесок в $\Delta_m G$ для еквіатомних трикомпонентних сплавів при 1873 К варіюється в межах 50–70%. Мінімальні значення $\Delta_m G$ знаходяться в трикомпонентній області, хоча і є зміщеними від еквіатомного складу в концентраційну область, збагачену на LTM. Зазначені особливості концентраційної залежності енергії Гіббса змішування свідчать про одночасний суттєвий вплив надлишкової і ідеальної складових на термодинамічну стабільність аморфоутворюючих рідких сплавів в умовах їх рівноважного існування.

Розрахунки в рамках MAP дозволили дослідити температурну залежність термодинамічних функцій змішування рідких сплавів аморфоутворюючих систем. Було виявлено, що при зниженні температури від 1873 до 800 К від'ємні значення інтегральної ентальпії, надлишкової ентропії та надлишкової енергії Гіббса змішування збільшуються за абсолютною величиною. Це свідчить про збільшення інтенсивності взаємодії компонентів та внеску надлишкових термодинамічних функцій у стабільність сплавів при зниженні температури. На цьому фоні $\Delta_m G^{id}$ демонструє зменшення абсолютних значень і відносного внеску в термодинамічну стабільність рідких сплавів. При 800 К відносний внесок ідеальної складової в значення енергії Гіббса змішування еквіатомних трикомпонентних рідких сплавів становить 20–35%. Результати розрахунків продемонстрували слабку зміну значень функції $\Delta_m G$ в інтервалі від 800 до 1873 К. Для еквіатомних рідких сплавів Me–Ti–Zr характерними величинами інтегральної енергії змішування є –23...–32 кДж/моль при 1873 К і –21...–36 кДж/моль при 800 К. Це свідчить про те, що для аморфоутворюючих рідких сплавів властивим є

збереження певного рівня термодинамічної стабільності в інтервалі температур від рівноважного існування до аморфізації.

Уявлення MAP були залучені для розгляду хімічного впорядкування в рідких сплавах аморфоутворюючих систем. В якості кількісної характеристики ближнього хімічного порядку в рідкому сплаві було використано сумарну мольну частку асоціатів Σx_{assoc} в розчині. Результати розрахунків показали, що при 1873 K значення Σx_{assoc} в рідких сплавах є суттєво більшим нуля і може досягати 0,7 (система Ni–Ti–Zr). Зниження температури призводить до збільшення ступеня хімічного впорядкування в рідких сплавах, і при 800 K в певних концентраційних областях Σx_{assoc} перевищує 0,9. Такий підхід дозволив з використанням емпіричного правила, сформульованого авторами даної роботи, інтерпретувати відомі з експерименту складі аморфних сплавів для систем Cu–Ti–Zr та Ni–Ti–Zr і прогнозувати концентраційні області аморфізації рідких сплавів для систем Fe–Ti–Zr та Co–Ti–Zr.

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.

II. TEMPERATURE–CONCENTRATION DEPENDENCE OF THERMODYNAMIC MIXING FUNCTIONS AND CHEMICAL ORDERING IN LIQUID ALLOYS

This paper considers the dependence of the thermodynamic properties of glass-forming liquid alloys of the (Fe, Co, Ni, Cu)–Ti–Zr systems on composition and temperature. The associate solution model (ASM) was used as a calculation tool. The results of the calculations correspond to the experimental data on the integral mixing enthalpy, presented in the first part of the work, and reveal the regularities of changes in other thermodynamic functions and the features of interaction between components in these liquid alloys. It was established that the excess thermodynamic mixing functions in each system have negative values, which are determined by pair interactions between Fe, Co, Ni, and Cu as electron acceptors and Ti and Zr as electron donors. The trend of changes in the minimum values of excess thermodynamic mixing functions of the systems shows an increase in their absolute values along the 3d-series from iron to nickel and a significant decrease for copper, which corresponds to a change in the acceptor capacity of metals along of the transition series. The temperature dependence of the thermodynamic mixing functions consists in an increase in negative deviations from ideality and an increase in the intensity of interaction between components with a decrease in temperature. The formation of glass-forming liquid alloys from pure metals is accompanied by an increase in the thermodynamic stability of the liquid phase, which is reflected in negative values of the Gibbs mixing energy. In the range of 800–1873 K, the $\Delta_m G$ function of liquid equiatomic alloys of the systems considered shows values at the level of –20...–35 kJ/mol. Within the framework of ASM, using the total mole fraction of associates as a quantitative estimate of the degree of short-range chemical order, it is shown that liquid alloys of the Me–Ti–Zr system are characterized by significant chemical ordering, which increases with decreasing temperature. Using the empirical rule, the experimentally known compositions of amorphous alloys for the Cu–Ti–Zr and Ni–Ti–Zr systems were interpreted and the composition regions of liquid alloy amorphization were predicted for the Fe–Ti–Zr and Co–Ti–Zr systems.

Keywords: thermodynamic properties of liquid Fe–Ti–Zr, Co–Ti–Zr, Ni–Ti–Zr, and Cu–Ti–Zr alloys, associate solution model, composition regions of amorphization.

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. Турчанін М.А., Агравал П.Г., Водоп'янова Г.О., Корсун В.А. Термодинамічні властивості аморфоутворюючих трикомпонентних рідких сплавів (Fe, Co, Ni, Cu)–Ti–Zr. I. Ентальпії змішування рідких сплавів. *Порошкова металургія*. 2023. № 9/10. С. 148–159.
2. Sun X., He J., Chen B., Zhang L., Jiang H., Zhao J., Hao H. Microstructure formation and electrical resistivity behavior of rapidly solidified Cu–Fe–Zr immiscible alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. Vol. 44. P. 201–208.
3. Lu B.F., Lu B., Li J., Kong L., Zhou Y. Correlation between mechanical behavior and glass forming ability of Zr–Cu metallic glasses. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19, No. 7. P. 1032–1035.
4. 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.
5. Nagase T., Umakoshi Y. Phase stability of amorphous and crystalline phases in melt-spun $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloy under electron irradiation. *Scr. Mater.* 2003. Vol. 48, No. 9. P. 1237–1242.
6. Inoue A., Zhang W., Zhang T., Kurosaka K. 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.
7. 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.
8. Kneller E., Khan Y., Gorres U. The alloy system copper–zirconium. Part II. Crystallization of the glasses from $Cu_{70}Zr_{30}$ to $Cu_{26}Zr_{74}$. *Z. Metallkd.* 1986. Vol. 77. P. 152–163.
9. Altounian Z., Guo-hua T., Strom-Olsen J. Crystallization characteristics of Cu–Zr metallic glasses from $Cu_{70}Zr_{30}$ to $Cu_{25}Zr_{75}$. *J. Appl. Phys.* 1982. Vol. 53, No. 7. P. 4755–4760.
10. Buschow K.H.J. Thermal stability of amorphous Zr–Cu alloys. *J. Appl. Phys.* 1981. Vol. 52. P. 3319–3323.
11. Ristic R., Babić D., Pajić K., Zadro A., Kuršumović I., Figueroa H., Davies I., Todd L., Varga I., Bakonyi I. Properties and atomic structure of amorphous early transition metals. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 504. P. S194–S197.
12. 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.
13. Aoki K., Masumoto T. *Proc. Inst. Meet. on Advanced Materials*. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 1989. Vol. 3. P. 393–398.
14. 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.
15. 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, 1984. Vol. 1. P. 203–206.
16. 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.
17. Hwang Ch.-H., Ryeom Y.-J., Cho K. Electrical resistivity and crystallization of amorphous Cu–Ti alloys. *J. Less Common Met.* 1982. Vol. 86. P. 187–194.
18. 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.

19. Đurišin J., Balga D., Saksl K., Pietriková A. Atomic structure of Cu–Zr–Ti metallic glasses subjected to high temperature annealing. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 608. P. 241–246.
20. Vincent S., Khan A.F., Murty B.S., Bhatt J. Corrosion characterization on melt spun $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ metallic glass: An experimental case study. *J. Non-Cryst. Sol.* 2013. Vol. 379. P. 48–53.
21. Cai A.H., Xiong X., Liu Y., An W., Zhou G., Luo Y., Li T., Li X. Structural and thermal sensitivity of Cu–Zr–Ti amorphous alloys to tension. *Sci. China Phys., Mechan. Astron.* 2013. Vol. 56, No. 8. P. 1606–1610.
22. Kailath A.J., Mandal S. The effect of Sn addition on the crystallization and thermal stability of Cu–Zr–Ti metallic glasses. *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 537. P. 275–279.
23. 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.
24. Pauly S., Das J., Mattern N., Kim D.H., Eckert J. Phase formation and thermal stability in Cu–Zr–Ti (Al) metallic glasses. *Intermetallics*. 2009. Vol. 17, No. 6. P. 453–462.
25. Dai C.-L., Guo H., Li Y., Xu J. A new composition zone of bulk metallic glass formation in the Cu–Zr–Ti ternary system and its correlation with the eutectic reaction. *J. Non-Cryst. Sol.* 2008. Vol. 354, No. 31. P. 3659–3665.
26. Men H., Pang S.J., Zhang T. Glass-forming ability and mechanical properties of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50-x}\text{Ti}_x$ alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2005. Vol. 408, No. 1. P. 326–329.
27. Zhang Q., Zhang H., Zhu Z., Hu Z. Formation of high strength in-situ bulk metallic glass composite with enhanced plasticity in $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{47.5}\text{Ti}_{2.5}$ alloy. *Mater. Trans.* 2005. Vol. 46. P. 730–733.
28. Concustell A., Zielinska M., Révész Á., Varga L., Surinach S., Baró M. Thermal characterization of $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_x\text{Ti}_{40-x}$ metallic glasses ($x = 15, 20, 22, 25, 30$). *Intermetallics*. 2004. Vol. 12, No. 10–11. P. 1063–1067.
29. Amiya K., Nishiyama N., Inoue A., Masumoto T. Mechanical strength and thermal stability of Ti-based amorphous alloys with large glass-forming ability. *Mater. Sci. Eng. A*. 1994. Vol. 179. P. 692–696.
30. Chebotnikov V.N., Molokanov V.V. Structure and properties of alloys of Ti_2Cu – Zr_2Cu cross-section of Ti–Zr–Cu system in amorphous and crystalline states. *Neorg. Mater.* 1990. Vol. 26. P. 960–964.
31. Baxi H., Massalski T. Measurement and interpretation of glass transition temperature T_g in a number of metallic systems. *Mater. Sci. Eng.* 1988. Vol. 97. P. 291–296.
32. Liu X.J., Hui X., Chen G., Liu T. Local atomic structures in Zr–Ni metallic glasses. *Phys. Lett. A*. 2009. Vol. 373, No. 29. P. 2488–2493.
33. Louzguine-Luzgin D.V., Louzguina-Luzgina L.V., Xie G., Li S., Zhang W., Inoue A. Glass-forming ability and crystallization behavior of some binary and ternary Ni-based glassy alloys. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 460, No. 1. P. 409–413.
34. Gavrichev K.S., Golushina L.N., Gorbunov V.E., Zaitsev A.I., Zaitseva N.E., Mogutnov B.M., Molokanov A., Khoroshilov A.V. The absolute entropy of $\text{Ni}_{0.667}\text{Zr}_{0.333}$ and $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$ amorphous alloys. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. Vol. 16, No. 12. P. 1995.
35. Russew K., Sommer F., Duhaj P., Bakonyi I. Viscous flow behaviour of $\text{Ni}_x\text{Zr}_{100-x}$ metallic glasses from $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ to $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$. *J. Mater. Sci.* 1992. Vol. 27, No. 13. P. 3565–3569.
36. Altounian Z., Batalla E., Strom-Olsen J. Crystallization characteristics of late transition metal–Zr glasses around the composition $\text{M}_{90}\text{Zr}_{10}$. *J. Appl. Phys.* 1986. Vol. 59, No. 7. P. 2364–2367.
37. Buschow K.H.J. Short-range order and thermal stability in amorphous alloys. *J. Phys. F: Met. Phys.* 1984. Vol. 14, No. 3. P. 593.
38. Bormann R. Thermodynamics of undercooled liquids and its application to amorphous phase formation. *Mater. Sci. Eng., A*. 1994. Vol. 178, Nos. 1–2. P. 55–60.
39. Bormann R., Zoelter K. Determination of the thermodynamic functions and calculation of phase diagrams for metastable phases. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1992. Vol. 131. P. 691–705.
40. Liu X.J., Hui X.D., Cheng G.L. Thermodynamic calculation and experimental investigation of glass formation in Zr–Ni–Ti alloy system. *Intermetallics*. 2008. Vol. 16. P. 262–266.
41. Basu J., Ranganathan S. Glass-forming ability and stability of ternary Ni-early transition metal (Ti/Zr/Hf) alloys. *Acta Mater.* 2006. Vol. 54, No. 14. P. 3637–3646.

42. Murty B.S., Kim W.T., Kim D.H., Hono K. Nanocrystalline icosahedral phase formation in melt spun Ti–Zr–Ni alloys. *Mater. Trans.* 2001. Vol. 42, No. 2. P. 372–375.
43. Molokanov V.V., Chebotnikov V.N., Kovneristyj Yu.K. Structure and properties of alloys of Ti₂Ni–Zr₂Ni cross section of Ti–Zr–Ni system in amorphous and crystalline state. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1989, Vol. 25. P. 61–65.
44. Yamada Y., Itoh Y., Mizutani U. Electronic structure of (Ni₃₃Zr₆₇)_{1–x}X_x (X = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Cu) ternary metallic glasses studied by low temperature specific heat measurements. *Mater. Sci. Eng.* 1988. Vol. 99, No. 1–2. P. 289–293.
45. Gaertner F., Michaelsen C., Bormann R. Phase separation in amorphous Zr–Co and Zr–Fe alloys. *Philos. Mag. B.* 1997. Vol. 76, No. 4. P. 511–517.
46. From M., Muir W. Thermoelectric power of Fe–Zr and Co–Zr metallic glasses. *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 33, No. 6. P. 3736.
47. Destry J., El Amrani M., Cochrane R.W. Pressure dependence of the room-temperature resistance of Co_{100–x}Zr_x and Fe_{100–x}Zr_x glasses. *Phys. Rev. B.* 1985. Vol. 31, No. 4. P. 2499–2501.
48. Buschow K.H.J., Beekmans N.M. Thermal stability and electronic properties of amorphous Zr–Co and Zr–Ni alloys. *Phys. Rev. B.* 1979. Vol. 19, No. 8. P. 3843.
49. El-Eskandarany M.S., Zhang W., Inoue A. Glass-forming ability and magnetic properties of mechanically solid-state reacted Co_{100–x}Ti_x alloy powders. *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 350, No. 1–2. P. 232–245.
50. Inoue A., Kobayashi K., Suryanarayana C., Masumoto T. An amorphous phase in Co-rich Co–Ti alloys. *Scr. Metall.* 1980. Vol. 14, No. 1. P. 119–123.
51. Shirasawa N., Ito R., Takigawa Y., Uesugi T., Higashi K. Prediction and fabrication of Ti–Zr–Co ternary metallic glasses based on effective atomic radius in Ti solid solution from first-principles calculations. *J. Non-Cryst. Sol.* 2014. Vol. 400. P. 67–71.
52. Nagase T., Kinoshita K., Umakoshi Y. Preparation of Zr-based metallic glass wires for biomaterials by arc-melting type melt-extraction method. *Mater. Trans.* 2008. Vol. 49, No. 6. P. 1385–1394.
53. Liu X.D., Liu X.B., Altounian Z. Structural evolution of Fe₃₃Zr₆₇ and Fe₉₀Zr₁₀ metallic glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* 2005. Vol. 351, No. 6. P. 604–611.
54. Krebs H.-U. Comparison of sputtered, solid-state-reacted and melt-spun Zr–Fe alloys. *J. Less-Comm. Met.* 1988. Vol. 145. P. 97–103.
55. Turchanin M.A., Belokonenko I.V., Agraval P.G. On the application of theory of ideal associated solution (TAS) or description of temperature-concentration dependence of thermodynamic properties of binary melts. *Rasplavy.* 2001. No. 1. P. 58–69.
56. 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.
57. 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.
58. 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.
59. 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, No. 5. P. 623–646.
60. 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.* 2022. Vol. 60, No. 11–12. P. 727–737.
61. Agraval P.G., Dreval L.O., 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.
62. Turchanin M.A., Belokonenko I.V., Agraval P.G., Turchanin A.A. Enthalpies of formation of liquid binary Co + (Ti, Zr, and Hf) alloys. *Int. Conf. "Progress in Computing of Physicochemical Properties"* (Poland, Warszawa, 18–20 November, 1999). Warszawa, 1999. P. 361–370.

63. 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.
64. Roesner-Kuhn M., Qin J., Schaefers T. Temperature dependence of the mixing enthalpy and excess heat capacity in the liquid system iron–zirconium. *Z. Metallkd.* 1995. Vol. 86, No. 10. P. 682–685.
65. 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.
66. 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.
67. 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.

Стаття надійшла 12.09.2023