

**Міністерство освіти і науки України**  
**Донбаська державна машинобудівна академія (ДДМА)**

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

**ТЕРМОДИНАМІКА**  
**БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗПЛАВІВ**  
**ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ**  
**ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ КРИСТАЛІЧНИХ**  
**ТА АМОРФНИХ СПЛАВІВ**

**Монографія**

Затверджено  
на засіданні вченої ради  
Протокол № 8 від 28.03.2024

Краматорськ – Тернопіль  
ДДМА  
2024

УДК 544.3:544.2

Т35

**Автори:**

**Турчанін М.А.**, д-р хім. наук, проф.

**Агравал П.Г.**, д-р хім. наук, доц.

**Водоп'янова Г.О.**, канд. хім. наук

**Древаль Л.О.**, канд. хім. наук

**Рецензенти:**

**Буланова М. В.** – д-р хім. наук, ст. наук. співр., провідний науковий співробітник відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України (м. Київ)

**Сокольський В. Е.** – д-р хім. наук, ст. наук. співр., провідний науковий співробітник кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України (м. Київ)

*Монографія містить результати досліджень, проведених при підтримці Міністерства освіти і науки України та отриманих при виконанні держбюджетних науково-дослідних робіт, номери державної реєстрації 0115U003181, 0119U101646, 0122U000970.*

**Т 35** Термодинаміка багатоконпонентних розплавів перехідних металів для створення високоентропійних кристалічних та аморфних сплавів : монографія / М. А. Турчанін [та ін.]. – Краматорськ – Тернопіль: ДДМА, 2024. – 348 с.  
ISBN 978-617-7889-71-6

В монографії представлено базу даних для моделювання термодинамічних властивостей рідких і твердих розчинів багатоконпонентних систем Cu–Cr–Fe–Co–Ni, Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, Cu–Fe–Ni–Ti–Zr і Cu–Fe–Ni–Ti–Hf, розроблену в рамках CALPHAD-методу. За результатами розрахунків виокремлені фундаментальні фактори, що визначають здатність багатоконпонентних розплавів перехідних металів утворювати високоентропійні кристалічні і аморфні сплави, представлені діаграми фазових перетворень за участю граничних твердих розчинів і рівноважних та переохолоджених розплавів, і прогнозовані концентраційні області отримання високоентропійних кристалічних і аморфних сплавів.

УДК 544.3:544.2

© М. А. Турчанін, П. Г. Агравал,  
Г. О. Водоп'янова, Л. О. Древаль, 2024.

ISBN 978-617-7889-71-6

© ДДМА, 2024.

## **ЗМІСТ**

ВСТУП .....	7
РОЗДІЛ 1 МОДЕЛЮВАННЯ ТЕМПЕРАТУРНО- КОНЦЕНТРАЦІЙНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДКИХ І ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ .....	21
1.1 Моделювання енергії Гіббса чистих елементів.....	22
1.2 Моделювання енергії Гіббса двокомпонентних розчинів.....	28
1.3 Моделювання енергії Гіббса фаз трикомпонентних систем.	30
1.4 Методика опису температурно-концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування рідких сплавів в рамках моделі асоційованого розчину .....	34
1.4.1 Двокомпонентні системи .....	35
1.4.2 Трикомпонентні системи .....	37
1.5 Моделювання енергії Гіббса багатоконпонентних розчинів	44
1.6 База даних для моделювання термодинамічних властивостей рідких сплавів і твердих розчинів багатоконпонентних систем....	48
РОЗДІЛ 2 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ СПЛАВІВ ГРАНИЧНИХ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ.....	59
2.1 Системи з сильними додатними відхиленнями термодинамічних властивостей рідких сплавів від ідеальності ...	62
2.2 Системи з слабкими відхиленнями термодинамічних властивостей рідких сплавів від ідеальності.....	68
2.3 Системи з сильними від’ємними відхиленнями термодинамічних властивостей рідких сплавів від ідеальності ...	78
РОЗДІЛ 3 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ СПЛАВІВ ГРАНИЧНИХ ТРИКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ .....	95
3.1 Системи з переважно додатними відхиленнями термодинамічних властивостей від ідеальності.....	97
3.1.1 Системи Cu–Cr–(Fe,Co,Ni).....	97

3.1.2 Системи Cu–Fe–(Co,Ni).....	105
3.1.3 Система Cu–Co–Ni .....	114
3.1.4 Температурна залежність термодинамічних функцій змішування і незмішуваність рідких сплавів.....	117
3.2 Системи з слабкими відхиленнями термодинамічних властивостей від ідеальності (Cr–Fe–Co, Cr–Fe–Ni, Cr–Co–Ni, Fe–Co–Ni, Ti–Zr–Hf).....	123
3.3 Системи з переважно сильними від’ємними відхиленнями термодинамічних властивостей від ідеальності.....	130
3.3.1 Системи Fe–Ni–(Ti,Zr,Hf).....	132
3.3.2 Системи Cu–Fe–(Ti,Zr,Hf).....	144
3.3.3 Системи Cu–Ni–(Ti,Zr,Hf).....	156
3.3.4 Системи (Fe,Ni,Cu)–Ti–Zr .....	165
3.3.5 Системи (Fe,Ni,Cu)–Ti–Hf.....	178
3.3.6 Системи (Ni,Cu)–Zr–Hf.....	188
3.3.7 Загальні риси термодинамічних властивостей трикомпонентних аморфоутворюючих розплавів .....	191
РОЗДІЛ 4 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cu–Cr–Fe–Co–Ni І ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЗА ЇХНЬОЮ УЧАСТЮ .....	194
4.1 Результати моделювання термодинамічних функцій змішування чотирикомпонентних розплавів Cu–Cr–Fe–Co, Cu–Cr–Co–Ni, Cu–Fe–Co–Ni, Cr–Fe–Co–Ni і Cu–Cr–Fe–Ni.....	194
4.2 Результати моделювання термодинамічних функцій змішування розплавів п'ятикомпонентної системи .....	202
4.3 Результати моделювання фазових перетворень за участю рідких і твердих розчинів і фактори, які обумовлюють утворення високоентропійних сплавів.....	205
РОЗДІЛ 5 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ РОЗПЛАВІВ .....	222

5.1 Результати розрахунків для граничних чотирикомпонентних систем.....	222
5.1.1 Система Cu–Ni–Ti–Zr .....	222
5.1.2 Система Cu–Ni–Ti–Hf .....	227
5.1.3 Система Fe–Ni–Ti–Hf.....	232
5.1.4 Загальні риси концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування і термодинамічні властивості сплавів еквіатомних складів в широкому інтервалі температур .....	237
5.2 Результати розрахунків для п'ятикомпонентних систем ....	242
5.2.1 Системи Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf.....	242
5.2.2 Термодинамічні властивості п'ятикомпонентних еквіатомних розплавів.....	248
РОЗДІЛ 6 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ЗА УЧАСТЮ ПЕРЕОХОЛОДЖЕНИХ РОЗПЛАВІВ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ СИСТЕМ .....	253
6.1 Методика моделювання фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів і прогнозування концентраційних областей аморфізації .....	254
6.2 Інформація про склади дво- і трикомпонентних аморфних сплавів.....	259
6.3 Діаграми метастабільних фазових перетворень для граничних двокомпонентних систем і прогнозовані концентраційні інтервали аморфних сплавів .....	272
6.4 Діаграми метастабільних фазових перетворень і прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів трикомпонентних систем.....	277
6.5 Результати прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів чотирикомпонентних систем .....	293

6.6 Результати прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів систем Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf .....	303
6.7 Фундаментальні фактори, які визначають утворення багатоконпонентних аморфних сплавів.....	310
ПІСЛЯМОВА .....	322
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	324

## **ВСТУП**

У різних галузях промисловості відчувається потреба в нових матеріалах, що перевершують сімейства традиційних матеріалів (таких як сталі, чавуни, жароміцні сплави на основі нікелю, латуні, бронзи, силуміни та ін.) за комплексом механічних, технологічних, трибологічних та інших спеціальних властивостей. Саме ця проблематика була поставлена на перше місце в роботах дослідних груп [1–3], в яких 20 років тому була сформульована нова концепція в розробці матеріалів і сплавів. В рамках даної концепції в якості альтернативи традиційним сплавам, які мають в основі один, рідше два базові компоненти, пропонуються еквіатомні або близькі до еквіатомних за складом багатокомпонентні (не менше п'яти елементів) сплави. Фактично в рамках нового підходу ми маємо справу з великим недослідженим концентраційним простором і перспективами наукових і практичних досягнень в галузі матеріалознавства. В рамках запропонованої концепції термін «високоентропійні багатокомпонентні сплави» (ВЕС), запропонований професором Йі [2, 4], був спочатку прийнятий для позначення сплавів на основі декількох базових компонентів (не менше п'яти), змішаних в приблизно рівних пропорціях. Слід зазначити, що коректність даного терміну зараз обговорюється науковим співтовариством [4–6]. Основними моментами дискусії є питання про те, чи є ентропія змішування основним фактором, контролюючим стабільність фаз в ВЕС, і пов'язане з цим питання про те, чи можна вважати багатофазні еквіатомні сплави, в тому числі з присутністю інтерметалічних фаз, ВЕС. На сьогоднішній день немає загальноприйнятих відповідей на ці питання, тому в літературі можна знайти і інші терміни, що позначають новий клас матеріалів.

Сама назва сплавів – високоентропійні – визначає важливість конфігураційної ентропії для забезпечення відносної

термодинамічної стабільності і внутрішніх властивостей фази. Зрозуміло, що конфігураційна ентропія буде мати максимальні значення для екваіомного складу гомогенної фази. Як результат, ВЕС стали тісно пов'язані з пошуком однофазних за морфологією і екваіомних за складом розчинів, утворення яких контролюється максимальним значенням конфігураційної ентропії. Разом з тим, в центральних областях багатовимірного простору складів багатоконпонентних систем існує велика кількість сплавів, які за складом і морфологією не відповідають визначенню ВЕС, але для яких внесок конфігураційної складової в термодинамічні властивості є визначальним або значним, хоча і не максимальним для даної області простору. Матеріали на основі таких сплавів є також перспективними для розробки і подальшого використання. Миракл і Сенков в огляді [7], присвяченому критичному огляду ВЕС і пов'язаних концепцій, наводять визначення для таких сплавів: сплави з декількома базовими компонентами (multi-principal element alloys, МРЕА), багатоконпонентні сплави (multi-component alloys), складні концентровані сплави (complex concentrated alloys, ССА), як багатофазні композиції, і сплави без базового компоненту (baseless alloys). Автори [7] підкреслюють, що згадані вище визначення не мають відволікати дослідників від дослідження великої кількості сплавів в центральній частині композиційного простору багатоконпонентних систем. Автори даної роботи цілком підтримують таку точку зору. Тому читач знайде в цій монографії корисну інформацію про термодинамічні властивості багатоконпонентних розплавів, які відповідають за складом кожній з груп згаданих вище сплавів. При цьому, все ж таки пам'ятаючи про включене до назви цієї монографії визначення «високоентропійні», в кожному з розділів (за необхідністю) особлива увага надається властивостям екваіомних рідких сплавів.



Зазначена вище дискусія сама по собі багато в чому обумовлена обмеженим набором надійних і перевірених даних про фазові рівноваги, термодинаміку і кристалографію фаз в рівноважних багатокомпонентних еквіатомних сплавах. Ця тема набула нового розвитку, пов'язаного із одержанням еквіатомних аморфних ВЕС, які за своїми властивостями перевершують аморфні сплави на базі одного елемента і дозволяють одержувати швидкозагартовані і об'ємні аморфні вироби. Ці матеріали отримали назву високоентропійні аморфні сплави (ВЕАС). Вони поєднують в собі особливості металевих скла і кристалічних ВЕС. Як металеве скло, вони не мають кристалічної структури. Як високоентропійні сплави, вони мають еквіатомний або близький до нього склад. Будучи утворені близькими за хімічною природою елементами-металами і маючи загальні для сплавів риси, такі як характер хімічного зв'язку та електронна провідність, фактично, ВЕАС і ВЕС є різними за своєю структурою матеріалами: ВЕС сформовані у вигляді кристалічної фази; ВЕАС існують в некристалічному склоподібному стані. З термодинамічної точки зору ВЕС і ВЕАС також істотно розрізняються. ВЕС є термодинамічно стабільними фазами. ВЕАС утворюються в нерівноважних умовах загартування і при кімнатній температурі знаходяться в метастабільному стані. Разом з тим, з формальної точки зору, ВЕАС розширюють клас ВЕС, так як в основу їх розробки покладено деякі загальні принципи.

Ключовим моментом в ефективній розробці ВЕС із заданою структурою та властивостями є знання фізико-хімічних факторів, які впливають на стабільність фаз і фазові перетворення. Як правило, більшість дослідників, зайнятих в цій галузі, концентрують свою увагу на прогнозуванні типу і кількості фаз, що утворюються в ВЕС, і вважають за краще використовувати для цієї мети підходи, засновані на комбінації різних критеріїв.

Мабуть, найбільш відомим з них є підхід до прогнозування складів однофазних ВЕС на основі твердого розчину, заснований на правилах Юм-Розері. Класичні правила Юм-Розері для визначення можливостей утворення двокомпонентного розчину заміщення можна сформулювати наступним чином: 1) відносна різниця між радіусами атомів розчиненого елемента та елемента-розчинника не повинна перевищувати приблизно 15 % (базується на врахуванні енергії пружної деформації в твердому розчині); 2) кристалічні структури обох елементів мають бути однаковими; 3) протяжна область гомогенності виникає, коли розчинник і розчинений елемент мають однакову валентність; 4) обидва елементи повинні мати однакову електронегативність (адже її велика різниця посилює тенденцію металів до утворення інтерметалічних сполук замість утворення твердих розчинів). На жаль, даний підхід не можна назвати ефективним, тому що величезна кількість синтезованих ВЕС, які відповідають цим умовам, на практиці містять проміжні або інтерметалічні фази [5, 8].

Протягом останніх десятиріч в області розробки аморфних сплавів домінували три емпіричні правила, сформульовані науковою групою Іноуе: 1) до складу сплаву повинно входити принаймні три компоненти; 2) відносна різниця атомних радіусів елементів з найбільшою концентрацією в сплаві має перевищувати 12 %; 3) ентальпії змішування елементів з найбільшою концентрацією в сплаві повинні демонструвати значні негативні відхилення від ідеальності.

Правила Іноуе за фізичним смислом становлять протилежність правилам, необхідним для утворення твердих розчинів. Правила багатокомпонентності і різниці атомних радіусів пов'язані з кінетичним пригніченням кристалізації і зазвичай називаються «принципом плутанини» [9]. Також в багатокомпонентних сплавах, утворених атомами з різною кристалічною структурою та хімічною

природою, буде менша ймовірність утворення твердих розчинів і більша ймовірність утворення глибоких евтектик, сприятливих для аморфізації. Правило сильної взаємодії елементів відповідає необхідності забезпечення високої термодинамічної стабільності аморфоутворюючих розплавів і аморфних сплавів за рахунок ентальпійної складової. І хоча правила Іноує витримали перевірку практикою, включаючи випадок ВЕАС, слід зазначити, що отримання аморфних сплавів відповідно до них часто вимагало введення дорогих елементів, таких як РЗМ, токсичних елементів, типу берилію, або алюмінію, який міг провокувати випадання крихких інтерметалічних фаз в ході тривалої експлуатації сплаву.

Фізичним принципом, що поєднує правила Юм-Розері і правила Іноує при розробці високоентропійних фаз, є змішування кількох основних елементів з метою отримання високих значень конфігураційної складової ентропії змішування – «високоентропійного» ефекту.

Для аналізу можливості отримання ВЕС певної будови (ГЦК, ОЦК, ГЦП розчинів, сплавів на основі інтерметалічних сполук або аморфних сплавів) і заданого фазового складу (однофазних або багатofазних) часто застосовуються діаграми різного типу. Як правило, можливість одержання ВЕС певної структури пов'язана з попаданням точки, що відповідає складу сплаву, в ту чи іншу зону подібної діаграми. Прикладом таких побудов можуть служити діаграми в координатах  $\Delta_m H - \delta$  [10],  $\Omega - \delta$  [11],  $(\Delta_m H / T \Delta_m S^{\text{conf}}) / (\Delta_m S^{\text{conf}} / \Delta_m S^{\text{ex}})$  [12], где  $\Delta_m H$  – ентальпія змішування сплаву,  $\delta$  – розмірний фактор,  $\Omega$  – фактор, визначений як співвідношення між конфігураційною ентропією  $\Delta_m S^{\text{conf}}$  та ентальпією змішування,  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  – надлишкова ентропія змішування. Найменші проблеми виникають при знаходженні значень  $\Delta_m S^{\text{conf}}$  та  $\delta$ . Конфігураційна ентропія може бути розрахована як ентропія змішування ідеального розчину відповідного складу

$$\Delta_m S^{\text{conf}} = -R \sum_i x_i \ln x_i . \quad (1)$$

Розмірний фактор  $\delta$  може бути розрахований за виразом

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_i x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} , \quad (2)$$

де  $r_i$  – атомний радіус  $i$ -го компонента сплаву;  $\bar{r}$  – середній атомний радіус сплаву. Як випливає з (2), для його розрахунку необхідно знати лише параметри атомної будови компонентів сплаву та його хімічний склад.

Наші зусилля з обговорення ефективності використання різних топологічних та термодинамічних критеріїв і факторів для визначення можливості утворення ВЕС різної будови значно полегшені наявністю оглядів з даного питання [13, 14]. За словами авторів, проведені ними огляди «підкреслюють потенційні підводні камені» розглянутих критеріїв і факторів та «не мають на меті перешкодити використанню правил вибору фаз, а висвітлити фактори, які слід брати до уваги під час їх інтерпретації». Подібні резюме не залишають підстав для надмірного оптимізму.

Якщо проаналізувати особливості критеріїв відбору та потенційні проблеми їх застосування (у огляді [14] розглянуто понад десять таких критеріїв та факторів), неважко зауважити що топологічні критерії, вихідними даними для розрахунку яких є склад фази і атомні радіуси елементів, що її утворюють, не може бути джерелом невизначеності. Стає зрозумілим, що похибка криється у використаних значеннях термодинамічних параметрів.

Сучасні методи розрахункової термодинаміки різноманітні і є досить потужним апаратом в руках дослідників. Разом з тим, при вирішенні окреслених задач більшість авторів обмежується використанням найбільш простої і доступної напівемпіричної моделі Міедеми. В рамках даної моделі, спираючись на ряд

емпіричних параметрів, може бути розрахована ентальпія змішування двокомпонентного сплаву. У більшості випадків модель Мієдеми дає правильний знак функції інтегральної ентальпії змішування, в деяких випадках вона забезпечує напівкількісний збіг з відповідними експериментальними величинами, іноді – правильно відтворює характер концентраційної залежності. Разом з тим, при проведенні практичних розрахунків автори різних робіт використовують ще більш спрощений підхід, в якому на основі результатів, одержаних за моделлю Мієдеми, визначається деякий «параметр регулярності»  $\Omega_{i-j}$  для опису термодинамічних функцій змішування двокомпонентного розчину, який, у більшості випадків, лише наближено відповідає взаємодії  $i$ -го та  $j$ -го компонентів в бінарному розплаві. В подальшому ці коефіцієнти можуть бути використані для розрахунку ентальпії змішування багатокомпонентного сплаву в рамках адитивного наближення

$$\Delta_m H(x_i, x_j, \dots) = \sum_i \sum_{j \neq i} x_i x_j \Omega_{i-j}. \quad (3)$$

як це, наприклад, було зроблено в роботах [15–17] і багатьох інших. Розрахована подібним чином ентальпія змішування, крім невірної залежності від складу розчину, не залежить від температури.

Ще одним очевидним недоліком моделі Мієдеми для вирішення окресленого кола завдань є неможливість оцінки з її допомогою надлишкової ентропії, а, отже, і надлишкової енергії Гіббса змішування. Справедливості заради, треба згадати, що в деяких роботах, як наприклад в [12], для розрахунку надлишкової ентропії змішування використовується модель жорстких сфер, переваги та недоліки якої широко обговорюються в науковій літературі.

Альтернативним зазначеному вище підходу є використання можливостей CALPHAD-методу, в рамках якого термодинамічні властивості фаз параметризуються на основі одночасної оптимізації

експериментальних даних про їх термодинамічні властивості і фазові рівноваги в системах [18]. Спеціальні поліноміальні моделі, що використовуються в CALPHAD-методі, дозволяють описувати енергію Гіббса змішування, виділяти в ній ентальпійну і ентропійну складові, а також коректно відтворювати характер концентраційної і температурної залежностей властивостей. Записаний нижче вираз для опису термодинамічних властивостей багатоконпонентного розчину через параметри для обмежувачих двокомпонентних систем, є простішим прикладом врахування реальних термодинамічних властивостей фаз при описі багатоконпонентних систем:

$$\begin{aligned} \Delta_m G^{\text{ex}}(x_i, x_j, \dots, T) &= \Delta_m H(x_i, x_j, \dots, T) - T \Delta_m S^{\text{ex}}(x_i, x_j, \dots, T) = \\ &= \sum_i \sum_{j \neq i} x_i x_j ({}^0 A_{i-j} + {}^0 B_{i-j} T + {}^0 C_{i-j} T \ln T) + \sum_i \sum_{j \neq i} x_i x_j \sum_{v=1}^v ({}^v A_{i-j} + \\ &\quad + {}^v B_{i-j} T + {}^v C_{i-j} T \ln T) (x_i - x_j)^v. \end{aligned} \quad (4)$$

Навіть такий спрощений підхід має очевидні переваги в порівнянні з наведеною вище моделлю (3), яка оперує для кожної двокомпонентної системи лише одним параметром  $\Omega_{i-j}$ . Цей параметр відповідає коефіцієнту  ${}^0 A_{i-j}$ , в моделі (4). Інформацію, яку містять інші коефіцієнти моделі (4), модель (3) втрачає. Можливості моделі (4) при аналізі утворення фаз в багатоконпонентних сплавах були переконливо продемонстровані в [19]. Параметри моделі (4) можуть бути визначені в рамках CALPHAD-методу за відомими з експериментальних досліджень термодинамічними властивостями фаз і даними про фазові рівноваги.

Також необхідно зауважити, що в переважній більшості розрахунків, виконаних з використанням CALPHAD-методу і створених для їхнього проведення базах даних ігноруються наявні в (4) коефіцієнти  $C_{i-j}$ , які пов'язані з надлишковим внеском у теплоємність фаз. Це зауваження є важливим для випадку

кристалічних ВЕС. Адже термодинамічні функції змішування гомогенного твердого розчину, що існує в широкому температурному інтервалі, наприклад, від температури солідус до кімнатних температур, можуть демонструвати помітну температурну залежність, яка має бути врахована при розрахунку енергії Гіббса фази. Ще важливішим це зауваження є для випадку ВЕАС, одержання яких відбувається загартуванням від температури практичного перегріву розплаву над ліквідусом до температури аморфізації. Приймаючи до уваги правило сильної взаємодії елементів при утворенні ВЕАС, легко зрозуміти, що для таких розплавів природним є помітний внесок неадитивної складової теплоємності, який має бути врахований при розрахунках термодинамічних функцій змішування в зазначеному температурному інтервалі.

Для коректного опису температурно-концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування розплавів з сильною взаємодією компонентів перспективним є використання моделі асоційованого розчину (МАР). В рамках даного модельного уявлення відхилення термодинамічних властивостей розчинів від ідеальності пов'язані з утворенням в них асоціатів різносортних атомів і встановленням в розчині хімічної рівноваги між подібними хімічно упорядкованими групами атомів і неасоційованими атомами [20, 21]. Параметрами моделі служать ентальпії  $\Delta_{\text{assoc}}H_n$  і ентропії  $\Delta_{\text{assoc}}S_n$  утворення  $n$  асоціатів

$$\Delta_m G^{\text{ex}}(x_1, x_j, \dots, T) = f(\Delta_{\text{assoc}}H_n, \Delta_{\text{assoc}}S_n, x_1, x_j, \dots, T). \quad (5)$$

Параметри МАР для подвійних і потрійних розплавів можуть бути знайдені під час опису термодинамічних властивостей, відомих з експерименту, або при вирішенні більш загальних задач в рамках CALPHAD-методу, і використані для розрахунку термодинамічних властивостей багатоконпонентних систем. При цьому МАР дозволяє не тільки описати концентраційну залежність термодинамічних

властивостей, але і оцінити їх зміну в інтервалі від температур рівноважного існування аморфоутворюючих розплавів до температури їхньої аморфізації.

Для більшості практично важливих бінарних систем перехідних металів експериментальні дані про термодинамічні властивості сплавів представлені в сучасній літературі досить докладно. Для трикомпонентних систем – можуть бути знайдені в ній з досить невисокою часткою ймовірності. У разі чотирьох- і п'ятикомпонентних систем, а також для більш складних композицій, подібна експериментальна інформація відсутня. Як було зазначено вище, ВЕС відносяться до багатоконпонентних систем, що містить не менше п'яти елементів. Тому актуальною стає задача використання тих чи інших модельних уявлень для оцінки термодинамічних властивостей багатоконпонентних фаз виходячи з наявної інформації про термодинамічні функції змішування в граничних системах з меншим числом компонентів. Найпростішим і найширше залученим з таких модельних підходів є екстраполяція параметрів, властивих для дво- і трикомпонентних систем, на багатоконпонентні системи.

Хоча ВЕС являють собою композиційно складні матеріали, кількість виникаючих в них фаз, як впливає з експериментальних даних, узагальнених в оглядах [22, 23], набагато менше прогнозованого згідно з правилом фаз Гіббса. При цьому для ВЕС, як правило, спостерігається тенденція до утворення твердих розчинів, а також інтерметалічних фаз з високою розчинністю всіх компонентів в них [22–24]. Різні стратегії до розробки ВЕС обговорювалися в роботах [4, 5, 8, 22, 23]. Найбільш часто певна стратегія передбачає отримання ВЕС з однофазною структурою на основі ГЦК, ОЦК, рідше, ГЦП розчинів. Передбачається що, якщо такий ВЕС має бажані властивості, то етап термічної обробки для цих сплавів може бути виключений за непотрібністю або



скорочений, що дозволить заощадити час і витрати на виробництво виробів. Мірекл [5] запропонував власну стратегію розробки двофазних ВЕС для потреб транспортної (в першу чергу авіаційної) і енергетичної промисловості. І хоча Мірекл визнає переваги однофазних ВЕС, тим не менш, розробка двофазних багатокомпонентних сплавів є, з його точки зору, більш перспективною. Передбачається, що двофазні ВЕС, які представляють собою фазу первинної кристалізації на основі твердого розчину з включеннями зміцнюючої фази (в тому числі, інтерметалічної сполуки), будуть краще відповідати робочим умовам при високих температурах, ніж однофазні ВЕС, оскільки в цьому випадку високі показники міцності досягаються не тільки за рахунок твердорозчинного зміцнення, а й за рахунок зміцнюючої фази. Нарешті в своїх останніх роботах Йі [4, 8] запропонував стратегію, що включає розробку багатофазних ВЕС, які містять як тверді розчини, так і інтерметалічні сполуки. З точки зору Йі, не має значення, наскільки структурно складним є матеріал, якщо він демонструє незвичайні механічні, робочі та спеціальні властивості. Слабким місцем цієї стратегії є проблема контролю мікроструктури ВЕС, що містять три і більше фаз. Цей клас матеріалів занадто мало вивчений, щоб гарантувати передбачуваність поведінки багатофазної структури зі зміною температури і часу.

У такій ситуації вибір перспективних комбінацій елементів і складів ВЕС може бути зроблений на підставі аналізу центральної частини діаграми стану багатокомпонентної системи. Безсумнівно, п'ятикомпонентні системи і системи з більшим числом компонентів мають великий концентраційний простір. Експериментальне дослідження цього простору в координатах склад-температура вимагає занадто багато часу, витрат і зусиль, тому воно повинно бути спрямовано і доповнено комп'ютерним моделюванням фазових перетворень в системі. Комбінуючи термодинамічне моделювання та

експериментальні дослідження, можна з великою часткою надійності передбачити перспективні склади сплавів, а потім провести необхідні дослідження з метою підтвердження прогнозу і подальшого корегування. Однією з найбільш успішних методик в області комп'ютерного моделювання фазових рівноваг є вже згаданий вище CALPHAD-метод, в рамках якого можуть бути отримані термодинамічні описи систем в ході оптимізації наявних експериментальних даних про фазові рівноваги та термодинаміку фаз. Для моделювання фазових рівноваг в багатокомпонентних системах необхідна наявність термодинамічних описів граничних дво- і трикомпонентних систем, оскільки взаємодія між більш ніж трьома компонентами передбачається порівняно слабкою. Головна ж умова створення надійної термодинамічної бази даних для багатокомпонентних систем – несуперечливість і сумісність термодинамічних описів граничних дво- і трикомпонентних систем. А ця умова, в свою чергу, передбачає проведення аналізу наявної експериментальної інформації для кожної системи і акуратний опис фазових перетворень в системах у всій області складів і температур. Таким чином, розгляд утворення кристалічних і аморфних ВЕС у багатокомпонентних системах потребує на проведення всебічного термодинамічного дослідження на прикладі кількох характерних модельних систем, для яких експериментально встановлено утворення високоентропійних фаз і наявні дані про термодинамічні параметри їх утворення.

Відповідно до даних, узагальнених в [7], визначеним і дослідженим є протяжне за концентраційною областю однофазне ГЦК поле в сімействі сплавів  $3d$ -перехідних металів. Використовуючи CrFeCoNi як основу, було досліджено вплив міді і інших елементів в еквіатомних і нееквіатомних концентраціях. Згідно з результатами досліджень, фазові перетворення в системі Cu–Cr–Fe–Co–Ni та її підсистемах представляють важливість для розробки інструментальних і функціональних дисперсійно-

зміцнених ВЕС для роботи в області середніх температур (до 1200 К) [25–27]. Литий двофазний сплав CuCrFeCoNi (у мольних частках) демонструє виняткову пластичність при значенні пластичної деформації 50,2 % [26] і середньої мікротвердості 179 HV [25, 28–30], межі плинності 230 МПа, міцності на стиск 888 МПа, модулі Юнга 55,6 ГПа [26]. Хоча мікротвердість зразка зменшується після його відпалу (139 HV після відпалу при 1373 К), механічні властивості можуть бути поліпшені після холодної прокатки, яка дозволяє підвищити твердість до 330 HV [29]. Вплив термічної обробки на властивості сплаву CoCrCu<sub>0,5</sub>FeNi було досліджено в роботах [31, 32]. Результати показують, що мікротвердість практично не залежить від температури в інтервалі 623–1623 К, що може бути пояснено твердофазними перетвореннями в сплаві і повільним перебігом дифузії. В цілому, всі дослідники [25, 26, 28–33] відмічають виняткову важливість розуміння твердофазних перетворень в сплавах системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni, оскільки дана інформація дозволила б забезпечити контроль над вибором складів ВЕС з найбільш високою граничною робочою температурою і відповідних параметрів термічної або термомеханічної обробки.

У 2002 році Ma і співавтори [34], виходячи з теоретичних робіт [9, 35], експериментально довели можливість отримання п'ятикомпонентних еквіатомних ОАС на базі перехідних металів. Методом спінінгування розплавів були одержані аморфні стрічки складів  $\text{Cu}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}$ ,  $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}$  і  $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}$ , і методом лиття в мідний кокіль були одержані об'ємні аморфні стрижні діаметром 1 і 1,5 мм складу  $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}$ . Таким чином, ВЕАС були отримані історично раніше кристалічних ВЕС, хоча автори [34] не обговорювали вплив «високоентропійного» ефекту при утворенні цих сплавів, а підкреслили тільки відсутність основи сплаву в них. Згідно з [34] сплави діаметром 1,5 мм демонстрували межу міцності

$\sigma_B = 1920$  МПа (відносне подовження  $\delta = 1,7\%$ ) і модуль Юнга  $E = 104$  ГПа, температури аморфізації  $T_g$  і кристалізації  $T_x$  658 К і 711 К відповідно.

Таким чином, багатоконпонентні системи перехідних металів є перспективними модельними об'єктами для всебічного фундаментального дослідження процесів утворення ВЕС та ВЕАС в рамках термодинамічного підходу, який базується на визначенні термодинамічних параметрів взаємодії компонентів в розплавах, порівнянні відносної термодинамічної стабільності фаз, що конкурують в ході процесу тверднення, оцінці температурно-концентраційних меж рівноважних та метастабільних фазових перетворень, що призводять до їх виникнення.

Представлені в даній монографії результати були одержані в ході виконання науково-дослідних робіт «Термодинамічне дослідження багатоконпонентних розплавів перехідних металів для створення кристалічних та аморфних високоентропійних сплавів» (№ держреєстрації 0115U003181), «Експериментальні та теоретичні закономірності термодинаміки розплавів багатоконпонентних аморфоутворюючих систем перехідних металів» (№ держреєстрації 0119U101646) і «Термодинаміка багатоконпонентних розплавів перехідних металів як наукова основа розробки аморфних сплавів» (№ державної реєстрації 0122U000970), які фінансувались Міністерством освіти і науки України за рахунок коштів державного бюджету.

## РОЗДІЛ 1

# МОДЕЛЮВАННЯ ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦІЙНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДКИХ І ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

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

$$G^{\phi} = G^{\text{add}} + \Delta_m G^{\text{id}} + \Delta_m G^{\text{ex}} + \Delta G^{\text{mag}}, \quad (6)$$

в якому першій доданок  $G^{\text{add}}$  дорівнює енергії Гіббса механічної суміші компонентів, другий доданок  $\Delta_m G^{\text{id}}$  дорівнює ідеальній складовій енергії Гіббса змішування, третій доданок є  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  надлишковою складовою енергії Гіббса змішування, а четвертий доданок  $\Delta G^{\text{mag}}$  дорівнює внеску магнітного упорядкування в енергію Гіббса фази. Розрахунок другого доданку у цьому виразі не становить труднощів, оскільки воно однозначно задається відомими співвідношеннями термодинаміки розчинів. У той же час, розрахунок першого та третього доданків пов'язаний з необхідністю побудови відповідних моделей властивостей: моделі температурної залежності енергії Гіббса кожного з компонентів фази для першого доданку та моделі температурно-концентраційної залежності надлишкових термодинамічних властивостей для третього. Такі моделі повинні адекватно описувати відомі з експерименту термодинамічні властивості фази та її компонентів (ентальпії, теплоємності та активності), а також мати інтерполяційні та екстраполяційні можливості, зберігаючи при цьому фізичний сенс. Четвертий доданок дорівнює нулю для рідкої і парамагнітних кристалічних фаз. Для фаз, в яких перебігає магнітне упорядкування,

його внесок в енергію Гіббса має бути врахований як для чистих металів, так і для пов'язаних з ними граничних твердих розчинів.

У наступних підрозділах розглянуті моделі, що дозволяють коректно описувати термодинамічні властивості рідких сплавів та твердих розчинів на основі чистих компонентів та проводити розрахунки фазових рівноваг за їх участю.

## 1.1 Моделювання енергії Гіббса чистих елементів

У даній роботі для опису енергії Гіббса чистих елементів використана база самоузгоджених термодинамічних даних [36], представлена Європейською Науковою Групою по Термодинамічним Данам SGTE. У цій базі даних енергія Гіббса для кожної фази, яку може утворювати даний елемент в стабільних і метастабільних умовах, а також для кожної фази, яку він може утворювати, розчиняючись або взаємодіючи з іншими елементами, представлені у формі ступеневого ряду по температурі

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

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

високотемпературна складова ентальпії –

$$H_T - H_{298}^{\circ} = a - cT - dT^2 + 2eT^{-1} - 2fT^3 + 10gT^9 - 6hT^7 - 3kT^4; \quad (8)$$

ентропія –

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

теплоємність –

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

У необхідних випадках до цих виразів можуть бути додані додаткові члени, пов'язані з магнітним внеском в енергію Гіббса  $\Delta G^{\text{mag}}$  та внеском, що залежить від тиску  $\Delta G^{\text{pres}}$ . Методики розрахунку таких внесків надані в [37,38] і [39] відповідно.

Магнітний внесок був розрахований за методикою, запропонованою в роботі [37] і розвиненою в роботі [38]:

$$\Delta G^{\text{mag}}(T) = RT(\ln B_0 + 1)f(\tau), \quad (11)$$

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

$$f(\tau) = 1 - \frac{1}{D} \left[ \frac{79}{140 \cdot p \cdot \tau} + \frac{474}{497} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \left( \frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right], \quad \tau \leq 1, \quad (12)$$

$$f(\tau) = -\frac{1}{D} \left[ \frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right], \quad \tau > 1, \quad (13)$$

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

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

Якщо опис даних про термодинамічні властивості конденсованих фаз металів в температурній області їхнього стабільного існування не становить труднощів, то їхня екстраполяція за межі такої області пов'язана з низкою проблем. Як наближення, прийняте в базі даних SGTE для опису теплоємності фази в подібних випадках, використовується ідея про те, що значення теплоємності переохолодженої рідини наближається до значень теплоємності твердої фази, стабільної при температурі

нижче температури плавлення, і стають рівними їм при деякому кінцевому переохолодженні

$$\lim_{T < T_{\text{пл}}} C_P^L(T) = C_P^{\text{TB}}(T). \quad (14)$$

Аналогічно, значення теплоємності твердої фази, перегрітої вище температури плавлення, наближаються до значень теплоємності рідкої фази і досягають їх при деякому кінцевому перегріві

$$\lim_{T > T_{\text{пл}}} C_P^{\text{TB}}(T) = C_P^L(T). \quad (15)$$

Безумовно, такий підхід не є фізично строгим. Разом з тим можливість його використання для кількісних розрахунків у разі відсутності достовірної термодинамічної інформації про властивості металів у метастабільних умовах на сьогоднішній день переконливо продемонстрована в ході моделювання фазових рівноваг та термодинамічного опису двокомпонентних та трикомпонентних металевих систем. Накладення умов (14) та (15) на характер температурної залежності термодинамічних властивостей фаз призводить до введення у вираз для енергії Гіббса доданків  $gT^{-9}$  і  $hT^7$  та надає можливість запобігти некоректній стабільності фаз при екстраполяції в область низьких та високих температур.

У Таблиці 1 наведені коефіцієнти рівнянь (7) температурної залежності енергії Гіббса чистих Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti, Zr і Hf згідно [36] для фаз, необхідних для проведення подальших розрахунків. Таблиця 1 містить коефіцієнти рівнянь, які описують енергію Гіббса в стандартному стані металів, позначеному індексом SER (ГПУ – для Co, Ti, Zr, Hf, ГЦК – для Cu і Ni, ОЦК – для Cr, Fe), в стані їхньої високотемпературної модифікації, в разі наявності такої (ОЦК – для Ti, Zr і Hf, ГЦК – для Co, Fe), в рідкому стані L і в метастабільних станах (ОЦК – для Co, Cu і Ni, ГЦК – для Cr, Ti, Zr, Hf).



Таблиця 1 – Коефіцієнти рівнянь температурної залежності енергії Гіббса чистих Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti, Zr і Hf [36]

		${}^{\circ}G - H^{\text{SER}} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 + gT^{-9} + hT^7 + kT^4$ , Дж/моль										
Me	Фаза	a	b	c	$d \cdot 10^{-3}$	e	$f \cdot 10^{-6}$	$g \cdot 10^{31}$	$h \cdot 10^{-22}$	$k \cdot 10^{-11}$	Інтервал температур	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	ГПУ <sup>SER</sup>	310,241	133,36601	-25,0861	-2,6547387	72526,9	-1,7348	-	-	-	298,15 – 1768	
		-17197,666	253,28374	-40,5	-	-	-	9,3488	-	-	1768 – 6000	
		$T_C = 1396 \text{ K}, B_0 = 1,35$										
	ГЦК	737,832	132,750762	-25,0861	-2,6547387	72526,9	-1,7348	-	-	-	298,15 – 1768	
		-16770,075	252,668487	-40,5	-	-	-	-	-	-	1768 – 6000	
		$T_C = 1396 \text{ K}, B_0 = 1,35$										
	L	15395,278	124,434087	-25,0861	-2,6547387	72526,9	-1,7348	-	-2,198	-	298,15 – 1768	
		-846,61	243,599944	-40,5	-	-	-	-	-	-	1768 – 6000	
	ОЦК	3248,241	132,65221	-25,0861	2,654739	72527	1,7348	-	-	-	298,15 – 1768	
		-14259,666	252,56994	-40,5	-	-	-	9,3488	-	-	1768 – 6000	
		-8856,94	157,48	-26,908	1,89435	139250	-1,47721	-	-	-	298,15–2180	
	ОЦК <sup>SER</sup>	-34869,344	344,18	-50	-	-	-	-28,8526	-	-	2180–6000	
		$T_N = 311,5 \text{ K}, B_0 = 0,008$										
	L	15483,015	146,059775	-26,908	1,89435	139250	-1,47721	-	2376,15	-	298,15–2180	
		-16459,984	335,616316	-50	-	-	-	-	-	-	2180–6000	
	ГЦК	-1572,94	157,643	-26,908	1,89435	139250	-1,47721	-	-	-	298,15–2180	
		-27585,344	344,343	-50	-	-	-	-28,8526	-	-	2180–6000	
		$T_N = 369,667 \text{ K}, B_0 = 0,82$										
	ГЦК <sup>SER</sup>	-7770,458	130,485235	-24,112392	-2,65684	52478	1,29223	-	-	-	298,15 – 1357,77	
		-13542,026	183,803828	-31,38	-	-	-	0,03642	-	-	1357,77 – 3200	
	L	5194,277	120,973331	-24,112392	-2,65684	52478	1,29223	-	-5,849	-	298,15 – 1357,77	
		-46,545	173,881484	-31,38	-	-	-	-	-	-	1357,77 – 3200	

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Cu	ОЦК	-3753,458	129,230235	-24,112392	-2,65684	52478	0,1292223	-	-	-	298,15 – 1357,77	
		-9525,026	182,548828	-31,38	-	-	-	0,03642	-	-	-	1357,77 – 3200
		1225,7	124,134	-23,5143	-4,39752	77358,5	-0,589269	-	-	-	-	298,15 – 1811
	ОЦК <sup>SER</sup>	-25383,581	299,31255	-46,0	-	-	-	2,2960305	-	-	1811 – 6000	
$T_C=1043\text{ K}, B_0=2,22$												
Fe	ГЦК	-236,7	132,416	-24,6643	-3,75752	77358,5	-0,589269	-	-	-	298,15 – 1811	
		-27097,396	300,25256	-46,0	-	-	-	2,78854	-	-	-	1811 – 6000
$T_N=67\text{ K}, B_0=0,7$												
L	L	13265,87	117,57557	-23,5143	-4,39752	77358,5	-0,589269	-	-3,675	-	298,15 – 1811	
		-10838,83	291,302	-46,0	-	-	-	-	-	-	-	1811 – 6000
		-5179,159	117,854	-22,096	-4,8407	-	-	-	-	-	-	298,15 – 1728
	ГЦК <sup>SER</sup>	-27840,655	279,135	-43,10	-	-	-	-	-	11,2754	1728 – 3000	
$T_C=633, B_0=0,52$												
Ni	L	11235,527	108,457	-22,096	-4,8407	-	-	-	-	-	298,15 – 1728	
		-9549,775	268,598	-43,10	-	-	-	-	-	-	-	1728 – 3000
		3535,925	114,298	-22,096	-4,8407	-	-	-	-	-	-	298,15 – 1728
	ОЦК	-19125,571	275,579	-43,10	-	-	-	-	-	11,2754	1728 – 3000	
$T_C=575, B_0=0,85$												
Ti	ГПУ <sup>SER</sup>	-8059,921	133,615208	-23,9933	-4,777975	72636	0,106716	-	-	-	298,15 – 900	
		-7811,815	132,988068	-23,9887	-4,2033	42680	-0,09088	-	-	-	-	900 – 1155
		908,837	66,976538	-14,9466	-8,1465	1477660	0,202715	-	-	-	-	1155 – 1941
	ОЦК	-124526,79	638,806871	-87,218246	8,204849	36699805	-0,304747	-	-	-	1941 – 4000	
	ОЦК	-1272,064	134,71418	-25,5768	-0,663845	7208	-0,278803	-	-	-	298,15 – 1155	
	ОЦК	6667,385	105,366379	-22,3771	1,2177	-2002750	-0,84534	-	-	-	1155 – 1941	
	ОЦК	26483,26	-182,42647	19,0900905	-22,00832	1400501	1,228863	-	-	-	1941 – 4000	
	L	4134,494	126,63427	-23,9933	-4,777975	72636	0,106716	-	-	-	298,15 – 900	

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Ti	L	4382,601	126,00713	-23,9887	-4,2033	42680	-0,090876	-	-	-	900 – 1155	
		13103,253	59,9956	-14,9466	-8,1465	-1477660	0,202715	-	-	-	-	1155 – 1300
		369519,198	2554,0225	342,059267	-163,4093	-67034516	12,457117	-	-	-	-	1300 – 1941
Ti	ГЦК	-19887,066	298,7367	-46,29	-	-	-	-	-	-	1941 – 4000	
		-2059,921	133,515208	-23,9933	-4,777975	72636	0,106716	-	-	-	-	298,15 – 900
		-1811,815	132,888068	-23,9887	-4,2033	42680	-0,090876	-	-	-	-	900 – 1155
Zr	ГЦК	6908,837	66,876538	-14,9466	-8,1465	-1477660	0,202715	-	-	-	1155 – 1941	
		-118526,79	638,706871	-87,218246	8,204849	36699805	-0,304747	-	-	-	-	1941 – 4000
		-7827,595	125,64905	-24,1618	-4,3779	34971	-	-	-	-	-	298,15 – 2128
Zr	ОЦК	-26085,921	262,724183	-42,144	-	-	-	-1,34289	-	-	2128 – 4000	
		-525,539	124,9457	-25,607406	-0,34008	25233	-9,728973	-	-	-	-7,6143	298,15 – 2128
		-30705,935	264,284163	-42,144	-	-	-	-	12,76058	-	-	2128 – 4000
Hf	L	10320,095	116,568238	-24,1618	-4,37791	34971	-	-	1,6275	-	298,15 – 2128	
		-8281,26	253,812609	-42,144	-	-	-	-	-	-	-	2128 – 4000
		-227595	124,74905	-24,1618	-4,3779	34971	-	-	-	-	-	298,15 – 2128
Hf	ГЦК	-18485,921	261,824183	-42,144	-	-	-	-1,34289	-	-	2128 – 4000	
		-7827,595	125,64905	-24,1618	-4,3779	34971	-	-	-	-	-	298,15 – 2128
		-26085,921	262,724183	-42,144	-	-	-	-	-1,34289	-	-	2128 – 4000
Hf	ОЦК	5370,703	103,836026	-22,8995	-4,206605	-22590	0,871923	-	-	-0,1446	298,15 – 2506	
		1912456,77	-8624,2057	1087,61413	-286,8570	-6,1010 <sup>8</sup>	13,427829	-	-	-	-	2506 – 3000
		20414,959	99,790933	-22,7075	-4,146145	-22590	-0,000477	-	-	-	-	298,15 – 1000
Hf	L	49731,499	-149,91739	12,116812	-21,262021	-4449699	1,376466	-	-	-	1000 – 2506	
		-4247,217	265,470523	-44	-	-	-	-	-	-	-	2506 – 3000
		3012,703	108,544026	-22,7075	-4,146145	-22590	0,000477	-	-	-	-	298,15 – 2506
Hf	ГЦК	-1436776,3	6191,40999	-787,53638	-173,5215	501742495	-7,575759	-	-	-	2506 – 3000	

## 1.2 Моделювання енергії Гіббса двокомпонентних розчинів

Температурно-концентраційна залежність енергії Гіббса рідкої фази була описана виразом

$$G^L(x_A, x_B, T) = x_A (\circ G_A^L(T) - H_A^{SER}) + x_B (\circ G_B^L(T) - H_B^{SER}) + \\ + RT \sum_{i=A,B} x_i \ln(x_i) + \Delta_m G^{ex,L}(x_A, x_B, T) + \Delta G^{mag,L}(x_A, x_B, T), \quad (16)$$

де  $x_A$ ,  $x_B$  – мольні частки компонентів А і В у розчині;  $\circ G_A^L(T) - H_A^{SER}$ ,  $\circ G_B^L(T) - H_B^{SER}$  – енергія Гіббса чистих рідких металів А і В [36]. У цьому виразі сума перших трьох членів відповідає енергії Гіббса ідеального рідкого розчину двох металів, а  $\Delta_m G^{ex,L}$  – надлишкова складова енергії Гіббса змішування рідкого сплаву. У загальному випадку для опису надлишкових термодинамічних властивостей розплавів можуть бути використані математичні моделі з поліномами Редліха-Кістера

$$\Delta_m G^{ex,L}(x_A, x_B, T) = x_A x_B \sum_{v=0}^v ({}^v A_{A-B}^L + {}^v B_{A-B}^L T + {}^v C_{A-B}^L T \ln T) \times \\ \times (x_A - x_B)^v, \quad (17)$$

де  $v$  – ступінь поліному Редліха-Кістера;  ${}^v A_{A-B}^L$ ,  ${}^v B_{A-B}^L$ ,  ${}^v C_{A-B}^L$  – коефіцієнти моделі для рідкої фази. В багатьох випадках при описі термодинамічних властивостей рідких сплавів автори обмежуються вибором коефіцієнтів  ${}^v A_{A-B}^L$  і  ${}^v B_{A-B}^L$ . Подібне обмеження передбачає відсутність температурної залежності ентальпії  $\Delta_m H^L$  і надлишкової ентропії  $\Delta_m S^{ex,L}$  змішування. Разом з тим, як було показано в наших роботах [40–43], для коректного опису термодинамічних властивостей двокомпонентних рідких сплавів перехідних металів з сильною взаємодією компонентів мають бути залучені коефіцієнти  ${}^v C_{A-B}^L$ , які враховують їх надлишкову теплоємність. В цьому випадку вирази для опису температурно-

концентраційної залежності ентальпії і надлишкової ентропії змішування мають вид:

$$\Delta_m H^L(x_A, x_B, T) = x_A x_B \sum_{\nu=0}^{\nu} ({}^{\nu}A_{A-B}^L - {}^{\nu}C_{A-B}^L T)(x_A - x_B)^{\nu} \quad (18)$$

і

$$\Delta_m S^{\text{ex},L}(x_A, x_B, T) = x_A x_B \sum_{\nu=0}^{\nu} (-{}^{\nu}B_{A-B}^L - {}^{\nu}C_{A-B}^L T - {}^{\nu}C_{A-B}^L \ln T) \times \\ \times (x_A - x_B)^{\nu}. \quad (19)$$

Енергія Гіббса двокомпонентного твердого розчину  $\phi$  як функція температури і концентрації була описана виразом

$$G^{\phi}(x_A, x_B, T) = x_A ({}^{\circ}G_A^{\phi} - H_A^{\text{SER}}) + x_B ({}^{\circ}G_B^{\phi} - H_B^{\text{SER}}) + \\ + RT \sum_{j=A,B} x_j \ln(x_j) + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T) + \Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, T), \quad (20)$$

де  ${}^{\circ}G_A^{\phi}(T) - H_A^{\text{SER}}$ ,  ${}^{\circ}G_B^{\phi}(T) - H_B^{\text{SER}}$  – енергія Гіббса чистих металів А і В з структурою  $\phi$  [36];  $\Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T)$  – надлишкова складова енергії Гіббса змішування твердого розчину  $\phi$ , для якої були використані математичні моделі з поліномами Редліха-Кістера

$$\Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T) = x_A x_B \sum_{\nu=0}^{\nu} ({}^{\nu}A_{A-B}^{\phi} + {}^{\nu}B_{A-B}^{\phi} T + {}^{\nu}C_{A-B}^{\phi} T \ln T + \\ + {}^{\nu}D_{A-B}^{\phi} T^{-1})(x_A - x_B)^{\nu}, \quad (21)$$

де  ${}^{\nu}A_{A-B}^{\phi}$ ,  ${}^{\nu}B_{A-B}^{\phi}$ ,  ${}^{\nu}C_{A-B}^{\phi}$ ,  ${}^{\nu}D_{A-B}^{\phi}$  – коефіцієнти моделі з поліномами Редліха-Кістера для надлишкової енергії Гіббса змішування фази  $\phi$ ;  $\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, T)$  – внесок магнітного упорядкування в енергію Гіббса двокомпонентного твердого розчину  $\phi$ . Цей внесок було розраховано за методикою [38]:

$$\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, T) = RT(\ln B_0^{\phi}(x_A, x_B) + 1) g(T / T_c^{\phi}(x_A, x_B)) \quad (22)$$

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

$$T_c^\phi(x_A, x_B) = x_A \text{ }^\circ T_{cA}^\phi + x_B \text{ }^\circ T_{cB}^\phi + x_A x_B T_{cA-B}^\phi \quad (23)$$

$$B_0^\phi(x_A, x_B) = x_A \text{ }^\circ B_{0A}^\phi + x_B \text{ }^\circ B_{0B}^\phi + x_A x_B B_{0A-B}^\phi \quad (24)$$

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

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

### **1.3 Моделювання енергії Гіббса фаз трикомпонентних систем**

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

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

$$+\Delta_m G^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, x_C, T), \quad (25)$$

де  $\Delta_m G^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, x_C, T)$  – надлишкова складова енергії Гіббса змішування трикомпонентного рідкого сплаву. В нашій роботі вона була описана з використанням рівняння Редліха-Кістера-Муджіану [44], що враховує внески обмежуючих двокомпонентних систем і потрійну взаємодію компонентів, а саме за виразом:

$$\begin{aligned} \Delta_m G^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, x_C, T) = & \Delta_m G^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, T) + \Delta_m G^{\text{ex,L}}(x_A, x_C, T) + \\ & + \Delta_m G^{\text{ex,L}}(x_B, x_C, T) + \Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, x_C, T), \end{aligned} \quad (26)$$

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

$$\Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, x_C, T) = x_A x_B x_C (x_A L_A^L + x_B L_B^L + x_C L_C^L), \quad (27)$$

де  $L_A^L$ ,  $L_B^L$  і  $L_C^L$  – параметри моделі, що визначають вплив компонентів на внесок потрійної взаємодії і були представлені виразом  $L_{Me}^L = A_{Me}^L + B_{Me}^L T$ , де  $A_{Me}^L$ ,  $B_{Me}^L$  – коефіцієнти моделі для рідкого трикомпонентного сплаву.

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

$$\Delta_m H_{A-B-C}^L(x_A, x_B, x_C, T) = x_A x_B x_C (x_A A_A^L + x_B A_B^L + x_C A_C^L) \quad (28)$$

і

$$\Delta_m S_{A-B-C}^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, x_C, T) = -x_A x_B x_C (x_A B_A^L + x_B B_B^L + x_C B_C^L). \quad (29)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_m G^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, x_C, T) = & x_A x_B \sum_{\nu=0}^{\nu} ({}^{\nu}A_{A-B}^L + {}^{\nu}B_{A-B}^L T + {}^{\nu}C_{A-B}^L T \ln T) \times \\ & \times (x_A - x_B)^{\nu} + x_B x_C \sum_{\nu=0}^{\nu} ({}^{\nu}A_{B-C}^L + {}^{\nu}B_{B-C}^L T + {}^{\nu}C_{B-C}^L T \ln T) (x_B - x_C)^{\nu} + \\ & + x_A x_C \sum_{\nu=0}^{\nu} ({}^{\nu}A_{A-C}^L + {}^{\nu}B_{A-C}^L T + {}^{\nu}C_{A-C}^L T \ln T) (x_A - x_C)^{\nu} + \\ & + x_A x_B x_C (x_A L_A^L + x_B L_B^L + x_C L_C^L). \end{aligned} \quad (30)$$

Подібно до (25), вираз для опису температурно-концентраційної залежності енергії Гіббса трикомпонентного твердого розчину  $\phi$  містить аналогічні доданки. Разом з тим, він враховує можливий внесок магнітного упорядкування в енергію Гіббса фази:

$$\begin{aligned} G^{\phi}(x_A, x_B, x_C, T) = & \sum_{i=A,B,C} x_i ({}^{\circ}G_i^{\phi}(T) - H_i^{\text{SER}}) + RT \sum_{i=A,B,C} x_i \ln(x_i) + \\ & + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) + \Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, x_C, T), \end{aligned} \quad (31)$$

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

Надлишкова складова енергії Гіббса змішування трикомпонентного розчину  $\phi$   $\Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$  була описана за виразом, аналогічним (30)

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



$$+ {}^v C_{A-C}^{\phi} T \ln T + {}^v D_{A-C}^{\phi} T^{-1})(x_A - x_C)^v + \Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T). \quad (32)$$

де  $\Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$  – внесок потрійної взаємодії компонентів А, В і С в фазі  $\phi$ , який було описано виразом, аналогічним (27)

$$\Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) = x_A x_B x_C (x_A L_A^{\phi} + x_B L_B^{\phi} + x_C L_C^{\phi}), \quad (33)$$

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

Для твердого трикомпонентного твердого розчину  $\phi$  внесок  $\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, x_C, T)$  був описаний формулою, подібною до рівняння (22):

$$\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) = RT(\ln B_0^{\phi}(x_A, x_B, x_C) + 1) \times \\ \times g(T / T_c^{\phi}(x_A, x_B, x_C)) \quad (34)$$

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

$$T_c^{\phi}(x_A, x_B, x_C) = x_A {}^{\circ} T_{cA}^{\phi} + x_B {}^{\circ} T_{cB}^{\phi} + x_C {}^{\circ} T_{cC}^{\phi} + x_A x_B T_{cA-B}^{\phi} + \\ + x_A x_C T_{cA-C}^{\phi} + x_B x_C T_{cB-C}^{\phi} + x_A x_B x_C (x_A T_c^{\phi,A} + x_B T_c^{\phi,B} + x_C T_c^{\phi,C}), \quad (35)$$

$$B_0^{\phi}(x_A, x_B, x_C) = x_A {}^{\circ} B_{0A}^{\phi} + x_B {}^{\circ} B_{0B}^{\phi} + x_C {}^{\circ} B_{0C}^{\phi} + x_A x_B B_{0A-B}^{\phi} + \\ + x_A x_C B_{0A-C}^{\phi} + x_B x_C B_{0B-C}^{\phi} + x_A x_B x_C (x_A B_0^{\phi,A} + x_B B_0^{\phi,B} + x_C B_0^{\phi,C}), \quad (36)$$

де  $T_{cA-B}^{\phi}$ ,  $T_{cA-C}^{\phi}$ ,  $T_{cB-C}^{\phi}$  – параметри, що описують концентраційну залежність температури Кюрі у твердих розчинах  $\phi$  двокомпонентних систем А–В, А–С і В–С;  $B_{0A-B}^{\phi}$ ,  $B_{0A-C}^{\phi}$ ,  $B_{0B-C}^{\phi}$  – параметри, що описують концентраційну залежність середнього магнітного моменту у твердих розчинах  $\phi$  двокомпонентних систем

$A-B$ ,  $A-C$  і  $B-C$ ;  $T_c^{\phi,A}$ ,  $T_c^{\phi,B}$ ,  $T_c^{\phi,C}$  – параметри, що описують вплив компонентів на потрійний внесок у температуру Кюри трикомпонентного сплаву  $\phi$ ;  $B_0^{\phi,A}$ ,  $B_0^{\phi,B}$ ,  $B_0^{\phi,C}$  – параметри, що описують вплив компонентів на потрійний внесок у середній магнітний момент трикомпонентного сплаву  $\phi$ .

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

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

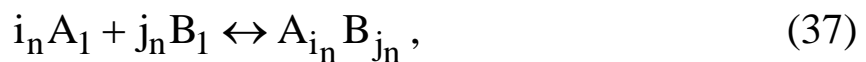
Температурно-концентраційна залежність термодинамічних властивостей розплавів дво-, три- і багатоконпонентних систем, що характеризуються від'ємними відхиленнями від ідеальності, була описана з використанням моделі асоційованого розчину (МАР). Основні положення моделі та її формалізм були наведені в фундаментальній роботі [45], а в застосуванні до термодинамічних функцій змішування розплавів перехідних металів в [46–49]. Як було показано в попередніх роботах [20, 50–55], МАР є ефективним інструментом для опису термодинамічних властивостей аморфоутворюючих розплавів.

В рамках МАР передбачається, що для систем з сильною взаємодією компонентів температурно-концентраційна залежність

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

#### 1.4.1 Двокомпонентні системи

В рамках МАР реальний розчин А–В розглядають як ідеальну суміш мономерів  $(A_1, B_1)$  і асоціатів  $A_i B_j$ , що утворюються з них, рівноважний склад якої характеризується протіканням  $N$  реакцій [47–50, 56, 57]



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

$$K_n = \frac{x_{A_{i_n} B_{j_n}}}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}}, \quad (38)$$

де  $K_n$  – константа рівноваги реакції утворення  $n$ -ого асоціату;  $x_{A_{i_n} B_{j_n}}$  – молярна частка  $n$ -ого асоціату;  $x_{A_1}$ ,  $x_{B_1}$  – мольні доли мономерів в розплаві. Як форму подання температурної залежності константи рівноваги відповідної реакції асоціації використовують її зв'язок з термодинамічними характеристиками асоціатів, що утворюються:

$$K_n = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{i_n} B_{j_n}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{i_n} B_{j_n}}}{RT}\right), \quad (39)$$

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

$$x_n = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{i_n} B_{j_n}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{i_n} B_{j_n}}}{RT}\right) x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}, \quad (40)$$

$$a_A = x_{A_1} = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N i_n x_n, \quad (41)$$

$$a_B = x_{B_1} = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N j_n x_n, \quad (42)$$

$$x_{A_1} + x_{B_1} + \sum_{n=1}^N x_n = 1, \quad (43)$$

$$\Delta_m H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta_{\text{assoc}} H_{A_{i_n} B_{j_n}} x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n}, \quad (44)$$

$$\Delta_m G^{\text{ex,L}} = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta_{\text{assoc}} H_{A_{i_n} B_{j_n}} x_n - T \sum_{n=1}^N \Delta_{\text{assoc}} S_{A_{i_n} B_{j_n}} x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n}, \quad (45)$$

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

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

$$0 < a_A < 1; \quad (46)$$

$$0 < a_B < 1; \quad (47)$$

$$0 < x_n < 1; \quad (48)$$

$$\Delta_{assoc} H_{A_{i_n} B_{j_n}} < 0; \quad (49)$$

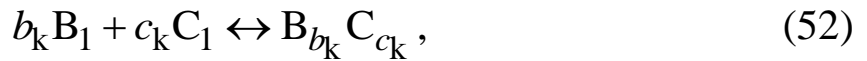
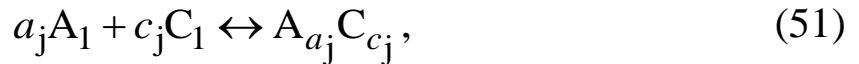
$$\Delta_{assoc} S_{A_{i_n} B_{j_n}} < 0. \quad (50)$$

Параметри моделі ідеального асоційованого розчину – склад і число асоціатів  $N$ , ентальпії і ентропії їх утворення – можуть бути знайдені при їх оптимізації щодо експериментальних значень термодинамічних функцій розплавів – ентальпій змішування і термодинамічних активностей компонентів. Детально питання опису термодинамічних властивостей двокомпонентних розплавів були розглянуті в [49]. Найбільш суб'єктивним моментом при побудові моделі асоційованого розчину є вибір складу і числа утворюваних асоціатів. При цьому інформацією, яка служить для їх правильного вибору, є дані про морфологічні особливості діаграм стану систем і концентраційний хід термодинамічних функцій змішування розплавів. Як було показано в роботах [20, 49, 56, 58], керуючись формальними ознаками вдається підібрати оптимальні число і склад асоціатів, що дозволяють адекватно описати термодинамічні функції змішування розплавів.

### **1.4.2 Трикомпонентні системи**

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

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



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

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

$$\Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, T) = RT \sum_{i=A,B,C} x_i \ln(x_i) + \Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_B, x_C, T), \quad (53)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_B, x_C, T) = & \Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_C, T) + \Delta_m G^{\text{ex},L}(x_B, x_C, T) + \\ & + \Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_B, T) + \Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},L}(x_A, x_B, x_C, T). \end{aligned} \quad (54)$$

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

$$\Delta_m G^{\text{ex},L}(x_A, x_C, T) = f(\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{a_j} C_{c_j}}, \Delta_{\text{assoc}} S_{A_{a_j} C_{c_j}}), \quad (55)$$

$$\Delta_m G^{\text{ex,L}}(x_B, x_C, T) = f(\Delta_{\text{assoc}} H_{B_{b_k} C_{c_k}}, \Delta_{\text{assoc}} S_{B_{b_k} C_{c_k}}). \quad (56)$$

Складова  $\Delta_m G^{\text{ex,L}}(x_A, x_B, T)$  є надлишковою енергією Гіббса змішування розплаву системи А–В, яка може бути описана математичною моделлю на основі поліномів Редліха-Кістера за допомогою виразу (17).

Розглянутий випадок передбачає, що в трикомпонентному розплаві не спостерігається сильна потрійна взаємодія, врахування якої вимагало би взяти до уваги утворення потрійних асоціатів, а незначний по абсолютній величині додатний або від’ємний внесок потрійної взаємодії може бути коректно врахований за допомогою виразу (27).

Рівновага реакцій (51) і (52) підлягає дії закону діючих мас і визначається параметрами моделі. У наближенні ідеального асоційованого розчину всі його компоненти – мономері і асоціати – утворюють ідеальний розчин. Тому для коефіцієнтів активності компонентів можемо записати

$$\gamma_{A_1} = \gamma_{B_1} = \gamma_{C_1} = \gamma_{A_{a_j} C_{c_j}} = \gamma_{B_{b_k} C_{c_k}} = 1. \quad (57)$$

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

$$K_j = \frac{x_{A_{a_j} C_{c_j}}}{x_{A_1}^{a_j} x_{C_1}^{c_j}}, \quad (58)$$

$$K_k = \frac{x_{B_{b_k} C_{c_k}}}{x_{B_1}^{b_k} x_{C_1}^{c_k}}. \quad (59)$$

Як найбільш зручна форма подання температурної залежності константи рівноваги (58) реакції асоціації (51) може бути використаний її зв’язок з термодинамічними характеристиками утворення асоціатів:

$$K_j = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{a_j} C_{c_j}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{a_j} C_{c_j}}}{RT}\right), \quad (60)$$

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

Для реакції (52) температурна залежність константи рівноваги (59) має вигляд

$$K_k = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{B_{b_k} C_{c_k}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{B_{b_k} C_{c_k}}}{RT}\right), \quad (61)$$

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

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

$$x_j = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_j}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_j}{RT}\right) x_{A_1}^{a_j} x_{C_1}^{c_j}, \quad (62)$$

$$x_k = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_k}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_k}{RT}\right) x_{B_1}^{b_k} x_{C_1}^{c_k}, \quad (63)$$

$$a_A = x_{A_1} = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1) x_n\right] - \sum_{j=1}^J a_j x_j, \quad (64)$$

$$a_B = x_{B_1} = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1) x_n\right] - \sum_{k=1}^K b_k x_k, \quad (65)$$

$$a_C = x_{C_1} = x_C \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1) x_n\right] - \sum_{n=1}^{N=J+K} c_n x_n, \quad (66)$$

$$x_{A_1} + x_{B_1} + x_{C_1} + \sum_{n=1}^{N=J+K} x_n = 1, \quad (67)$$

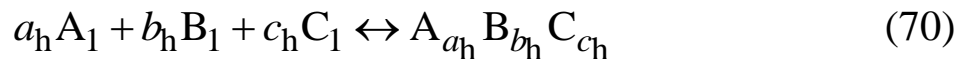
$$\Delta_m H = \frac{\sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}} H_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}} H_k x_k + \Delta_m H_{A-B} + \Delta_m H_{A-B-C}}{1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1) x_n}, \quad (68)$$



$$\Delta_m G^{\text{ex,L}} = \frac{\sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}} H_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}} H_k x_k + \Delta_m H_{A-B} + \Delta_m H_{A-B-C}}{1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n} - \frac{T \left( \sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}} S_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}} S_k x_k + \Delta_m S_{A-B} + \Delta_m S_{A-B-C} \right)}{1 + \sum_{n=1}^{N=J+K} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n}, \quad (69)$$

де  $x_{A_1}$ ,  $x_{B_1}$ ,  $x_{C_1}$  – мольні долі мономерів в асоційованому розчині;  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$  – мольні долі компонентів А, В і С в рідкому сплаві;  $x_j$ ,  $x_k$  і  $x_n$  – мольні долі асоціатів в асоційованому розчині;  $a_A$ ,  $a_B$  і  $a_C$  – термодинамічні активності компонентів в розплаві;  $\Delta_m H_{A-B}$ ,  $\Delta_m S_{A-B}$  – інтегральні ентальпія та ентропія змішування в системі А–В, які рахуються за виразами (18) та (19) відповідно;  $\Delta_m H_{A-B-C}$  і  $\Delta_m S_{A-B-C}$  – внески потрійної взаємодії в інтегральну ентальпію та ентропію змішування, що описуються виразами (28) та (29) відповідно.

При наявності значного від’ємного внеску потрійної взаємодії в ентальпію змішування розплаву можна припустити утворення в розплавах трикомпонентних асоціатів. У цьому випадку в доповнення до представлених вище  $J + K$  реакцій утворення подвійних асоціатів (51) і (52) в розплаві може протікати  $N$  реакцій утворення трикомпонентних асоціатів



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

Константи рівноваги цих реакцій мають вигляд

$$K_h = \frac{x_{A_{a_h}} x_{B_{b_h}} x_{C_{c_h}}}{x_{A_1}^{a_h} x_{B_1}^{b_h} x_{C_1}^{c_h}}, \quad (71)$$

а їх температурна залежність –

$$K_h = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_{A_{a_h} B_{b_h} C_{c_h}}}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_{A_{a_h} B_{b_h} C_{c_h}}}{RT}\right), \quad (72)$$

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

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

$$x_j = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_j}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_j}{RT}\right) x_{A_1}^{a_j} x_{C_1}^{c_j}, \quad (73)$$

$$x_k = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_k}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_k}{RT}\right) x_{B_1}^{b_k} x_{C_1}^{c_k}, \quad (74)$$

$$x_h = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{assoc}} S_h}{R} - \frac{\Delta_{\text{assoc}} H_h}{RT}\right) x_{A_1}^{a_h} x_{B_1}^{b_h} x_{C_1}^{c_h}, \quad (75)$$

$$a_A = x_{A_1} = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_n + b_n + c_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^{N=J+H} a_n x_n, \quad (76)$$

$$a_B = x_{B_1} = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_n + b_n + c_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^{N=K+H} b_n x_n, \quad (77)$$

$$a_C = x_{C_1} = x_C \left[1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_n + b_n + c_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^{N=J+K+H} c_n x_n, \quad (78)$$

$$x_{A_1} + x_{B_1} + x_{C_1} + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} x_n = 1, \quad (79)$$

$$\Delta_m H = \frac{\left( \sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}} H_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}} H_k x_k + \sum_{h=1}^H \Delta_{\text{assoc}} H_h x_h + \Delta_m H_{A-B} \right)}{\left( 1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_n + b_n + c_n - 1)x_n \right)}, \quad (80)$$

$$\Delta_m G^{\text{ex,L}} = \frac{\sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}} H_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}} H_k x_k + \sum_{h=1}^H \Delta_{\text{assoc}} H_h x_h + \Delta_m H_{A-B}}{1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n} - \frac{T \left( \sum_{j=1}^J \Delta_{\text{assoc}} S_j x_j + \sum_{k=1}^K \Delta_{\text{assoc}} S_k x_k + \sum_{h=1}^H \Delta_{\text{assoc}} S_h x_h + \Delta_m S_{A-B} \right)}{1 + \sum_{n=1}^{N=J+K+H} (a_j + b_k + c_n - 1)x_n}. \quad (81)$$

Всі подальші розрахунки проводилися в припущенні про незалежність прийнятих параметрів моделі від температури. Фізична картина взаємодії в розплавах накладає на рішення даної системи рівнянь, крім виконання умов (46)–(50), додаткову умову

$$0 < a_c < 1; \quad (82)$$

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

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

Знаходження ентальпії і ентропії утворення потрійних асоціатів здійснювалося за методом найменших квадратів при апроксимації термодинамічних функцій змішування потрійних розплавів при фіксованих значеннях параметрів для відповідних обмежуючих двокомпонентних систем. Подібний підхід має ряд переваг. По-перше, може бути створена база моделей асоційованого розчину розплавів обмежуючих двокомпонентних систем. По-друге, така база може бути з успіхом використана для опису термодинамічних властивостей розплавів потрійних систем, що мають суміжні подвійні системи. По-третє, при подібному підході в рамках CALPHAD-методу для знаходження параметрів потрійних асоціатів можуть бути використані не тільки дані про термодинамічні властивості потрійних розплавів, а й інформація про фазові рівноваги за участю розплавів в потрійній системі. По-четверте, подібний підхід може бути розширений для багатоконпонентних систем.

### **1.5 Моделювання енергії Гіббса багатоконпонентних розчинів**

Для опису енергії Гіббса багатоконпонентних розчинів було використано наближення, при якому до уваги приймалися тільки парні і потрійні взаємодії компонентів, характерні для обмежуючих систем. Дане наближення не є безпідставним, і ґрунтується на багатому практичному досвіді, накопиченому при розробці термодинамічних баз даних, що описують властивості фаз і фазові рівноваги в багатоконпонентних системах, базових для розробки сталей [59], сплавів на основі міді [60], нікелю [61], алюмінію [62] та ін. В подібних базах даних практично повністю відсутні параметри, що відповідають за четверні взаємодії компонентів в системах і за взаємодії більш високого порядку.

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

$$G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = \sum_{i=A, B, C, \dots} x_i (\circ G_i^L(T) - H_i^{SER}) + \Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T), \quad (83)$$

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

$$\Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = RT \sum_{i=A, B, C, \dots} x_i \ln x_i + \Delta_m G^{ex, L}(x_A, x_B, x_C, \dots, T). \quad (84)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_m G^L(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = & RT \sum_{i=A, B, C, \dots} x_i \ln x_i + \Delta_m G_{A-B}^{ex, L}(x_A, x_B, T) + \\ & + \Delta_m G^{ex, L}(x_A, x_C, T) + \Delta_m G^{ex, L}(x_A, x_D, T) + \Delta_m G^{ex, L}(x_A, x_E, T) + \\ & + \Delta_m G^{ex, L}(x_B, x_C, T) + \Delta_m G^{ex, L}(x_B, x_D, T) + \Delta_m G^{ex, L}(x_B, x_E, T) + \\ & + \Delta_m G^{ex, L}(x_C, x_D, T) + \Delta_m G^{ex, L}(x_C, x_E, T) + \Delta_m G^{ex, L}(x_D, x_E, T) + \dots + \\ & + \Delta_m G_{A-B-C}^{ex, L}(x_A, x_B, x_C, T) + \Delta_m G_{A-B-D}^{ex, L}(x_A, x_B, x_D, T) + \\ & + \Delta_m G_{A-B-E}^{ex, L}(x_A, x_B, x_E, T) + \Delta_m G_{A-C-D}^{ex, L}(x_A, x_C, x_D, T) + \\ & + \Delta_m G_{A-C-E}^{ex, L}(x_A, x_C, x_E, T) + \Delta_m G_{A-D-E}^{ex, L}(x_A, x_D, x_E, T) + \\ & + \Delta_m G_{B-C-D}^{ex, L}(x_B, x_C, x_D, T) + \Delta_m G_{B-C-E}^{ex, L}(x_B, x_C, x_E, T) + \\ & + \Delta_m G_{B-D-E}^{ex, L}(x_B, x_D, x_E, T) + \Delta_m G_{C-D-E}^{ex, L}(x_C, x_D, x_E, T) + \dots \end{aligned} \quad (85)$$

Внески парних взаємодій, в залежності від характеру двокомпонентної системи, були описані за допомогою виразу (17), що базується на параметрах поліноміальних рівнянь Редліха-Кістера, або виразу (45), що базується на параметрах моделі асоційованого розчину. Внески потрійних взаємодій для переважної більшості трикомпонентних рідких сплавів були описані за виразом (27), що враховує внески окремих компонентів. Для ряду аморфоутворюючих систем внесок потрійної взаємодії був врахований через припущення про утворення трикомпонентних асоціатів у відповідності до (70).

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

$$G^\phi(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = \sum_{i=A, B, C, \dots} x_i ({}^\circ G_i^\phi(T) - H_i^{SER}) + \Delta_m G^\phi(x_A, x_B, x_C, \dots, T) + \Delta G^{\text{mag}, \phi}(x_A, x_B, x_C, \dots, T). \quad (86)$$

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

$$\Delta_m G^\phi(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = RT \sum_{i=A, B, C, \dots} x_i \ln x_i + \Delta_m G^{\text{ex}, \phi}(x_A, x_B, x_C, \dots, T). \quad (87)$$

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

$$\begin{aligned}
 \Delta_m G^{\phi}(x_A, x_B, x_C, \dots, T) = & RT \sum_{i=A, B, C, \dots} x_i \ln x_i + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, T) + \\
 & + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_C, T) + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_D, T) + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_A, x_E, T) + \\
 & + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_B, x_C, T) + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_B, x_D, T) + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_B, x_E, T) + \\
 & + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_C, x_D, T) + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_C, x_E, T) + \Delta_m G^{\text{ex},\phi}(x_D, x_E, T) + \dots + \\
 & + \Delta_m G_{A-B-C}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_C, T) + \Delta_m G_{A-B-D}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_D, T) + \\
 & + \Delta_m G_{A-B-E}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_B, x_E, T) + \Delta_m G_{A-C-D}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_C, x_D, T) + \\
 & + \Delta_m G_{A-C-E}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_C, x_E, T) + \Delta_m G_{A-D-E}^{\text{ex},\phi}(x_A, x_D, x_E, T) + \\
 & + \Delta_m G_{B-C-D}^{\text{ex},\phi}(x_B, x_C, x_D, T) + \Delta_m G_{B-C-E}^{\text{ex},\phi}(x_B, x_C, x_E, T) + \\
 & + \Delta_m G_{B-D-E}^{\text{ex},\phi}(x_B, x_D, x_E, T) + \Delta_m G_{C-D-E}^{\text{ex},\phi}(x_C, x_D, x_E, T) + \dots \quad (88)
 \end{aligned}$$

Також для фази  $\phi$ , виходячи з аналогічних принципів, був врахований внесок магнітного упорядкування в енергію Гіббса  $\Delta G^{\text{mag},\phi}(x_A, x_B, x_C, \dots, T)$ . В цьому виразі внески подвійних взаємодій в енергію Гіббса твердих фаз враховувались за допомогою виразу (21) на основі поліномів Редліха-Кістера. Внески потрійних взаємодій у випадку їх наявності були описані з використанням виразу (33). Внески, пов'язані з магнітним впорядкуванням в енергію Гіббса, для двокомпонентних систем були описані за допомогою виразів (22)–(24), а для трикомпонентних – виразами (34)–(36).

## **1.6 База даних для моделювання термодинамічних властивостей рідких сплавів і твердих розчинів багатоконпонентних систем**

База даних для моделювання термодинамічних властивостей багатоконпонентних розплавів систем включає в себе інформацію про параметри моделей, що описують термодинамічні функції змішування в обмежуючих двокомпонентних і трикомпонентних системах.

В базі даних використана інформація про двадцять дві двокомпонентні системи, серед яких дев'ять відносяться до аморфоутворюючих систем перехідних металів *3d*-серії і IVB-групи – Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr, Ni–Hf, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf, десять систем сформовані *3d*-перехідними металами – Cu–Cr, Cu–Fe, Cu–Co, Cr–Fe, Cr–Co, Cr–Ni, Fe–Ni, Fe–Co, Co–Ni, Cu–Ni, і три системи утворені металами IVB-групи – Ti–Zr, Ti–Hf та Zr–Hf. Для опису термодинамічних властивостей рідких сплавів дев'яти аморфоутворюючих систем база даних містить параметри MAP (45). Для інших тринадцяти систем представлені параметри рівнянь з поліномами Редліха-Кістера (17).

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

Для рідких сплавів аморфоутворюючих систем Fe–Ni–Ti, Fe–Ni–Zr, Fe–Ni–Hf, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Fe–Ti–Zr, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf в базу даних включені параметри потрібної взаємодії у відповідності до виразу (69). Представлені серед них параметри з нульовими значеннями для



систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr, і Cu–Ti–Hf вказують на те, що їхня рівність нулю доведена експериментально в роботах, на які надано відповідне посилання. Для рідких сплавів аморфоутворюючих систем Cu–Ni–Zr і Ni–Ti–Zr використані параметри потрійної взаємодії у відповідності до виразу (81). Термодинамічні властивості рідких сплавів систем Cu–Cr–Fe, Cu–Cr–Co, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni, Cu–Co–Ni, Cr–Fe–Ni описані з урахуванням параметрів потрійної взаємодії згідно з виразом (27).

Для енергії Гіббса твердих розчинів двокомпонентних систем в базі даних зібрані параметри рівнянь з поліномами Редліха–Кістера (21). Внесок потрійної взаємодії компонентів в енергію Гіббса твердих розчинів описано виразом (33). Відповідні параметри включені в базу даних для ГЦК-фази систем Cu–Cr–Fe, Cu–Cr–Co, Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni, Cu–Co–Ni, Cr–Fe–Ni, Cr–Co–Ni, Fe–Ni–Ti, Cu–Ni–Ti, і ОЦК-фази систем Cu–Cr–Fe, Cu–Cr–Co, Cu–Fe–Co, Cr–Fe–Ni, Cr–Co–Ni, Fe–Ti–Zr, Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf.

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

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

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

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

Система	Фаза	Параметри	Посилання
1	2	3	4
Cu–Cr	L	${}^0A_{\text{Cu-Cr}}^{\text{L}} = 83730; {}^0B_{\text{Cu-Cr}}^{\text{L}} = -105,12;$ ${}^0C_{\text{Cu-Cr}}^{\text{L}} = 10; {}^1A_{\text{Cu-Cr}}^{\text{L}} = -1371,45;$ ${}^2A_{\text{Cu-Cr}}^{\text{L}} = -1271,47$	[41]
	(Cu), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu-Cr}}^{(\text{Cu})} = 75275,26; {}^0B_{\text{Cu-Cr}}^{(\text{Cu})} = -21$	
	(Cr), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu-Cr}}^{(\text{Cr})} = 67800; {}^0B_{\text{Cu-Cr}}^{(\text{Cr})} = 6$	
Cu–Fe	L	${}^0A_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = 73316,72; {}^0B_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = -142,79;$ ${}^0C_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = 15,82;$ ${}^1A_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = 9100,15; {}^1B_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = -5,94;$ ${}^2A_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = 2428,96; {}^3A_{\text{Cu-Fe}}^{\text{L}} = -233,62$	[40]
	(Cu,γFe), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu-Fe}}^{(\text{Cu},\gamma\text{Fe})} = 48885,74; {}^0B_{\text{Cu-Fe}}^{(\text{Cu},\gamma\text{Fe})} = -11,51;$ ${}^1A_{\text{Cu-Fe}}^{(\text{Cu},\gamma\text{Fe})} = 12687,16; {}^1B_{\text{Cu-Fe}}^{(\text{Cu},\gamma\text{Fe})} = -8,01;$ ${}^2A_{\text{Cu-Fe}}^{(\text{Cu},\gamma\text{Fe})} = 4054,11$	
	(αFe), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu-Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} = 40146,22; {}^0B_{\text{Cu-Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} = -4,91;$ $T_{\text{cCu-Fe}}^{(\alpha\text{Fe})} = -41,4$	
Cu–Co	L	${}^0A_{\text{Cu-Co}}^{\text{L}} = 34709,9; {}^0B_{\text{Cu-Co}}^{\text{L}} = -3,971;$ ${}^1A_{\text{Cu-Co}}^{\text{L}} = -1164,9;$ ${}^2A_{\text{Cu-Co}}^{\text{L}} = 9639; {}^2B_{\text{Cu-Co}}^{\text{L}} = -4,651$	[63]
	(Cu,αCo), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu-Co}}^{(\text{Cu},\alpha\text{Co})} = 44537,3; {}^0B_{\text{Cu-Co}}^{(\text{Cu},\alpha\text{Co})} = -10,095;$ ${}^1A_{\text{Cu-Co}}^{(\text{Cu},\alpha\text{Co})} = -7489,4; {}^1B_{\text{Cu-Co}}^{(\text{Cu},\alpha\text{Co})} = 4,161;$ $T_{\text{cCu-Co}}^{(\text{Cu},\alpha\text{Co})} = 607,775$	
	(Cu,Co), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu-Co}}^{(\text{Cu},\text{Co})} = 35000$	
Cr–Fe	L	${}^0A_{\text{Cr-Fe}}^{\text{L}} = -17737; {}^0B_{\text{Cr-Fe}}^{\text{L}} = 7,996546;$ ${}^1A_{\text{Cr-Fe}}^{\text{L}} = 1331$	[65]
	(γFe), ГЦК	${}^0A_{\text{Cr-Fe}}^{(\gamma\text{Fe})} = 10833; {}^0B_{\text{Cr-Fe}}^{(\gamma\text{Fe})} = -7,477;$	

Продовження таблиці 2

1	2	3	4
Cr-Fe	( $\gamma$ Fe), ГЦК	${}^1A_{\text{Cr-Fe}}^{(\gamma\text{Fe})} = 1410$	[65]
	(Cr, $\alpha$ Fe), ОЦК	${}^0A_{\text{Cr-Fe}}^{(\text{Cr},\alpha\text{Fe})} = 20500; {}^0B_{\text{Cr-Fe}}^{(\text{Cr},\alpha\text{Fe})} = -9,68$	
Cr-Co	L	${}^0A_{\text{Cr-Co}}^{\text{L}} = -12008,6239; {}^0B_{\text{Cr-Co}}^{\text{L}} = 2,2019;$ ${}^1A_{\text{Cr-Co}}^{\text{L}} = 5836,4696; {}^1B_{\text{Cr-Co}}^{\text{L}} = -1,1402$	[66]
	( $\alpha$ Co), ГЦК	${}^0A_{\text{Cr-Co}}^{(\alpha\text{Co})} = -24052,09; {}^0B_{\text{Cr-Co}}^{(\alpha\text{Co})} = 8,1884;$ ${}^1A_{\text{Cr-Co}}^{(\alpha\text{Co})} = -5331,8252; {}^1B_{\text{Cr-Co}}^{(\alpha\text{Co})} = 6,9059;$ $T_{\text{cCr-Co}}^{(\alpha\text{Co})} = -9392,5 + 8383,04(x_{\text{Cr}} - x_{\text{Co}})$	
	(Cr), ОЦК	${}^0A_{\text{Cr-Co}}^{(\text{Cr})} = 1033,2829; {}^0B_{\text{Cr-Co}}^{(\text{Cr})} = -1,4808;$ ${}^1A_{\text{Cr-Co}}^{(\text{Cr})} = -11971,5008;$ ${}^1B_{\text{Cr-Co}}^{(\text{Cr})} = 13,3741$	
Cr-Ni	L	${}^0A_{\text{Cr-Ni}}^{\text{L}} = 318; {}^0B_{\text{Cr-Ni}}^{\text{L}} = -7,3318;$ ${}^1A_{\text{Cr-Ni}}^{\text{L}} = 16941; {}^1B_{\text{Cr-Ni}}^{\text{L}} = -6,3696$	[67]
	(Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Cr-Ni}}^{(\text{Ni})} = 8030; {}^0B_{\text{Cr-Ni}}^{(\text{Ni})} = -12,8801;$ ${}^1A_{\text{Cr-Ni}}^{(\text{Ni})} = 33080; {}^1B_{\text{Cr-Ni}}^{(\text{Ni})} = -16,0362;$ $T_{\text{cCr-Ni}}^{(\text{Ni})} = -3605; B_{0\text{Cr-Ni}}^{(\text{Ni})} = -1,91$	
	(Cr), ОЦК	${}^0A_{\text{Cr-Ni}}^{(\text{Cr})} = 17170; {}^0B_{\text{Cr-Ni}}^{(\text{Cr})} = -11,8199;$ ${}^1A_{\text{Cr-Ni}}^{(\text{Cr})} = 34418; {}^1B_{\text{Cr-Ni}}^{(\text{Cr})} = -11,8577;$ $T_{\text{cCr-Ni}}^{(\text{Cr})} = 2373 + 617(x_{\text{Cr}} - x_{\text{Ni}}); B_{0\text{Cr-Ni}}^{(\text{Cr})} = 4$	
Fe-Ni	L	${}^0A_{\text{Fe-Ni}}^{\text{L}} = -16911; {}^0B_{\text{Fe-Ni}}^{\text{L}} = 5,1622;$ ${}^1A_{\text{Fe-Ni}}^{\text{L}} = 10180; {}^1B_{\text{Fe-Ni}}^{\text{L}} = -4,146656$	[68]
	( $\gamma$ Fe,Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Fe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = -12054; {}^0B_{\text{Fe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = 3,274;$ ${}^1A_{\text{Fe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = 11082; {}^1B_{\text{Fe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = -4,451;$ ${}^2A_{\text{Fe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = -725,8;$ $T_{\text{cFe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = 2133 - 682(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ni}});$ $B_{0\text{Fe-Ni}}^{(\gamma\text{Fe},\text{Ni})} = 9,55 + 7,23(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ni}}) +$ $+5,93(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ni}})^2 + 6,18(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ni}})^3$	

Продовження таблиці 2

1	2	3	4
Fe–Ni	(αFe), ОЦК	${}^0A_{\text{Fe-Ni}}^{(\alpha\text{Fe})} = -956,63; {}^0B_{\text{Fe-Ni}}^{(\alpha\text{Fe})} = -1,28726;$ ${}^1A_{\text{Fe-Ni}}^{(\alpha\text{Fe})} = 1789,03; {}^1B_{\text{Fe-Ni}}^{(\alpha\text{Fe})} = -1,92912$	[68]
Fe–Co	L	${}^0A_{\text{Fe-Co}}^{\text{L}} = -9753,82; {}^2A_{\text{Fe-Co}}^{\text{L}} = 505,82$	[69]
	(γFe,αCo), ГЦК	${}^0A_{\text{Fe-Co}}^{(\gamma\text{Fe},\alpha\text{Co})} = -8968,75;$ ${}^1A_{\text{Fe-Co}}^{(\gamma\text{Fe},\alpha\text{Co})} = -1120,67;$ $T_{\text{cFe-Co}}^{(\gamma\text{Fe},\alpha\text{Co})} = 283 - 879(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Co}});$ $B_{0\text{Fe-Co}}^{(\gamma\text{Fe},\alpha\text{Co})} = 8,407 + 3,644(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Co}})$	
Fe–Co	(αFe), ОЦК	${}^0A_{\text{Fe-Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = -26222,7; {}^0B_{\text{Fe-Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = 125;$ ${}^0C_{\text{Fe-Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = -15,502;$ ${}^0D_{\text{Fe-Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = -724493,562;$ ${}^2A_{\text{Fe-Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = 274,524; {}^2D_{\text{Fe-Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = 724493,562;$ $T_{\text{cFe-Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = 590;$ $B_{0\text{Fe-Co}}^{(\alpha\text{Fe})} = 1,406 + 0,6617(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Co}})$	[70]
Co–Ni	L	${}^0A_{\text{Co-Ni}}^{\text{L}} = 1331$	[71]
	(αCo,Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Co-Ni}}^{(\alpha\text{Co},\text{Ni})} = -800; {}^0B_{\text{Co-Ni}}^{(\alpha\text{Co},\text{Ni})} = 1,2629;$ $T_{\text{cCo-Ni}}^{(\alpha\text{Co},\text{Ni})} = 411 - 99(x_{\text{Co}} - x_{\text{Ni}});$ $B_{0\text{Co-Ni}}^{(\alpha\text{Co},\text{Ni})} = 1,046 + 0,165(x_{\text{Co}} - x_{\text{Ni}})$	
	(Co,Ni), ОЦК	${}^0A_{\text{Co-Ni}}^{(\text{Co},\text{Ni})} = 50000$ $T_{\text{cCo-Ni}}^{(\text{Co},\text{Ni})} = 556 - 288(x_{\text{Co}} - x_{\text{Ni}});$ $B_{0\text{Co-Ni}}^{(\text{Co},\text{Ni})} = 0,474$	[71]
Cu–Ni	L	${}^0A_{\text{Cu-Ni}}^{\text{L}} = 14259; {}^0B_{\text{Cu-Ni}}^{\text{L}} = 0,45$	[72]
	(Cu,Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu-Ni}}^{(\text{Cu},\text{Ni})} = 6877,12; {}^0B_{\text{Cu-Ni}}^{(\text{Cu},\text{Ni})} = 4,6;$ ${}^1A_{\text{Cu-Ni}}^{(\text{Cu},\text{Ni})} = -2450,1; {}^1B_{\text{Cu-Ni}}^{(\text{Cu},\text{Ni})} = 1,87;$ $T_{\text{cCu-Ni}}^{(\text{Cu},\text{Ni})} = -935,5 - 594,9(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ni}});$ $B_{0\text{Cu-Ni}}^{(\text{Cu},\text{Ni})} = -0,7316 - 0,3174(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ni}})$	

Продовження таблиці 2

1	2	3	4
Cu–Ni	(Cu,Ni), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu-Ni}}^{(\text{Cu,Ni})} = 10000$	[73]
Ti–Zr	L	${}^0A_{\text{Ti-Zr}}^{\text{L}} = -21700; {}^0B_{\text{Ti-Zr}}^{\text{L}} = 14,7$	[74]
	(βTi,Zr), ОЦК	${}^0A_{\text{Ti-Zr}}^{(\beta\text{Ti,Zr})} = -9320,9; {}^0B_{\text{Ti-Zr}}^{(\beta\text{Ti,Zr})} = 11,85$	
Ti–Hf	L	${}^0A_{\text{Ti-Hf}}^{\text{L}} = -4993,5; {}^0B_{\text{Ti-Hf}}^{\text{L}} = -7,10316$	[75]
	(βTi,Hf), ОЦК	${}^0A_{\text{Ti-Hf}}^{(\beta\text{Ti,Hf})} = 3003,24; {}^0B_{\text{Ti-Hf}}^{(\beta\text{Ti,Hf})} = -7,4114$	
Zr–Hf	L	${}^0A_{\text{Zr-Hf}}^{\text{L}} = 8749,64; {}^0B_{\text{Zr-Hf}}^{\text{L}} = -4,91269$	[76]
	(βZr,Hf), ОЦК	${}^0A_{\text{Zr-Hf}}^{(\beta\text{Zr,Hf})} = -838,621$	
Fe–Ti	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Fe2Ti}} = -97600; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Fe2Ti}} = -45,13;$ $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{FeTi}} = -55800; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{FeTi}} = -7,5$	[20]
	(γFe), ГЦК	${}^0A_{\text{Fe-Ti}}^{(\gamma\text{Fe})} = -12840; {}^0B_{\text{Fe-Ti}}^{(\gamma\text{Fe})} = 11,1;$ ${}^1A_{\text{Fe-Ti}}^{(\gamma\text{Fe})} = -21348$	[77]
	(αFe,βTi), ОЦК	${}^0A_{\text{Fe-Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = -75176; {}^0B_{\text{Fe-Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = 26,43;$ ${}^1A_{\text{Fe-Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = 5467; {}^1B_{\text{Fe-Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = -1,82;$ ${}^2A_{\text{Fe-Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = 25262; {}^2B_{\text{Fe-Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = -15,83;$ $T_{\text{cFe-Ti}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Ti})} = 637,79$	
Fe–Zr	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Fe2Zr}} = -129500; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Fe2Zr}} = -57,6;$ $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{FeZr}} = -53600; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{FeZr}} = -11,6$	[20]
	(γFe), ГЦК	${}^0A_{\text{Fe-Zr}}^{(\gamma\text{Fe})} = -15135$	[77]
	(αFe,βZr), ОЦК	${}^0A_{\text{Fe-Zr}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Zr})} = -9225$	
Fe–Hf	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Fe2Hf}} = -154600; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Fe2Hf}} = -60;$ $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{FeHf}} = -75300; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{FeHf}} = -22,4$	[20]
	(γFe), ГЦК	${}^0A_{\text{Fe-Hf}}^{(\gamma\text{Fe})} = 12553; {}^1A_{\text{Fe-Hf}}^{(\gamma\text{Fe})} = 34770$	[77]
	(αFe,βHf), ОЦК	${}^0A_{\text{Fe-Hf}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Hf})} = -61205; {}^0B_{\text{Fe-Hf}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Hf})} = 32,23;$ ${}^1A_{\text{Fe-Hf}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Hf})} = 30202; {}^1B_{\text{Fe-Hf}}^{(\alpha\text{Fe},\beta\text{Hf})} = -15$	

Продовження таблиці 2

1	2	3	4
Ni–Ti	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = -207300$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{Ti}} = -71,17$ ; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{NiTi}} = -98568$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{NiTi}} = -24,16$	[78]
	(Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Ni-Ti}}^{(\text{Ni})} = -129220$ ; ${}^0B_{\text{Ni-Ti}}^{(\text{Ni})} = 41,7$ ; ${}^1A_{\text{Ni-Ti}}^{(\text{Ni})} = -119356$ ; ${}^2A_{\text{Ni-Ti}}^{(\text{Ni})} = 96785$ ; $T_{\text{cNi-Ti}}^{(\text{Ni})} = -4670$	
	(βTi), ОЦК	${}^0A_{\text{Ni-Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = -120347$ ; ${}^0B_{\text{Ni-Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = 27,9$ ; ${}^1A_{\text{Ni-Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = -40022$	
Ni–Zr	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{Zr}} = -234900$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{Zr}} = -85,6$ ; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{NiZr}} = -107500$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{NiZr}} = -29,6$	[79]
	(Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Ni-Zr}}^{(\text{Ni})} = -69015$	
	(βZr), ОЦК	${}^0A_{\text{Ni-Zr}}^{(\beta\text{Zr})} = -21804$	
Ni–Hf	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{Hf}} = -282600$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{Hf}} = -127,2$ ; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{NiHf}} = -133800$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{NiHf}} = -53,9$	[79]
	(Ni), ГЦК	${}^0A_{\text{Ni-Hf}}^{(\text{Ni})} = -50714$ ; ${}^0B_{\text{Ni-Hf}}^{(\text{Ni})} = 15$ ; ${}^1A_{\text{Ni-Hf}}^{(\text{Ni})} = 15000$ ; ${}^2A_{\text{Ni-Hf}}^{(\text{Ni})} = -10000$	
	(βHf), ОЦК	${}^0A_{\text{Ni-Hf}}^{(\beta\text{Hf})} = 15000$	[80]
Cu–Ti	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}} = -29500$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}} = -10$ ; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuTi}_2} = -67500$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuTi}_2} = -23,7$	[81]
	(Cu), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu-Ti}}^{(\text{Cu})} = -14326$ ; ${}^0B_{\text{Cu-Ti}}^{(\text{Cu})} = 2,9$	
	(βTi), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu-Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = -10881,2$ ; ${}^0B_{\text{Cu-Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = -9,66$ ; ${}^1A_{\text{Cu-Ti}}^{(\beta\text{Ti})} = 2341,6$	
Cu–Zr	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = -66600$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Cu}_2\text{Zr}} = -21,3$ ; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuZr}} = -70500$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuZr}} = -31,9$ ; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuZr}_2} = -63600$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuZr}_2} = -16,6$	[74]
	(Cu), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu-Zr}}^{(\text{Cu})} = 3040$	
	(βZr), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu-Zr}}^{(\beta\text{Zr})} = -11214$	
Cu–Hf	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuHf}} = -60500$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuHf}} = -20,2$ ; $\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuHf}_3} = -127200$ ; $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuHf}_3} = -46,0$	[82]
	(Cu), ГЦК	${}^0A_{\text{Cu-Hf}}^{(\text{Cu})} = 6576,2$	
	(βHf), ОЦК	${}^0A_{\text{Cu-Hf}}^{(\beta\text{Hf})} = -5825,7$	

Продовження таблиці 2

1	2	3	4
Cu–Cr–Fe	L	$L_{Cr}^L = -115799 + 61,673T;$ $L_{Cu}^L = -89317 + 55,011T;$ $L_{Fe}^L = 116631 - 57,98 \cdot T$	[83]
	(Cu,γFe), ГЦК	$L_{Fe}^{(Cu,\gamma Fe)} = -29976 + 24,982T$	
	(Cr,αFe), ОЦК	$L_{Cr}^{(Cr,\alpha Fe)} = L_{Fe}^{(Cr,\alpha Fe)} = 28629 - 41,552T;$ $L_{Cu}^{(Cr,\alpha Fe)} = 0$	
Cu–Cr–Co	L	$L_{Co}^L = 10000; L_{Cr}^L = 10000;$ $L_{Co}^L = 125000 - 45 \cdot T$	[84]
	(Cu,αCo). ГЦК	$L_{Co}^{(Cu,\alpha Co)} = -10000; L_{Cr}^{(Cu,\alpha Co)} = 60000;$ $L_{Cu}^{(\alpha Co, Cu)} = -10000;$	
	(Cr), ОЦК	$L_{Cr}^{(Cr)} = -220000$	
Cu–Fe–Co	L	$L_{Co}^L = -207885,7 - 120,25T;$ $L_{Cu}^L = -32445,31 - 2,32T;$ $L_{Fe}^L = 1628,58 - 8,17T$	[69]
	(Cu,γFe,αCo), ГЦК	$L_{Co}^{(Cu,\gamma Fe,\alpha Co)} = -7411;$ $L_{Fe}^{(Cu,\gamma Fe,\alpha Co)} = -60353 + 25,728 \cdot T$	
	(αFe), ОЦК	$L_{Co}^{(\alpha Fe)} = L_{Cu}^{(\alpha Fe)} = L_{Fe}^{(\alpha Fe)} = -39510$	
Cu–Fe–Ni	L	$L_{Cu}^L = -52087 + 12,642T;$ $L_{Fe}^L = -37431 + 28,286T;$ $L_{Ni}^L = 151450 - 107,050T$	[68]
	(Cu,γFe,Ni), (Cu), (γFe), ГЦК	$L_{Cu}^{(Cu,\gamma Fe,Ni)} = -130430 + 70,251T;$ $L_{Fe}^{(Cu,\gamma Fe,Ni)} = 78396 - 65,505T;$ $L_{Ni}^{(Cu,\gamma Fe,Ni)} = -57712 + 48,594T;$ $T_{cCu}^{(Cu,\gamma Fe,Ni)} = T_{cFe}^{(Cu,\gamma Fe,Ni)} =$ $= T_{cNi}^{(Cu,\gamma Fe,Ni)} = 7000;$	

Продовження таблиці 2

1	2	3	4
Cu–Fe–Ni	(Cu,γFe,Ni), (Cu), (γFe), ГЦК	$B_{0Cu}^{(Cu,\gamma Fe,Ni)} = B_{0Fe}^{(Cu,\gamma Fe,Ni)} =$ $= B_{0Ni}^{(Cu,\gamma Fe,Ni)} = 20$	[68]
Cu–Co–Ni	L	$L_{Co}^L = -27500 + 15T; L_{Cu}^L = -15150$	[85]
	(Cu,αCo,Ni), ГЦК	$L_{Co}^{(Cu,\alpha Co,Ni)} = 44100 - 40T;$ $L_{Cu}^{(Cu,\alpha Co,Ni)} = -19900 + 11 \cdot T$	
Cr–Fe–Ni	L	$L_{Cr}^L = 36583; L_{Ni}^L = 13254; L_{Fe}^L = -10018$	[65]
	(γFe,Ni), ГЦК	$L_{Cr}^{(\gamma Fe,Ni)} = L_{Fe}^{(\gamma Fe,Ni)} =$ $= L_{Ni}^{(\gamma Fe,Ni)} = 16580 - 9,7835T$	
	(Cr,αFe), ОЦК	$L_{Cr}^{(Cr,\alpha Fe)} = L_{Fe}^{(Cr,\alpha Fe)} = L_{Ni}^{(Cr,\alpha Fe)} =$ $= -2673 + 2,04145T$	
Cr–Co–Ni	(αCo,Ni), ГЦК	$L_{Co}^{(\alpha Co,Ni)} = -50000; L_{Cr}^{(\alpha Co,Ni)} = -30000;$ $L_{Ni}^{(\alpha Co,Ni)} = -10000$	[86]
	(Cr), ОЦК	$L_{Co}^{(Cr)} = -55000; L_{Cr}^{(Cr)} = -42000;$ $L_{Ni}^{(Cr)} = -20000$	
Fe–Ni–Ti	L	$L_{Fe}^L = 161400; L_{Ni}^L = 41800; L_{Ti}^L = -976500$	[54]
	(γFe,Ni), ГЦК	$L_{Fe}^{(\gamma Fe,Ni)} = L_{Ni}^{(\gamma Fe,Ni)} = L_{Ti}^{(\gamma Fe,Ni)} =$ $= -26039 + 22,026T$	[87]
Fe–Ni–Zr	L	$L_{Fe}^L = 770600; L_{Ni}^L = -521700;$ $L_{Zr}^L = 342400$	[54]
Fe–Ni–Hf	L	$L_{Fe}^L = -40600; L_{Ni}^L = 754100;$ $L_{Hf}^L = -643900$	[54]
Cu–Fe–Ti	L	$L_{Cu}^L = -408276; L_{Fe}^L = -400106;$ $L_{Ti}^L = -530793$	[55]
Cu–Fe–Zr	L	$L_{Cu}^L = -40074; L_{Fe}^L = -74101;$ $L_{Zr}^L = -826859$	[55]



Продовження таблиці 2

1	2	3	4
Cu–Fe–Hf	L	$L_{\text{Cu}}^{\text{L}} = -2822; L_{\text{Fe}}^{\text{L}} = -370576;$ $L_{\text{Hf}}^{\text{L}} = -453189$	[55]
Cu–Ni–Ti	L	$L_{\text{Cu}}^{\text{L}} = L_{\text{Ni}}^{\text{L}} = L_{\text{Ti}}^{\text{L}} = 0$	[88]
	(Cu,Ni), ГЦК	$L_{\text{Cu}}^{\gamma} = -200000; L_{\text{Ni}}^{\gamma} = -50000;$ $L_{\text{Ti}}^{\gamma} = 250000$	[89]
Cu–Ni–Zr	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{CuNi}_3\text{Zr}} = -188200;$ $\Delta_{\text{assoc}}S_{\text{CuNi}_3\text{Zr}} = -33,9$	[53]
Cu–Ni–Hf	L	$L_{\text{Cu}}^{\text{L}} = L_{\text{Ni}}^{\text{L}} = L_{\text{Hf}}^{\text{L}} = 0$	[88]
Fe–Ti–Zr	L	$L_{\text{Fe}}^{\text{L}} = -291300; L_{\text{Ti}}^{\text{L}} = 853100;$ $L_{\text{Zr}}^{\text{L}} = -80580$	[90]
	( $\alpha$ Fe),( $\beta$ Ti,Zr), ОЦК	$L_{\text{Fe}}^{(\alpha\text{Fe}),(\beta\text{Ti,Zr})} = L_{\text{Zr}}^{(\alpha\text{Fe}),(\beta\text{Ti,Zr})} = -40000;$ $L_{\text{Ti}}^{(\alpha\text{Fe}),(\beta\text{Ti,Zr})} = -95503 + 167,67T$	[87]
Ni–Ti–Zr	L	$\Delta_{\text{assoc}}H_{\text{Ni}_3\text{TiZr}} = -336100; \Delta_{\text{assoc}}S_{\text{Ni}_3\text{TiZr}} = -105$	[53]
Cu–Ti–Zr	L	$L_{\text{Cu}}^{\text{L}} = L_{\text{Ti}}^{\text{L}} = L_{\text{Zr}}^{\text{L}} = 0$	[51]
	( $\beta$ Ti,Zr), ОЦК	$L_{\text{Cu}}^{(\beta\text{Ti,Zr})} = L_{\text{Ti}}^{(\beta\text{Ti,Zr})} = L_{\text{Zr}}^{(\beta\text{Ti,Zr})} = -12000$	
Ni–Ti–Hf	L	$L_{\text{Ni}}^{\text{L}} = -203605; L_{\text{Ti}}^{\text{L}} = 450669;$ $L_{\text{Hf}}^{\text{L}} = -850000$	[52]
Cu–Ti–Hf	L	$L_{\text{Cu}}^{\text{L}} = L_{\text{Ti}}^{\text{L}} = L_{\text{Hf}}^{\text{L}} = 0$	[91]
	( $\beta$ Ti,Hf), ОЦК	$L_{\text{Cu}}^{(\beta\text{Ti,Hf})} = 30000; L_{\text{Ti}}^{(\beta\text{Ti,Hf})} =$ $= -1228188 + 1057 \cdot T; L_{\text{Hf}}^{(\beta\text{Ti,Hf})} = 0$	

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

ряди: Cr–(Fe,Co,Ni)–Cu, Fe–(Cr,Co,Ni)–Cu, Cr–Fe–(Co,Ni) і Co–Ni–(Cr,Ni), Cu–Fe–(Ti,Zr,Hf), Cu–Ni–(Ti,Zr,Hf), Fe–Ni–(Ti,Zr,Hf), Cu–(Fe,Ni)–Ti, Cu–(Fe,Ni)–Zr, Cu–(Fe,Ni)–Hf, Ni–Ti–(Zr,Hf), Ni–Zr–(Ti,Hf), Ni–Hf–(Ti,Zr), Ti–Zr–(Ni,Cu), Ti–Hf–(Ni,Cu), Zr–Hf–(Ni, Cu). Таким чином, база даних надає можливість не тільки описати термодинамічні властивості фаз, а й відображає закономірний характер їх зміни в зазначених вище гомологічних рядах. Ця обставина виключає вплив випадкових факторів на результат подальших розрахунків.

Порядок елементів в назві систем, які різняться за набором компонентів та їхнім числом, в даній роботі відповідає порядку елементів в багатоконпонентній системі Cu–Cr–Fe–Co–Ni–Ti–Zr–Hf. Порядок систем в таблиці 2 відповідає послідовності їх розгляду в Розділі 2 для двокомпонентних систем і в Розділі 3 для трикомпонентних систем.

## **РОЗДІЛ 2**

### **ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ СПЛАВІВ ГРАНИЧНИХ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ**

Оскільки представлена вище база даних для розрахунку термодинамічних властивостей багатоконпонентних розплавів базується на параметрах взаємодії, властивих граничним двокомпонентним і трикомпонентним системам, для розуміння властивостей фаз і фазових перетворень за їх участю необхідне чітке уявлення про термодинамічні функції змішування рідких сплавів в них. Даний розділ написаний для ознайомлення читача з характером взаємодії компонентів рідких сплавів граничних двокомпонентних систем. Метою авторів не було надання читачу детальної інформації про результати експериментальних досліджень. Для більшості систем, розглянутих у цьому розділі, подібна інформація є дуже обширною і може бути предметом окремого об'ємного огляду, що виходить за межі цієї монографії. Тим більше, що для кожної системи подібні огляди вже представлені авторами або їх колегами. Для кожної системи наведені посилання на огляди та термодинамічні описи систем, які послужили для наповнення бази даних та/або побудови відповідних рисунків. Переважна більшість цих робіт була присвячена термодинамічному опису систем з використанням CALPHAD-методу.

Розглядаючи особливості термодинамічних властивостей рідких сплавів систем, ми зупиняємося на «схематичному» підході, який зрозуміло й чітко характеризує взаємодію компонентів у них. Такий розгляд включає надання загального вигляду діаграми стану, ізотерм інтегральної ентальпії змішування та термодинамічних активностей компонентів. Вибір цього набору інформації не випадковий. Діаграма стану є наочною демонстрацією особливостей взаємодії рідких сплавів із кристалічними фазами системи. Подібно

до діаграм стану, ентальпії змішування та термодинамічні активності компонентів є тими властивостями розплавів, які можуть бути (і для переважної більшості розглянутих систем є такими) визначені експериментально. Для кожної із систем така інформація концентровано наведена у тріаді «діаграма стану та залежності  $\Delta_m H(x_i)$  і  $a_i(x_i)$ » на відповідних рисунках. Уточнюючі пояснення до них надано в тексті. Всі діаграми стану та більшість однотипних залежностей термодинамічних властивостей, представлені в даному розділі в однаковому масштабі. Це надає унікальну можливість візуально зіставити температурні області існування різних фаз і порівняти характер та інтенсивність взаємодії компонентів. Термодинамічні властивості рідких сплавів представлені при 1873 К – температурі, при якій для більшості розглянутих систем рідка фаза існує в рівноважному стані, і при якій була виконана переважна більшість відповідних експериментальних досліджень. На діаграмах стану пунктиром показані границі магнітних перетворень в кристалічних сплавах, а штриховими лініями – границі областей незмішуваності переохолоджених рідких сплавів, якщо перебіг метастабільного розшарування можливий з термодинамічної точки зору. Ще раз підкреслюємо, що детальну інформацію про властивості рідких сплавів та фазові рівноваги у системах читач може знайти, звернувшись до наведених в тексті і на рисунках для кожної системи літературних джерел. В якості підказки на відповідному рисунку для кожної системи вказана використана для розрахунків модель: РК – рівняння з поліномами Редліха-Кістера або МАР – модель асоційованого розчину.

Предметом розгляду даної монографії є термодинамічні властивості рідких сплавів перехідних металів. Дані метали утворюють відповідні *d*-серії, у яких характеризуються певною подібністю хімічних властивостей у порівнянні з іншими елементами Періодичної таблиці. Разом з тим, у межах відповідних

*d*-серій перехідні метали суттєво різняться за своїми властивостями. Ця різниця проявляється не тільки у найбільш наочних відмінностях у температурі плавлення і питомій вазі *d*-металів, а й у характері їх взаємодії одного з іншим. При розгляді термодинамічних властивостей гомогенних фаз на основі металів особливості взаємодії компонентів найбільш часто пов'язують з розмірним і металохімічним факторами. Перший пов'язаний з додатним внеском в енергію змішування фази, другий – з від'ємним внеском, який визначається особливостями донорно-акцепторної взаємодії компонентів. Результируючий вплив даних факторів проявляється на рівні емпіричних залежностей у гомологічних рядах систем [56, 92–96] або під час розгляду з позицій концепції енергії когезії металів і сплавів [97].

Відповідно до зазначеного вище, розглянуті в цьому розділі розплави двокомпонентних систем суттєво різняться за характером взаємодії компонентів і властивостями. Серед них можна виділити системи, у рідких сплавах яких превалюють додатні відхилення від закону Рауля, що призводять до зниження їхньої термодинамічної стабільності аж до розшарування. Також можна виділити системи, для розплавів яких характерні помірні позитивні та від'ємні відхилення від ідеальності. Як було зазначено раніше, такому типу взаємодії компонентів відповідає можливість утворення протяжних твердих розчинів. Крім того, предметом розгляду будуть системи з сильною взаємодією різносортих атомів у розплавах, що призводить до значних від'ємних відхилень термодинамічних функцій змішування від ідеальності та підвищення відносної термодинамічної стабільності таких розплавів, аж до можливості їхньої аморфізації при швидкому охолодженні. У відповідних підрозділах для даних груп рідких сплавів також будуть розглянуті особливості температурної залежності термодинамічних функцій змішування.

## **2.1 Системи з сильними додатними відхиленнями термодинамічних властивостей рідких сплавів від ідеальності**

Серед розглянутих до таких можуть бути віднесені розплави систем Cu–Cr, Cu–Fe і Cu–Co.

Сплави міді та хрому знайшли широке застосування в сучасній промисловості як жароміцні матеріали, яким властиві високі електропровідність та теплопровідність. Експериментальні дані про фазові перетворення та термодинамічні властивості фаз у системі **Cu–Cr** були узагальнені в роботі [41] в ході виконання термодинамічного опису системи. Система мідь–хром описана як система евтектичного типу. Діаграма стану, розрахована згідно з [41], представлена на рисунку 1, *a*. У системі утворюються ОЦК-розчин на основі хрому – (Cr)-фаза та ГЦК-розчин на основі міді – (Cu)-фаза. Для кривої ліквідусу системи Cu–Cr характерна наявність пологої ділянки, що свідчить про тенденцію розплавів до розшарування. У твердому стані взаємна розчинність міді та хрому незначна. Солідус (Cr)-фази має ретроградний характер. На рисунку 1, *a* представлені ентальпії змішування та термодинамічні активності компонентів фаз системи, розраховані згідно з [41]. Ізотерми  $\Delta_m H$  рідких сплавів та термодинамічні активності компонентів  $a_{Me}$  свідчать про переважну взаємодію односортних атомів, що призводять до значних додатних відхилень від ідеальності. Максимум інтегральної ентальпії змішування при 1873 К становить 16,3 кДж/моль при  $x_{Cr} = 0,49$ . Такий характер взаємодії компонентів призводить до розшарування переохолоджених розплавів у системі мідь–хром. Границі області незмішуваності переохолоджених рідких сплавів показано на рисунку 1, *a* штриховою лінією. Координати критичної точки бінодалі становлять  $T_c^{sep} = 1824$  К при  $x_{Cr} = 0,47$ , що тільки на 4 К

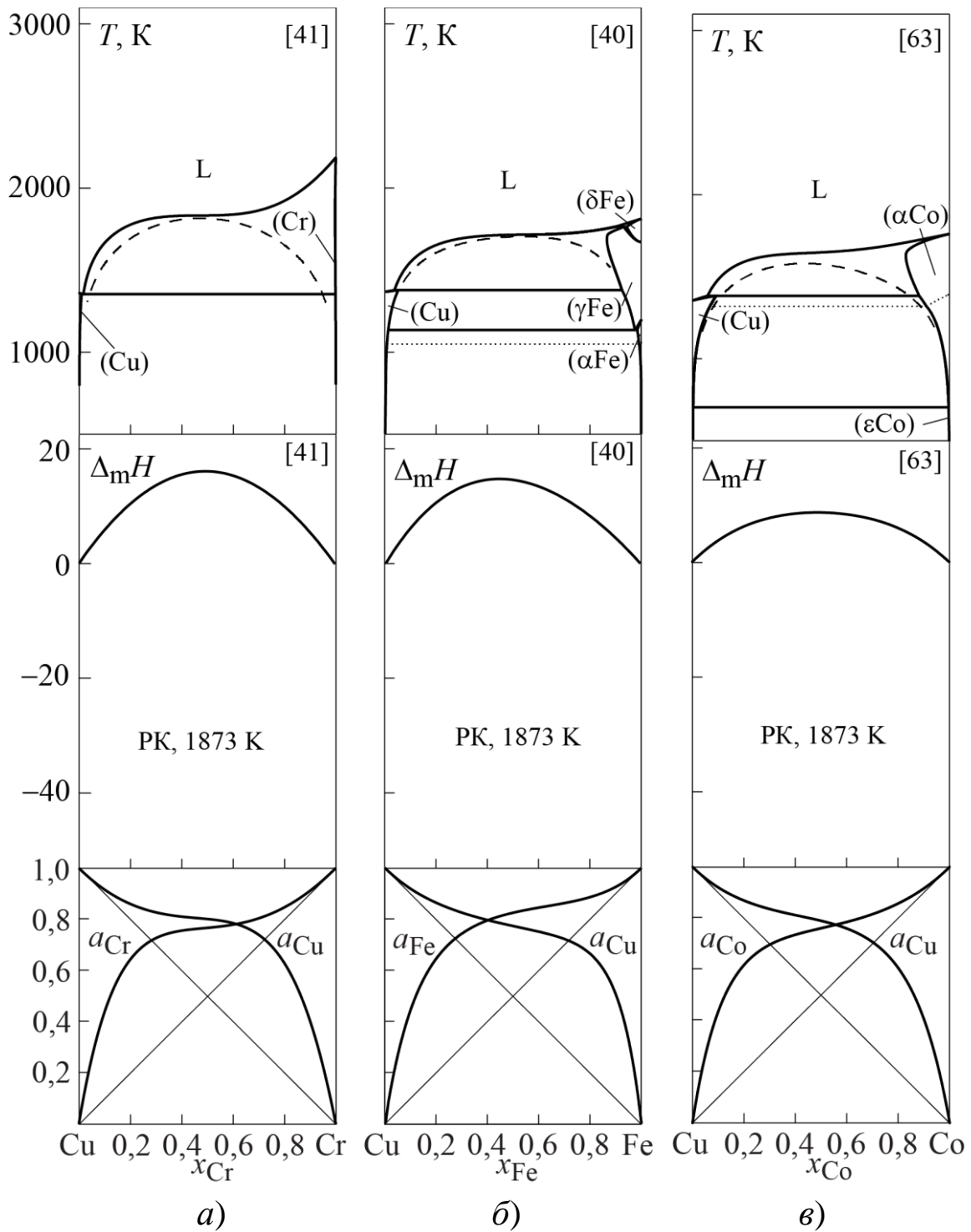


Рисунок 1 – Діаграми стану, ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль) і термодинамічні активності компонентів  $a_{\text{Me}}$  рідких сплавів систем Cu–Cr (а), Cu–Fe (б) і Cu–Co (в)

нижче температури ліквідуса  $T_L = 1828$  К. У концентраційному інтервалі  $x_{Cr} \approx 0,35-0,55$  величина переохолодження, необхідна для розшарування рідких сплавів, не перевищує 20 К. Відмінною особливістю термодинамічного опису [41] є врахування надлишкової теплоємності рідких сплавів, що в максимумі при еквіатомному складі має значення  $-2,5$  Дж/(моль К).

Термодинамічні властивості рідкої і твердих фаз системи **Cu–Fe** та фазові рівноваги в ній останні десятиліття були об'єктом пильної уваги різних груп авторів через значну технологічну важливість її сплавів. Особливу увагу авторів привертало вивчення фазових перетворень, пов'язаних із перебігом у сплавах системи рівноважних та нерівноважних процесів. Серед останніх особливу увагу приділено вивченню розшарування переохолоджених розплавів та отриманню метастабільних пересичених твердих розчинів з використанням нерівноважних процесів синтезу матеріалів.

У [40] представлено термодинамічний опис системи, який дозволяє з високою точністю описати дані про фазові рівноваги та термодинамічні властивості рідких і твердих розчинів. На рисунку 1, б наведена розрахована діаграма стану системи згідно з [40]. У системі утворюються: високотемпературний ОЦК-розчин на основі заліза – ( $\delta$ Fe)-фаза; ГЦК-розчин на основі заліза – ( $\gamma$ Fe)-фаза та ГЦК-розчин на основі міді – (Cu)-фаза; низькотемпературний ОЦК-розчин на основі заліза – ( $\alpha$ Fe)-фаза. Для лінії ліквідусу системи Cu–Fe характерна наявність пологої ділянки в центральній області концентраційного відрізка. У твердому стані взаємна розчинність міді та заліза обмежена. Солідус ( $\gamma$ Fe)-фази має ретроградний характер.

Ізотерми ентальпії змішування  $\Delta_m H$  та термодинамічних активностей компонентів, представлені на рисунку 1, б, вказують на те, що для термодинамічних функцій змішування рідких сплавів системи характерні значні додатні відхилення від ідеальності. При 1873 К максимум інтегральної ентальпії змішування має значення



11,0 кДж/моль при  $x_{\text{Fe}} = 0,45$ . Відповідно до запропонованої в [40] моделі термодинамічних властивостей розплавів, ентальпії змішування характеризуються температурною залежністю. Зі зниженням температури позитивні відхилення від ідеальності збільшуються. Надлишкова теплоємність змішування рідких сплавів має мінімальне значення  $-4$  Дж/(моль·К) при еквіатомному складі.

У переохолодженому стані рідкі сплави Cu–Fe зазнають розшарування, межа області якого показана на рисунку 1, б штриховою лінією. Розраховані координати критичної точки розшарування рідкої фази склали  $T_c^{\text{sep}} = 1701$  К при  $x_{\text{Fe}} = 0,55$ , що на 11 К вище відповідної температури ліквідуса, яка становить  $T_L = 1712$  К. У концентраційному інтервалі  $x_{\text{Fe}} \approx 0,4-0,6$  величина переохолодження, необхідна для розшарування рідких сплавів, не перевищує 15 К. Термодинамічна модель рідкої фази [40], що враховує її надлишкову теплоємність, дозволила коректно описати стабільні та метастабільні фазові перетворення за її участю в широкій температурній області.

Сплави міді та кобальту важливі для створення матеріалів з високою електричною та тепловою провідністю у поєднанні з низьким коефіцієнтом термічного розширення, а також для створення методами нерівноважного синтезу пересичених твердих розчинів з унікальним комплексом електричних та магнітних властивостей. З фундаментальної точки зору **система Cu–Co** цікава тим, що компоненти, яким властива ГЦК структура, демонструють суттєву концентраційну область незмішуваності у твердому стані, повну змішуваність у рідкому стані та розшарування переохолоджених розплавів.

На рисунку 1, в представлена діаграма стану, розрахована відповідно до термодинамічного опису системи [63]. Відповідно до неї у системі утворюються: ГЦК-розчин на основі кобальту – ( $\alpha\text{Co}$ )-фаза та ГЦК-розчин на основі міді – (Cu)-фаза; ГПУ-розчин на основі кобальту – ( $\epsilon\text{Co}$ )-фаза. Система мідь–кобальт описана як

система перитектичного типу. Лінія ліквідусу ( $\alpha\text{Co}$ )-фази характеризується наявністю пологої ділянки. У твердому стані взаємна змішуваність компонентів системи обмежена, і зі зниженням температури розчинність кобальту в міді та міді в кобальті зменшується. Солідус ( $\alpha\text{Co}$ )-фази має ретроградний характер. На рисунку 1, в також показані розраховані згідно [63] ентальпія змішування та термодинамічні активності компонентів рідких сплавів. Для даних термодинамічних властивостей характерні істотні додатні відхилення від ідеальності. Мінімальні значення інтегральної ентальпії змішування міді та кобальту становить 8,7 кДж/моль при  $x_{\text{Co}} = 0,49$ . Екстраполяція термодинамічних властивостей рідкої фази в область переохолодження дозволяє описати концентраційну область її метастабільного розшарування. Бінодаль рідкої фази показано на рисунку 1, в штриховою лінією. Критична точка розшарування має координати  $T_c^{\text{sep}} = 1586$  К при  $x_{\text{Co}} = 0,44$ . Ступінь переохолодження, необхідний для розшарування рідких сплавів в інтервалі складів  $x_{\text{Co}} \approx 0,35\text{--}0,50$ , не перевищує 70 К.

При термодинамічному описі систем Cu–Cr та Cu–Fe було встановлено, що найкращі результати при описі термодинамічних властивостей рідких сплавів та моделюванні фазових перетворень можуть бути досягнуті, якщо брати до уваги відмінність від нуля надлишкової теплоємності їх рідких сплавів. Відповідно до представленої бази даних, надлишкова теплоємність розплавів цих систем є від’ємними. Вони можуть бути описані функціями з одним коефіцієнтом  $C_0$ , а їх концентраційний хід є симетричним відносно еквіатомного складу. Результати розрахунку температурно-концентраційної залежності ентальпії змішування, надлишкової енергії Гіббса змішування та термодинамічної активності міді в рідких сплавах систем Cu–Cr та Cu–Fe у всьому інтервалі складів та в інтервалі 800...2500 К представлені на рисунку 2.

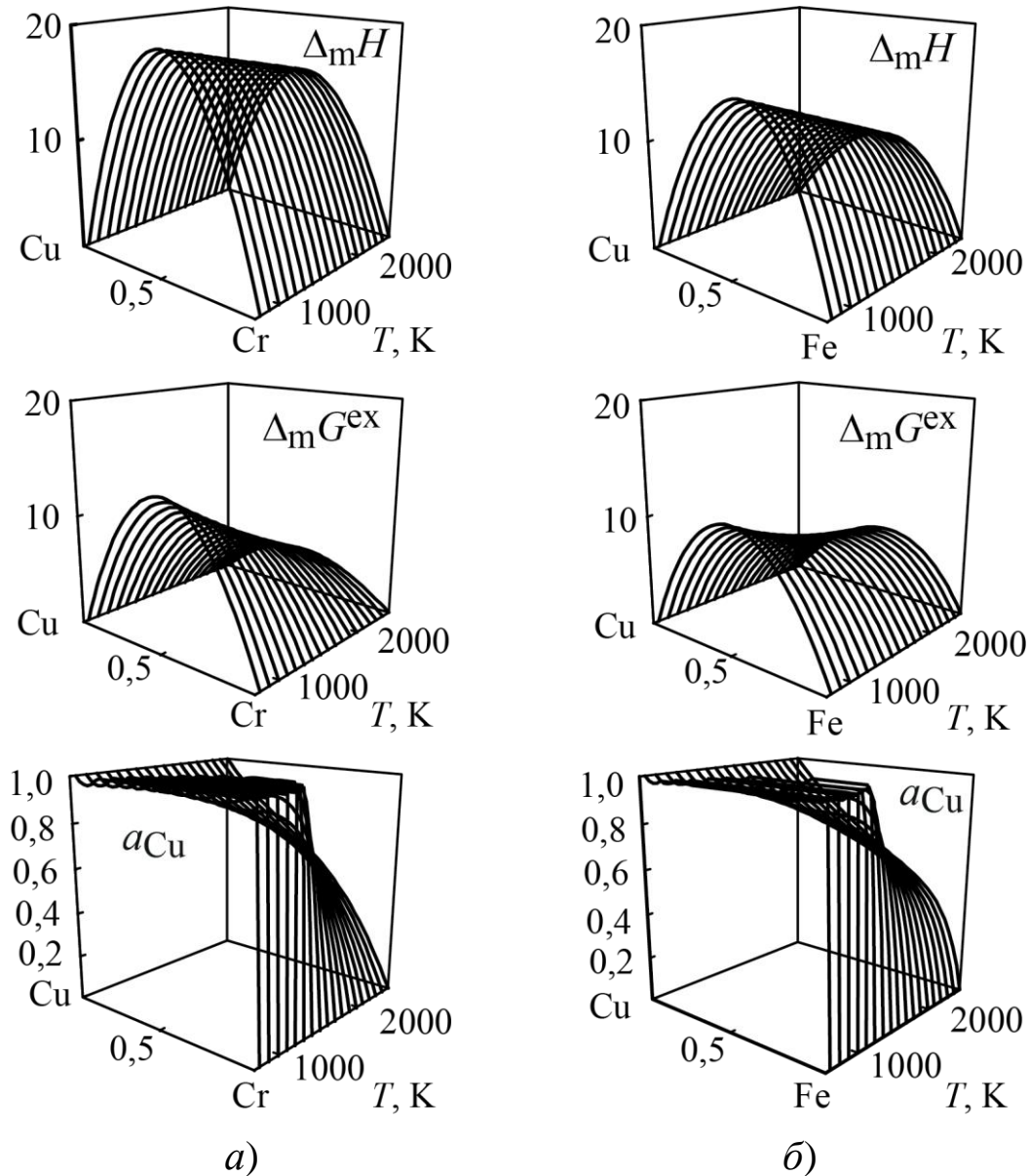


Рисунок 2 – Температурно-концентраційна залежність інтегральної ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль), надлишкової енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G^{ex}$  (кДж/моль) і термодинамічної активності міді  $a_{Cu}$  рідких сплавів систем Cu–Cr (а) і Cu–Fe (б)

Проведені розрахунки вказують на те, що у розглянутому температурному інтервалі в розплавах зберігається переважна взаємодія частинок одного сорту, а їхні термодинамічні функції змішування характеризуються додатними відхиленнями від ідеальності, які збільшуються зі зниженням температури.

Концентраційна залежність інтегральних надлишкових термодинамічних властивостей залишається близькою до симетричної відносно еквіатомного складу. Внаслідок від'ємних значень надлишкової теплоємності, ентальпії змішування рідких сплавів систем Cu–Cr та Cu–Fe при зниженні температури зростають. Надлишкова енергія Гіббса змішування розплавів є додатною і при зниженні температури також зростає, так само як термодинамічні активності компонентів. Як наслідок збільшення додатних відхилень від ідеальності при зниженні температури, нижче критичної температури  $T_c^{sep}$  на ізотермах термодинамічних активностей компонентів з'являються перегини, а відповідні розплави зазнають розшарування.

## **2.2 Системи з слабкими відхиленнями термодинамічних властивостей рідких сплавів від ідеальності**

**Система Cr–Fe** є основою для великого класу важливих конструкційних матеріалів, відомих як нержавіючі сталі, які поєднують у собі корозійну стійкість та комплексом високих механічних властивостей. Діаграма стану системи Cr–Fe, розрахована згідно з термодинамічним описом [65], представлена на рисунку 3, а. У системі утворюються такі кристалічні фази: ОЦК-розчин на основі чистих елементів (Cr,  $\alpha$ Fe)-фаза, який в результаті бінодального розпаду утворює ОЦК розчин на основі хрому (Cr)-фаза та ОЦК розчин на основі заліза ( $\alpha$ Fe)-фаза; ГЦК розчин на основі заліза ( $\gamma$ Fe)-фаза;  $\sigma$ -фаза. Для кристалічних фаз характерна наявність областей гомогенності. (Cr,  $\alpha$ Fe)-фаза охоплює весь інтервал складів. У ній відбувається феромагнітне впорядкування.

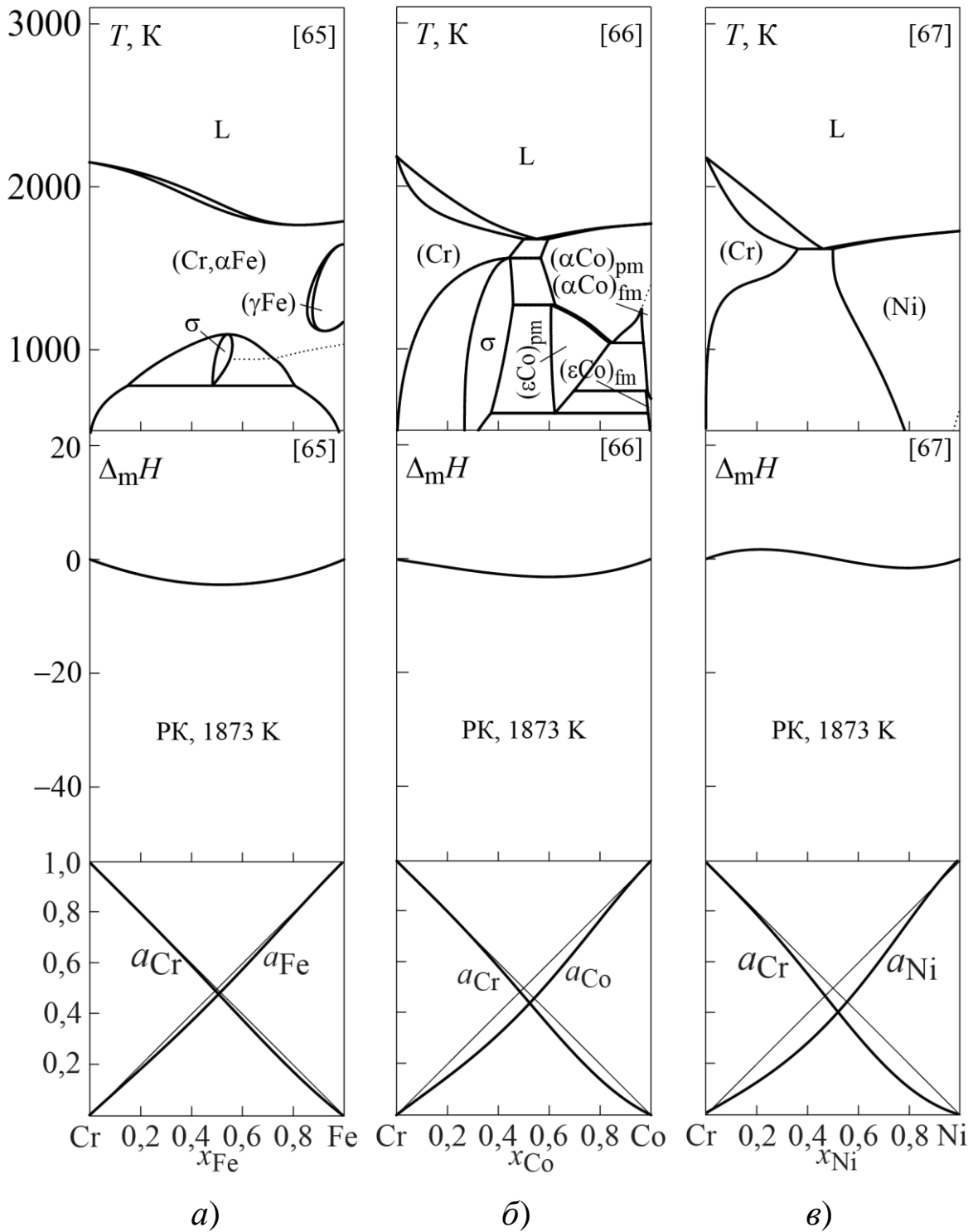


Рисунок 3 – Діаграми стану, ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль) і термодинамічні активності компонентів  $a_{Me}$  рідких сплавів систем Cr–Fe (а), Cr–Co (б) і Cr–Ni (в)

Інтегральна ентальпія змішування та термодинамічні активності компонентів у рідкій фазі, розраховані згідно [65], наведені на рисунку 3, а. Ентальпія змішування має від'ємні значення, які досягають у мінімумі  $-4,4$  кДж/моль при  $x_{\text{Fe}} = 0,52$ . Для термодинамічних активностей хрому та заліза характерні незначні від'ємні відхилення від закону Рауля. У цілому, для термодинамічних функцій змішування рідких сплавів Cr–Fe характерні слабкі відхилення від ідеальності.

**Система Cr–Co** має велике технологічне значення як основа багатьох сталей і жаростійких сплавів та магнітних матеріалів, тому термодинамічні властивості її фаз і фазові рівноваги в ній детально досліджені. У системі утворюються чотири кристалічні фази, а саме ГЦК розчин на основі кобальту ( $\alpha\text{Co}$ )-фаза, ГЦУ розчин на основі кобальту ( $\epsilon\text{Co}$ )-фаза, ОЦК розчин на основі хрому (Cr)-фаза та  $\sigma$ -фаза, кожна з яких характеризується протяжною областю гомогенності. В ГЦК і ГЦУ розчинах перебігає феромагнітне упорядкування, що призводить до утворення областей незмішуваності між парамагнітними і феромагнітними фазами. На рисунку 3, б діаграма стану системи представлена відповідно до термодинамічного опису [66].

На рисунку 3, б показані результати розрахунку термодинамічних активностей кобальту, хрому і інтегральної ентальпії змішування при температурі 1873 К відповідно до термодинамічного опису системи Cr–Co [66]. Згідно з наведеними даними, для термодинамічних функцій змішування характерні незначні від'ємні відхилення від ідеальності, що вказують на слабку міжчастинкову взаємодію кобальту і хрому в рідкій фазі.

**Система Cr–Ni** є базовою для одержання жаростійких сплавів і спеціальних сплавів з високим питомим електричним опором і низьким температурним коефіцієнтом електричного опору – ніхромів. Діаграма стану системи Cr–Ni надана на рисунку 3, в

у відповідності до термодинамічного опису [67]. В системі утворюються ГЦК розчин на основі нікелю (Ni)-фаза і ОЦК розчин на основі хрому (Cr)-фаза, які мають протяжні області гомогенності, і між якими перебігає евтектичне перетворення.

Інтегральна ентальпія змішування рідких хрому і нікелю є знаковмінною. Максимальне значення  $\Delta_m H$  становить 1,7 кДж/моль при  $x_{Ni} = 0,21$ , а мінімальне значення дорівнює  $-1,6$  кДж/моль при  $x_{Ni} = 0,79$ . Термодинамічні активності компоненті рідких сплавів демонструють незначні від'ємні відхилення від закону Рауля.

На базі сплавів системи Fe–Ni отримують аустенітні нержавіючі сталі, пермалої і інвари. Діаграма стану системи представлена на рисунку 4, а відповідно до термодинамічного опису [68]. У системі утворюються наступні кристалічні фази на основі чистих компонентів: високотемпературний ОЦК-розчин на основі заліза ( $\delta Fe$ )-фаза; ГЦК розчин на основі заліза та нікелю ( $\gamma Fe, Ni$ )-фаза; низькотемпературний ОЦК розчин на основі заліза ( $\alpha Fe$ )-фаза. Для ( $\delta Fe$ ) і ( $\alpha Fe$ ) фаз характерним є утворення невеликих за протяжністю областей гомогенності. Нижче 790 К у ( $\gamma Fe, Ni$ )-фазі відбувається структурне впорядкування, в результаті якого утворюється  $FeNi_3$ -фаза, яка також має область гомогенності. У ( $\alpha Fe$ ) та ( $\gamma Fe, Ni$ ) фазах відбувається феромагнітне впорядкування.

На рисунку 4, а представлені інтегральна ентальпія змішування та термодинамічні активності компонентів рідкої фази, розраховані згідно з [68]. Як видно з рисунка, для термодинамічних властивостей спостерігаються невеликі від'ємні відхилення від ідеальності, а найбільш інтенсивна взаємодія компонентів рідкої фази дещо зміщена в область сплавів, багатих на нікель. Мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування становить  $-4,6$  кДж/моль при  $x_{Ni} = 0,62$ . Термодинамічні активності компонентів перетинаються при  $x_{Ni} = 0,52$ .

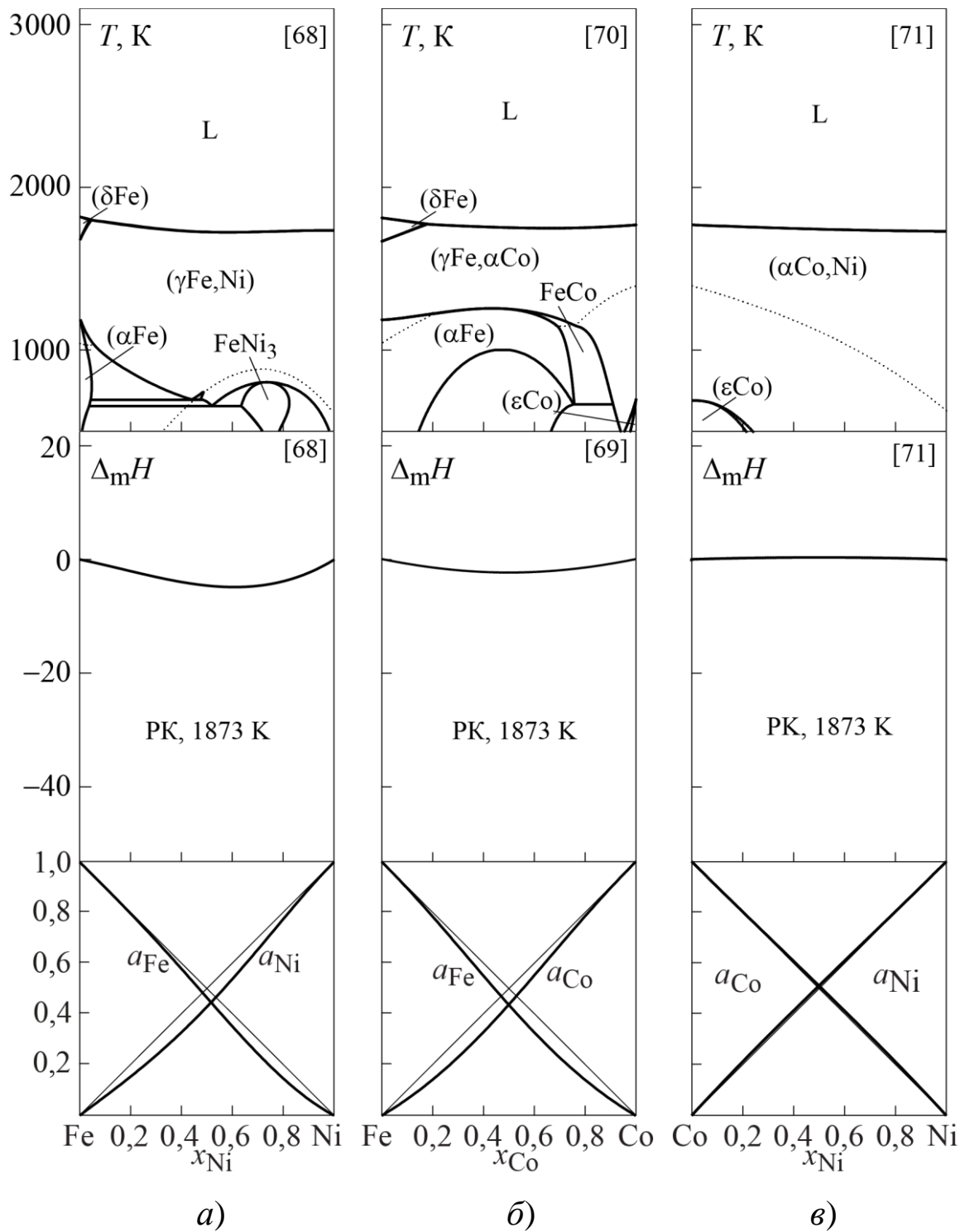


Рисунок 4 – Діаграми стану, ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль) і термодинамічні активності компонентів  $a_{Me}$  рідких сплавів систем Fe–Ni (а), Fe–Co (б) і Co–Ni (в)



Система Fe–Co була широко досліджена через практичне значення для розробки та виробництва конструкційних і спеціальних сплавів на її основі, особливо – магнітних матеріалів. Інформація про фазові перетворення та термодинамічні властивості фаз системи Fe–Co була узагальнена в термодинамічному описі [69], який був вдосконалений у [70] стосовно параметрів ОЦК-фази та впорядкованої FeCo-фази. Діаграма стану, розрахована згідно з [70], представлена на рисунку 4, б. У системі утворюються такі кристалічні фази: високотемпературний ОЦК-розчин на основі заліза ( $\delta\text{Fe}$ )-фаза; ГЦК-розчин на основі заліза та кобальту ( $\gamma\text{Fe}, \alpha\text{Co}$ )-фаза; низькотемпературний ОЦК-розчин на основі заліза ( $\alpha\text{Fe}$ )-фаза; ГПУ-розчин на основі кобальту ( $\epsilon\text{Co}$ )-фаза; упорядкований ОЦК розчин FeCo-фаза. Усі кристалічні фази системи мають області гомогенності, особливо протяжні – для ( $\gamma\text{Fe}, \alpha\text{Co}$ ) та ( $\alpha\text{Fe}$ ) фаз. В останніх двох фазах перебігає феромагнітне упорядкування.

Для рідких заліза та кобальту характерна слабка взаємодія. Функції  $\Delta_m H$  та  $a_{\text{Me}}$  рідких сплавів системи, показані на рисунку 4, б, демонструють невеликі від'ємні відхилення від ідеальності. Інтегральна ентальпія змішування має концентраційний хід, симетричний відносно еквіатомного складу, і досягає мінімального значення  $-2,4$  кДж/моль при  $x_{\text{Co}} = 0,50$ .

Інтерес до сплавів системи **Co–Ni** насамперед пов'язаний з розробкою спеціальних сплавів з магнітними властивостями. Діаграма стану системи наведена на рисунку 4, в відповідно до термодинамічного опису [71]. Кобальт і нікель утворюють безперервний ряд ГЦК розчину на основі кобальту і нікелю ( $\alpha\text{Co}, \text{Ni}$ )-фаза. Температури ліквідуса та солідуса цієї фази відрізняються всього на кілька кельвінів, тому відповідні лінії на рисунку 4, в практично зливаються. Також у системі утворюється ГПУ-розчин на основі низькотемпературної модифікації кобальту ( $\epsilon\text{Co}$ )-фаза.

Термодинамічні властивості рідких сплавів кобальт–нікель, як видно з рисунка 4, в, близькі за своїми властивостями до ідеальних розчинів. Інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів досягає

максимуму 0,3 кДж/моль при  $x_{Ni} = 0,5$ . Термодинамічні активності компонентів підпорядковуються закону Рауля.

Результати експериментальних досліджень фазових рівноваг та термодинамічних властивостей фаз системи **Cu–Ni** були детально розглянуті у [72]. Діаграма стану, розрахована в рамках термодинамічного опису [72], представлена на рисунку 5. Мідь і нікель утворюють безперервний ГЦК розчин – (Cu,Ni)-фазу. Лінії ліквідус та солідус (Cu,Ni)-фази утворюють вузьку двофазну область сигароподібного типу. При температурі нижче 606 К (Cu,Ni)-фаза зазнає розшарування з утворенням ГЦК розчину на основі нікелю (Ni)-фази та ГЦК-розчину на основі міді (Cu)-фази. В (Cu,Ni)-фазі перебігає феромагнітне впорядкування.

На рисунку 5 представлені ізотерми функцій  $\Delta_m H$  і  $a_{Me}$ , розраховані згідно з [72] при 1873 К. Як видно з рисунка, для термодинамічних властивостей фаз системи характерні невеликі додатні відхилення від ідеальності, що свідчить про слабку міжчастинкову взаємодію в рідкому стані. Інтегральна ентальпія змішування досягає 3,6 кДж/моль при  $x_{Ni} = 0,50$ .

Дослідження систем, утворених титаном, цирконієм і гафнієм утруднено через те, що металам, які їх складають, поряд з високими температурами плавлення властива висока хімічна активність. Тим не менше вони викликають увагу дослідників у зв'язку з важливістю цієї системи для розробки нових жароміцних матеріалів і сплавів.

Діаграма стану системи **Ti–Zr** представлена на рисунку 6, а у відповідності до термодинамічного опису [74], який узагальнює результати експериментального дослідження фазових рівноваг і термодинамічних властивостей фаз. Між високотемпературними модифікаціями титану і цирконію утворюється необмежений ряд твердих розчинів з ОЦК ґраткою – ( $\beta$ Ti,Zr)-фаза. Низькотемпературні модифікації титану і цирконію утворюють область безперервних твердих розчинів з ГЦУ ґраткою – ( $\alpha$ Ti,Zr)-фазу.

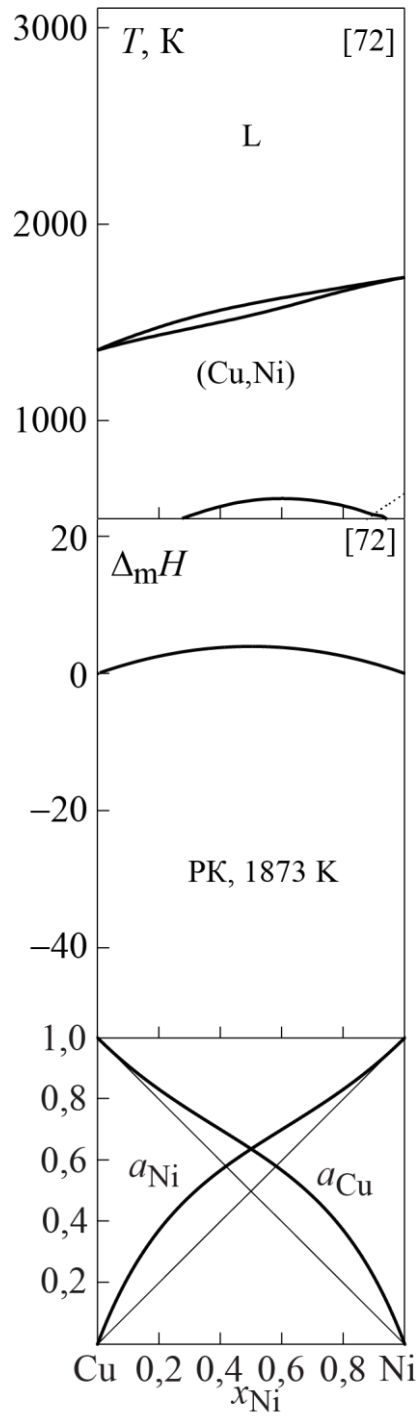


Рисунок 5 – Діаграми стану, ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль) і термодинамічні активності компонентів  $a_{Me}$  рідких сплавів системи Cu–Ni

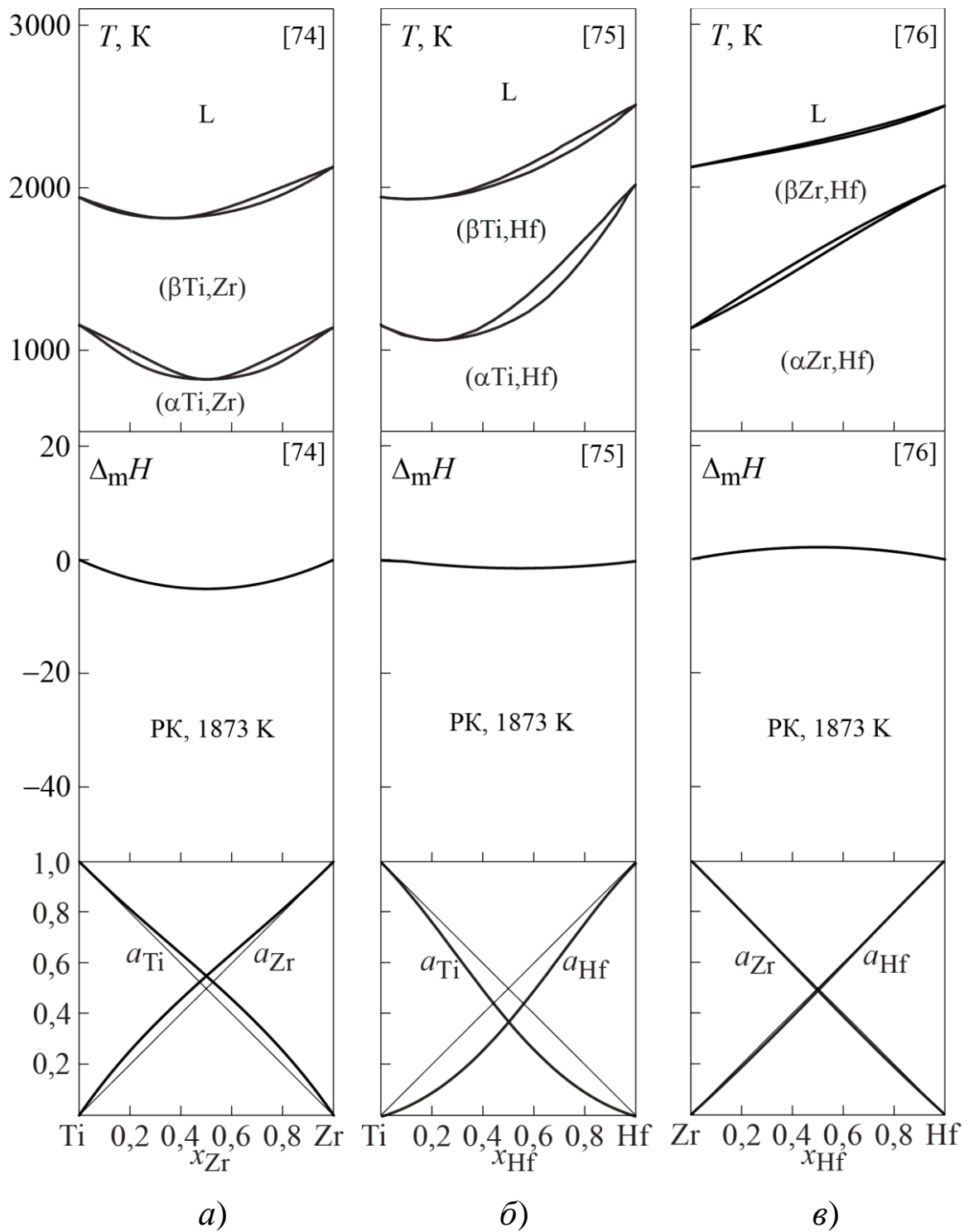


Рисунок 6 – Діаграми стану, ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль) і термодинамічні активності компонентів  $a_{Me}$  рідких сплавів систем Ti–Zr(*a*), Ti–Hf (*б*) і Zr–Hf (*в*)

На рисунку 6, *а* показані розраховані за термодинамічним описом [74] термодинамічні властивості рідких сплавів системи Ti–Zr, відповідно до яких титан і цирконій демонструють слабку взаємодію. Інтегральна ентальпія змішування характеризується невеликими екзотермічними величинами і досягає при  $x_{\text{Ti}} = 0,50$  мінімального значення  $-5,4$  кДж/моль. Термодинамічним активностям компонентів рідких сплавів властиві незначні додатні відхилення від закону Рауля.

Показані на рисунку 6, *б* діаграма стану і термодинамічні властивості рідкої фази системи Ti–Hf розраховані відповідно до термодинамічного опису [75], який базується на даних про фазові перетворення в ній. Титан і гафній необмежено розчинні один в одному, як в рідкому, так і у твердому стані. Між алотропними модифікаціями титану і гафнію утворюється необмежені ряди твердих розчинів: високотемпературний ОЦК розчин, позначений як ( $\beta\text{Ti,Hf}$ )-фаза і низькотемпературний ГЦУ розчин, позначений як ( $\alpha\text{Ti,Hf}$ )-фаза. Розраховані інтегральна ентальпія змішування і термодинамічні активності компонентів свідчать про те, що термодинамічним функціям змішування рідких сплавів властиві незначні від’ємні відхилення від ідеальної поведінки. Інтегральна ентальпія змішування демонструє мінімальне значення  $-1,2$  кДж/моль при еквіатомному складі.

Термодинамічний опис системи Zr–Hf [76] також був розроблений, спираючись виключно на дані про фазові перетворення. Розрахована відповідно до [76] і показана на рисунку 6, *в* діаграма стану системи демонструє необмежену розчинність компонентів в рідкому і твердому станах. В твердому стані утворюються ОЦК ( $\beta\text{Zr,Hf}$ )-фаза і ГПУ ( $\alpha\text{Zr,Hf}$ )-фаза. На рисунку 6, *в* також представлені розраховані при 1873 К ізотерми ентальпії змішування і термодинамічних активностей компонентів рідких сплавів, які демонструють характер взаємодії, близький до

ідеального. Функція  $\Delta_m H$  досягає при еквіатомному складі 2,2 кДж/моль. Лінії ізотерм термодинамічних активностей компонентів майже не відрізняються від прямих, побудованих у відповідності до закону Рауля.

### **2.3 Системи з сильними від'ємними відхиленнями термодинамічних властивостей рідких сплавів від ідеальності**

Інтерес до двокомпонентних систем заліза, нікелю і міді з титаном, цирконієм і гафнієм, в цілому, і до термодинамічних властивостей розплавів на основі цих металів, зокрема, обумовлений отриманням в цих системах аморфних сплавів. Дані про термодинамічні властивості відповідних розплавів у широкому інтервалі температур і концентрацій є науковою основою для вдосконалення технологій одержання і пошуку нових аморфних сплавів. Інформація про термодинамічні властивості рівноважних і переохолоджених розплавів у відповідних системах необхідна для зіставлення термодинамічної стабільності фаз, які конкурують в ході аморфізації, кількісного опису цього феномена і визначення факторів, які на нього впливають. В даній роботі ми зосередимось саме на цьому аспекті. Але неможна не зауважити, що дані про взаємодію компонентів в цих системах мають велику важливість для розробки широкого кола важливих для промисловості кристалічних сплавів, таких як жароміцні сплави, сплави для акумуляції водню, квазікристалічні сплави, сплави з ефектом пам'яті форми, високоентропійні кристалічні сплави.

Загальний вигляд діаграми стану системи **Fe–Ti** наведено на рисунку 7, а [77]. в системі утворюються дві інтерметалічні сполуки:  $Fe_2Ti$  і  $FeTi$ , які плавляться конгруентно при 1670 і 1583 К і мають області гомогенності. Особливістю діаграми стану системи є

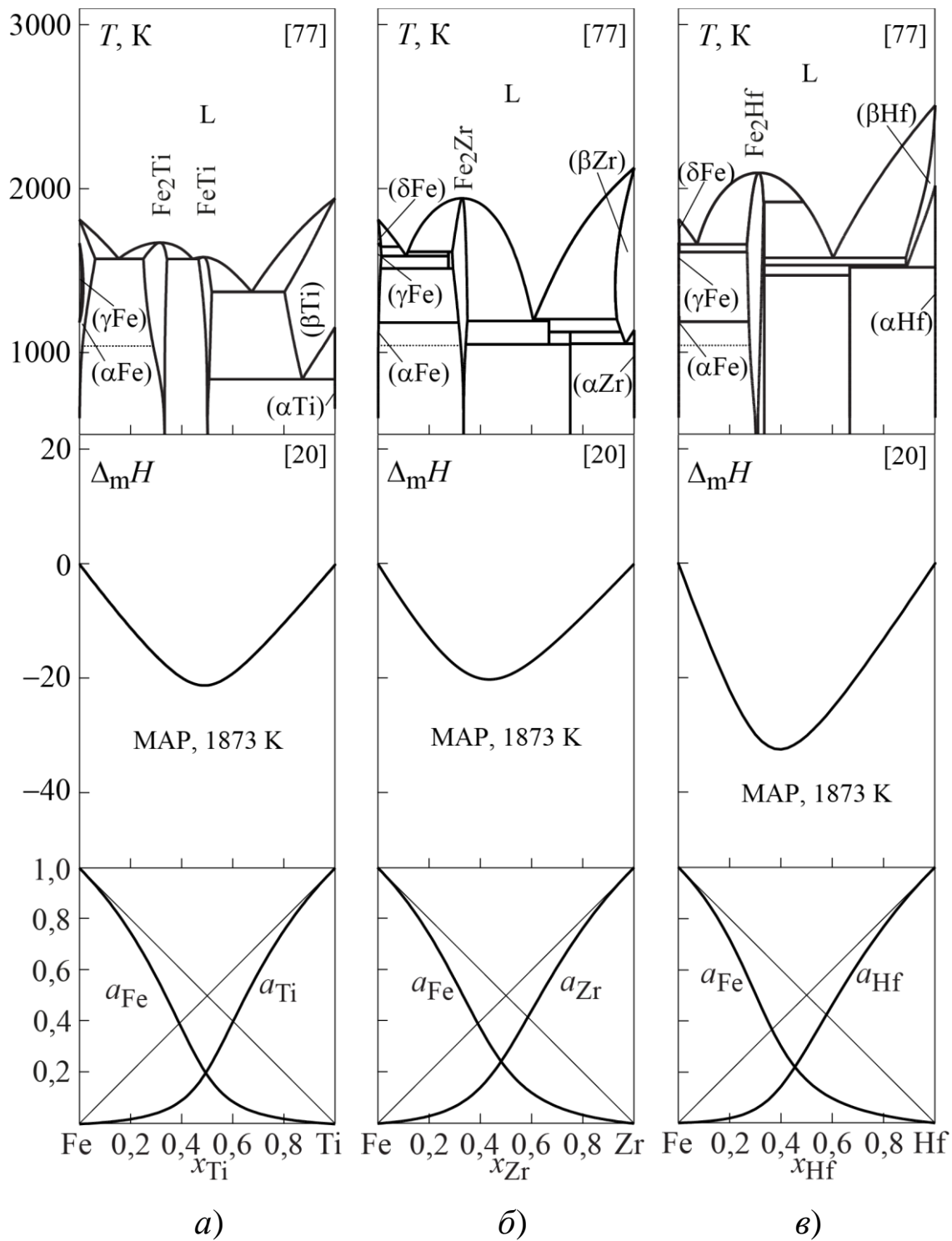


Рисунок 7 – Діаграми стану, ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль) і термодинамічні активності компонентів  $a_{Me}$  рідких сплавів систем Fe–Ti(а), Fe–Zr (б) і Fe–Hf (в)

протяжні концентраційні області існування ОЦК-розчину на основі заліза – ( $\alpha$ Fe)-фаза та на основі титану – ( $\beta$ Ti)-фаза.

Представлені на рисунку 7, а дані про термодинамічні властивості рідких сплавів системи вказують на властиві їм значні від'ємні відхилення від ідеальності і свідчать про переважну взаємодію різносортих атомів. Такий характер взаємодії компонентів призводить до зростання відносної термодинамічної стабільності рідкої фази, яке, як вже було зазначено вище, є характерним для аморфоутворюючих рідких сплавів. Мінімум інтегральної ентальпії змішування при 1873 К становить  $-20,8$  кДж/моль при  $x_{Ti} = 0,50$ . Відмінною особливістю термодинамічного опису системи Fe–Ti [77] є використання МАР для опису термодинамічних властивостей надлишкових термодинамічних функцій змішування рідких сплавів, що надає можливість врахувати їхню складну температурну залежність. Нюанси температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Fe–Ti та інших систем з сильною взаємодією компонентів будуть обговорені нижче.

У відповідності до сучасних уявлень, в системі Fe–Zr утворюються чотири інтерметалічні сполуки:  $C36(Fe_2Zr)$ ,  $Fe_2Zr$ ,  $FeZr_2$  і  $FeZr_3$ . Сполука  $Fe_2Zr$  плавиться конгруентно при 1942 К і має помітну область гомогенності. Інші сполуки є лінійними і утворюються за перитектичними ( $C36(Fe_2Zr)$ ,  $FeZr_2$ ) і перитектоїдною ( $FeZr_3$ ) реакціями при значно нижчих температурах. На рисунку 7, б діаграма стану системи Fe–Zr представлена відповідно до результатів термодинамічного опису системи [77]. Показані на рисунку 7, б термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Fe–Zr вказують на властиві їм значні від'ємні відхилення від ідеальності. Координати мінімуму функції  $\Delta_m H$  при 1873 К складають  $-20,6$  кДж/моль і  $x_{Zr} = 0,43$ .

Діаграма стану системи Fe–Hf показана на рисунку 7, в відповідно до результатів термодинамічного опису [77]. В системі утворюються чотири ІМС:  $\lambda$ -фаза ( $Fe_2Hf$ ) зі структурою фази Лавеса C14,  $\alpha Fe_2Hf$  зі структурою фази Лавеса C15;  $\beta Fe_2Hf$  зі структурою



фази Лавеса  $\text{C36}$  і сполука  $\text{FeHf}_2$ . Сполуки складу  $\text{Fe}_2\text{Hf}$  демонструють в даній системі найвищу термодинамічну стабільність по відношенню до рідкої фази.  $\lambda$ -фаза плавиться конгруентно при 2095 К, а  $\beta\text{Fe}_2\text{Hf}$  утворюється по перитектичній реакції при 1916 К. Розраховані відповідно до МАР координати мінімуму функції  $\Delta_m H$  для розплавів  $\text{Fe-Hf}$  становлять  $-32,7$  кДж/моль і  $x_{\text{Hf}} = 0,40$ , рисунок 7, в.

Як можна бачити з наведеної вище інформації, для двокомпонентних систем  $\text{Fe-Ti}$ ,  $\text{Fe-Zr}$  і  $\text{Fe-Hf}$ , як і для більшості аморфоутворюючих систем, характерна сильна міжчастинкова взаємодія компонентів не тільки у рідкому, але й у твердому стані. Про інтенсивну взаємодію цих елементів у кристалічному стані свідчить вид діаграм стану, для яких характерне утворення інтерметалічних сполук. Порівнюючи представлені на рисунку 7 діаграми стану систем  $\text{Fe-Ti}$ ,  $\text{Fe-Zr}$  і  $\text{Fe-Hf}$  легко помітити, що в даних системах найбільші температури плавлення мають інтерметалічні сполуки, що відповідають складу  $\text{Fe}_2\text{Me}$  і мають структуру фаз Лавеса:  $\text{Fe}_2\text{Ti} - T_{\text{пл}} = 1670$  К, структурний тип  $\text{MgZn}_2$ ;  $\text{Fe}_2\text{Zr} - T_{\text{пл}} = 1942$  К, структурний тип  $\text{MgCu}_2$ ;  $\text{Fe}_2\text{Hf} - T_{\text{пл}} = 2095$  К, структурний тип  $\text{MgZn}_2$ . Це свідчить про найбільш інтенсивну взаємодію даних металів саме при цьому стехіометричному співвідношенні. Як видно з наведених даних, термічна стабільність сполук у ряді  $\text{Fe}_2\text{Ti} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Zr} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Hf}$  збільшується, що свідчить про зростання інтенсивності взаємодії компонентів в них. Тому не дивно, що в ряді систем  $\text{Fe-Ti} \rightarrow \text{Fe-Zr} \rightarrow \text{Fe-Hf}$  мінімальні значення інтегральної ентальпії змішування також збільшуються за абсолютною величиною, а склади, яким вони відповідають зміщуються у бік співвідношення концентрацій компонентів 2:1.

Представлені на рисунку 8, а діаграма стану системи **Ni-Ti** і термодинамічні властивості рідких сплавів розраховані згідно термодинамічного опису [78]. В системі утворюються шість кристалічних фаз: три твердих розчина і три ІМС. Тверді розчини

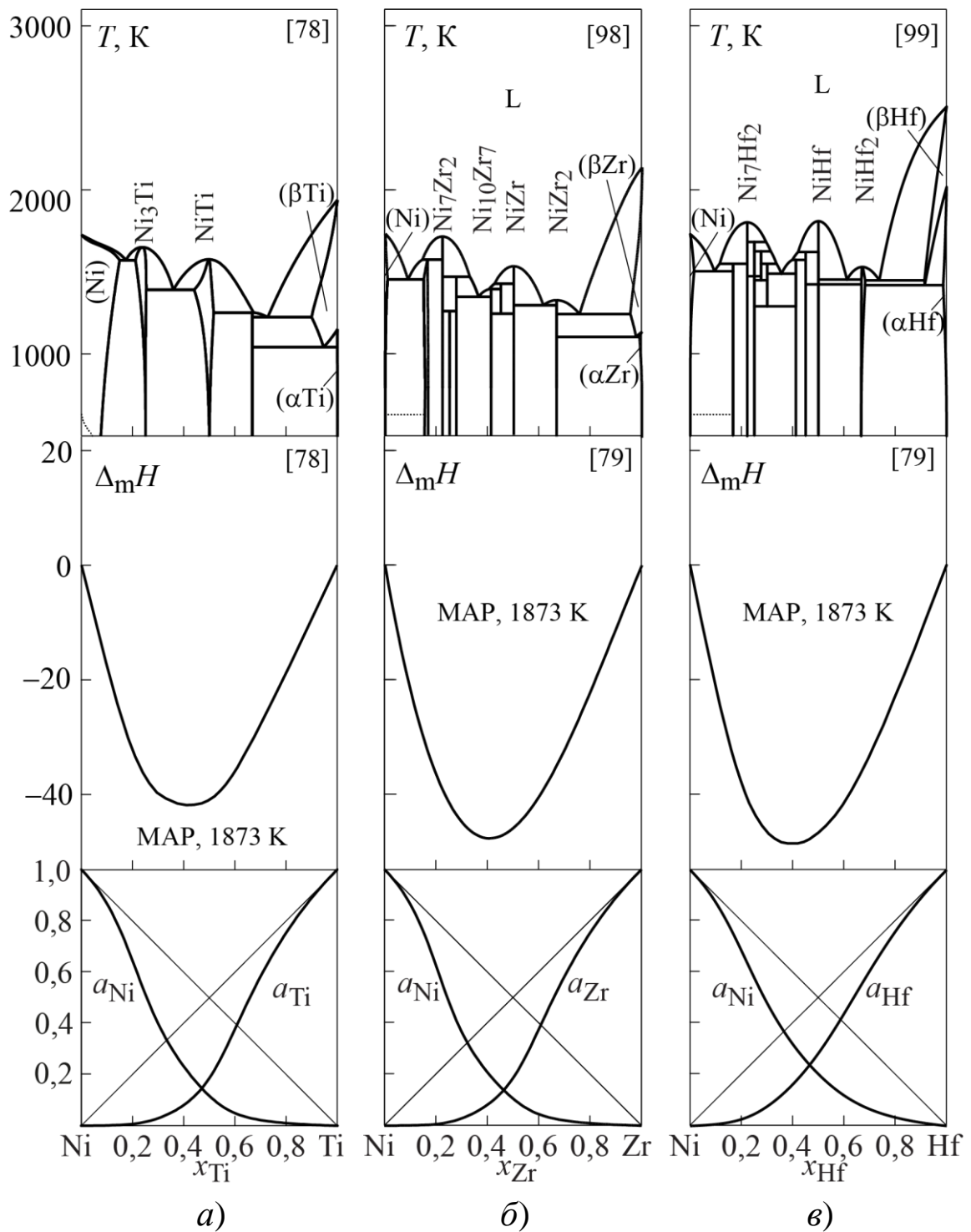


Рисунок 8 – Діаграми стану, ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль) і термодинамічні активності компонентів  $a_{Me}$  систем Ni–Ti (а), Ni–Zr (б) і Ni–Hf (в)

представлені (Ni)-фазою на основі ГЦК-нікелю і ( $\beta$ Ti)-фазою на основі ОЦК-титану, які мають протяжні області гомогенності, і ( $\alpha$ Ti)-фазою на основі ГЦП-титану. Інтерметалічна сполука  $Ni_3Ti$  плавиться конгруентно при 1654 К, а  $NiTi$  – при 1580 К. Ці дві сполуки мають області гомогенності. Сполука  $NiTi_2$  утворюється по перитектичній реакції і є лінійною. Згідно рисунка 8, а для рідких сплавів нікелю з титаном характерна сильна взаємодія компонентів. Інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів набуває мінімального значення  $\Delta_m H = -42,0$  кДж/моль при  $x_{Ti} = 0,42$ . Для термодинамічних активностей нікелю і титану в розплавах характерні значні від'ємні відхилення від закону Рауля.

Загальний вигляд діаграми стану системи **Ni–Zr** наведено на рисунку 8, б відповідно до термодинамічного опису системи [98]. У твердому стані нікель і цирконій активно взаємодіють один з одним, підтвердженням чого є утворення в системі восьми інтерметалічних сполук:  $Ni_5Zr$ ,  $Ni_7Zr_2$ ,  $Ni_3Zr$ ,  $Ni_{21}Zr_8$ ,  $Ni_{10}Zr_7$ ,  $Ni_{11}Zr_8$ ,  $NiZr$  та  $NiZr_2$ . Найбільш термічно стабільними інтерметалічними сполуками є  $Ni_7Zr_2$  і  $NiZr$ , які плавляться конгруентно при 1714 і 1523 К відповідно, і  $Ni_5Zr$ , яка утворюється при 1573 К по перитектичній реакції. Інтерметалід  $Ni_5Zr$  має незначну за протяжністю область гомогенності. Серед розчинів на основі чистих компонентів помітну область гомогенності має ОЦК розчин на основі цирконію – ( $\beta$ Zr)-фаза. Як видно з рисунка 8, б, інтегральна ентальпія змішування в системі нікель–цирконій демонструє від'ємні величини у всьому інтервалі складів і досягає мінімального значення  $-46,3$  кДж/моль при  $x_{Zr} = 0,39$ . Так саме, для термодинамічних активностей компонентів рідких сплавів властиві дуже сильні від'ємні відхилення від закону Рауля.

На рисунку 8, в представлена діаграма стану системи **Ni–Hf** відповідно до результатів термодинамічного опису [99]. В твердому стані нікель і гафній утворюють дев'ять інтерметалічних сполук:

$\text{Ni}_5\text{Hf}$ ,  $\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Hf}$ ,  $\text{Ni}_{21}\text{Hf}_8$ ,  $\text{Ni}_7\text{Hf}_3$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{Hf}_7$ ,  $\text{Ni}_{11}\text{Hf}_9$ ,  $\text{NiHf}$  і  $\text{NiHf}_2$ . Сполука  $\text{NiHf}_2$  має непротяжну область гомогенності, а інші сполуки є лінійними. Сполуки  $\text{Ni}_3\text{Hf}$  та  $\text{NiHf}$  існують у двох поліморфних модифікаціях. Температури плавлення сполук  $\text{Ni}_7\text{Hf}_2$  і  $\beta\text{-NiHf}$  становлять 1738 та 1811 К відповідно. Термодинамічні властивості рідких сплавів системи були змодельовані в рамках MAP в [79]. Як видно з рисунку 8, в, їм властиві значні від'ємні відхилення від ідеальності. Мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування становить  $\Delta_m H = -48,8$  кДж/моль при  $x_{\text{Hf}} = 0,40$ .

В даній роботі термодинамічний опис системи **Cu–Ti** прийнятий відповідно до [81], де докладно описані експериментальні дані по фазовим рівновагам та термодинамічним властивостям фаз і розраховано діаграму стану, показану на рисунку 9, а. Твердим розчинам на базі чистих компонентів ГЦК (Cu)-фазі і ОЦК ( $\beta\text{Ti}$ )-фазі властиві протяжні області гомогенності. В системі утворюється шість інтерметалічних сполук. Серед них  $\text{Cu}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{Ti}_3$  і  $\text{CuTi}_2$  є лінійними, а для  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  і  $\text{CuTi}$  властива наявність непротяжних областей гомогенності. Найвищу температуру плавлення, яка становить 1282 К, має сполука  $\text{CuTi}_2$ . Температури інших нонваріантних перетворень за участю ІМС і рідких сплавів потрапляють в інтервал 1156–1251 К.

Інтегральна ентальпія змішування міді та титану і термодинамічні активності компонентів показані на рисунку 9, б. З рисунку видно, що їм властиві від'ємні відхилення від ідеальності в усьому інтервалі складів. При цьому, найбільш інтенсивна взаємодія компонентів в рідкому стані характерна для сплавів, багатих на титан. Мінімум функції  $\Delta_m H$  зміщений в область і становить  $-11,2$  кДж/моль і спостерігається при  $x_{\text{Ti}} = 0,63$ . Точка перетину термодинамічних активностей компонентів помітно зміщена в бік титану і знаходиться при  $x_{\text{Ti}} = 0,55$ .

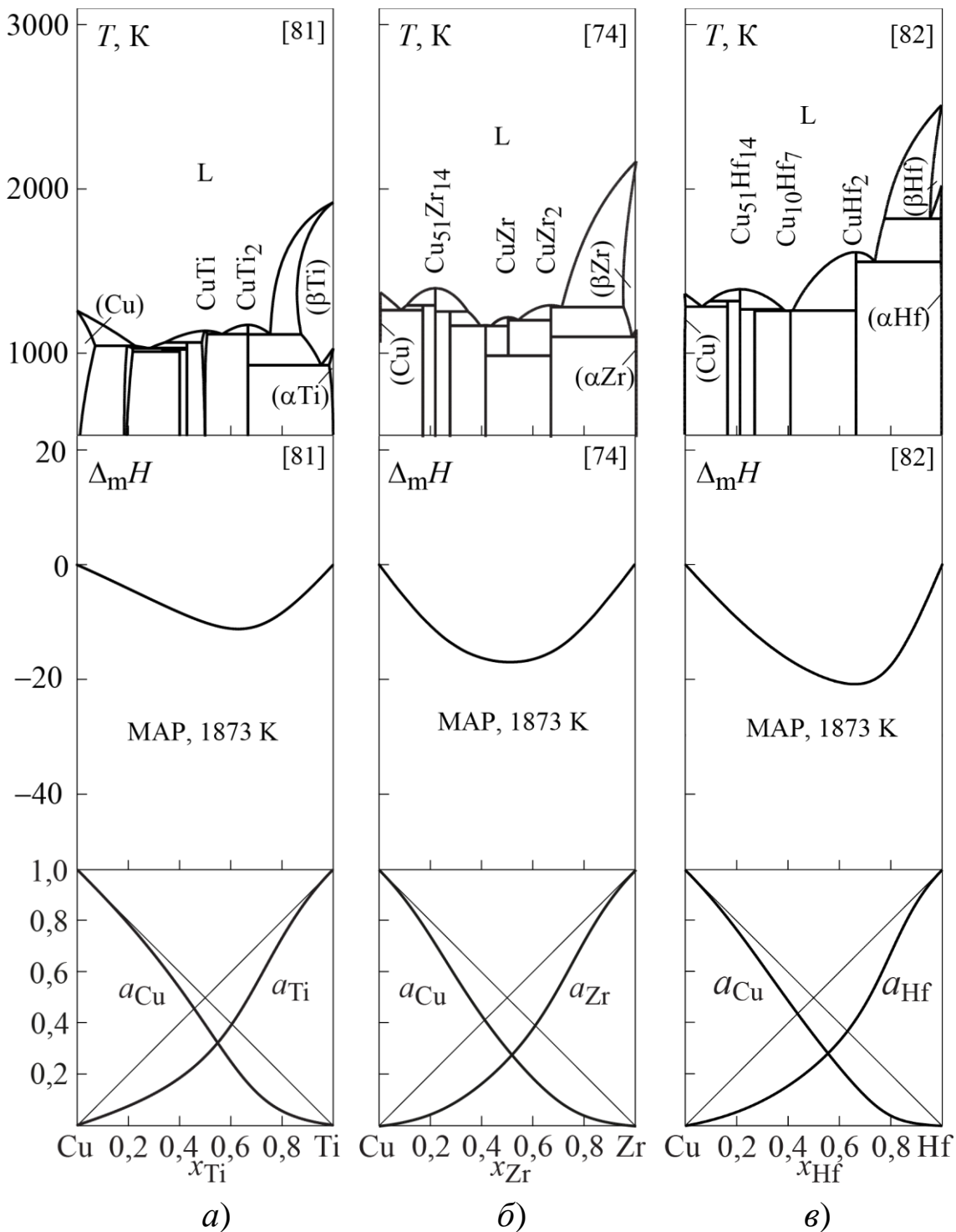


Рисунок 9 – Діаграми стану, ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль) і термодинамічні активності компонентів  $a_{Me}$  систем Cu–Ti(a), Cu–Zr (б) і Cu–Hf (в)

Показана на рисунку 9, б діаграма стану системи **Cu–Zr** прийнята відповідно до термодинамічного опису [74]. Серед твердих розчинів на основі чистих компонентів тільки ОЦК ( $\beta\text{Zr}$ )-фаза має протяжну область гомогенності. В системі утворюється шість інтерметалічних фаз:  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ,  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{CuZr}_2$  і  $\text{CuZr}$ . Всі вони не мають областей гомогенності. Температури утворення ІМС знаходяться в інтервалі 1165–1382 К. Найбільш термічно стабільною є сполука  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ . Особливістю наведеної діаграми стану є практично вироджений характер плавлення сполуки  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ , температура плавлення якої 1165 К тільки на декілька кельвінів перевищує температури сусідніх евтектичних реакцій.

Як видно з рисунка 9, б, термодинамічні властивості рідких сплавів системи **Cu–Zr** демонструють від’ємні відхилення від ідеальності. Їх концентраційному ходу властива залежність, близька до симетричної відносно еквіатомного складу. Мінімум інтегральної ентальпії змішування дорівнює  $-17,1$  кДж/моль і знаходиться при  $x_{\text{Zr}} = 0,52$ .

В системі **Cu–Hf** утворюється п’ять ІМС:  $\text{Cu}_5\text{Hf}$ ,  $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Hf}_3$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$  і  $\text{CuHf}_2$ . Всі вони є лінійними сполуками. Загальний вигляд діаграми стану системи **Cu–Hf** наведено на рисунку 9, в відповідно до термодинамічного опису [82]. Температури плавлення найбільш термічно стабільних інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$  і  $\text{CuHf}_2$  становлять 1385 К і 1611 К відповідно. Особливістю розрахованої нами діаграми стану є практично вироджений характер плавлення сполуки  $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$  при 1256 К, що тільки на декілька кельвінів перевищує температури сусідніх евтектик.

Найбільш інтенсивно компоненти рідких сплавів **Cu–Hf** взаємодіють в області складів з більшим вмістом гафнію. Про це свідчать інтегральна ентальпія змішування і термодинамічні активності компонентів, показані на рисунку 9, в. Функція  $\Delta_m H$  має мінімальне значення  $-20,9$  кДж/моль при  $x_{\text{Hf}} = 0,66$ . Термодинамічні активності міді і гафнію перетинаються при  $x_{\text{Hf}} = 0,56$ .

Як свідчать представлені вище дані, для рідких сплавів двокомпонентних систем (Fe, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf) характерні сильні від’ємні відхилення термодинамічних властивостей від ідеальності. Ентальпії змішування компонентів демонструють значні від’ємні значення. Термодинамічним активностям компонентів також властиві значні від’ємні відхилення від ідеальності.

Зіставленням ізотерм ентальпій змішування систем Cu–Ti [21, 100, 101], Cu–Zr [100–105], Cu–Hf [100, 106, 107], Ni–Ti [94, 108, 109], Ni–Zr [94, 110–112] і Ni–Hf [94, 113, 114], отриманих при різних температурах, в [21, 50, 74, 82, 115] було показано, що їх температурна залежність полягає у зменшенні абсолютних значень зі зростанням температури. На зменшення від’ємних відхилень термодинамічних властивостей розплавів від ідеальності з ростом температури також вказують результати дослідження термодинамічних активностей компонентів систем Cu–Zr [116] і Ni–Ti [117].

Аналіз змін перших ентальпій змішування і мінімальних значень інтегральної ентальпії змішування компонентів в гомологічних рядах (Fe, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf), виконаний у [20, 92, 94], показує, що вони можуть бути співставленні з характером змін електрохімічного фактору, що визначає від’ємний внесок в енергетику процесу утворення сплавів. У розглянутих системах елементами з найбільшою електронегативністю в парах і, отже, акцепторами електронів є кобальт, нікель і мідь [118]. Збільшенню абсолютних значень ентальпій змішування з ростом атомного номера IVB-металу, що спостерігається експериментально, відповідає зменшення електронегативності компонентів в ряду Ti→Zr→Hf та пов’язане з цим збільшення різниці електронегативностей в парі (Fe, Ni, Cu)–IVB-Me [57].

Велика різниця електронегативностей компонентів, значні від’ємні теплоти їх сплавоутворення, знаходження мінімумів інтегральних ентальпій змішування в концентраційної області

існування найбільш тугоплавких інтерметалідів свідчать про можливу локалізацію хімічного зв'язку в розглянутих металевих розплавах і, як наслідок, про виникнення в них структурно-концентраційних неоднорідностей типу хімічної сполуки. На користь останнього припущення вказують згадані вище температурні залежності ентальпії змішування і термодинамічних активностей компонентів систем, які свідчать про додатні значення надлишкової теплоємності розплавів [57, 119] і про можливість існування в них впорядкування за типом хімічної сполуки.

Кількісний опис термодинамічних властивостей розплавів з урахуванням ідей про утворення в них структурно-концентраційних неоднорідностей по типу хімічної сполуки було надано в рамках моделі асоційованого розчину. Згідно із запропонованими в [20, 21, 74, 78, 82, 94] моделями, ця тенденція зберігається в широкому інтервалі температур, що охоплює область існування рівноважних розплавів і область їх переохолодження аж до температур аморфізації. Як приклад результати таких розрахунків представлені для систем Fe–Zr, Ni–Zr та Cu–Zr на рисунку 10.

З ростом температури інтегральні ентальпії змішування  $\Delta_m H$  монотонно зменшуються за абсолютною величиною, а з пониженням температури аж до області існування переохолоджених розплавів – збільшуються. Ізотерми  $\Delta_m H$  при значному перегріві вище лінії ліквідуса характеризуються плавним концентраційним ходом. Нижче температури ліквідуса, в області значних переохолоджень, демонструють гострі мінімуми і злами.

Надлишкова теплоємність розплавів  $\Delta_m C_P^{ex}$  є додатною величиною в усьому інтервалі температур і концентрацій. Для цієї функції характерна складна температурно-концентраційна залежність. При сильному переохолодженні максимуми ізотерм стають гострішими, аж до появи на них точок зламу. Для сплаву кожного складу надлишкова теплоємність демонструє наступну



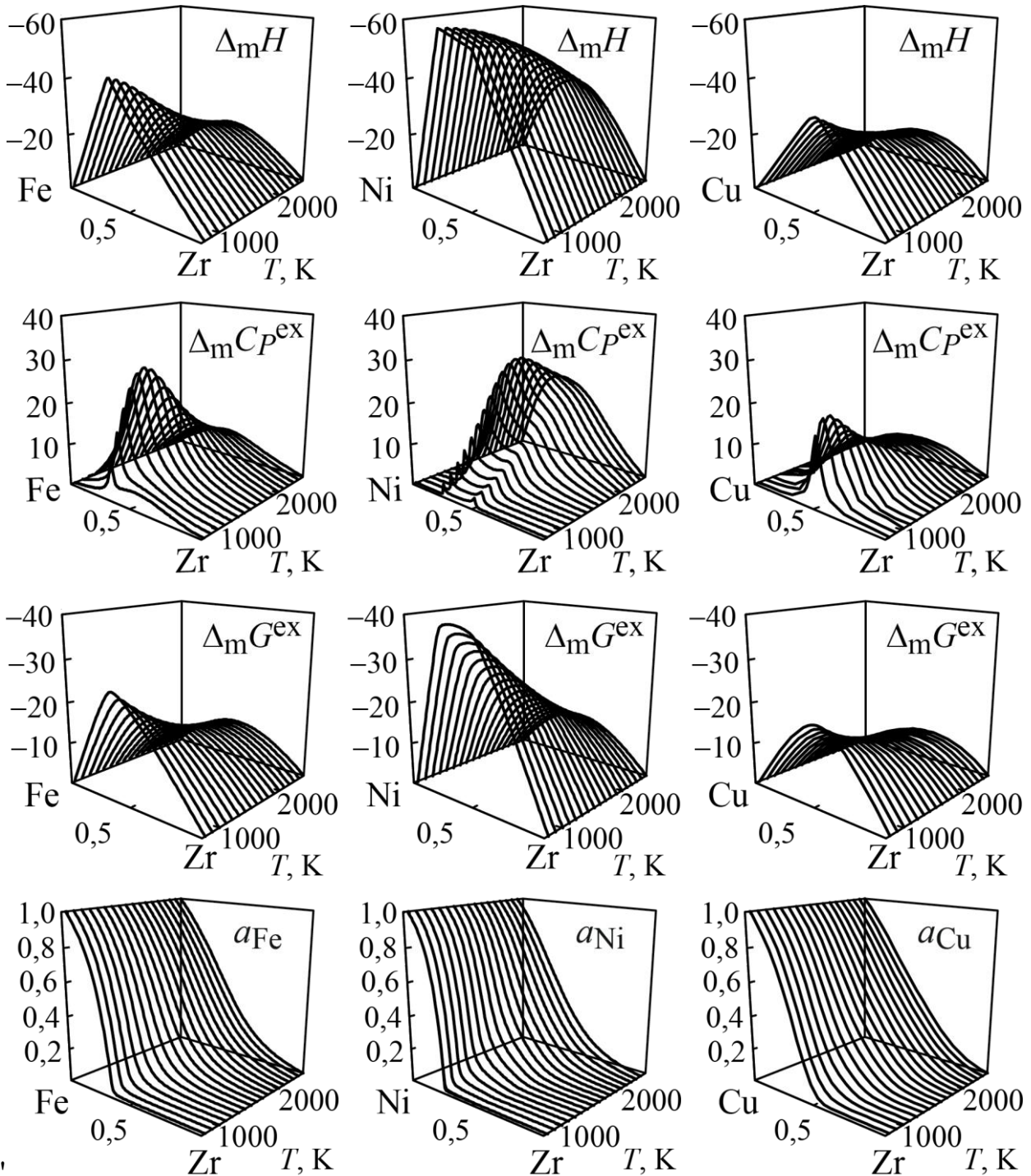


Рисунок 10 – Температурно-концентраційні залежності інтегральної ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль), надлишкової теплоємності  $\Delta_m C_P^{ex}$  (Дж/(моль·К)), надлишкової енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G^{ex}$  (кДж/моль) і термодинамічних активностей металів  $a_{Me}$  в рідких сплавах систем Fe–Zr, Ni–Zr та Cu–Zr

температурну залежність: при зниженні температури з області сильного перегріву рідких сплавів  $\Delta_m C_P^{ex}$  збільшується, проходить через максимум і потім в області переохолодження спадає практично до нуля. Для надлишкової енергії Гіббса розплавів  $\Delta_m G^{ex}$  зі зниженням температури від області існування стабільних рідких сплавів аж до області переохолодження спостерігається монотонне зменшення значень. Таким чином, зі зниженням температури внесок  $\Delta_m G^{ex}$  в термодинамічну стабільність розплавів збільшується.

З рисунків, що демонструють температурно-концентраційну залежність термодинамічної активності заліза, нікелю і міді, видно, що для цих функцій характерне збільшення від'ємних відхилень від ідеальності зі зниженням температури. При значних переохолодженнях в широких концентраційних інтервалах значення термодинамічних активностей компонентів розплавів мало відрізняються від нуля.

Представлені в даному розділі моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів охоплюють широкий інтервал температур, що включає температуру аморфізації рідких сплавів. Використання цих моделей для теоретичного аналізу аморфоутворюючої здатності розплавів вимагає перевірки їх достовірності в умовах, що відповідають сильному переохолодженню рідини. Така перевірка була проведена зіставленням термодинамічних властивостей рідких сплавів, розрахованих при переохолодженні до температури аморфізації, та експериментальних значень термодинамічних властивостей відповідних аморфних сплавів. Правомочність такого зіставлення була показана у низці наших робіт [50, 120] та в роботах інших авторів [121–123].

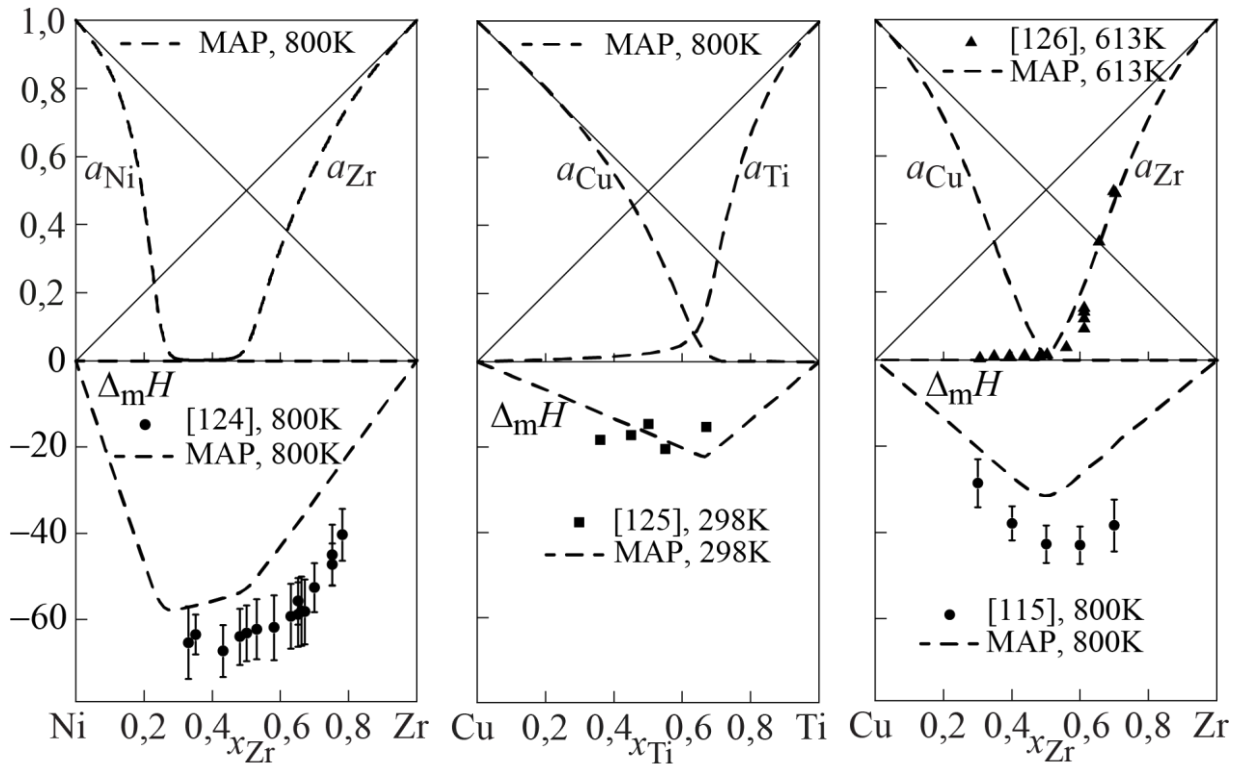


Рисунок 11 – Експериментально досліджені термодинамічні властивості аморфних сплавів і розраховані в рамках МАР термодинамічні властивості переохолоджених рідких сплавів систем Ni–Zr, Cu–Ti і Cu–Zr

В основу даного підходу покладено уявлення про аморфний сплав як структурно заморожену і переохолоджену до температури аморфізації рідину, що знаходиться в метастабільному стані.

На рисунку 11 наведено дані про ентальпію змішування та термодинамічні активності компонентів в аморфних сплавах. Ентальпії утворення аморфних сплавів систем Ni–Zr та Cu–Zr були досліджені калориметричним методом розчинення аморфних сплавів у рідкому алюмінії при 1023 К [124, 127, 128]. Дані про ентальпії утворення аморфних сплавів системи Cu–Ti були запозичені з роботи [125]. Для забезпечення коректного порівняння величин ентальпії утворення аморфних сплавів і термодинамічні активності компонентів були

перераховані на стандартний стан «рідкі переохолоджені до температури аморфізації метали».

Слід зазначити, що представлені на рисунку 11 величини ентальпії змішування розплавів при переохолодженні до температури аморфізації наближаються до величин, властивих аморфним сплавам. Ще краще узгоджуються розраховані значення термодинамічних активностей компонентів переохолоджених розплавів та експериментальні дані [126]. Як видно з рисунка 11, розраховані з використанням МАР ізотермі ентальпій змішування та активностей компонентів переохолоджених розплавів задовільно узгоджуються і свідчать про ефективність використання МАР при оцінці термодинамічних властивостей аморфних сплавів виходячи з інформації про термодинамічні функції змішування рівноважних рідких сплавів. Слід зазначити, що такий результат був отриманий без залучення експериментальних даних про термодинамічні властивості аморфних сплавів при знаходженні параметрів моделей для рідкої фази і є лише результатом екстраполяції моделі, побудованої по даним про термодинамічні властивості рівноважних рідких сплавів, на температурний інтервал переохолодження. Це дозволило нам надалі обґрунтовано використовувати параметри МАР для моделювання термодинамічних властивостей переохолоджених розплавів та розрахунку метастабільних фазових перетворень за їх участю.

Коротко оглядаючи представлену вище інформацію про термодинамічні властивості рідких двокомпонентних сплавів, можна зазначити, що для систем, утворених (близькими за властивостями з загальнохімічної точки зору) *d*-металами, вони суттєво різняться. Справедливість такого висновку підтверджують представлені в таблиці 3 мінімальні і максимальні значення термодинамічних функцій змішування. На значення і характер зміни інтегральної ентальпії змішування в розглянутих системах зверталась особлива

**Таблиця 3 – Координати екстремумів термодинамічних функцій  
змішування розплавів двокомпонентних систем 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	$\Delta C_P^{ex}$ , Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5	6
Cu–Cr	16,3; Cu <sub>0,51</sub> Cr <sub>0,49</sub>	4,9; Cu <sub>0,50</sub> Cr <sub>0,50</sub>	7,0; Cu <sub>0,51</sub> Cr <sub>0,49</sub>	-3,8; Cu <sub>0,39</sub> Cr <sub>0,61</sub>	-2,5; Cr <sub>0,50</sub> Cu <sub>0,50</sub>
Cu–Fe	11,0; Cu <sub>0,55</sub> Fe <sub>0,45</sub>	2,2; Cu <sub>0,65</sub> Fe <sub>0,35</sub>	7,3; Cu <sub>0,47</sub> Fe <sub>0,53</sub>	-3,6; Cu <sub>0,60</sub> Fe <sub>0,40</sub>	-4,0; Cu <sub>0,50</sub> Fe <sub>0,50</sub>
Cu–Co	8,7; Cu <sub>0,51</sub> Co <sub>0,49</sub>	1,0; Cu <sub>0,37</sub> Co <sub>0,63</sub>	6,8; Cu <sub>0,51</sub> Co <sub>0,49</sub>	-4,0; Cu <sub>0,44</sub> Co <sub>0,56</sub>	0
Cr–Fe	-4,4; Cr <sub>0,48</sub> Fe <sub>0,52</sub>	-2,0; Cr <sub>0,50</sub> Fe <sub>0,50</sub>	-0,7; Cr <sub>0,40</sub> Fe <sub>0,60</sub>	-11,2; Cr <sub>0,49</sub> Fe <sub>0,51</sub>	0
Cr–Co	-3,2; Cr <sub>0,40</sub> Co <sub>0,60</sub>	-0,6; Cr <sub>0,40</sub> Co <sub>0,60</sub>	-2,1; Cr <sub>0,40</sub> Co <sub>0,60</sub>	-12,8; Cr <sub>0,48</sub> Co <sub>0,52</sub>	0
Cr–Ni	1,7; Cr <sub>0,79</sub> Ni <sub>0,21</sub> -1,6; Cr <sub>0,21</sub> Ni <sub>0,79</sub>	2,1; Cr <sub>0,65</sub> Ni <sub>0,35</sub>	-3,5; Cr <sub>0,42</sub> Ni <sub>0,58</sub>	-14,1; Cr <sub>0,47</sub> Ni <sub>0,53</sub>	0
Fe–Ni	-4,6; Fe <sub>0,38</sub> Ni <sub>0,62</sub>	-1,5; Fe <sub>0,35</sub> Ni <sub>0,65</sub>	-1,9; Fe <sub>0,42</sub> Ni <sub>0,58</sub>	-12,6; Fe <sub>0,49</sub> Ni <sub>0,51</sub>	0
Fe–Co	-2,4; Fe <sub>0,50</sub> Co <sub>0,50</sub>	0	-2,4; Co <sub>0,50</sub> Fe <sub>0,50</sub>	-13,2; Co <sub>0,50</sub> Fe <sub>0,50</sub>	0
Co–Ni	0,3; Co <sub>0,50</sub> Ni <sub>0,50</sub>	0	0,3; Co <sub>0,50</sub> Ni <sub>0,50</sub>	-10,5; Co <sub>0,50</sub> Ni <sub>0,50</sub>	0
Cu–Ni	3,6; Cu <sub>0,50</sub> Ni <sub>0,50</sub>	-0,1; Cu <sub>0,50</sub> Ni <sub>0,50</sub>	3,8; Cu <sub>0,50</sub> Ni <sub>0,50</sub>	-7,0; Cu <sub>0,50</sub> Ni <sub>0,50</sub>	0
Ti–Zr	-5,4; Ti <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub>	-3,7; Ti <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub>	1,5; Ti <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub>	-9,3; Ti <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub>	0
Ti–Hf	-1,2; Ti <sub>0,50</sub> Hf <sub>0,50</sub>	1,8; Ti <sub>0,50</sub> Hf <sub>0,50</sub>	-4,6; Ti <sub>0,50</sub> Hf <sub>0,50</sub>	-15,4; Ti <sub>0,50</sub> Hf <sub>0,50</sub>	0
Zr–Hf	2,2; Zr <sub>0,50</sub> Hf <sub>0,50</sub>	1,2; Zr <sub>0,50</sub> Hf <sub>0,50</sub>	-0,1; Zr <sub>0,50</sub> Hf <sub>0,50</sub>	-10,9; Zr <sub>0,50</sub> Hf <sub>0,50</sub>	0
Fe–Ti	-20,8; Fe <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,50</sub>	-3,7; Fe <sub>0,52</sub> Ti <sub>0,48</sub>	-14,3; Fe <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,50</sub>	-25,1; Fe <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,50</sub>	6,4; Fe <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,50</sub>
Fe–Zr	-20,6; Fe <sub>0,57</sub> Zr <sub>0,43</sub>	-5,1; Fe <sub>0,60</sub> Zr <sub>0,40</sub>	-11,3; Fe <sub>0,53</sub> Zr <sub>0,47</sub>	-22,0; Fe <sub>0,52</sub> Zr <sub>0,48</sub>	14,2; Fe <sub>0,65</sub> Zr <sub>0,35</sub>
Fe–Hf	-32,7; Fe <sub>0,60</sub> Hf <sub>0,40</sub>	-10,6; Fe <sub>0,62</sub> Hf <sub>0,38</sub>	-13,0; Fe <sub>0,55</sub> Hf <sub>0,45</sub>	-23,7; Fe <sub>0,55</sub> Hf <sub>0,45</sub>	23,4; Fe <sub>0,65</sub> Hf <sub>0,35</sub>
Ni–Ti	-42,0; Ni <sub>0,58</sub> Ti <sub>0,42</sub>	-12,3; Ni <sub>0,65</sub> Ti <sub>0,35</sub>	-19,2; Ni <sub>0,55</sub> Ti <sub>0,45</sub>	-30,0; Ni <sub>0,53</sub> Ti <sub>0,47</sub>	20,5; Ni <sub>0,75</sub> Ti <sub>0,25</sub>

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5	6
Ni–Zr	–46,3; Ni <sub>0,61</sub> Zr <sub>0,39</sub>	–15,0; Ni <sub>0,65</sub> Zr <sub>0,35</sub>	–18,8; Ni <sub>0,55</sub> Zr <sub>0,45</sub>	–29,5; Ni <sub>0,55</sub> Zr <sub>0,45</sub>	27,4; Ni <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub>
Ni–Hf	–48,8; Ni <sub>0,60</sub> Hf <sub>0,40</sub>	–19,9; Ni <sub>0,62</sub> Hf <sub>0,38</sub>	–11,6; Ni <sub>0,56</sub> Hf <sub>0,44</sub>	–22,3; Ni <sub>0,53</sub> Hf <sub>0,47</sub>	54,4; Ni <sub>0,72</sub> Hf <sub>0,28</sub>
Cu–Ti	–11,2; Cu <sub>0,37</sub> Ti <sub>0,63</sub>	–2,3; Cu <sub>0,34</sub> Ti <sub>0,66</sub>	–7,0; Cu <sub>0,41</sub> Ti <sub>0,59</sub>	–17,6; Cu <sub>0,45</sub> Ti <sub>0,55</sub>	6,6; Cu <sub>0,34</sub> Ti <sub>0,66</sub>
Cu–Zr	–17,1; Cu <sub>0,48</sub> Zr <sub>0,52</sub>	–4,2; Cu <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub>	–9,1; Cu <sub>0,47</sub> Zr <sub>0,53</sub>	–20,0; Cu <sub>0,48</sub> Zr <sub>0,52</sub>	8,3; Cu <sub>0,52</sub> Zr <sub>0,48</sub>
Cu–Hf	–20,9; Cu <sub>0,34</sub> Hf <sub>0,66</sub>	–6,4; Cu <sub>0,30</sub> Hf <sub>0,70</sub>	–9,0; Cu <sub>0,39</sub> Hf <sub>0,61</sub>	–19,6; Cu <sub>0,44</sub> Hf <sub>0,56</sub>	13,0; Cu <sub>0,28</sub> Hf <sub>0,72</sub>

увага при викладанні матеріалу в даному розділі, тому не будемо обговорювати їх ще раз. Звернемо увагу на надлишкову ентропію змішування. Її значення в екстремумах змінюються від декількох ентропійних одиниць зі знаком плюс (системи Cu–Cr, Cu–Fe, Cu–Co) до двох десятків ентропійних одиниць зі знаком мінус (системи Ni–Zr, Ni–Hf). Аналогічний масштаб змін спостерігається для мінімальних значень енергії Гіббса змішування, які змінюються з –4 кДж/моль (системи Cu–Cr, Cu–Fe, Cu–Co) до –20...–30 кДж/моль (переважна більшість аморфоутворюючих систем). Такі особливості взаємодії в рідких сплавах двокомпонентних систем визначають термодинамічні функції багатокомпонентних розплавів і мають бути враховані при визначенні умов одержання високоентропійних фаз на їх основі.

### РОЗДІЛ 3

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ СПЛАВІВ ГРАНИЧНИХ ТРИКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Представлена вище база даних була використана для розрахунку термодинамічних функцій змішування рідких сплавів трикомпонентних систем, які є граничними для п'ятикомпонентних систем Cu–Cr–Fe–Co–Ni, Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, Cu–Fe–Ni–Ti–Zr і Cu–Fe–Ni–Ti–Hf.

Такі розрахунки були проведені для того, щоб надати читачам і користувачам бази даних інформацію про термодинамічні властивості рідких трикомпонентних сплавів в єдиному форматі, який включає її представлення для всіх систем у однакому обсязі (тут ми маємо на увазі певний набір термодинамічних функцій) при однаковій температурі і на всьому концентраційному трикутнику. Читачі, знайомі зі станом сучасної літератури, знають, що інформація про термодинамічні властивості фаз трикомпонентних систем носить, як правило, уривчастий характер і, зазвичай, може бути знайдена лише для окремих властивостей у обмежених частинах області складів і відноситися до різних температур. Окреслені вище проблеми стають ще гострішими, коли мова іде про термодинамічні властивості рідких сплавів перехідних металів, які характеризуються високими температурами плавлення і високою хімічною активністю в рідкому стані, що утруднює їхні дослідження.

Обраний нами формат включає представлення інформації про інтегральні функції змішування, такі як ентальпія, надлишкова ентропія, надлишкова енергія Гіббса, енергія Гіббса і надлишкова теплоємність рідких сплавів, при 1873 К. Обраний набір функцій не потребує на коментарі, адже дозволяє охарактеризувати основні внески, які визначають термодинамічну стабільність рідкої фази. Для декількох систем як приклади наведені дані про термодинамічні активності компонентів рідких сплавів. Температура 1873 К обрана як температура рівноважного існування в рідкому стані більшості

розглянутих перехідних металів і дво- та трикомпонентних сплавів на їх основі. Також ця температура є близькою до тих, при яких було проведено більшість експериментальних серій з дослідження термодинамічних властивостей розплавів перехідних металів. Для деяких систем представлені результати розрахунків термодинамічних властивостей рідких сплавів в інтервалах температур, актуальних для одержання на їх основі сплавів з певними якостями. Якщо температура є нижче температури плавлення метала, для нього як стандартний прийнятий рідкий переохолоджений до даної температури стан.

Для кожної з трикомпонентних систем в базі даних надано посилання на літературне джерело, згідно з яким прийняті параметри моделей, і яке містить інформацію про результати експериментальних досліджень. Як було зазначено вище, в даній монографії масив первинної експериментальної інформації не розглядається. Якщо посилання на літературне джерело для трикомпонентної фази відсутнє, треба розуміти, що її термодинамічні властивості були оцінені екстраполяцією з граничних двокомпонентних систем. Також для деяких з систем надана інформація про проекції поверхонь солідуса і ліквідуса діаграм стану. Така інформація надається у випадках, коли у термодинамічних описах систем, включених до бази даних, подібні розрахунки проводились, і має ілюстративний характер, націлений на обговорення рівноважних фазових перетворень, в яких приймають участь рідкі сплави.

Представлена в даному розділі інформація про термодинамічні властивості рідких сплавів і фазові перетворення за їхньою участю в трикомпонентних системах знаходиться у повній відповідності до наданої у попередньому розділі інформації про двокомпонентні системи, адже вона згенерована в рамках загальної бази даних. На ізотермах термодинамічних властивостей трикомпонентних рідких сплавів точками позначено розташування екстремумів функцій, координати яких в трикомпонентній області, для



преважної більшості випадків наведені в тексті, а якщо припадають на двокомпонентні системи – в таблиці 3.

Розглянуті в даному розділі трикомпонентні системи можна розділити на три групи. Перша група включає системи міді з 3d-металами, для надлишкових термодинамічних функцій змішування рідкої фази яких спостерігаються переважно додатні відхилення від ідеальності, що знижують її термодинамічну стабільність і можуть призводити до розшарування в рівноважному або переохолодженому стані. Друга група включає системи на основі хрому та елементів, які входять в тріаду заліза, і систему, утворену титаном, цирконієм і гафнієм. Для цих систем характерні відносно слабкі додатні або від'ємні відхилення термодинамічних функцій змішування від ідеальності. Третя група систем утворена залізом, нікелем та міддю з одного боку, і титаном, цирконієм та гафнієм з іншого. Для рідких сплавів цих систем властиві переважні значні від'ємні відхилення термодинамічних функцій змішування від ідеальності, які призводять до зростання їхньої термодинамічної стабільності та здатності до переохолодження і аморфізації.

### **3.1 Системи з переважно додатними відхиленнями термодинамічних властивостей від ідеальності**

**3.1.1 Системи Cu–Cr–(Fe,Co,Ni)** представляють інтерес для розробки литих композиційних матеріалів з структурою заморожених емульсій. Такі матеріали в рівній мірі важливі як для створення дисперсійно зміцнених сплавів на основі міді, так і для одержання антифрикційних сплавів, що містять мідь як м'яку фазу.

Проекції поверхонь ліквідуса та солідуса **системи Cu–Cr–Fe** показані на рисунку 12 відповідно до результатів термодинамічного опису системи [83]. На цих рисунках також представлені температури нонваріантних перетворень у бінарних системах і подвійними та одинарними стрілками показані напрями зниження

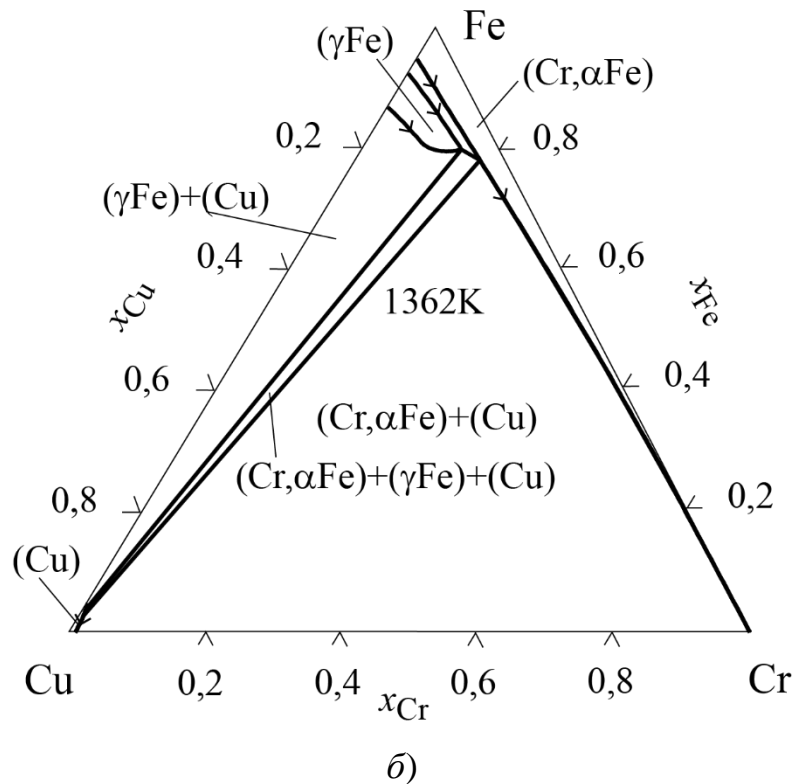
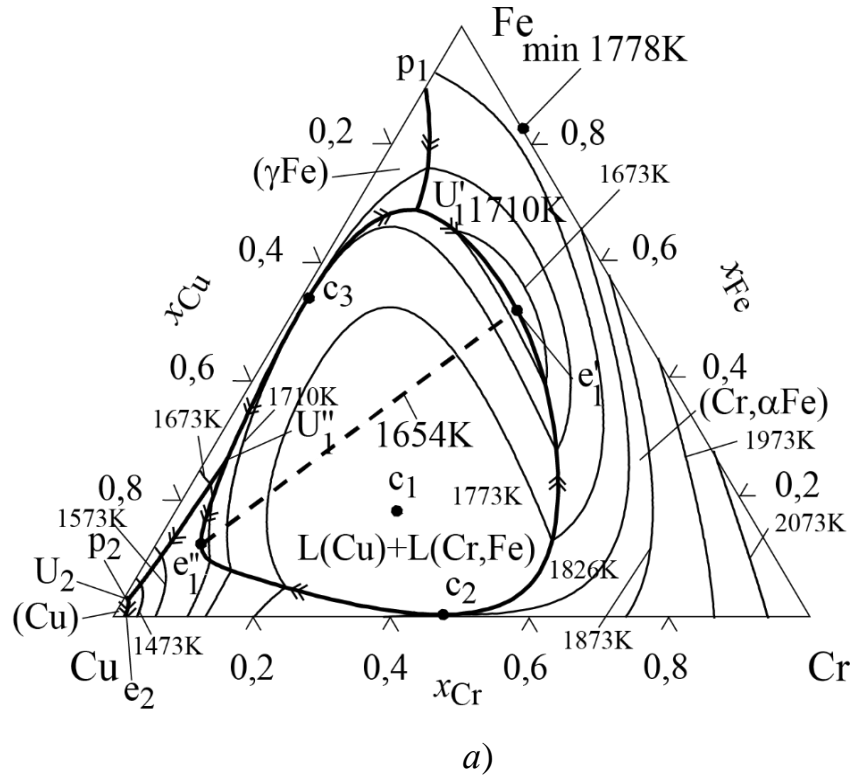


Рисунок 12 – Проекції поверхонь ліквідуса (а) та солідуса (б) діаграми стану системи Cu–Cr–Fe [83]

температури вздовж моноваріантних ліній на ліквідусі та солідусі відповідно. Згідно з результатами розрахунків, невеликі добавки заліза в сплави мідь–хром і хрому в сплави мідь–залізо призводять до стабілізації процесу розшарування рідкої фази, в порівнянні з відповідними граничними системами (рисунки 1, *a* і *б*), і виникненню великої області стабільної незмішуваності розплавів у трикомпонентній системі. Вершині купола розшарування відповідає критична точка  $c_1$  при 1855 K і  $\text{Cu}_{0,51}\text{Cr}_{0,31}\text{Fe}_{0,18}$ . Крім області  $L(\text{Cu}) + L(\text{Cr,Fe})$  на поверхні ліквідуса (рисунок 12, *a*) можна відзначити області первинної кристалізації твердих розчинів: вузькі, що примикають до мідно-залізної сторони концентраційного трикутника для  $(\gamma\text{Fe})$  і  $(\text{Cu})$  фаз, та широку для  $(\text{Cr},\alpha\text{Fe})$ -фази. На поверхні солідуса (рисунок 12, *б*) присутня вузька трифазна  $(\gamma\text{Fe}) + (\text{Cu}) + (\text{Cr},\alpha\text{Fe})$  область, яка розділяє двофазні області  $(\gamma\text{Fe}) + (\text{Cu})$  та  $(\text{Cu}) + (\text{Cr},\alpha\text{Fe})$ . Розчинність хрому в  $(\gamma\text{Fe})$ -фазі збільшується з підвищенням вмісту міді у розплаві.

Ізотерми інтегральних термодинамічних функцій змішування трикомпонентних рідких сплавів системи  $\text{Cu-Cr-Fe}$ , розраховані при 1873 K, представлені на рисунку 13. На кожній ізотермі точками позначено розташування екстремумів функції. Інтегральна ентальпія змішування розплавів є знаковмінною, що пов'язано зі значеннями функції в граничних системах. Додатні значення функцій  $\Delta_m H$ , які є характерними для більшої частини концентраційного трикутника, пов'язані з парними взаємодіями у системах  $\text{Cu-Cr}$  та  $\text{Cu-Fe}$ , рисунок 13, *a*. Від'ємні значення функції  $\Delta_m H$  спостерігаються поблизу граничної системи  $\text{Cr-Fe}$ .

На рисунку 14 показані ізотерми термодинамічних активностей компонентів, розраховані при 1873 K. Як видно з рисунка 14, *a*, для термодинамічної активності  $a_{\text{Cu}}$  у всьому концентраційному трикутнику характерні значні додатні відхилення від ідеальності. Фактично, у рідких сплавах трикомпонентної системи  $\text{Cu-Cr-Fe}$  мідь зберігає характер взаємодії, властивий розплавом двокомпонентних систем  $\text{Cu-Cr}$  і  $\text{Cu-Fe}$ . Термодинамічні активності

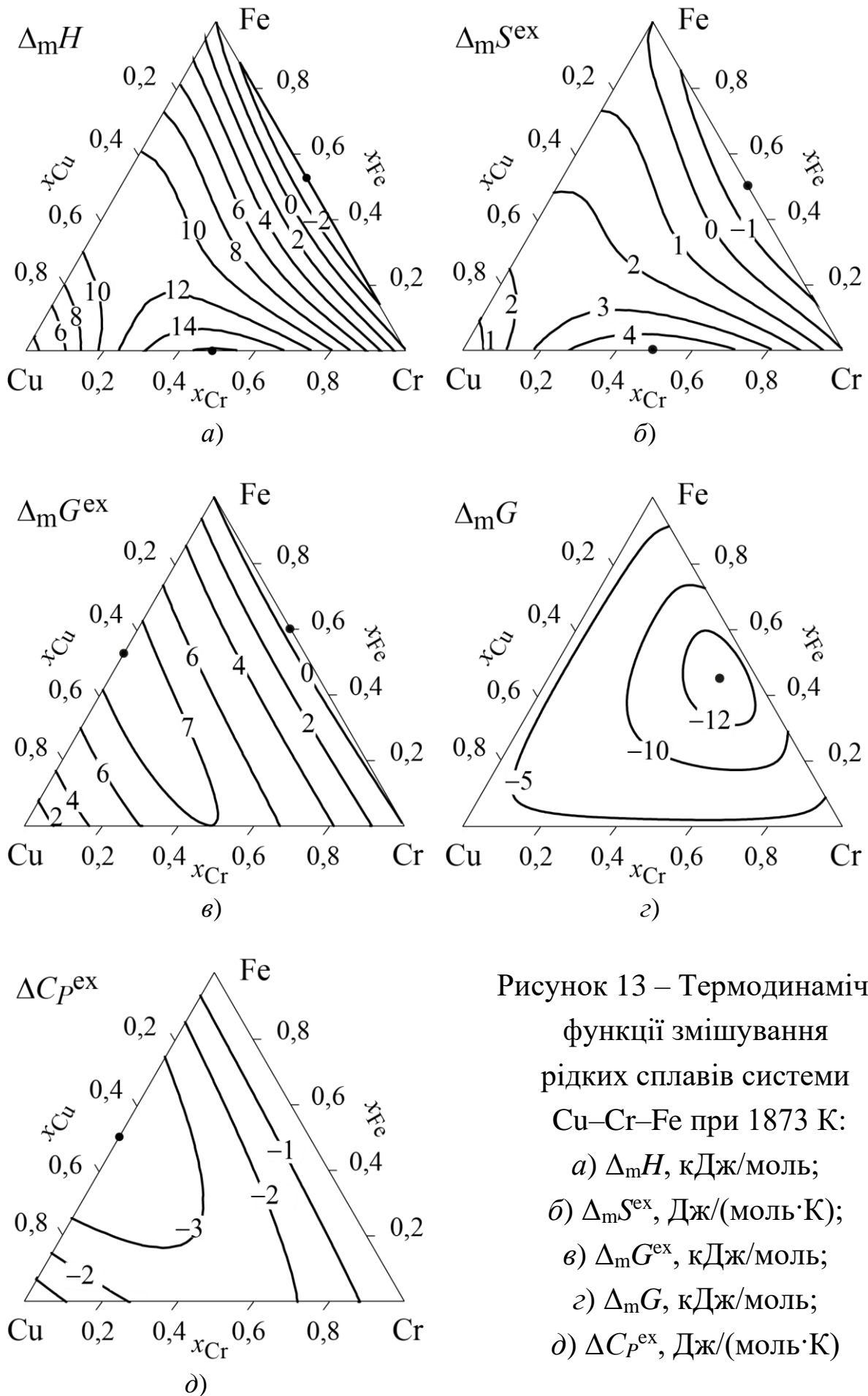


Рисунок 13 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Cr–Fe при 1873 К:

а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;

б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);

в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;

г)  $\Delta C_P^{ex}$ , Дж/(моль·К)

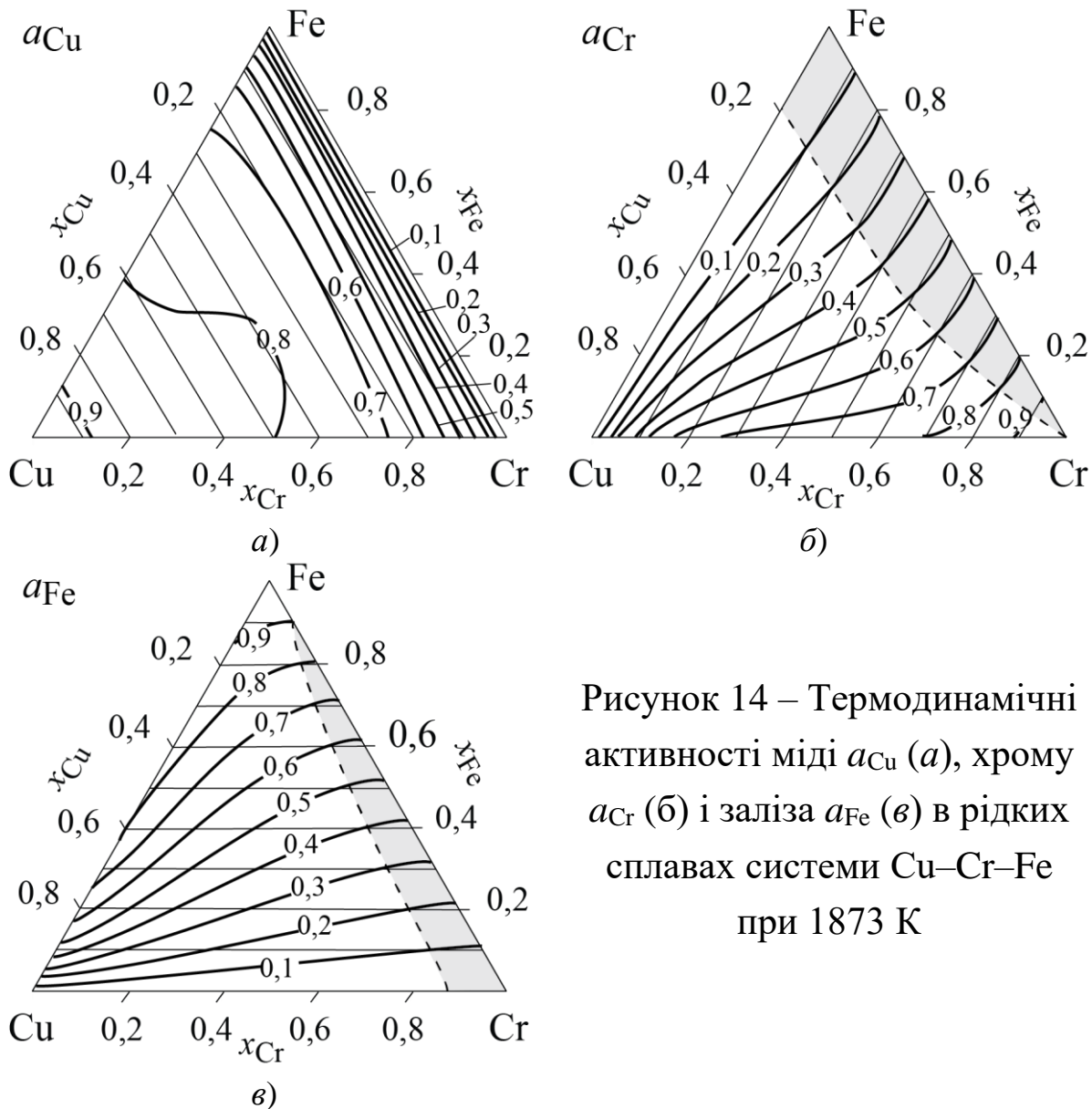


Рисунок 14 – Термодинамічні активності міді  $a_{Cu}$  (а), хрому  $a_{Cr}$  (б) і заліза  $a_{Fe}$  (в) в рідких сплавах системи Cu–Cr–Fe при 1873 К

хрому  $a_{Cr}$  та заліза  $a_{Fe}$  показані на рисунку 14, б і рисунку 14, в відповідно. У системі Cu–Cr–Fe ці функції зазнають знакозмінні відхилення від ідеальності. Додатні відхилення спостерігаються в концентраційних областях, що примикають до сторін концентраційного трикутника, які відповідають системам Cu–Cr та Cu–Fe. Від’ємні відхилення від ідеальності спостерігаються в концентраційних областях (показані на рисунках 14, б, в сірим кольором), що примикають до граничної системи Cr–Fe.

Концентраційна залежність ізотерми надлишкової енергії Гіббса змішування рідких сплавів Cu–Cr–Fe при 1873 К показана

на рисунку 13, в. Від'ємні значення функції  $\Delta_m G^{ex}$  спостерігаються поблизу граничної системи Cr–Fe. Мінімум функції становить  $-0,7$  кДж/моль для сплаву  $Cr_{0,60}Fe_{0,40}$ . В решті концентраційного трикутника для функції  $\Delta_m G^{ex}$  характерні додатні значення. Максимум цієї функції відповідає бінарній системі Cu–Fe та становить  $7,3$  кДж/моль для сплаву  $Cu_{0,47}Fe_{0,53}$ . Результатом спільної дії значного від'ємного внеску  $\Delta_m G^{id}$  і меншого за абсолютною величиною переважно додатного внеску  $\Delta_m G^{ex}$  є від'ємні значення енергії Гіббса змішування рідкої фази  $\Delta_m G$ , рисунок 13, г. При  $1873$  К ця функція досягає мінімуму  $-12,5$  кДж/моль при  $Cu_{0,09}Cr_{0,46}Fe_{0,45}$ . Таким чином, при  $1873$  К рідкі сплави розшарування не зазнають, що природно узгоджується з температурою критичної точки незмішуваності  $c_1$ , яка становить  $1855$  К.

Надлишкова теплоємність  $\Delta C_p^{ex}$  рідких сплавів Cu–Cr–Fe показна на рисунку 13, д. Дана функція є від'ємною на всьому концентраційному трикутнику і досягає мінімального значення  $-4,0$  Дж/(моль·К) при еквіатомному складі системи Cu–Fe.

Показані на рисунку 15 інтегральні термодинамічні функції змішування рідких сплавів **системи Cu–Cr–Co** розраховані відповідно до термодинамічного опису [84]. Концентраційний хід інтегральної ентальпії змішування і надлишкової ентропії змішування є подібним обговореному вище для системи Cu–Cr–Fe. Функції  $\Delta_m H$  і  $\Delta_m S^{ex}$  демонструють максимальні і мінімальні значення в системах Cu–Cr і Cu–Co відповідно, рисунки 15, а, б. Заміна заліза на кобальт призводить до зміщення мінімуму надлишкової енергії Гіббса змішування до трикомпонентної області. Функція  $\Delta_m G^{ex}$  досягає  $7,3$  кДж/моль при  $Cu_{0,53}Cr_{0,27}Co_{0,20}$ , рисунок 15, в. Енергія Гіббса змішування рідких сплавів системи

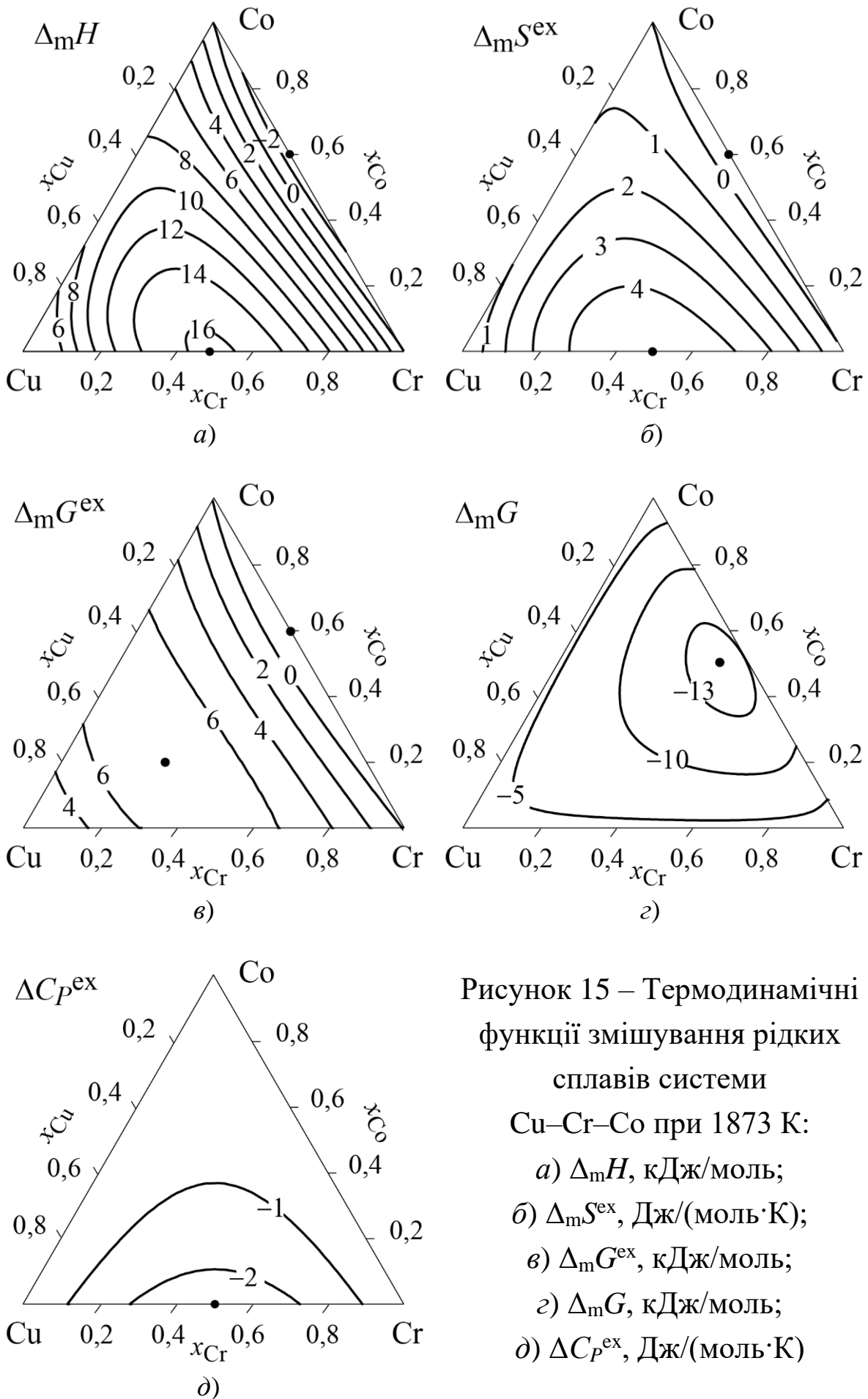


Рисунок 15 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Cr–Co при 1873 К:  
 а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;  
 б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);  
 в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;  
 г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль;  
 д)  $\Delta C_P^{ex}$ , Дж/(моль·К)

від'ємна на всьому концентраційному трикутнику і має мінімальне значення  $-13,7$  кДж/моль при  $\text{Cu}_{0,07}\text{Cr}_{0,43}\text{Co}_{0,50}$ .

На рисунку 15,  $\delta$  показана концентраційна залежність надлишкової теплоємності рідких сплавів  $\text{Cu-Cr-Co}$ , розрахованої з даних про надлишкову теплоємність двокомпонентних розплавів  $\text{Cu-Cr}$ . Функція  $\Delta C_p^{\text{ex}}$  на всьому концентраційному трикутнику має від'ємні значення і демонструє мінімум  $-2,5$  Дж/(моль·К) при еквіатомному складі цієї системи. Аналогічний за величиною внесок надлишкової теплоємності в термодинамічні функції змішування буде спостерігатися і для трикомпонентної системи  $\text{Cu-Cr-Ni}$ .

Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи  **$\text{Cu-Cr-Ni}$** , показані на рисунку 16, були розраховані виходячи з параметрів для граничних двокомпонентних систем. Інтегральна ентальпія змішування демонструє переважно додатні значення, окрім вузької концентраційної області, яка примикає до багатих на нікель сплавів системи  $\text{Cr-Ni}$ , рисунок 16, *а*. Від'ємні значення функції  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  пов'язані з двокомпонентною системою  $\text{Cu-Ni}$  і вузькою концентраційною областю вдовж неї, рисунок 16, *б*. Надлишкова енергія Гіббса досягає максимальних і мінімальних значень у системах  $\text{Cu-Cr}$  і  $\text{Cu-Ni}$  відповідно, рисунок 16, *в*. Мінімальне значення енергії Гіббса змішування становить  $-15,6$  кДж/моль при  $\text{Cu}_{0,10}\text{Cr}_{0,43}\text{Ni}_{0,47}$ , рисунок 16, *г*.

Можна зазначити, що в ряду систем  $\text{Cu-Cr-Fe} \rightarrow \text{Cu-Cr-Co} \rightarrow \text{Cu-Cr-Ni}$  мінімальні значення  $\Delta_m G$  рідких сплавів при 1873 К збільшуються за абсолютною величиною, що свідчить про зростання їхньої термодинамічної стабільності при заміні заліза на кобальт, а потім на нікель. Це може бути пов'язане, в першу чергу, зі зменшенням додатних відхилень від ідеальності, властивих термодинамічним властивостям рідких сплавів в ряду систем  $\text{Cu-Fe} \rightarrow \text{Cu-Co} \rightarrow \text{Cu-Ni}$ .



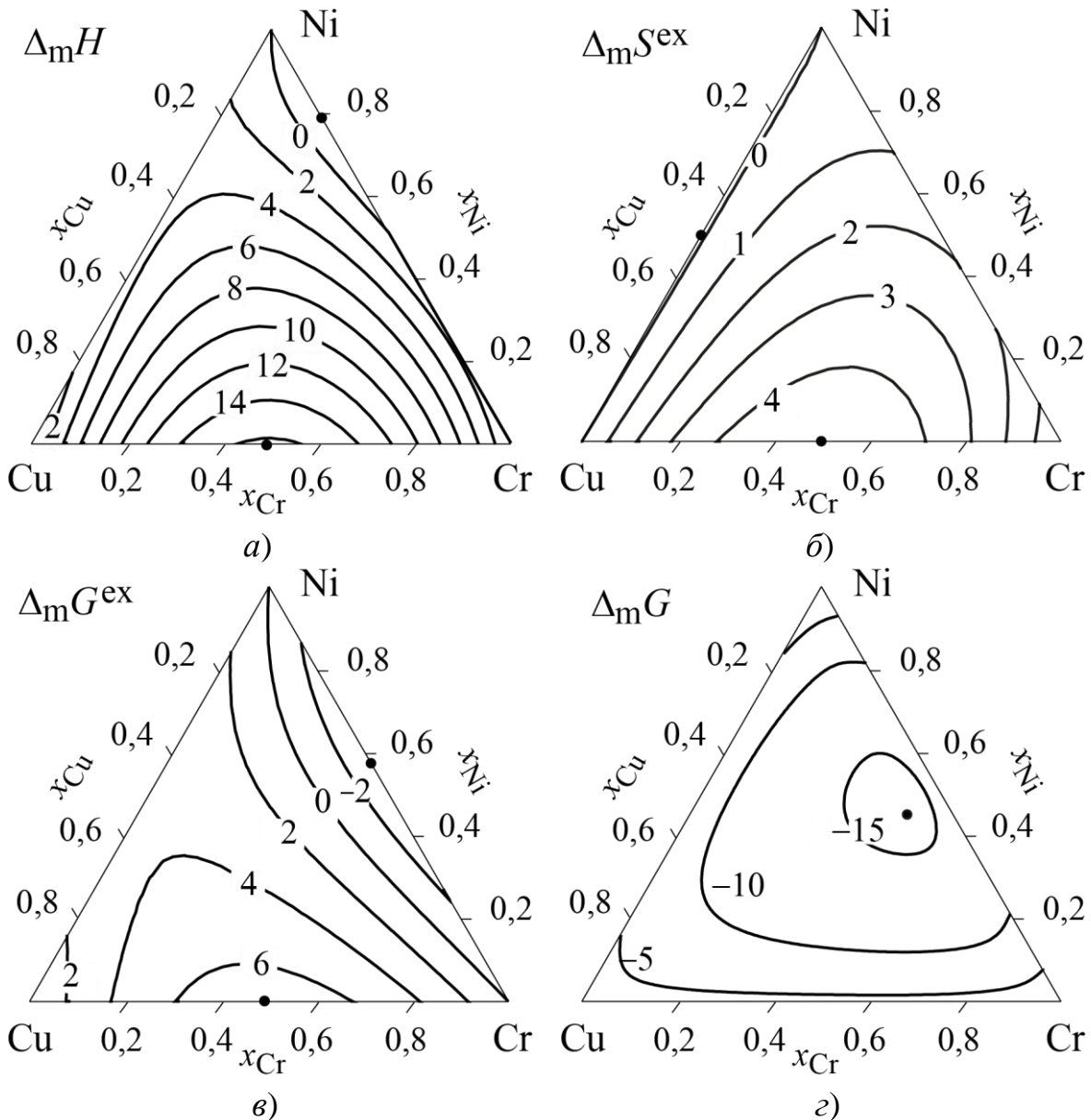


Рисунок 16 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Cr–Ni при 1873 К: а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль; б)  $\Delta_m S^{\text{ex}}$ , Дж/(моль·К); в)  $\Delta_m G^{\text{ex}}$ , кДж/моль; г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль

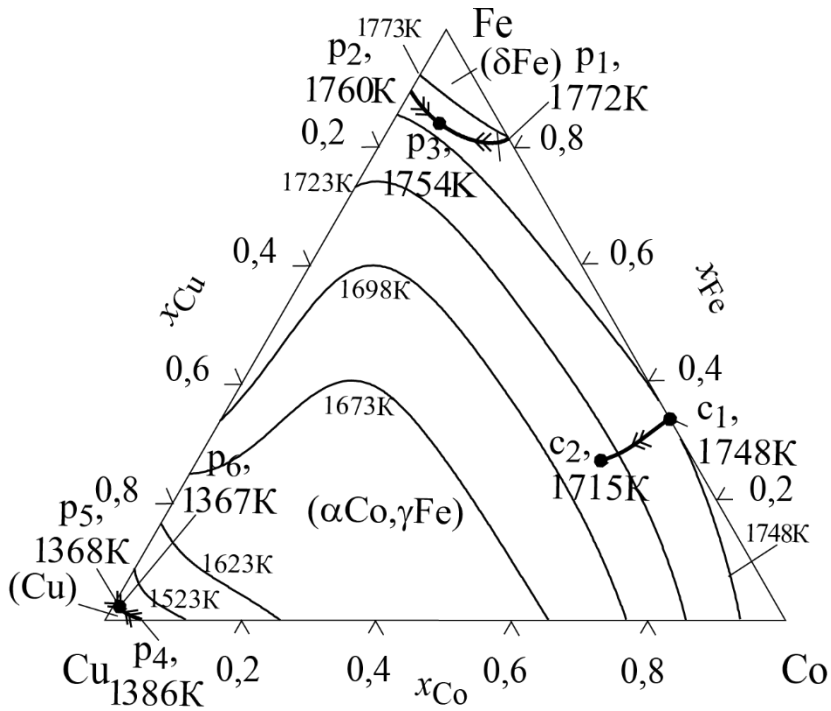
**3.1.2 Системи Cu–Fe–(Co,Ni)** представляють інтерес з точки зору практичної важливості їхніх сплавів, які демонструють корозійну стійкість, спеціальні магнітні, електричні і термічні властивості. Перспективними в плані практичного використання є композиційні і нанокристалічні матеріали, одержані на основі сплавів цих систем.

Огляд літературних даних і термодинамічний опис системи **Cu–Fe–Co** було надано в роботі [69]. Відповідно до розрахунків,

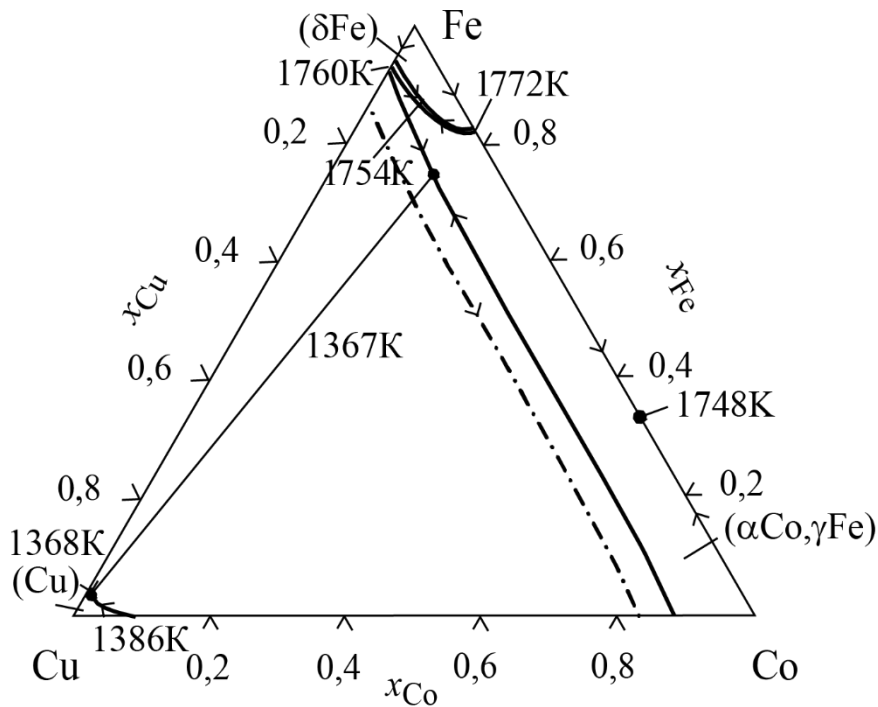
на поверхні ліквідуса (рисунок 17, *а*) можна відзначити вузькі області первинної кристалізації ( $\delta\text{Fe}$ ) і ( $\text{Cu}$ ) фаз, які примикають до залізного і мідного кутів відповідно. Іншу частину концентраційного трикутника займає поверхня первинної кристалізації ( $\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}$ )-фази. На поверхні солідуса (рисунок 17, *б*) наявні три фазові області: дуже обмежені для ( $\delta\text{Fe}$ ) і ( $\text{Cu}$ ) фаз та протяжна для ( $\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}$ )-фази. Як видно з рисунку 17, *б*, розчинність меди в ( $\delta\text{Fe}$ )-фазі зменшується із зростанням вмісту кобальту. В трикомпонентній системі солідус ( $\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}$ )-фази зберігає ретроградний характер, властивий для граничних двокомпонентних систем.

Розрахована згідно з [69] інтегральна ентальпія змішування демонструє переважно додатні значення, рисунок 18, *а*. На ізотермі  $\Delta_m H$  в центральній частині трикутника наявна протяжна концентраційна область, в якій ця функція змінюється мало і приймає значення 8...10 кДж/моль. Виникнення такої області пояснюється наявністю в системі двох сумірних за інтенсивністю парних взаємодій  $\text{Cu-Fe}$  і  $\text{Cu-Co}$ . Надлишкова ентропія змішування є додатною на всьому концентраційному трикутнику, рисунок 18, *б*. Функція  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  є переважно додатною і має від'ємні значення лише поблизу системи  $\text{Co-Fe}$ , рисунок 18, *в*. Для інтегральної енергії Гіббса змішування, як видно з рисунку 18, *г*, властиві від'ємні значення. Мінімальне значення функції  $\Delta_m G$   $-14,5$  кДж/моль відповідає складу  $\text{Cu}_{0,10}\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,45}$ . Ізотерми термодинамічних активностей компонентів рідких сплавів  $\text{Cu-Fe-Co}$  показані на рисунку 19, з якого видно, що для них властиві додатні для  $a_{\text{Cu}}$  і знакозмінні для  $a_{\text{Fe}}$  та  $a_{\text{Co}}$  відхилення від ідеальності.

На рисунку 18, *д* представлена концентраційна залежність надлишкової теплоємності трикомпонентних рідких сплавів  $\text{Cu-Fe-Co}$ . Дана функція має від'ємні значення, пов'язані з двокомпонентною системою  $\text{Cu-Fe}$ . Аналогічні величини  $\Delta C_P^{\text{ex}}$  будуть властиві і для трикомпонентних рідких сплавів системи  $\text{Cu-Fe-Ni}$ .



a)



b)

Рисунок 17 – Проекції поверхонь ліквідуса (a) та солідуса (б) діаграми стану системи Cu–Fe–Co [69]

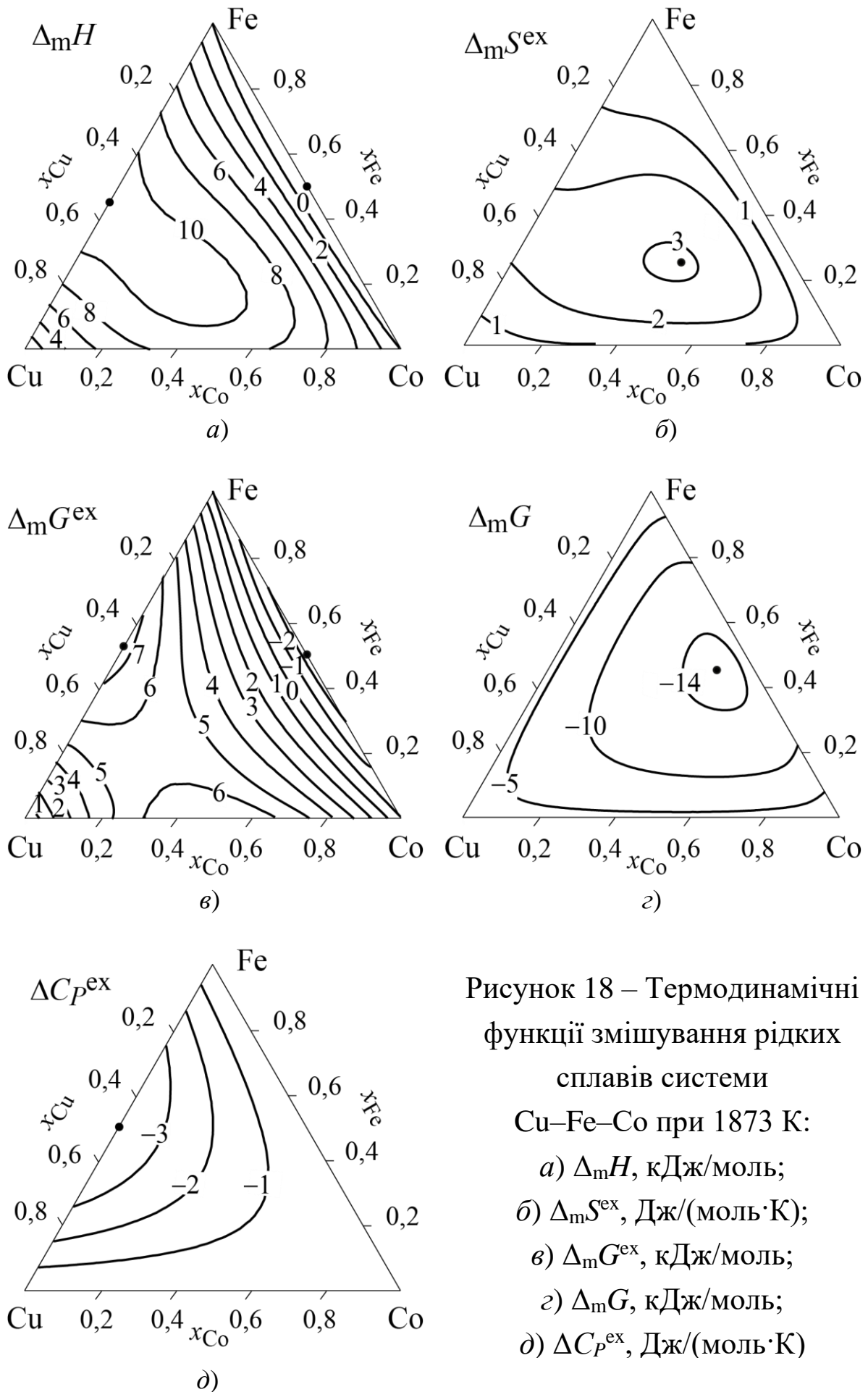


Рисунок 18 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Fe–Co при 1873 К:

а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;

б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);

в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;

г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль;

д)  $\Delta C_p^{ex}$ , Дж/(моль·К)

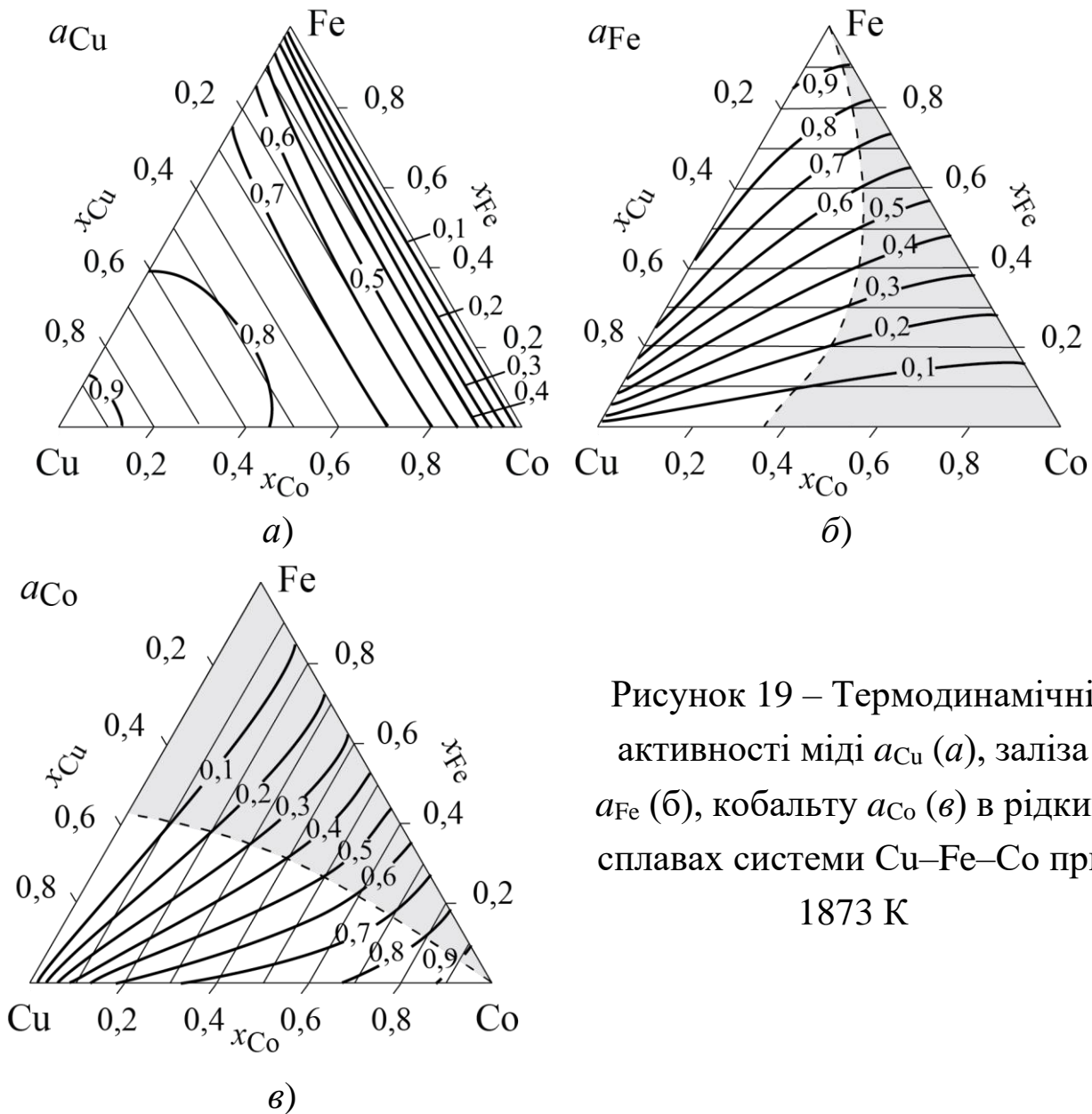


Рисунок 19 – Термодинамічні активності міді  $a_{Cu}$  (а), заліза  $a_{Fe}$  (б), кобальту  $a_{Co}$  (в) в рідких сплавах системи Cu–Fe–Co при 1873 К

Експериментальні дані про термодинамічні властивості фаз і фазові рівноваги в системі **Cu–Fe–Ni** були детально розглянуті у термодинамічному описі [68]. Проекції поверхонь ліквідусу та солідусу діаграми стану системи показані на рисунку 20 відповідно до [68]. На проекції поверхні ліквідусу, рисунок 20, а, присутня вузька область первинної кристалізації ( $\delta Fe$ )-фази, яка примикає до залізного кута концентраційного трикутника, решту якого займає поверхня первинної кристалізації (Cu,  $\gamma Fe$ , Ni)-фази. На поверхні солідусу (рисунок 20, б) присутні дві фазові області: дуже обмежена по концентраційній протяжності для ( $\delta Fe$ )-фази і широка

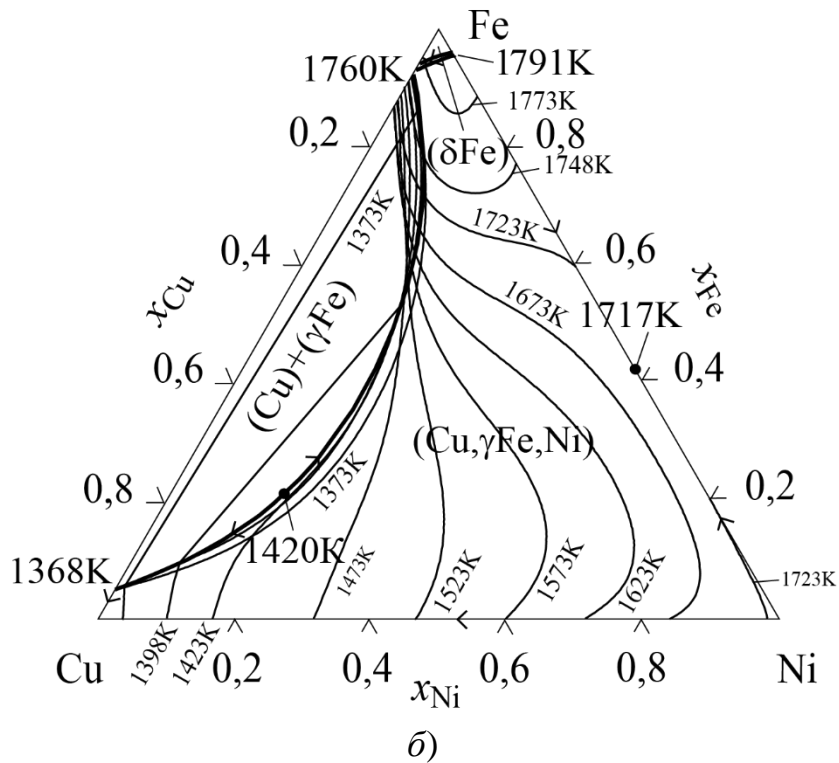
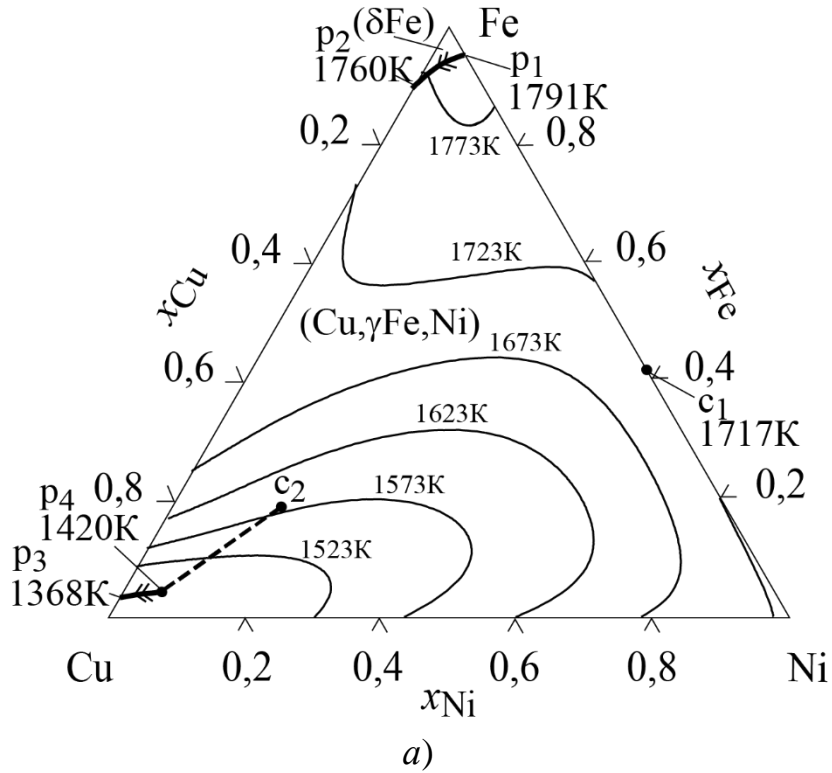


Рисунок 20 – Проекції поверхонь ліквідуса (а) та солідуса (б) діаграми стану системи Cu–Fe–Ni [68]

для (Cu, $\gamma$ Fe,Ni)-фази. Згідно з цим рисунком, розчинність міді в ( $\delta$ Fe)-фазі зменшується зі збільшенням концентрації нікелю. Область ( $\gamma$ Fe)+(Cu) відповідає розшаруванню (Cu, $\gamma$ Fe,Ni)-фази, критична точка якого має координати 1420 К і Cu<sub>0,65</sub>Fe<sub>0,19</sub>Ni<sub>0,16</sub>.

Представлена на рисунку 21, *а* ізотерма інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів системи Cu–Fe–Ni при 1873 К була розрахована у відповідності до [68]. Ця функція є знаковмінною і має мінімум в системі Fe–Ni та максимум в системі Cu–Fe. Надлишкова інтегральна ентропія змішування, рисунок 21, *б*, також є знаковмінною. Вона має від’ємні значення в вузькій концентраційній області, яка прилягає до систем Fe–Ni та Cu–Ni, і демонструє незначні додатні значення в іншій частині концентраційного трикутника, досягаючи максимуму в системі Cu–Fe. Відповідну концентраційну залежність демонструє показана на рисунку 21, *в* надлишкова енергія Гіббса змішування. Інтегральній енергії Гіббса змішування рідких сплавів Cu–Fe–Ni властиві від’ємні значення на всьому концентраційному трикутнику, рисунок 21, *г*. При 1873 К функція  $\Delta_m G$  має мінімальне значення – 14,8 кДж/моль при Cu<sub>0,18</sub>Fe<sub>0,35</sub>Ni<sub>0,47</sub>.

Розраховані при 1873 К термодинамічні активності компонентів показані на рисунку 22. Кожна з цих функцій демонструє специфічний характер концентраційної залежності. Термодинамічній активності міді  $a_{Cu}$  властиві додатні відхилення від закону Рауля, які збільшуються при збільшенні вмісту заліза в трикомпонентному рідкому сплаві, рисунок 22, *а*. Термодинамічна активність заліза  $a_{Fe}$  демонструє знаковмінні відхилення від ідеальності. На більшій частині концентраційного трикутника такі відхилення є додатними, а для сплавів, багатих на нікель, стають від’ємними. Як видно з рисунка 22, *в*, променевий переріз  $x_{Cu}/x_{Fe} \approx 3$  розділяє концентраційні області, в яких термодинамічна активність нікелю проявляє різні за характером відхилення від ідеальності: додатні при збільшенні

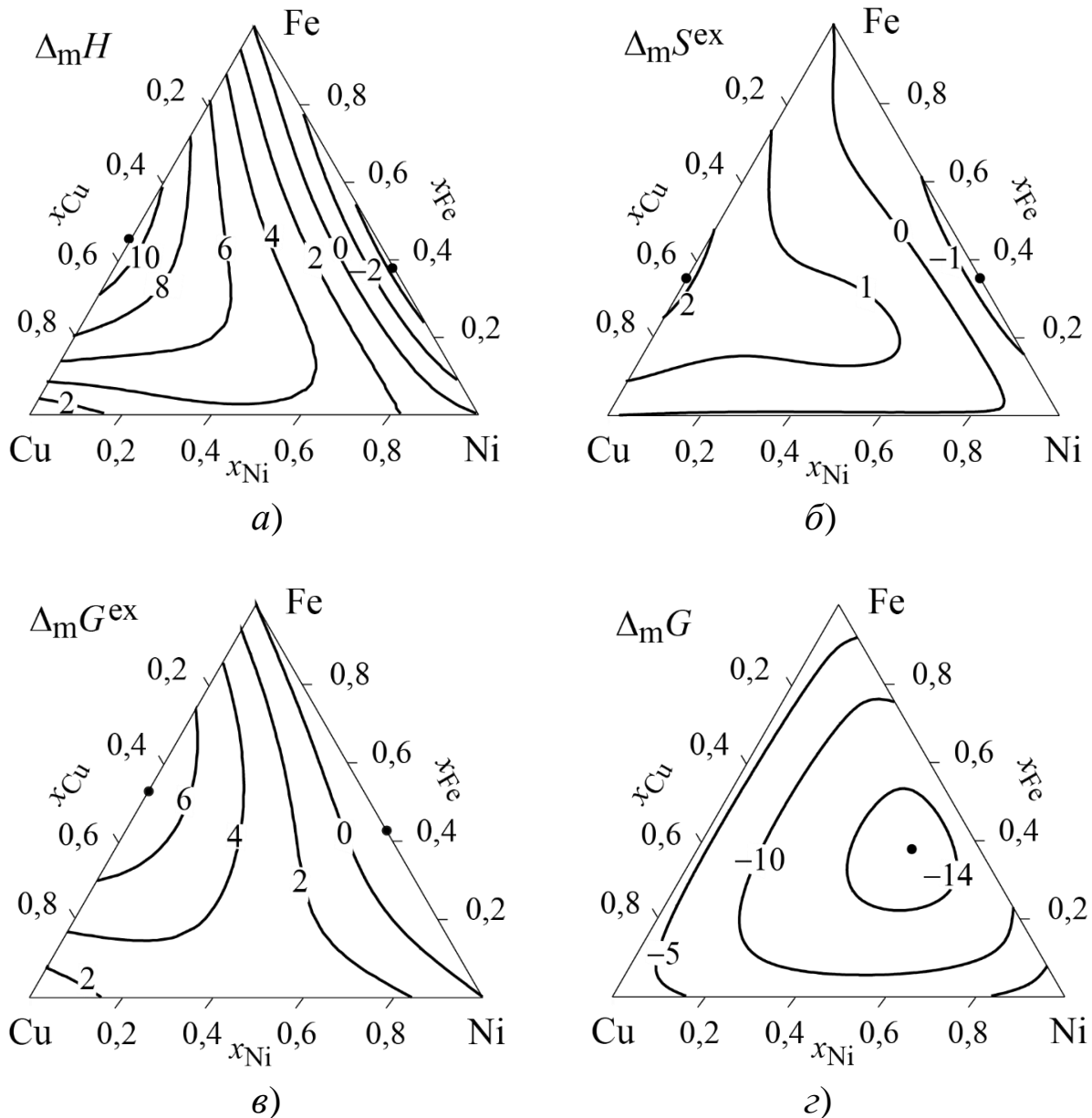


Рисунок 21 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Fe–Ni при 1873 К: а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;

б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К); в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль; г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль

вмісту міді відносно цього співвідношення і від’ємні при збільшенні вмісту заліза. Узагальнюючи термодинамічну інформацію, представлену на рисунках 21 і 22, можна зауважити, що в рідких сплавах системи Cu–Fe–Ni парна взаємодія CuFe визначає додатні відхилення термодинамічних функцій змішування від ідеальної поведінки, в той час як парна взаємодія FeNi пов’язана з від’ємними відхиленнями.



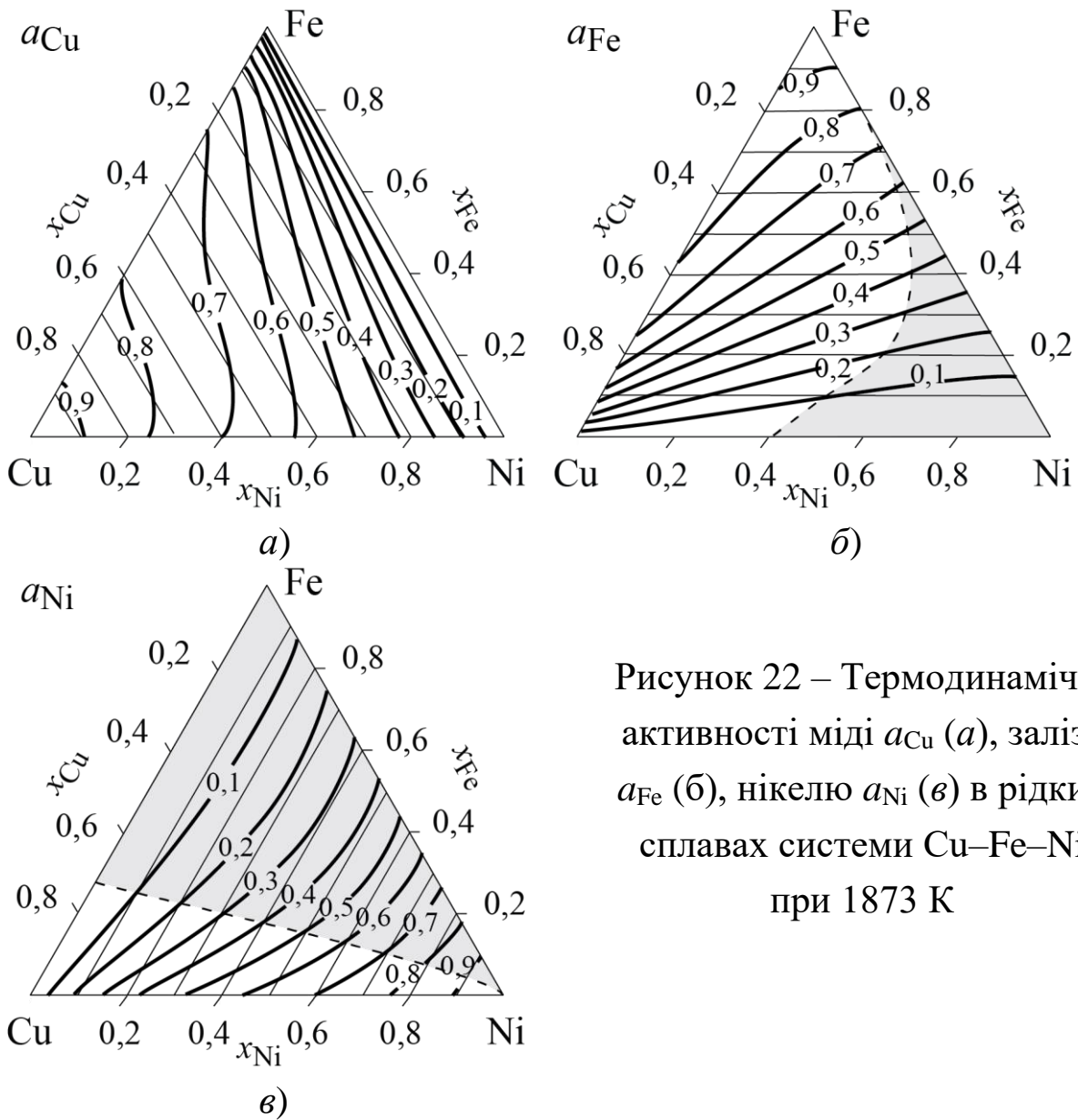


Рисунок 22 – Термодинамічні активності міді  $a_{Cu}$  (а), заліза  $a_{Fe}$  (б), нікелю  $a_{Ni}$  (в) в рідких сплавах системи Cu–Fe–Ni при 1873 К

Порівнюючи дані про термодинамічні властивості рідких сплавів систем Cu–Cr–Fe (рисунки 13, 14), Cu–Fe–Co (рисунки 18, 19) і Cu–Fe–Ni (рисунки 21, 22) при 1873 К можна відзначити їхні деякі спільні риси. Для вищезгаданих систем інтегральні надлишкові термодинамічні функції змішування є переважно додатними. Від’ємні значення функцій  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m S^{ex}$  і  $\Delta_m G^{ex}$  спостерігаються тільки поблизу граничних систем Cr–Fe, Fe–Co і Fe–Ni. Термодинамічні активності міді в кожній з трикомпонентних систем демонструють додатні відхилення від закону Рауля, а для термодинамічних активностей заліза і третього компоненту (хрому, кобальту та нікелю) характер відхилень є знакозмінним. Енергія

Гіббса змішування є від'ємною з розташуванням мінімумів в трикомпонентній області в безпосередній близькості до систем Cr–Fe, Fe–Co і Fe–Ni.

Разом з тим, в гомологічному ряді систем Cu–Cr–Fe → Cu–Fe–Co → Cu–Fe–Ni можна відзначити деякі зміни термодинамічних функцій змішування, в яких основним трендом є зменшення додатних відхилень від ідеальності вдовж ряду. Про це свідчить зменшення додатних значень функцій  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m S^{ex}$  і  $\Delta_m G^{ex}$ , збільшення від'ємних величин функції  $\Delta_m G$ , зменшення концентраційних областей, в яких термодинамічним активностям хрому, заліза і кобальту в трикомпонентних рідких сплавах властиві додатні відхилення від закону Рауля. У відповідність таким змінам властивостей трикомпонентних рідких сплавів може бути поставлена зміна властивостей розплавів двокомпонентних систем в ряду Cu–Cr → Cu–Co → Cu–Ni.

**3.1.3 Система Cu–Co–Ni.** Термодинамічний опис системи був представлений в [64]. При його розробці були використані параметри моделей з поліномами Редліха-Кістера для граничних двокомпонентних систем Cu–Co [63], Cu–Ni [72] і Co–Ni [71] та параметри рівняння Редліха-Кістера-Муджіану [85]. Проекції поверхонь ліквідусу і солідусу, розраховані в [64], показані на рисунку 23. На поверхні ліквідусу (рисунок 23, а) присутня лінія моноваріантного перетворення  $L + (\alpha\text{Co},\text{Ni}) = (\text{Cu},\text{Ni})$ , яке виходить з перитектичної реакції  $L + (\alpha\text{Co}) = (\text{Cu})$  при 1386 К (точка  $p_1$  в системі Cu–Co) і завершується у точці  $p_c$  при 1452 К і  $\text{Cu}_{0,85}\text{Co}_{0,08}\text{Ni}_{0,07}$ . На поверхні солідусу (рисунок 23, б) присутні однофазна ГЦК область  $(\alpha\text{Co},\text{Cu},\text{Ni})$  та двофазна ГЦК область  $(\alpha\text{Co},\text{Ni})+(\text{Cu},\text{Ni})$ , критична точка існування якої має координати 1452 К і  $\text{Cu}_{0,32}\text{Co}_{0,47}\text{Ni}_{0,21}$ . У трикомпонентній системі солідус  $(\alpha\text{Co},\text{Cu},\text{Ni})$ -фази має ретроградний характер, який стає більш вираженим при вмісті міді  $x_{\text{Cu}} < 0,20$ .

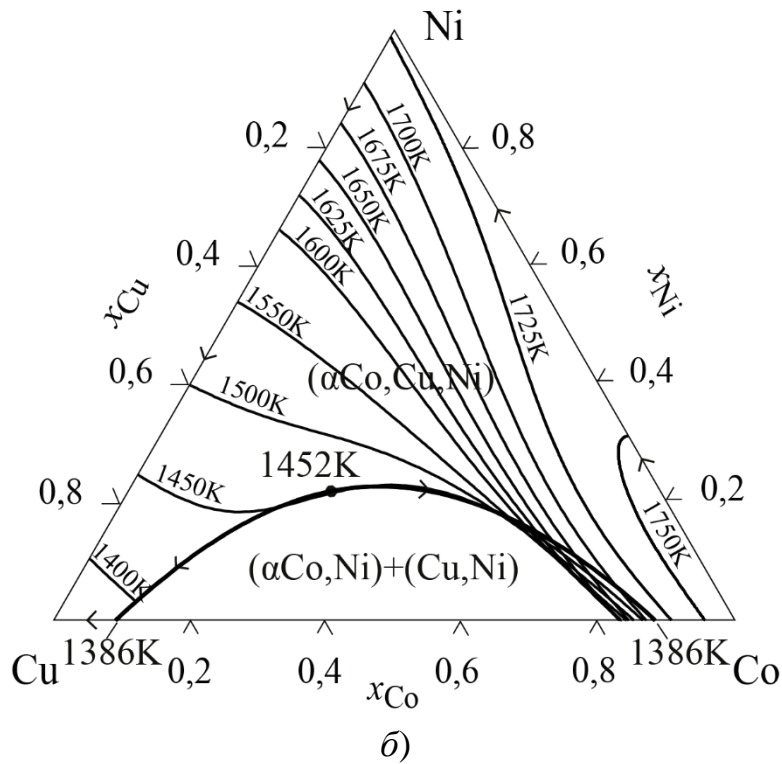
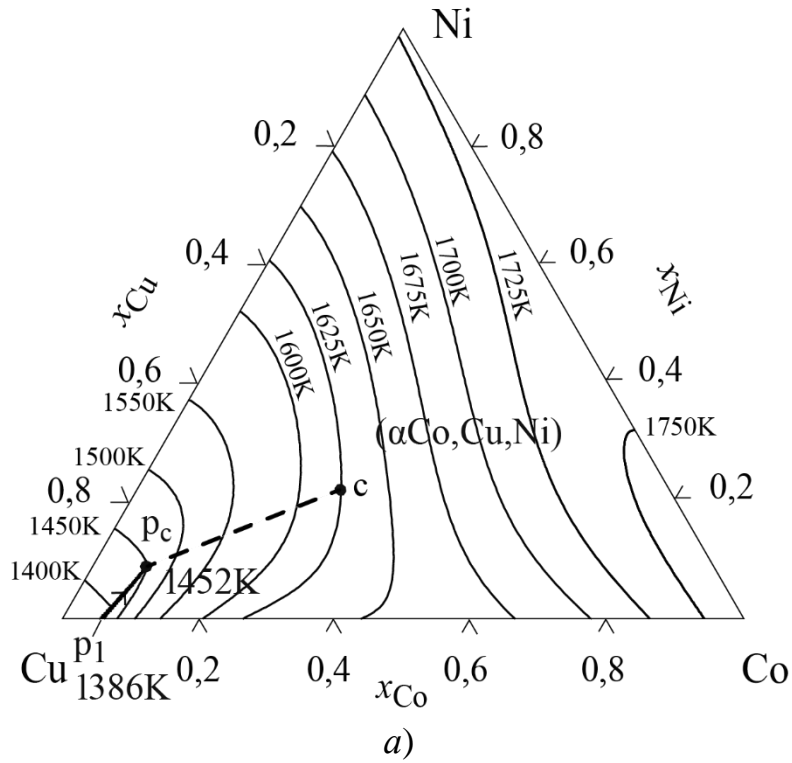


Рисунок 23 – Проекції поверхонь ліквідуса (а) та солідуса (б) діаграми стану Cu–Co–Ni [64]

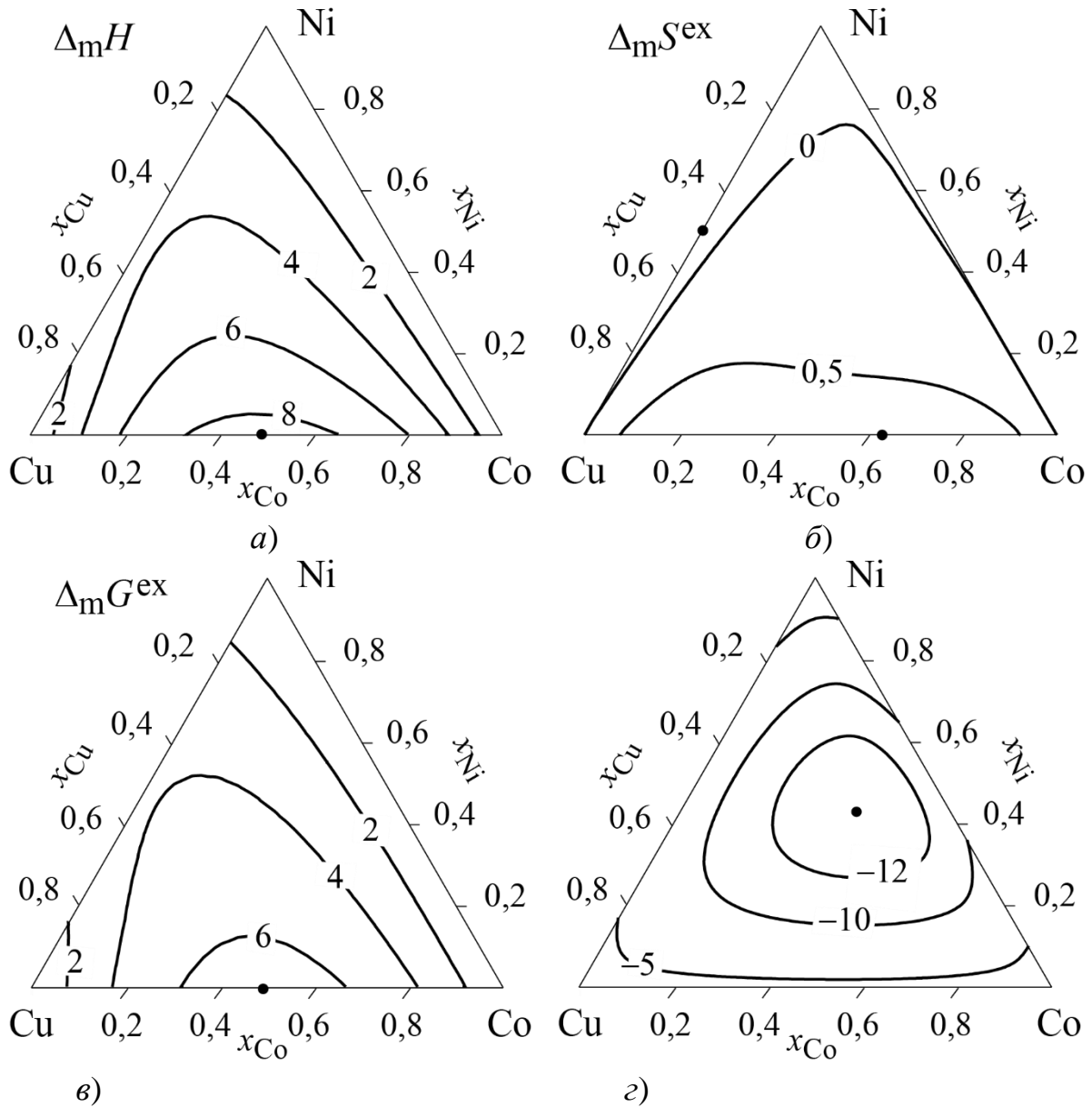


Рисунок 24 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Co–Ni при 1873 К: а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль; б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К); в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль; з)  $\Delta_m G$ , кДж/моль

Як про це свідчать ізотерми надлишкових термодинамічних функцій змішування рідких сплавів системи Cu–Co–Ni, представлені на рисунку 24, інтенсивність взаємодії компонентів рідкої фази в ній є найменшою серед систем, розглянутих в цьому підрозділі. Разом з цим, це єдина система, в якій ці функції мають виключно додатні значення. Інтегральна ентальпія змішування досягає максимуму в двокомпонентній системі Co–Cu, рисунок 24, а. Приймаючи

до уваги той факт, що надлишкова ентропія змішування розплавів системи мало різниться від нуля (рисунок 24, б), ізотерма надлишкової енергії Гіббса змішування розплавів Co–Cu–Ni при 1873 К (рисунок 24, в) за характером концентраційної залежності і значеннями є дуже подібною до ізотерми  $\Delta_m H$ . Як це видно з рисунку 24, г, мінімальне значення енергії Гіббса змішування становить  $-13,0$  кДж/моль при  $\text{Cu}_{0,20}\text{Co}_{0,38}\text{Ni}_{0,42}$ . Це значення в повній мірі відповідає результатам, одержаним для інших систем з подібним типом взаємодії компонентів, представлених в даному підрозділі, не дивлячись на відсутність в даній системі дуже сильних парних взаємодій, наприклад, таких як Cu–Cr і Cu–Fe.

**3.1.4 Температурна залежність термодинамічних функцій змішування і незмішуваність рідких сплавів.** Важливим моментом при розгляді термодинамічних функцій змішування рідких сплавів з переважаючими додатними відхиленнями від ідеальності є висвітлення їхньої температурної залежності. На залежність енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$  розчину від температури впливає температурна залежність її ідеальної і надлишкової складових. Ці ідеї були в повній мірі відображені в формалізмі, наведеному в розділі 1.

Ідеальна складова  $\Delta_m G^{\text{id}}$  енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$  може бути обчислена за відомими співвідношеннями теорії розчинів. Ізотерми  $\Delta_m G^{\text{id}}$  для трикомпонентного розчину при 800 і 1873 К показані на рисунку 25. Ця функція досягає мінімальних значень  $-7,3$  і  $-17,1$  кДж/моль відповідно при еквіатомному складі розчину. З рисунку видно, що зі зниженням температури внесок складової  $\Delta_m G^{\text{id}}$  в термодинамічну стабільність розчину суттєво зменшується.

Температурна залежність надлишкової складової енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  пов'язана не тільки з відомим співвідношенням між ентальпійним і ентропійним внесками, а саме  $(\Delta_m H - T\Delta_m S^{\text{ex}})$ , але

і з характером температурної залежності кожного з цих внесків через відмінність від нуля надлишкової теплоємності рідких сплавів. В розділі 1 така залежність у загальному випадку представлена виразом (30). Для систем, які розглядаються в даному підрозділі (за виключенням системи Cu–Co–Ni), температурні залежності ентальпії і надлишкової ентропії змішування мають бути враховані, адже база даних містить параметри  ${}^0C_{\text{Cu–Cr}}^L$  і  ${}^0C_{\text{Cu–Fe}}^L$ , які вказують на відмінність від нуля надлишкової теплоємності двокомпонентних рідких сплавів Cu–Cr і Cu–Fe.

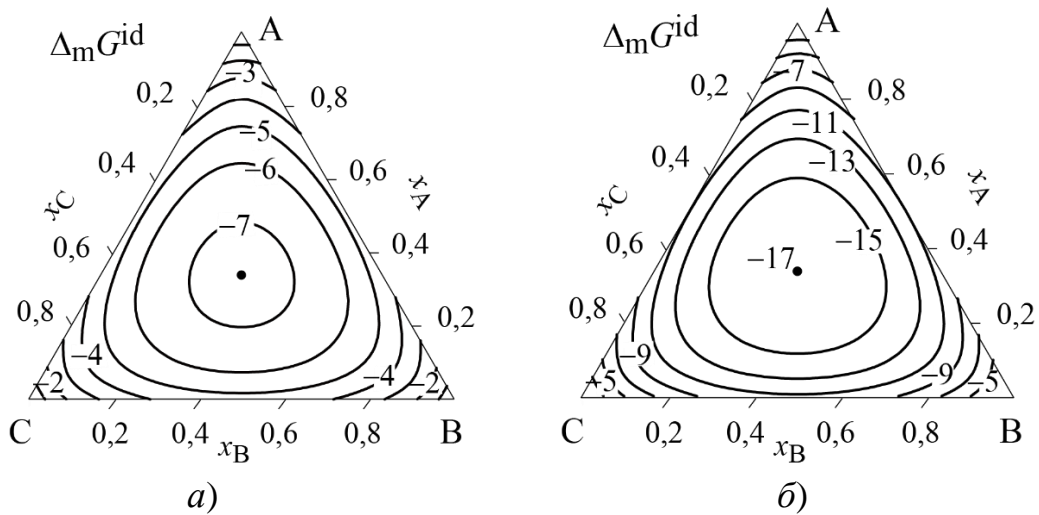


Рисунок 25 – Концентраційна залежність ідеальної складової енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G^{\text{id}}$  (кДж/моль) при 800 К (а) 1873 К (б)

На рисунку 26, як приклад, показані ізотерми  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  для рідких сплавів системи Cu–Fe–Co, розраховані при 1873, 1700 і 1500 К. Відповідно до результатів розрахунків, надлишкової енергії Гіббса змішування властива температурна залежність, яка полягає в зростанні додатних відхилень від ідеальності при зниженні температури. При зміні температури від 1873 до 1500 К значення  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  при еквіатомному складі зростають на 1,2 кДж/моль. Для ідеальної складової енергії Гіббса змішування спостерігається більш помітна температурна залежність. При зниженні температури

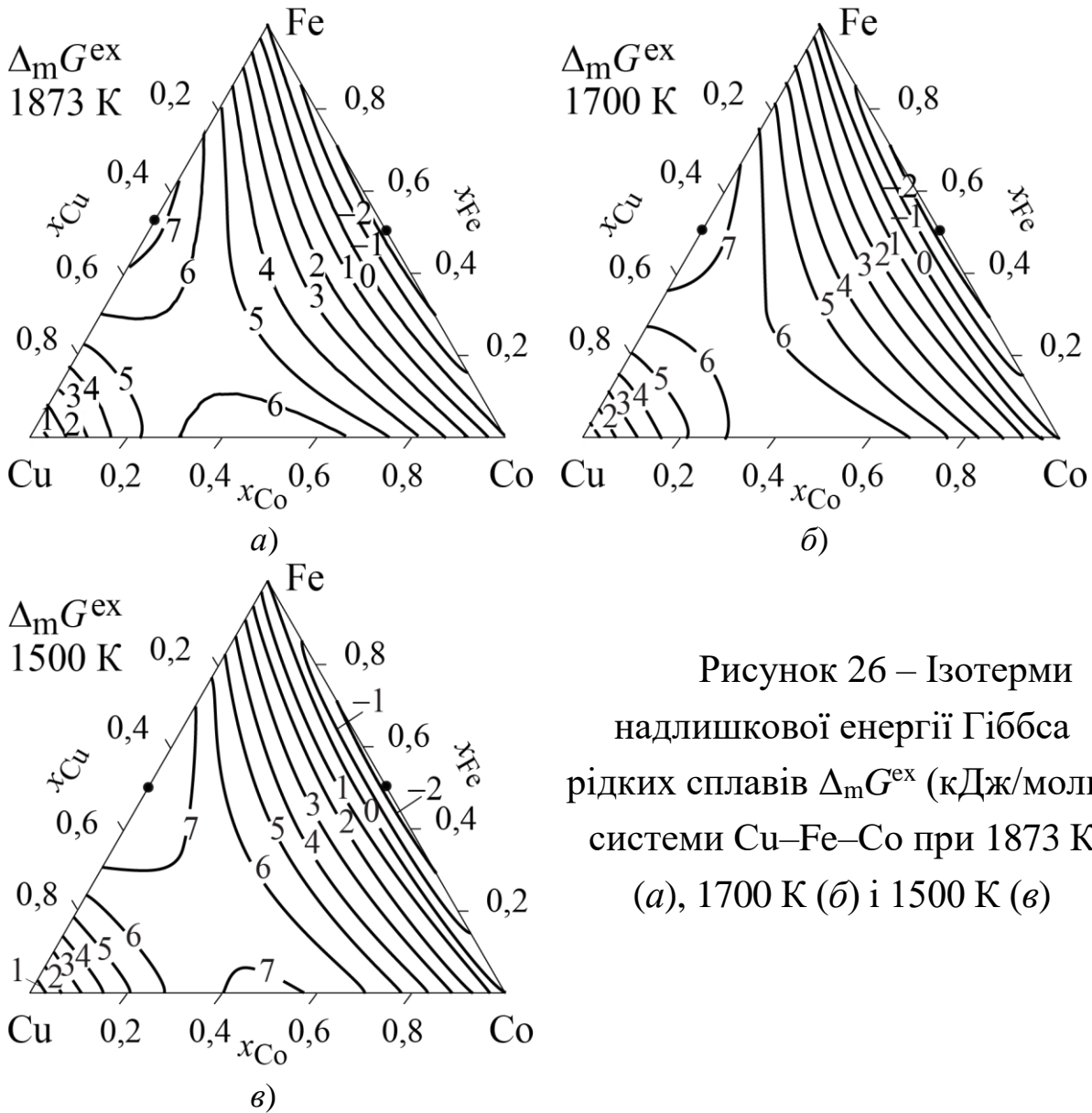


Рисунок 26 – Ізотерми надлишкової енергії Гіббса рідких сплавів  $\Delta_m G^{ex}$  (кДж/моль) системи Cu–Fe–Co при 1873 К (а), 1700 К (б) і 1500 К (в)

від 1873 до 1500 К ця функція змінюється від  $-17,1$  кДж/моль до  $-13,7$  кДж/моль, тобто збільшується на  $3,4$  кДж/моль. Таким чином, зі зниженням температури обидва вклади в енергію Гіббса змішування зростають, що знаходить відображення в характері концентраційної залежності функції  $\Delta_m G$  при різних температурах. Якщо при 1873 К ця функція має лише один мінімум, зі зниженням температури до 1600 К на ізотермі  $\Delta_m G$  з'являється два мінімуми. Рисунок 27 ілюструє дані міркування на прикладі розрахунку енергії Гіббса змішування рідких сплавів систем Cu–Cr–Fe та Cu–Fe–Co вздовж променевого перерізу  $x_{Fe}/x_{Me} = 9$ . З точки зору теорії фазових рівноваг такої ситуації відповідає незмішуваність рідкої фази.

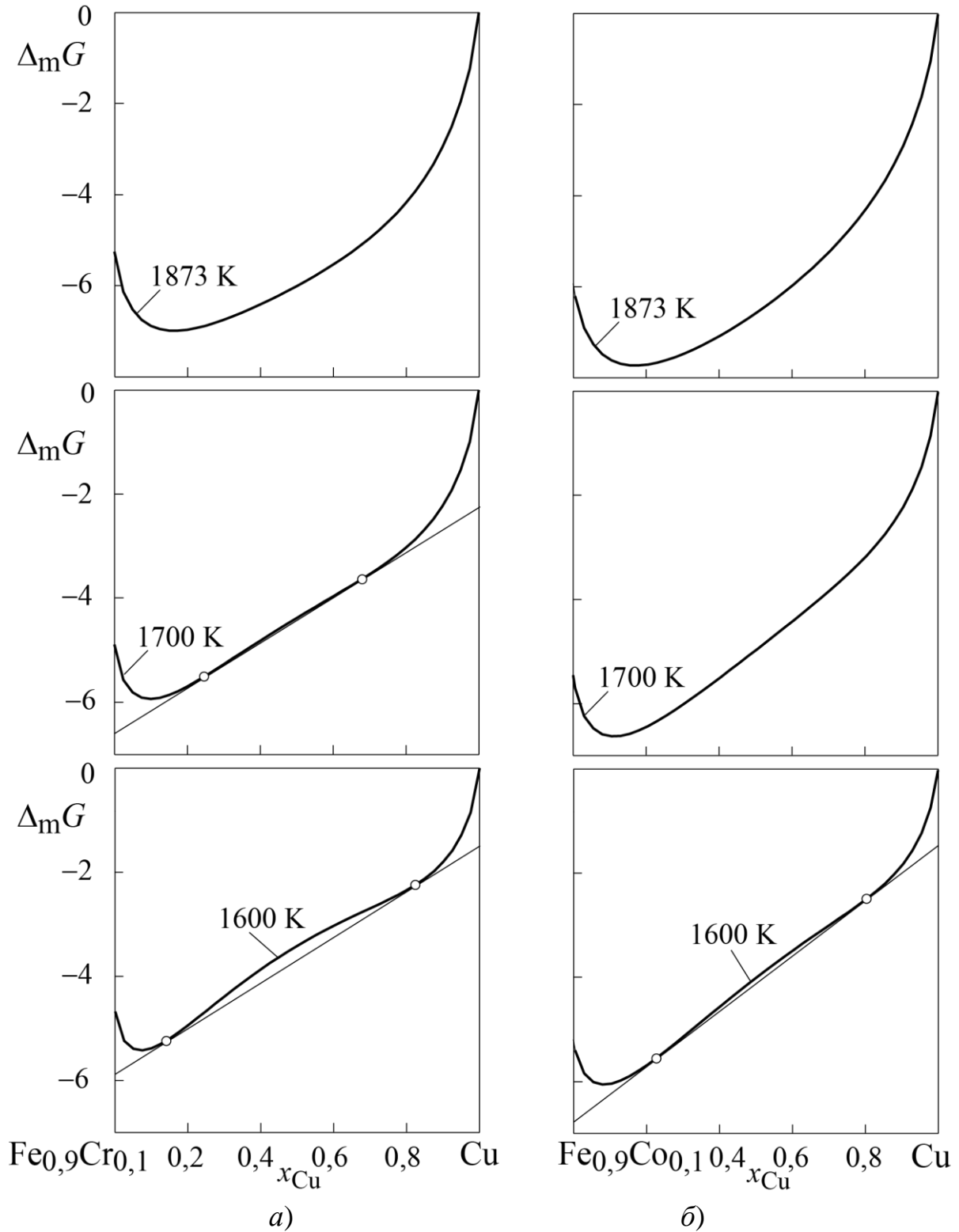


Рисунок 27 – Енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G$  рідкої фази (кДж/моль) вздовж променевих перерізів  $x_{Fe}/x_{Me} = 9$ :  
а) система Cu–Fe–Cr; б) система Cu–Fe–Co



Параметри моделей, наведені в базі даних (Таблиця 2), були використані для розрахунку температурно-концентраційних границь стабільного та метастабільного розшарування рідких сплавів систем Cu–Fe–Cr, Cu–Fe–Co та Cu–Fe–Ni. Топологія розрахованих куполів незмішуваності представлена на рисунках 28 та 29 як набір ізотермічних ліній. Концентраційним областям, в яких перебігає стабільне розшарування, на цих рисунках відповідають безперервні лінії, а областям перебігу метастабільного розшарування – штрихові. На рисунку 28, б також показані перерізи купола незмішуваності вздовж ізоконцентрат хрому.

Як зазначалося вище, і як це видно з рисунку 28, у системі Cu–Cr–Fe присутня велика область стабільного розшарування рідких сплавів, що охоплює центральну частину концентраційного трикутника. Вершині куполу незмішуваності відповідає критична точка  $c_1$  при  $T_c^{\text{sep}} = 1855$  К при  $\text{Cu}_{0,50}\text{Cr}_{0,32}\text{Fe}_{0,18}$ . Для рідких сплавів, що лежать у мідному куті концентраційного трикутника і примикають до граничної системи Cr–Fe, характерним є метастабільне розшарування у переохолодженому стані.

У системах Cu–Fe–Co та Cu–Fe–Ni розшарування розплавів перебігає виключно як метастабільний процес для переохолоджених розплавів, рисунок 29. Згідно з розрахунками, у цих системах високотемпературна частина бінодалі рідкої фази виходить з граничної системи Cu–Fe, в якій критична температура незмішуваності  $T_c^{\text{sep}}$  дорівнює 1701 К для сплаву з  $x_{\text{Fe}} = 0,55$ . У відповідності до позначень на представлених вище проєкціях поверхонь ліквідуса систем Cu–Fe–Co (рисунок 17, а) і Cu–Fe–Ni (рисунок 20, а) критична точка незмішуваності позначена як  $c_3$  на відповідних частинах рисунку 29. Також на рисунку 29, а як  $c_4$  позначена критична точка незмішуваності в двокомпонентній системі Cu–Co, яка відповідає локальному максимуму на куполі незмішуваності системи Cu–Fe–Co.

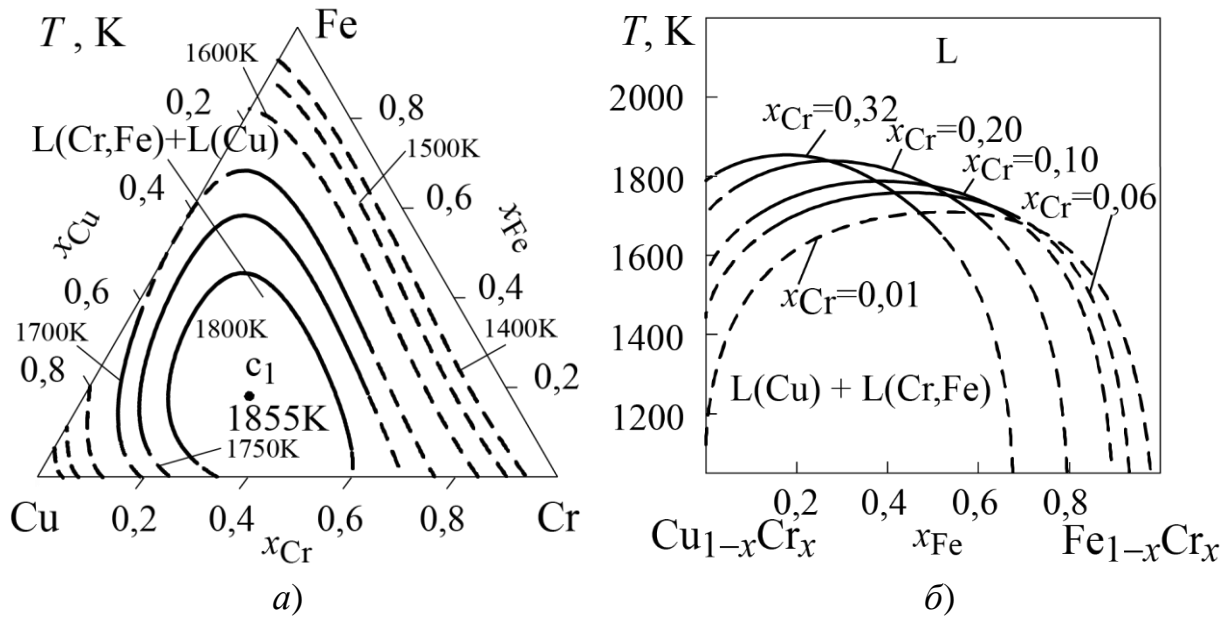


Рисунок 28 – Температурно-концентраційна область незмішуваності рідких сплавів системи Cu–Cr–Fe [83]:

- a) проекція куполу незмішуваності;  
 б) політермічні перерізи куполу незмішуваності

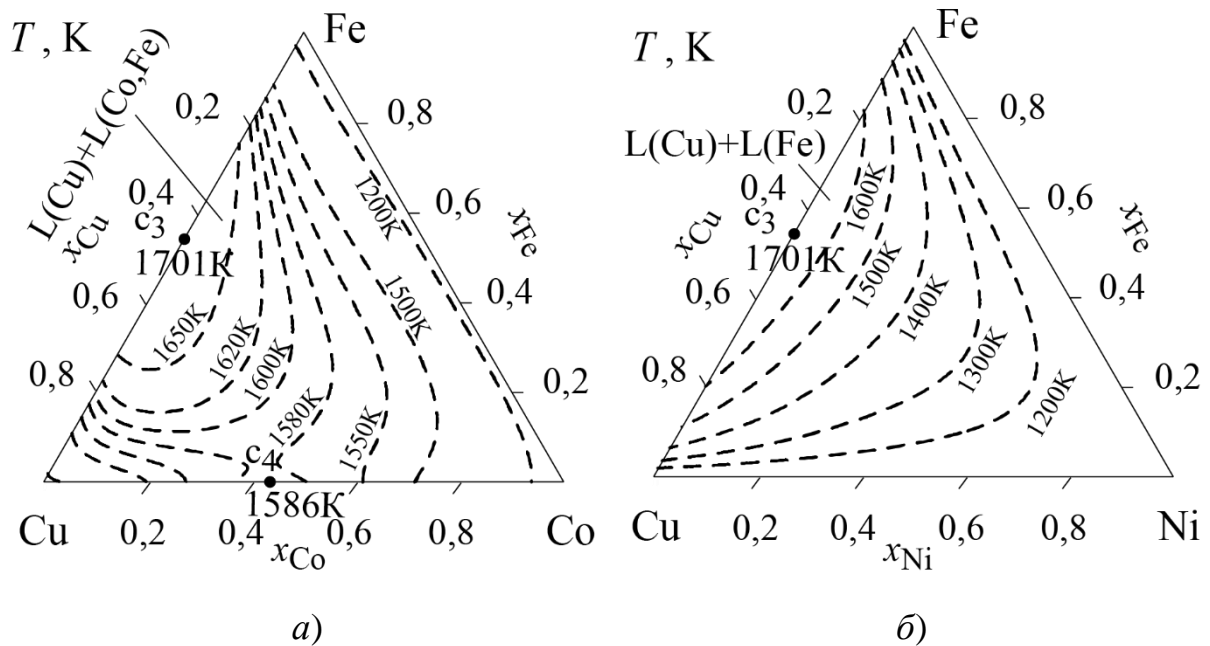


Рисунок 29 – Проекція куполу незмішуваності рідких сплавів систем: a) Cu–Fe–Co; б) Cu–Fe–Ni

Завершуючи обговорення концентраційної і температурної залежностей термодинамічних властивостей трикомпонентних рідких сплавів перехідних металів із переважаючими додатними відхиленнями від ідеальності, можна зазначити, що у більшості випадків властиві їм термодинамічні функції змішування є знаковмінними. При цьому, у більшій частині концентраційного трикутника вони демонструють все ж таки додатні відхилення від ідеальності, зумовлені парними взаємодіями CuCr, CuFe і CuCo. Внесок потрійної взаємодії є невеликим за абсолютною величиною, але його врахування є необхідним для точного опису концентраційної залежності властивостей. Зі зниженням температури додатні відхилення термодинамічних властивостей розплавів від ідеальності зростають. Зростання значень надлишкової енергії Гіббса змішування на фоні зменшення абсолютних значень ідеальної складової енергії Гіббса змішування при зниженні температури призводить до зменшення термодинамічної стабільності рідкої фази і, зрештою, до її розшарування.

### **3.2 Системи з слабкими відхиленнями термодинамічних властивостей від ідеальності (Cr–Fe–Co, Cr–Fe–Ni, Cr–Co–Ni, Fe–Co–Ni, Ti–Zr–Hf)**

В даному підрозділі надано короткий огляд термодинамічних властивостей рідких сплавів трикомпонентних систем, утворених хромом та елементами тріади заліза, а саме хромом, залізом і кобальтом, і системи, утвореної IVB-металами. Короткість огляду пов'язана з тим, що до складу цих систем входять метали, які є близькими за своїми металохімічними властивостями. Тому інтенсивність їхньої взаємодії в рідкому стані є низькою. Про це свідчать надлишкові термодинамічні функції змішування рідких сплавів, представлені на рисунках 30–34. Інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів цих систем демонструють переважно

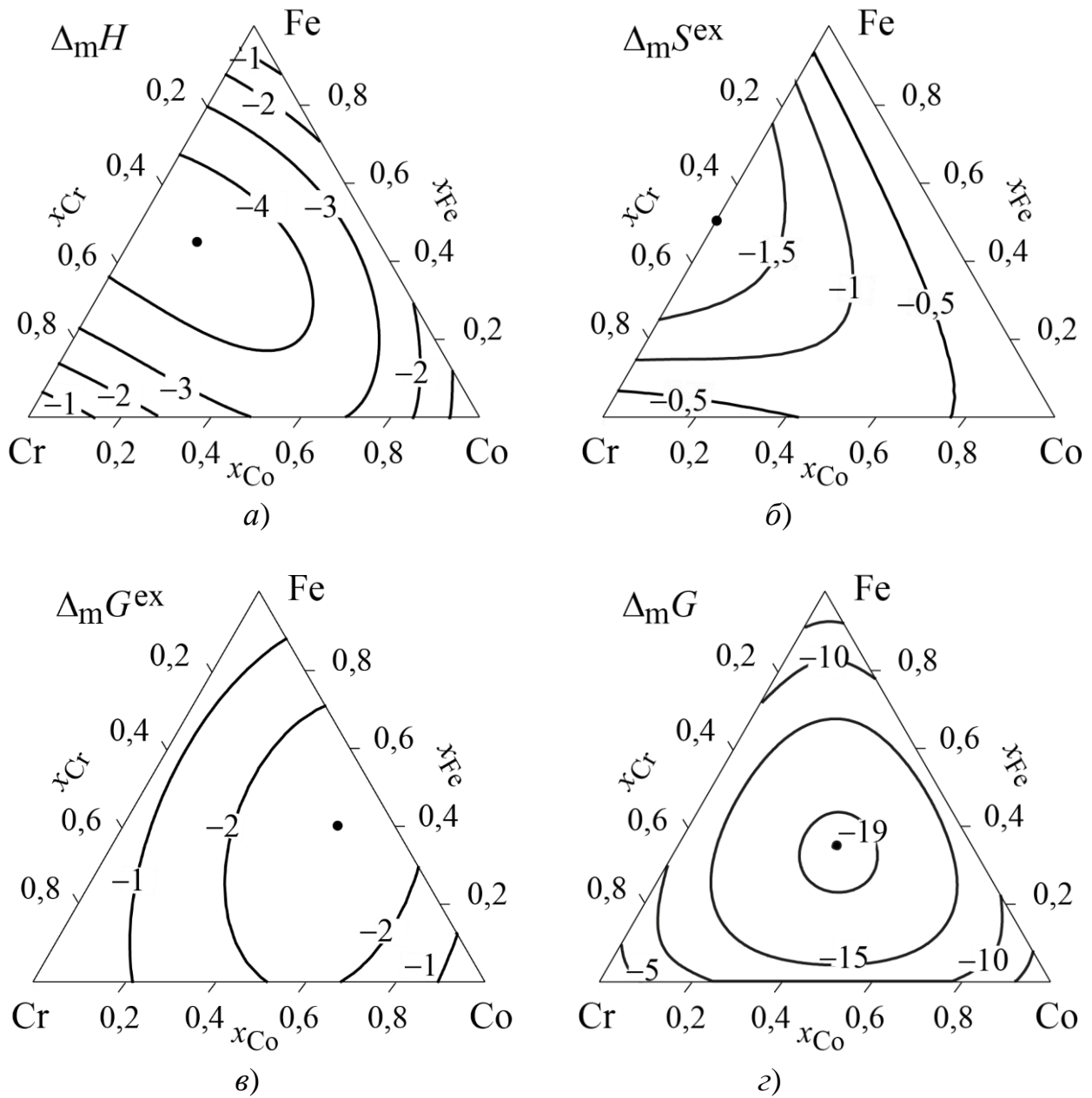


Рисунок 30 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cr–Fe–Co при 1873 К: а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль; б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К); в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль; з)  $\Delta_m G$ , кДж/моль

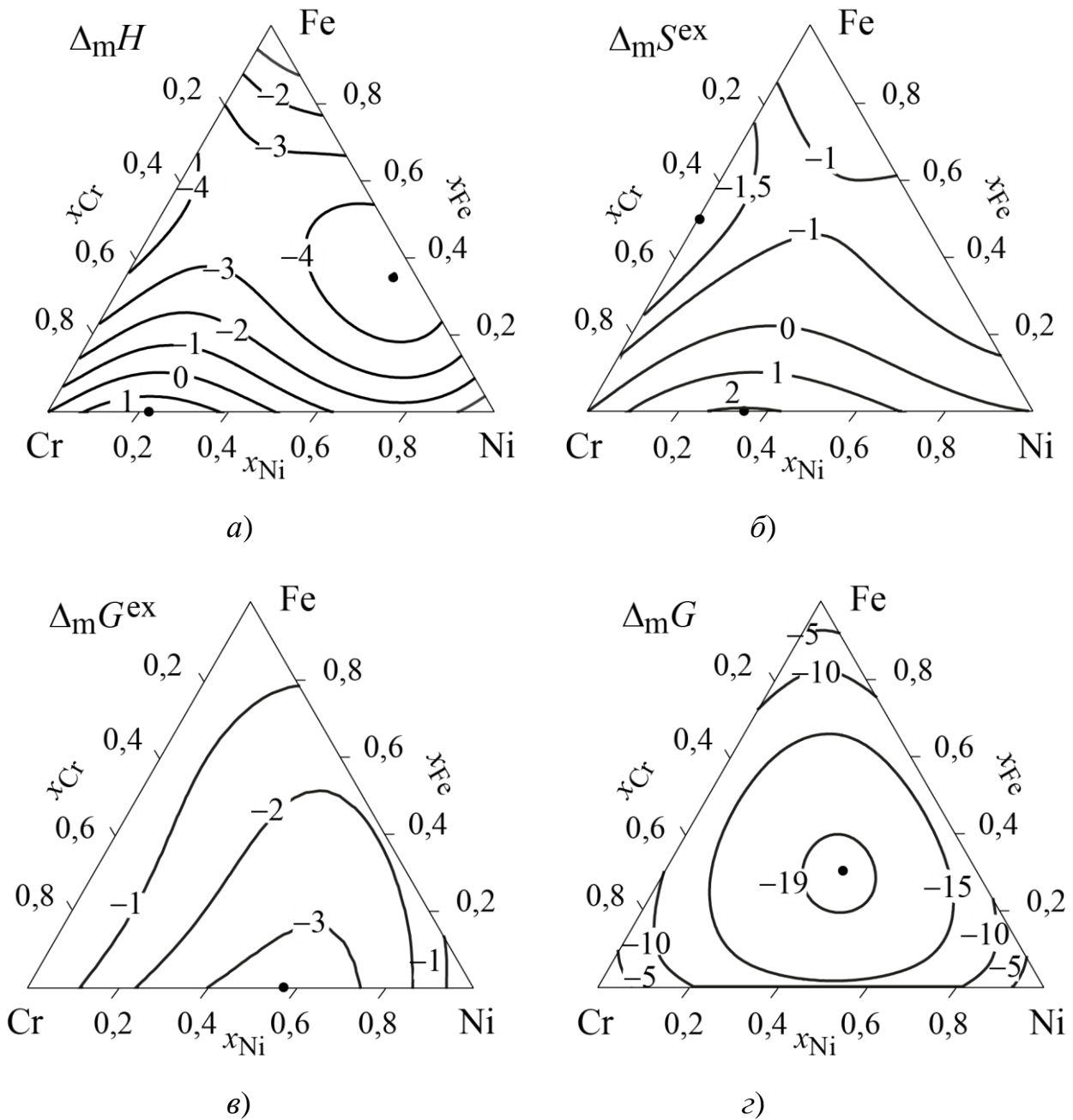


Рисунок 31 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cr–Fe–Ni при 1873 К: а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль; б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К); в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль; г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль

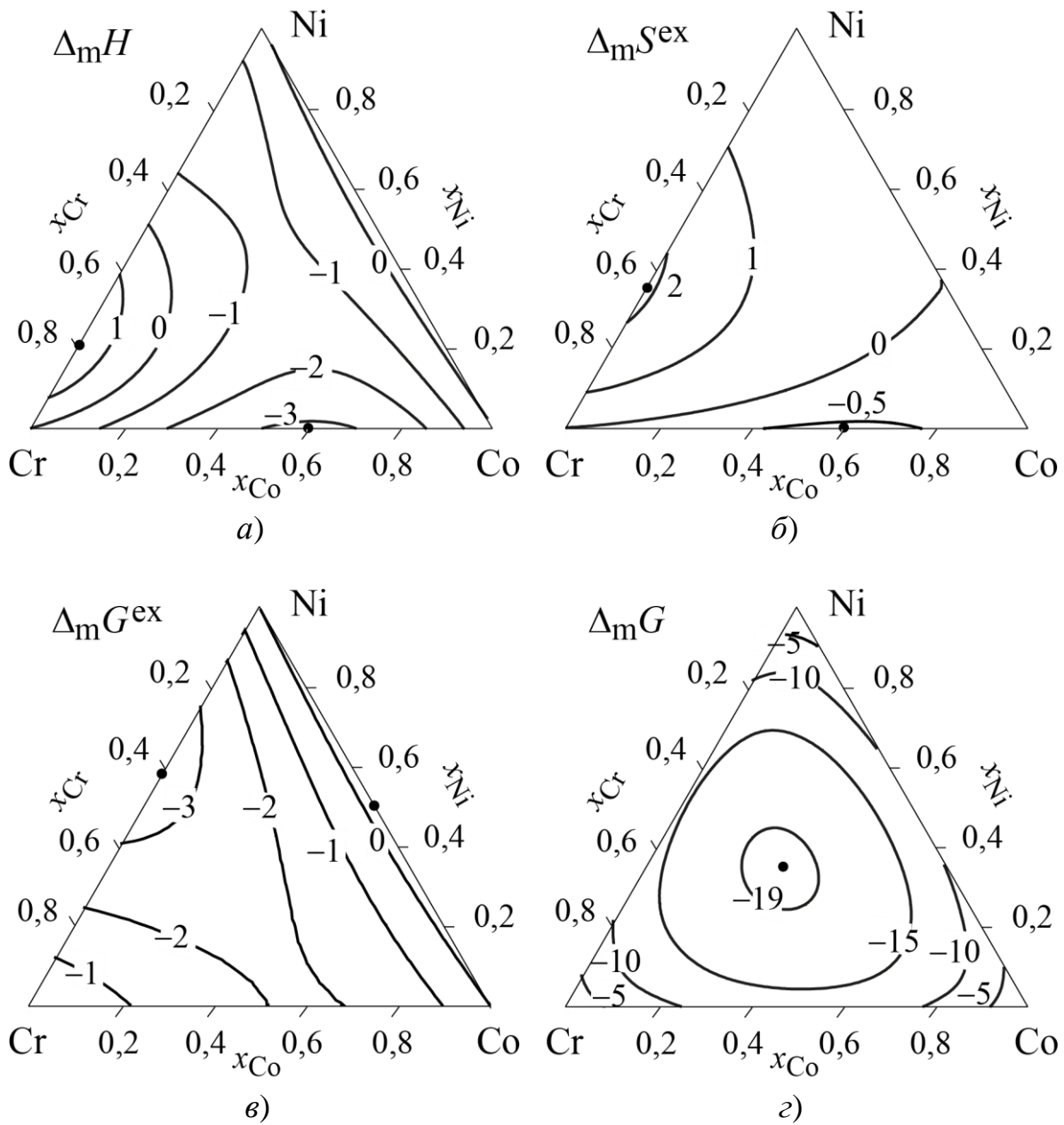


Рисунок 32 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cr–Co–Ni при 1873 К: а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль; б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К); в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль; г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль

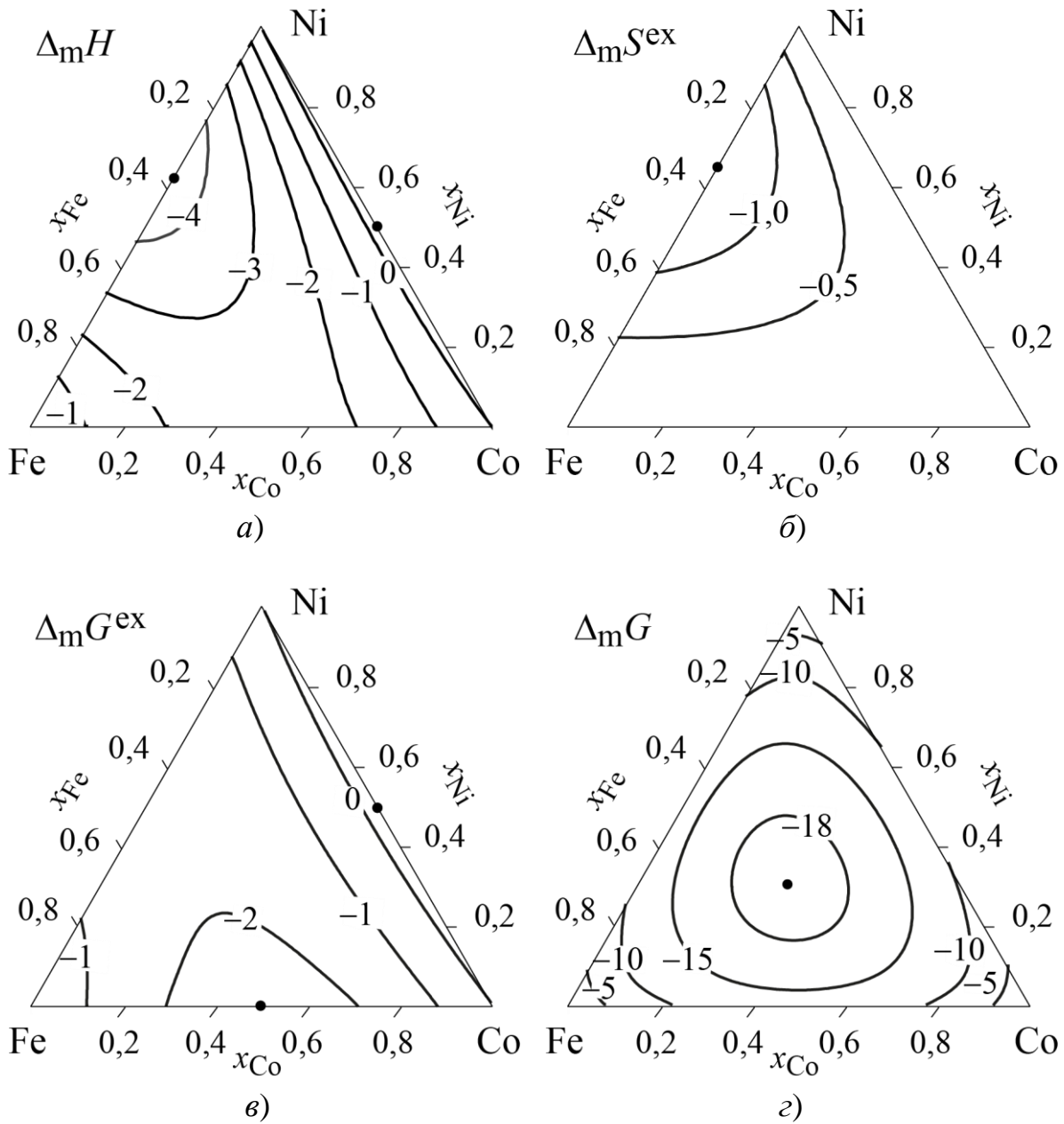


Рисунок 33 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Fe–Co–Ni при 1873 К: а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль; б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К); в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль; г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль

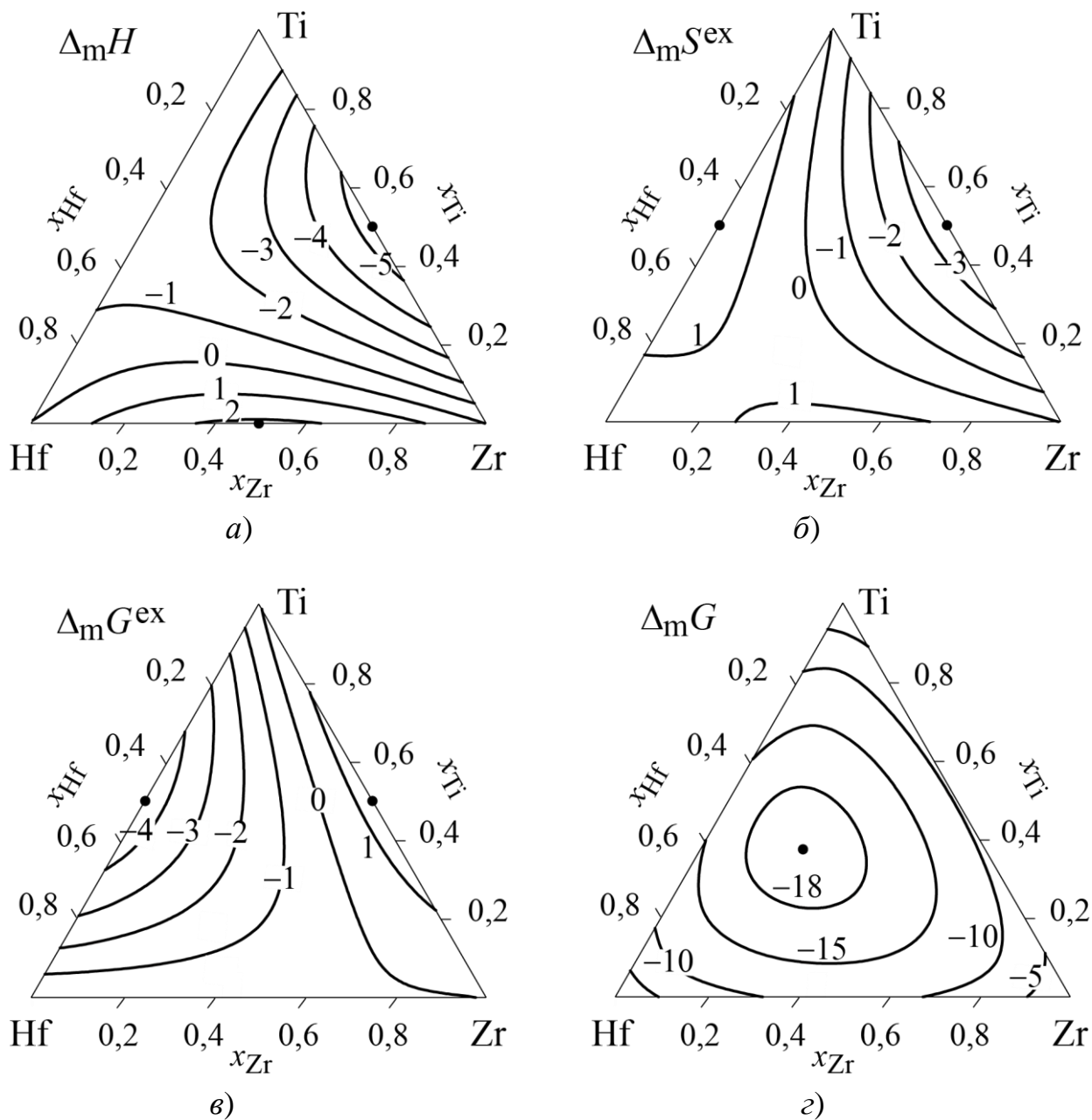


Рисунок 34 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Ti–Zr–Hf при 1873 К: а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль; б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К); в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль; г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль



від'ємні (в системі Cr–Fe–Co – виключно від'ємні) значення, які в мінімумах не перевищують  $-5$  кДж/моль, як це видно з рисунків 30, а–34, а. Надлишкові ентропії змішування можуть бути від'ємними на всьому концентраційному трикутнику, як у випадку систем Cr–Fe–Co та Fe–Co–Ni (рисунки 30, б і 33, б), або знакозмінними, як для систем Cr–Fe–Ni, Cr–Co–Ni, Ti–Zr–Hf (рисунки 31, б, 32, б і 34, б), але їхні значення не виходять за межі  $-4...2$  Дж/(моль·К). Для надлишкової енергії Гіббса змішування при 1873 К властиві переважно від'ємні значення, рисунки 30, в–34, в, які вкладаються в діапазон  $-5...2$  кДж/моль. Надлишкова теплоємність рідких сплавів цих систем, відповідно до параметрів, які прийняті в базі даних, дорівнює нулю, тому функції  $\Delta_m H$  і  $\Delta_m S^{ex}$  не залежать від температури.

Концентраційний хід ізоліній надлишкових термодинамічних функцій змішування розплавів цих систем свідчить про те, що він визначається характерними для них слабкими парними взаємодіями. Зрозуміло, що внесок потрійної взаємодії у термодинамічні властивості рідких сплавів цих систем не може бути великим. Тим не менше, база даних містить параметри  $L_{Me}^L$  для розплавів Cr–Fe–Ni. Необхідно зауважити, що ці параметри були визначені не за результатами експериментальних досліджень термодинамічних властивостей рідких сплавів, а як результат термодинамічного опису системи виключно за даними про фазові перетворення в них.

Порівнюючи ізотерми інтегральної енергії Гіббса змішування рідких сплавів, розраховані при 1873 К, рисунки 30, г–34, г, з відповідним внеском  $\Delta_m G^{id}$ , показаним на рисунку 25, б, легко прийти до висновку про визначальний внесок ідеальної складової  $\Delta_m G^{id}$  у значення і топологію функції  $\Delta_m G$ . Як видно з відповідних рисунків, мінімальні значення інтегральної енергії Гіббса для рідких сплавів, які розглядаються в даному підрозділі, змінюються в межах  $-18,9...-19,4$  кДж/моль і розташовані поблизу еквіатомного сплаву.

Відносний внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування при еквіатомному складі становить близько 90%. Температурна залежність функції  $\Delta_m G$  в системах з таким типом взаємодії компонентів у більшій мірі пов'язана з температурною залежністю її ідеальної складової. Тобто, при зниженні температури термодинамічна стабільна стабільність рідких сплавів зменшується пропорційно  $\Delta_m G^{id}$ . Розрахунки показують, що таке зменшення не призводить до незмішуваності рівноважної або переохолодженої рідкої фази.

Термодинамічні властивості рідких сплавів Ti–Zr–Hf були визначені розрахунком з параметрів, властивих для граничних двокомпонентних систем. Надлишкові термодинамічні функції змішування цієї трикомпонентної системи є знаковмінними, рисунок 34, що є наслідком суперпозиції протилежних за знаком, але незначних за абсолютними значеннями відповідних функцій у граничних двокомпонентних системах. Мінімальна енергія Гіббса змішування трикомпонентних розплавів Ti–Zr–Hf становить  $-19,0$  кДж/моль при  $Ti_{0,38}Zr_{0,22}Hf_{0,40}$ .

### **3.3 Системи з переважно сильними від'ємними відхиленнями термодинамічних властивостей від ідеальності**

Особливістю аморфоутворюючих розплавів є сильна взаємодія різносортних атомів в них, яка визначає притаманні цим розплавам термодинамічні властивості і особливості будови. Термодинамічні властивості таких розплавів виявляють від'ємні відхилення від ідеальної поведінки. В цьому плані найбільш обговорюваним моментом є від'ємні значення інтегральної ентальпії змішування – ознака, яка, на теперішній час, набула ваги одного з критеріїв для пошуку нових аморфоутворюючих систем і розплавів оптимальних складів. Характерною рисою будови таких розплавів є утворення

в них ближнього хімічного порядку між різносортовними атомами – локальних атомних конфігурацій, які формуються в гомогенній рідкій фазі і відрізняються від конфігурацій для відповідних кристалічних сплавів.

Розплавам з таким типом взаємодії компонентів властива складна температурно-концентраційна залежність термодинамічних функцій змішування. Для них, у загальному випадку, спостерігається концентраційна залежність, далека від симетричної відносно еквіатомного складу та підсилення від’ємних відхилень від ідеальності зі зниженням температури, і ця тенденція є характерною як для рівноважних розплавів, так і в температурній області переохолодження. Для опису складної залежності термодинамічних функцій змішування на композиційному трикутнику і в широкому інтервалі температур нами використана модель асоційованого розчину. Як вже було зазначено вище, у рамках МАР металевий розплав розглядають як систему частинок, які взаємодіють, і в якій встановлюється хімічна рівновага між одноатомними частинками компонентів і асоціатами з них. Таке уявлення узгоджується із сильною взаємодією компонентів аморфоутворюючих розплавів. Раніше різні групи авторів продемонстрували ефективність МАР для опису термодинамічних властивостей розплавів аморфоутворюючих систем [20, 46, 50, 52, 53, 55, 129–131].

Розглянуті в даному підрозділі аморфоутворюючі системи за металохімічними властивостями компонентів, які входять до їх складу, можна розділити на дві підгрупи. Системи першої підгрупи складені з двох  $3d$ -металів і IVB-метала. Ці системи формують гомологічні ряди Fe–Ni–(Ti,Zr,Hf), Cu–Fe–(Ti,Zr,Hf) і Cu–Ni–(Ti,Zr,Hf). Системи другої підгрупи утворені одним  $3d$ -металом і двома IVB-металами. Їм відповідають гомологічні ряди (Fe,Ni,Cu)–Ti–Zr, (Fe,Ni,Cu)–Ti–Hf і (Ni,Cu)–Zr–Hf. Саме в такій послідовності вони будуть розглянуті нижче.

**3.3.1 Системи Fe–Ni–(Ti, Zr, Hf)** є важливими для створення широкого спектру матеріалів сучасної промисловості, таких як жароміцні сплави, сплави (включно з високоентропійними) з ефектом пам'яті форми, інвари, поглиначі водню, високотемпературні Ni-вмісні припої та ін. Доведеною є важливість цих систем для створення аморфних сплавів з унікальним комплексом механічних, електричних і магнітних властивостей, об'ємних аморфних високоміцних Hf-вмісних сплавів з високою питомою вагою.

Інформація про фазові рівноваги і термодинамічні властивості фаз системи **Fe–Ni–Ti** була узагальнена в її термодинамічному описі [87]. Проекції поверхонь ліквідуса і солідуса показані на рисунку 35. В системі Fe–Ni–Ti утворюються сім кристалічних фаз: ( $\gamma$ Fe,Ni), ( $\alpha$ Ti), ( $\alpha$ Fe, $\beta$ Ti), Fe<sub>2</sub>Ti, (Fe,Ni)Ti, Ni<sub>3</sub>Ti, NiTi<sub>2</sub>. Всі двокомпонентні ІМС мають області гомогенності в трикомпонентній системі. Між ізоструктурними фазами FeTi та NiTi утворюється безперервний ряд твердого розчину. На поверхні ліквідуса діаграми стану (рисунок 35, а) присутні області первинної кристалізації фаз ( $\gamma$ Fe,Ni), ( $\alpha$ Fe, $\beta$ Ti), Fe<sub>2</sub>Ti, (Fe,Ni)Ti, Ni<sub>3</sub>Ti, NiTi<sub>2</sub>. Серед них, в центральній частині концентраційного трикутника, можна відзначити домінуючі області Fe<sub>2</sub>Ti, (Fe,Ni)Ti та Ni<sub>3</sub>Ti фаз. На поверхні первинної кристалізації (Fe,Ni)Ti-фази присутній мінімум 1539 К, який відповідає конгруентному плавленню фази складу Fe<sub>0,26</sub>Ni<sub>0,24</sub>Ti<sub>0,50</sub>. Трикомпонентна рідка фаза бере участь в чотирьох нонваріантних чотирифазних реакціях, які перебігають в температурному інтервалі 1308...1541 К. На моноваріантних кривих присутні екстремуми. На поверхні солідуса діаграми стану (рисунок 35, б) показані обмежені області гомогенності фаз ( $\alpha$ Fe, $\beta$ Ti), Fe<sub>2</sub>Ti, Ni<sub>3</sub>Ti, NiTi<sub>2</sub>, безперервна область гомогенності (Fe,Ni)Ti-фази і протяжна область гомогенності ( $\gamma$ Fe,Ni)-фази.

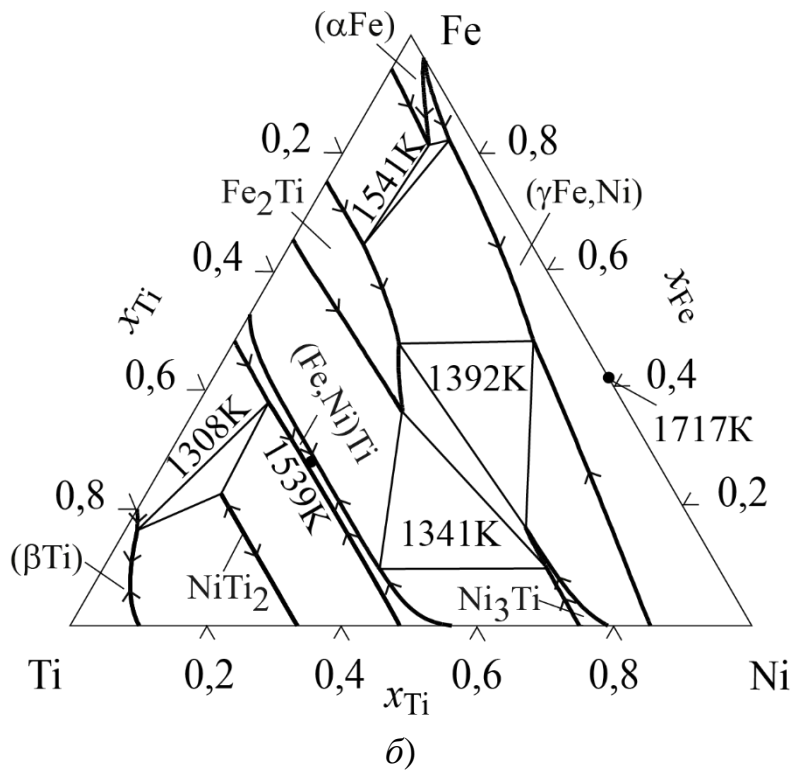
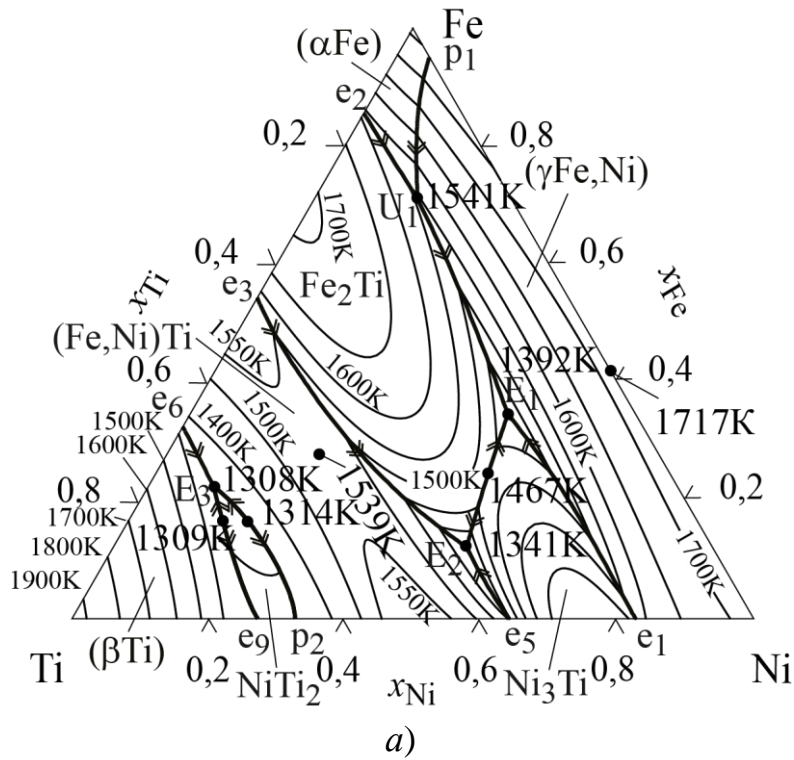


Рисунок 35– Проекції поверхонь ліквідуса (а) та солідуса (б) системи Fe–Ni–Ti [87]

На рисунку 36 показані ізотерми термодинамічних функцій змішування рідких сплавів системи Fe–Ni–Ti при 1873 К. При їхньому моделюванні були використані параметри моделей термодинамічних властивостей розплавів граничних двокомпонентних систем: з асоціатами Ni<sub>3</sub>Ti і NiTi для системи Ni–Ti; з набором асоціатів Fe<sub>2</sub>Ti та FeTi для системи Fe–Ti; з поліномами Редліха-Кістера для системи Fe–Ni. Термодинамічні властивості рідких сплавів кожної з граничних двокомпонентних систем демонструють від’ємні відхилення від закону Рауля. Для опису внеску потрійної взаємодії було використано вираз (27), який враховує параметри  $L_{\text{Fe}}^L$ ,  $L_{\text{Ni}}^L$  і  $L_{\text{Ti}}^L$ . Відповідні параметри представлені в таблиці 2. З рисунка 36 видно, що функції  $\Delta_m H$  (рисунок 36, а),  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  (рисунок 36, б) і  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  (рисунок 36, в) є від’ємними на всьому концентраційному трикутнику і досягають мінімальних значень в системі Ni–Ti. Топологія поверхонь надлишкових термодинамічних функцій змішування вказує на переважну роль парної взаємодії нікелю і титану в даній системі, а також на значний внесок ентальпійної складової до енергії взаємодії. Мінімальне значення ентальпії змішування становить –42,0 кДж/моль для сплаву Ni<sub>0,58</sub>Ti<sub>0,42</sub>, рисунок 36, а. Від’ємні значення  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  можуть бути пов’язані з хімічним упорядкуванням в розплавах, інтерпретованим в рамках МАР як утворення асоціатів. Мінімум функції  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  міститься у двокомпонентній системі Ni–Ti і становить –12,3 Дж/(моль·К) при Ni<sub>0,65</sub>Ti<sub>0,35</sub>. Від’ємні значення функції  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  свідчать про стабілізацію рідкої фази при її утворенні з чистих компонентів. Мінімальне значення цієї функції становить –19,2 кДж/моль для сплаву Ni<sub>0,55</sub>Ti<sub>0,45</sub>, рисунок 36, в. Надлишкова теплоємність розплавів системи Fe–Ni–Ti є додатною (рисунок 36, д). Максимальне значення функції  $\Delta C_p^{\text{ex}}$  відповідає трикомпонентній області та становить 30,1 Дж/(моль·К) при Fe<sub>0,25</sub>Ni<sub>0,22</sub>Ti<sub>0,53</sub>. Мінімальне значення функції  $\Delta_m G$  знаходиться в області трикомпонентних

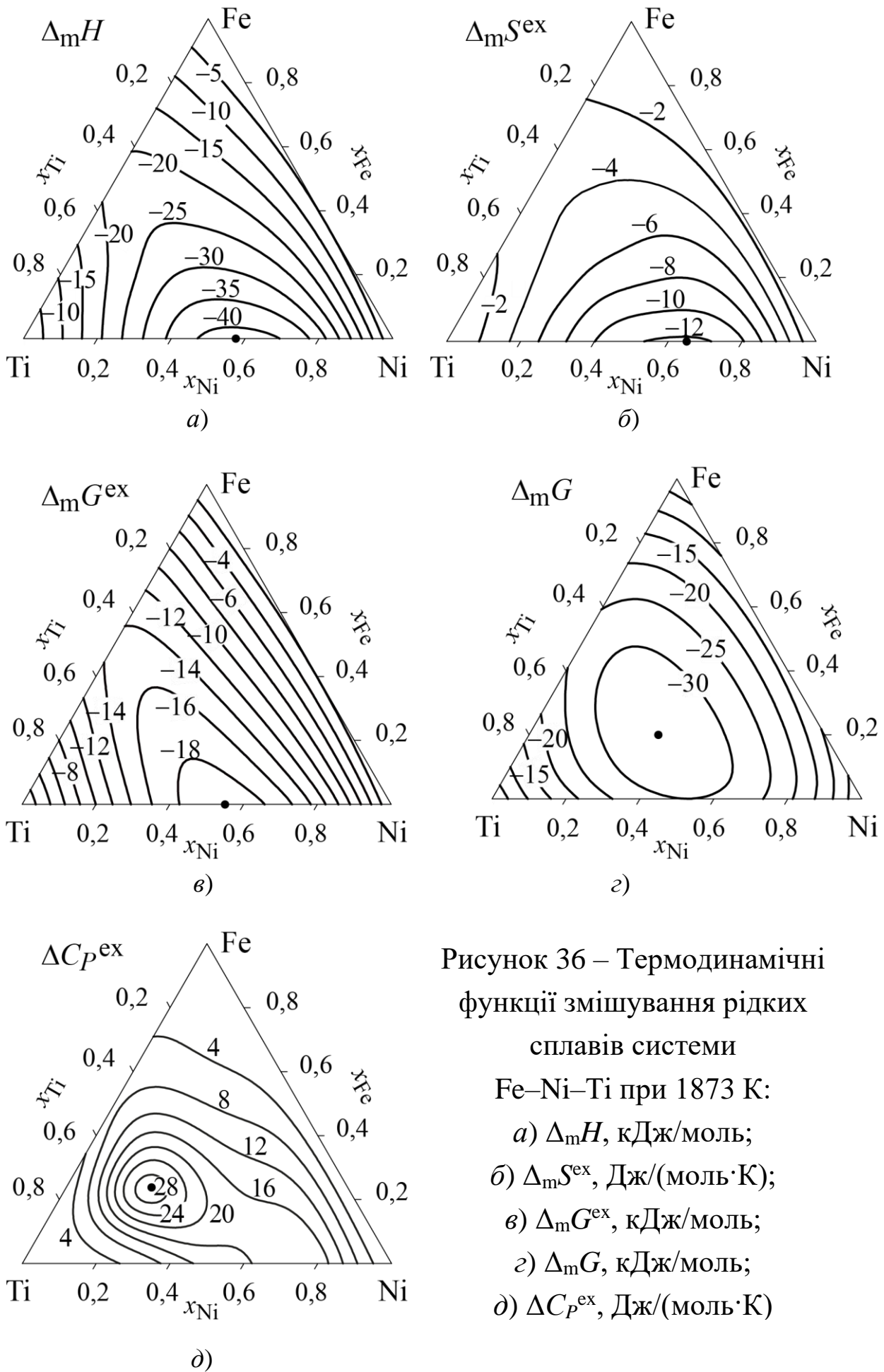


Рисунок 36 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Fe–Ni–Ti при 1873 К:

а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;

б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);

в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;

г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль;

д)  $\Delta C_p^{ex}$ , Дж/(моль·К)

сплавів і досягає  $-33,8$  кДж/моль при  $\text{Fe}_{0,20}\text{Ni}_{0,35}\text{Ti}_{0,45}$ , рисунок 36, *г*. Знаходження мінімального значення функції в трикомпонентній області свідчить про істотний внесок конфігураційної складової в сумарну термодинамічну стабільність фази.

Термодинамічні властивості рідких сплавів системи **Fe–Ni–Zr** були змодельовані з врахуванням параметрів MAP для систем Fe–Zr і Ni–Zr, параметрів моделі Редліха-Кістера для системи Fe–Ni і параметрів потрійної взаємодії  $L_{\text{Fe}}^{\text{L}}$ ,  $L_{\text{Ni}}^{\text{L}}$  і  $L_{\text{Zr}}^{\text{L}}$ , таблиця 2. Інтегральна ентальпія змішування  $\Delta_m H$ , надлишкова ентропія  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  і енергія Гіббса  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  змішування, надлишкова теплоємність  $\Delta C_p^{\text{ex}}$  і енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G$  розплавів системи Fe–Ni–Zr при температурі 1873 К, показані на рисунку 37, демонструють суттєві від'ємні відхилення від ідеальності. Від'ємні значення інтегральної ентальпії змішування свідчать про інтенсивну хімічну взаємодію компонентів розплавів у всій концентраційній області, рисунок 37, *а*. Мінімальне значення ентальпії змішування становить  $-46,3$  кДж/моль при  $\text{Ni}_{0,61}\text{Zr}_{0,39}$ . Від'ємні значення надлишкової ентропії змішування  $\Delta_m S^{\text{ex}}$ , рисунок 37, *б*, вказують на тенденцію до хімічного впорядкування між компонентами розплаву. Мінімум даної функції складає  $-15,0$  Дж/(моль·К) при  $\text{Ni}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}$ . На рисунку 37, *в* показана надлишкова енергія Гіббса змішування, для якої характерні від'ємні значення у всьому концентраційному трикутнику. Мінімальне значення функції припадає на двокомпонентну систему Ni–Zr і дорівнює  $-18,8$  кДж/моль при  $\text{Ni}_{0,55}\text{Zr}_{0,45}$ . Функція  $\Delta C_p^{\text{ex}}$  (рисунок 37, *д*) приймає додатні значення у всій концентраційній області. Максимум надлишкової теплоємності припадає на трикомпонентну область і складає  $27,9$  Дж/(моль·К) при  $\text{Fe}_{0,05}\text{Ni}_{0,72}\text{Zr}_{0,23}$ . Результати розрахунку енергії Гіббса змішування розплавів системи при 1873 К в рамках MAP представлені на рисунку 37, *е*. Функція досягає мінімуму  $-32,0$  кДж/моль в трикомпонентній області при  $\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,40}\text{Zr}_{0,45}$ .



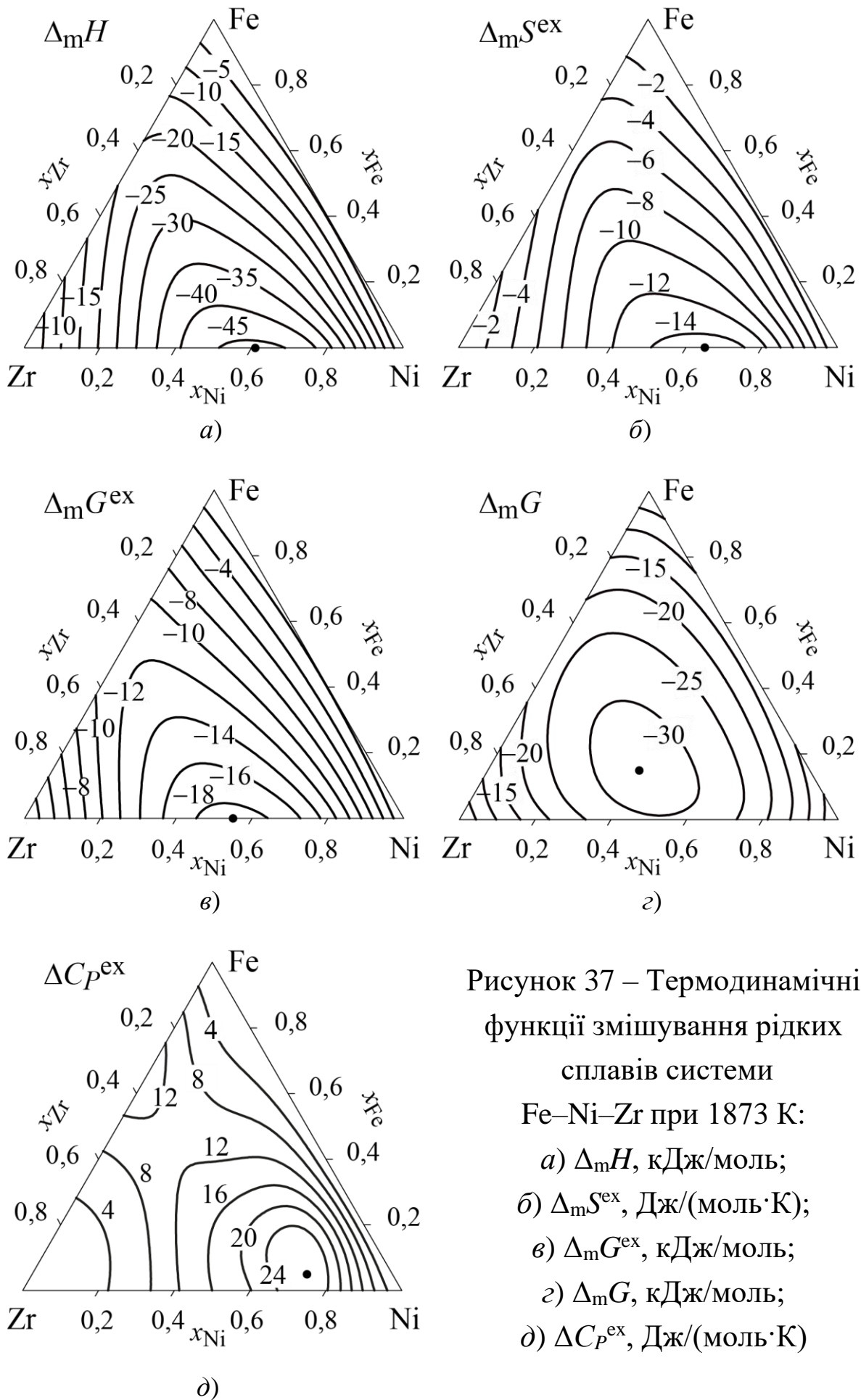
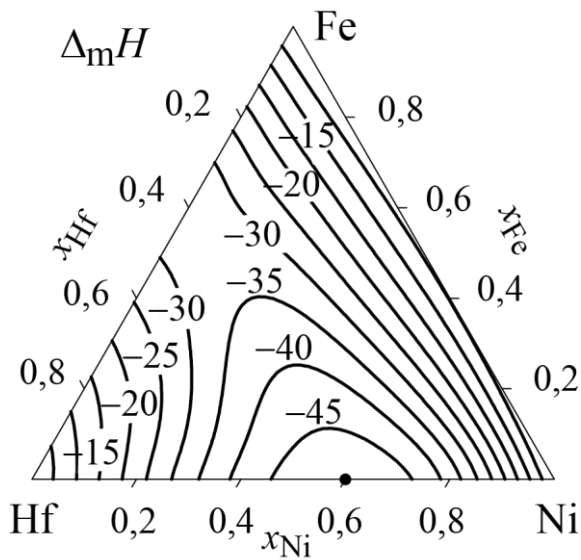


Рисунок 37 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Fe–Ni–Zr при 1873 К:  
 а)  $\Delta_m H$ , кДЖ/МОЛЬ;  
 б)  $\Delta_m S^{ex}$ , ДЖ/(МОЛЬ·К);  
 в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДЖ/МОЛЬ;  
 г)  $\Delta_m G$ , кДЖ/МОЛЬ;  
 д)  $\Delta C_p^{ex}$ , ДЖ/(МОЛЬ·К)

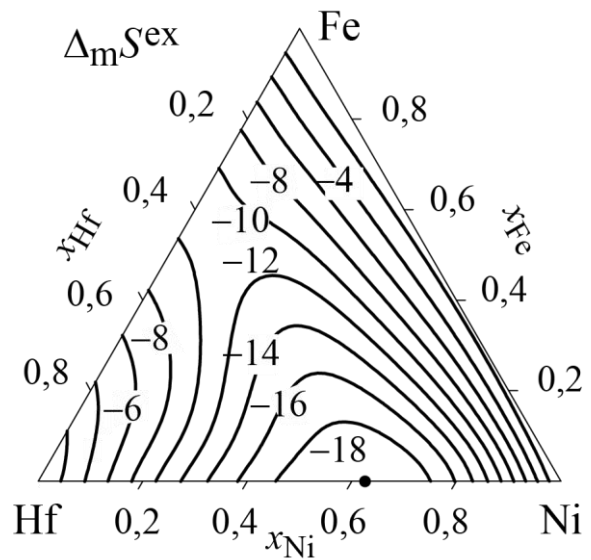
Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи **Fe–Ni–Hf** були розраховані з використанням параметрів МАР для систем Fe–Hf і Ni–Hf, параметрів математичної моделі (17) для системи Fe–Ni і параметрів потрійної взаємодії:  $L_{\text{Fe}}^L$ ,  $L_{\text{Ni}}^L$  і  $L_{\text{Hf}}^L$ . Концентраційна залежність термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Fe–Ni–Hf при 1873 К показана на рисунку 38. Інтегральна ентальпія змішування є від'ємною і демонструє мінімальне значення  $-48,8$  кДж/моль при  $\text{Ni}_{0,60}\text{Hf}_{0,40}$ . Від'ємні значення  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  свідчать про хімічне упорядкування в рідких сплавах і, в рамках МАР, можуть бути пояснені утворенням асоціатів. Мінімум функції  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  є пов'язаним з двокомпонентною системою Ni–Hf і становить  $-19,9$  Дж/(моль·К) при  $\text{Ni}_{0,63}\text{Hf}_{0,37}$ , рисунок 38, б. Від'ємні значення функції  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  свідчать про стабілізацію рідкої фази при її утворенні з чистих компонентів. Мінімальне значення цієї функції становить  $-13,0$  кДж/моль при  $\text{Fe}_{0,57}\text{Hf}_{0,43}$ , рисунок 38, в. Надлишкова теплоємність розплавів системи Fe–Ni–Hf (рисунок 38, д) додатна, при цьому її максимальне значення припадає на двокомпонентну систему Ni–Hf і складає  $54$  Дж/(моль·К) при  $x_{\text{Hf}} = 0,28$ .

Енергія Гіббса змішування рідких сплавів системи, як видно з рисунку 38, з, є від'ємною. Мінімальне значення функції  $\Delta_m G$  знаходиться в області трикомпонентних сплавів і досягає  $-28,4$  кДж/моль при  $\text{Fe}_{0,30}\text{Ni}_{0,25}\text{Hf}_{0,45}$ . Знаходження мінімального значення енергії Гіббса змішування в області трикомпонентних розплавів свідчить про істотний внесок конфігураційної складової в сумарну термодинамічну стабільність рідкої фази.

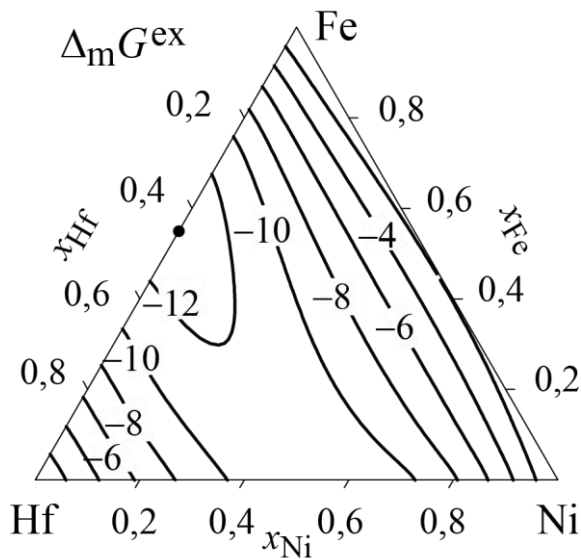
Розглянуті вище термодинамічні властивості рідких сплавів систем Fe–Ni–Ti, Fe–Ni–Zr і Fe–Ni–Hf вказують на властиві для них значні від'ємні відхилення від ідеальності. Для концентраційної залежності їхніх термодинамічних функцій змішування можна визначити багато спільних рис. Функція  $\Delta_m H$  має від'ємні значення на всьому концентраційному трикутнику, рисунки 36, а, 37, а і 38, а.



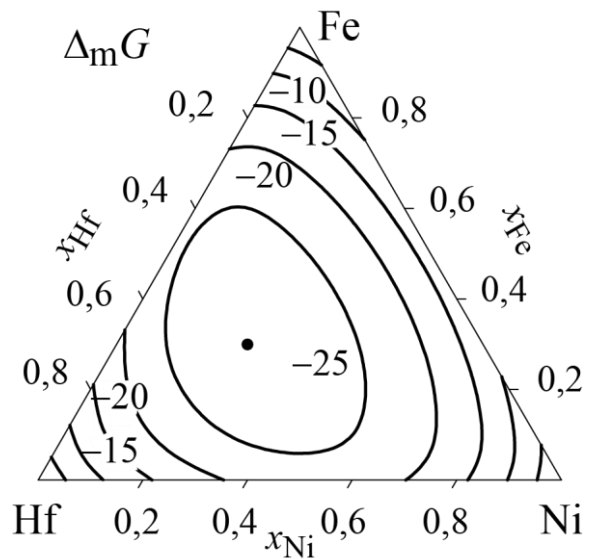
а)



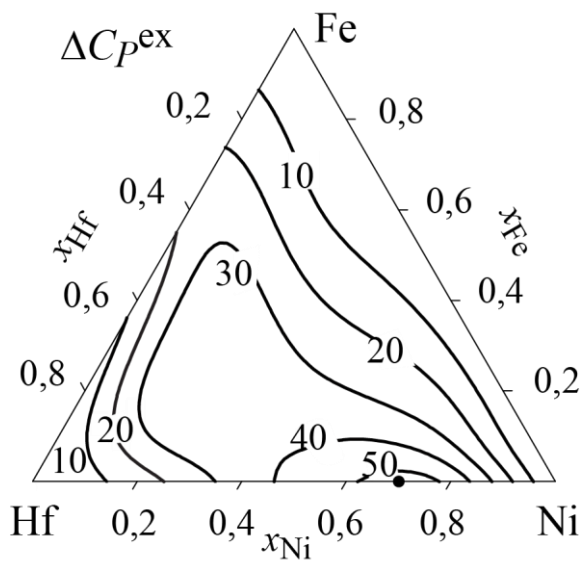
б)



в)



г)



д)

Рисунок 38 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи

Fe–Ni–Hf при 1873 К:

а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;

б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);

в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;

г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль;

д)  $\Delta C_p^{ex}$ , Дж/(моль·К)

Мінімальні значення інтегральної ентальпії змішування, які свідчать про найбільш інтенсивну хімічну взаємодію компонентів розплавів, приходяться на двокомпонентні системи Ni–IVB-метал, що вказує на виключно важливу роль парних взаємодій NiTi, NiZr і NiHf в енергетиці сплавоутворення розглянутих систем.

Для надлишкової ентропії змішування  $\Delta_m S^{ex}$  розплавів також спостерігаються від'ємні значення в усій концентраційній області, рисунки 36, б, 37, б і 38, б. Мінімальні значення функції для кожної з трикомпонентних систем знаходяться в граничній системі Ni–IVB-метал. Найбільший за абсолютною величиною внесок ентропійної складової в надлишкові термодинамічні функції змішування спостерігається для розплавів Fe–Ni–Hf і пов'язаний із системою Ni–Hf.

Для надлишкової енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G^{ex}$  розплавів при 1873 К (рисунки 36, в, 37, в і 38, в) характерні від'ємні значення на всьому концентраційному трикутнику, що свідчить про стабілізацію рідкої фази при її утворенні з чистих компонентів. Топологія поверхні ізотерм надлишкової енергії Гіббса  $\Delta_m G^{ex}$  (рисунки 36, в, 37, в і 38, в) подібна до представлених на рисунках 36, а, 37, а і 38, а результатів для інтегральної ентальпії змішування  $\Delta_m H$ , що вказує не тільки на переважну роль парних взаємодій в даних системах, а також на значний внесок ентальпійної складової до надлишкової енергії Гіббса змішування.

Як і у випадку функцій  $\Delta_m H$  і  $\Delta_m S^{ex}$ , мінімальне значення функції  $\Delta_m G^{ex}$  рідких сплавів Fe–Ni–Ti, Fe–Ni–Zr зберігає своє положення у двокомпонентних системах з нікелем – Ni–Ti і Ni–Zr відповідно (рисунки 36, в і 37, в). В системі Fe–Ni–Hf, на відміну від двох вищезгаданих, мінімум надлишкової енергії Гіббса змішування знаходиться в двокомпонентній системі Fe–Hf (рисунок 38, в). Поясненням знаходженню мінімального значення  $\Delta_m G^{ex}$  рідких сплавів Fe–Ni–Hf у двокомпонентній системі Fe–Hf може бути зауважений раніше для неї найбільший внесок надлишкової ентропійної складової. Саме через компенсацію властивих розплавам системи Fe–Ni–Hf найбільших за абсолютною величиною

ентальпійної і надлишкової ентропійної складових значення функції  $\Delta_m G^{ex}$  є найменшими за абсолютною величиною серед трьох розглянутих систем.

Для топології енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$  рідких сплавів трикомпонентних аморфоутворюючих систем Fe–Ni–(Ti, Zr, Hf) при 1873 К (рисунки 36, з, 37, з і 38, з) характерною рисою є знаходження мінімуму функції всередині концентраційного трикутника. Це пояснюється значним внеском ідеальної складової в енергію Гіббса змішування. Наприклад, при 1873 К для еквіатомних трикомпонентних сплавів  $\Delta_m G^{id} = -17,1$  кДж/моль, що для розглянутих систем становить 50–60 % від величини  $\Delta_m G$ .

Надлишкова теплоємність  $\Delta C_p^{ex}$  рідких сплавів систем Fe–Ni–(Ti, Zr, Hf) (рисунки 36, д, 37, д і 38, д) додатна і свідчить про те, що зі зниженням температури властиві термодинамічним функціям змішування від'ємні відхилення від ідеальності будуть зростати. Як приклад, розглянемо результати розрахунку температурної залежності термодинамічних функцій змішування розплавів системи Fe–Ni–Zr в інтервалі 800...1873 К. Для даної системи, як і для інших систем у подальшому, розрахунок був проведений в припущенні, що параметри MAP не залежать від температури.

Як видно з рисунку 37, а і рисунків 39, а, в, д, від'ємні значення інтегральної ентальпії змішування розплавів Fe–Ni–Zr збільшуються за абсолютною величиною зі зниженням температури. Ця тенденція зберігається в широкій температурній області, що включає інтервал існування рівноважних і переохолоджених розплавів. При цьому, мінімальне значення функції  $\Delta_m H$  ще сильніше зміщується в область сплавів, багатих на нікель. Надлишкова ентропія змішування трикомпонентних розплавів Fe–Ni–Zr (рисунок 37, б і рисунок 39, б, з, е) і їхня надлишкова енергія Гіббса змішування (рисунок 37, в і рисунки 40, а, в, д) також демонструють зменшення значень при зниженні температури. Температурна залежність функції  $\Delta_m S^{ex}$  вказує на зростання хімічного упорядкування в розплавах при переохолодженні.

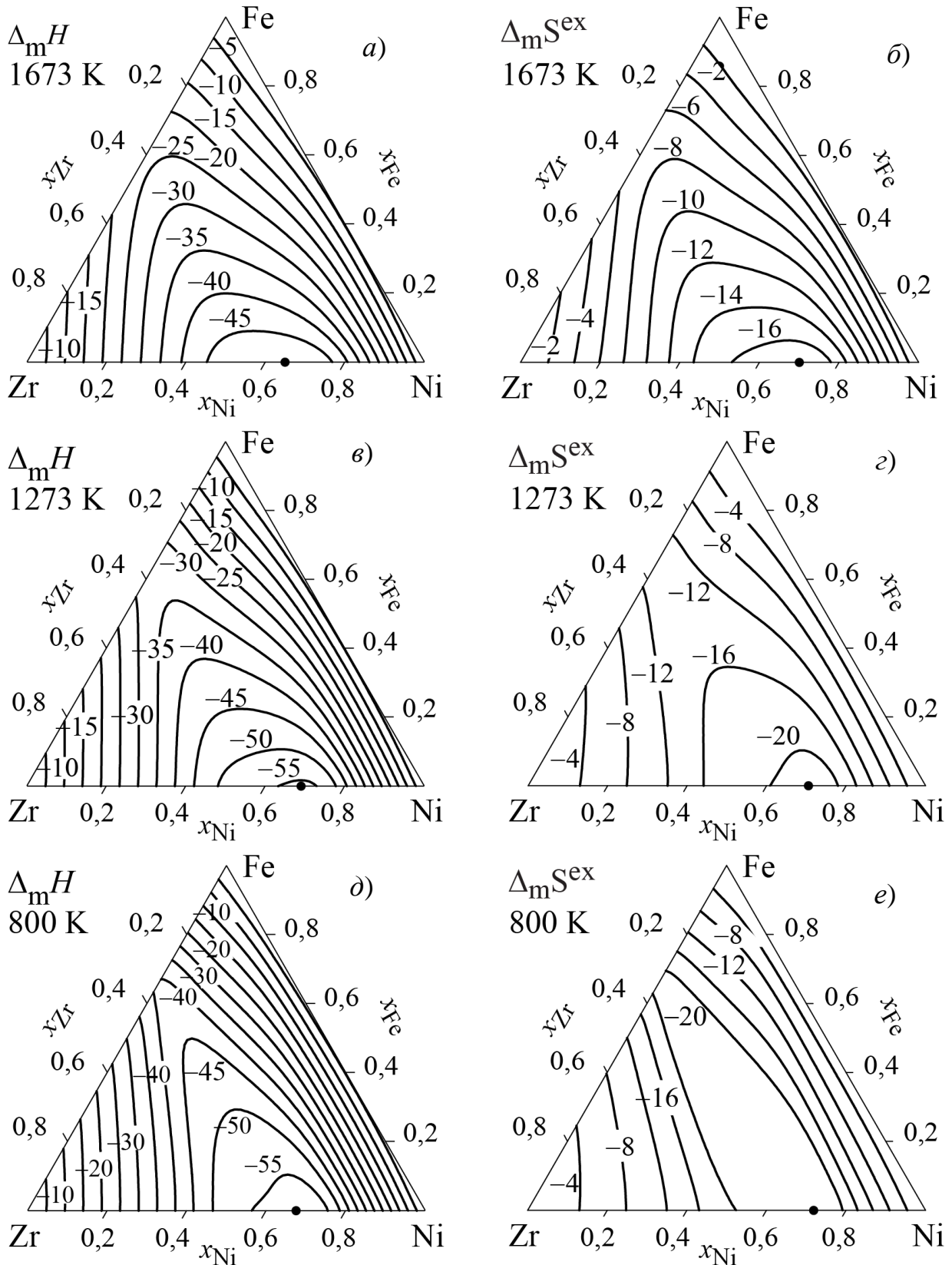


Рисунок 39 – Інтегральні термодинамічні функції змішування рідких сплавів Fe–Ni–Zr, розраховані в рамках МАР в інтервалі 800...1673 К: а, в, д – ентальпія  $\Delta_m H$  (кДж/моль); б, г, е – надлишкова ентропія  $\Delta_m S^{ex}$  (Дж/(моль К))

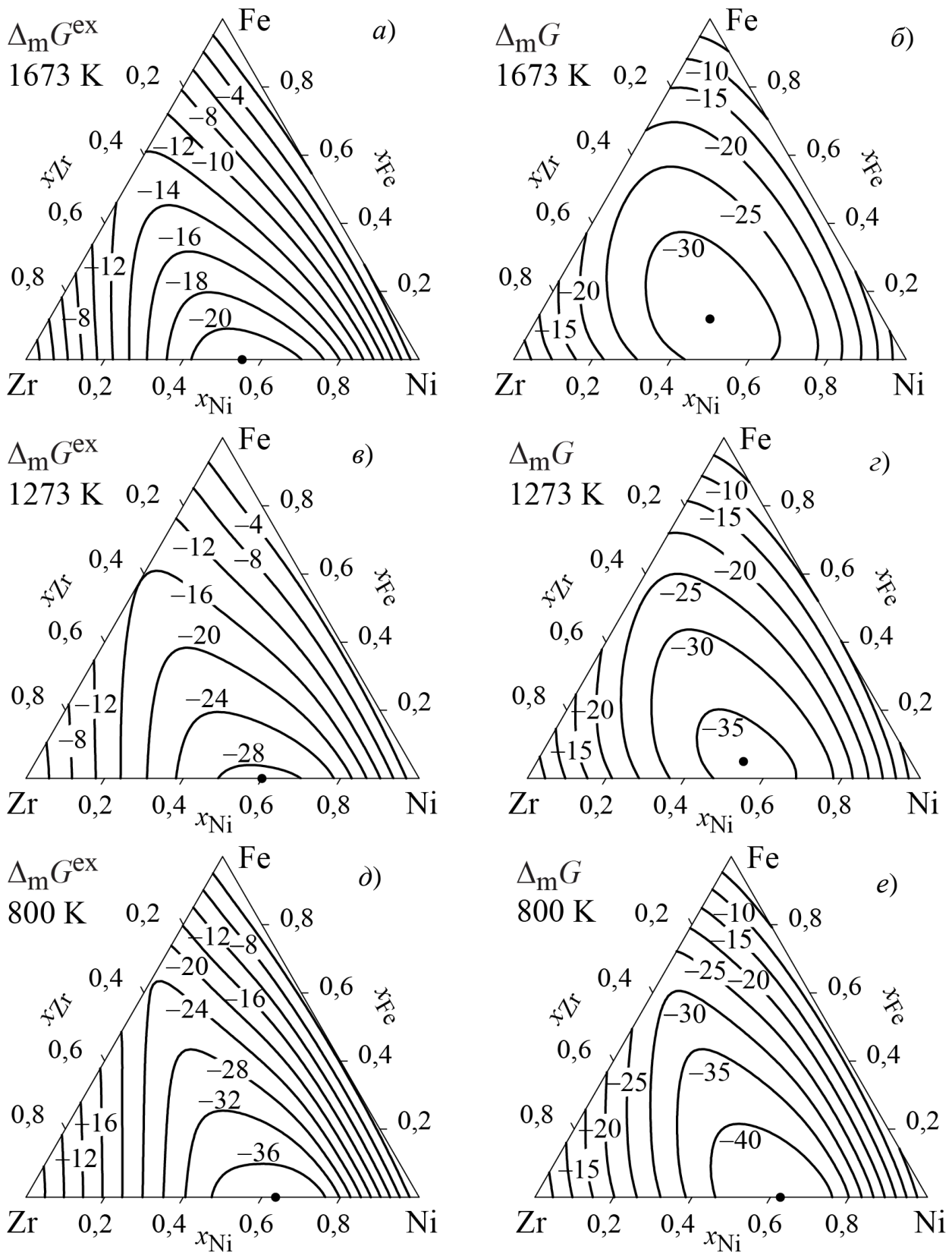


Рисунок 40 – Інтегральні термодинамічні функції змішування рідких сплавів Fe–Ni–Zr, розраховані в рамках МАР в інтервалі 800...1673 К: *а, в, д* – надлишкова енергія Гіббса  $\Delta_m G^{ex}$  (кДж/моль); *б, г, е* – енергія Гіббса  $\Delta_m G$  (кДж/моль)

В розглянутому інтервалі температур мінімуми функцій  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m S^{ex}$  і  $\Delta_m G^{ex}$  зберігають своє положення в граничній системі Ni–Zr, що вказує на домінування парної взаємодії нікелю з цирконієм, в той час коли парна взаємодія заліза з цирконієм відіграє помітну, але меншу роль.

Енергія Гіббса змішування розплавів Fe–Ni–Zr мало змінюється в інтервалі 1673...1873 К (рисунок 37, *г* і рисунок 40, *б*), про що свідчить майже незмінне положення ізолінії  $-30$  кДж/моль при зазначених температурах. При подальшому зниженні температури ця функція зростає за абсолютними значеннями, і її мінімум помітно зміщується в бік двокомпонентної системи Ni–Zr, як це видно з рисунків 40, *г*, *е*. Можливою причиною такого зміщення є зменшення за абсолютною величиною внеску ідеальної складової  $\Delta_m G^{id}$  при зниженні температури. Для сплаву еквіатомного складу внесок ідеальної складової при 800 К дорівнює  $-7,3$  кДж/моль, що становить близько 20 % від величини  $\Delta_m G$ .

**3.3.2 Системи Cu–Fe–(Ti,Zr,Hf)** є перспективними об'єктами для моделювання аморфізації розплавів з різним типом взаємодії компонентів. Як було зазначено і продемонстровано вище, аморфоутворюючі розплави – це розплави компонентів, які сильно взаємодіють. Для них характерні від'ємні відхилення надлишкових термодинамічних функцій змішування від закону Рауля. Завдяки саме такому характеру взаємодії компонентів та певному поєднанню параметрів їхньої атомної будови аморфоутворюючі розплави при переохолодженні можуть бути переведені у «заморожений» аморфний стан.

Оскільки металічні розплави, що аморфізуються при переохолодженні, знаходяться в метастабільному стані, в них, крім аморфного твердіння, можуть перебігати різні фазові перетворення, такі, наприклад, як розшарування на дві і більш рідкі фази. У зв'язку з тим, що швидке твердіння розплаву відбувається безпосередньо



після його розшарування, фази виділяються переважно у вигляді наночастинок, що збільшує інтерес дослідників до даних об'єктів. Якщо говорити про практичне застосування, то розробка аморфних сплавів, таких що розшаровуються, обумовлена необхідністю підвищення пластичності традиційних об'ємних аморфних сплавів, які, при надзвичайно високих показниках міцності, як правило, виявляються крихкими. Передбачається, що створення композитної мікроструктури, для якої характерний розподіл структурних складових розміром від декількох нанометрів до декількох мікрометрів в аморфній матриці, дозволить досягти більш високих показників пластичності. При цьому слід мати на увазі, що спектр композитних мікроструктур може бути дуже різноманітним. Залежно від ступеня схильності до аморфізації кожної з рідких фаз, що утворилися в ході розшарування переохолодженого розплаву, можливе формування композитів на кшталт «аморфне дисперсійне середовище – аморфна дисперсійна фаза» або «аморфне дисперсійне середовище – кристалічна дисперсійна фаза».

Згідно з термодинамічною теорією розчинів, розшарування може відбутися у фазі, термодинамічні властивості якої характеризуються додатними відхиленнями від закону Рауля. На перший погляд, це твердження входить у протиріччя із запропонованою вище характеристикою аморфоутворюючих розплавів як систем компонентів, які сильно взаємодіють. Водночас, як показано у ряді робіт [132–135], якщо система є багатокомпонентною, достатньо, щоб додатні відхилення від ідеальності спостерігалися у взаємодії як мінімум двох її компонентів. Таким чином, аморфні сплави, що розшаровуються, можуть бути отримані загартуванням з розплавів компонентів, які сильно взаємодіють, але включають «як мінімум одну пару атомів з додатною ентальпією змішування» [136]. У своєму огляді [136]

Д. Х. Кім наводить переконливі приклади систем, у яких отримано аморфні сплави з крапельною чи періодичною структурою.

У цьому смислі трикомпонентні розплави  $\text{Cu-Fe-(Ti,Zr,Hf)}$  представляють безперечний інтерес. Як було обговорено вище в підрозділі 2.3, розплави двокомпонентних систем  $\text{Cu-Ti}$ ,  $\text{Cu-Zr}$ ,  $\text{Cu-Hf}$ ,  $\text{Fe-Ti}$ ,  $\text{Fe-Zr}$ ,  $\text{Fe-Hf}$ , які входять до складу згаданих вище трикомпонентних систем, відомі своєю схильністю до аморфізації, а їхні термодинамічні властивості демонструють від'ємні відхилення від ідеальності. Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи  $\text{Cu-Fe}$  виявляють додатні відхилення від закону Рауля і, як наслідок, у переохоложеному стані зазнають розшарування (дивись підрозділ 2.1). Тому інформація про термодинамічні властивості трикомпонентних розплавів даних систем необхідна для побудови моделей їхньої температурно-концентраційної залежності та подальших розрахунків метастабільних фазових перетворень за їхньою участю.

При моделюванні термодинамічних властивостей трикомпонентних рідких сплавів систем міді, заліза і IVB-металів були використані параметри MAP для двокомпонентних розплавів  $\text{Cu-IVB-Me}$  і  $\text{Fe-IVB-Me}$ , термодинамічні властивості яких характеризуються від'ємними відхиленнями від ідеальності, і параметри рівнянь з поліномами Редліха-Кістера для опису термодинамічних властивостей рідких сплавів  $\text{Cu-Fe}$ , яким властиві додатні відхилення від ідеальності, а також параметри потрібної взаємодії компонентів. На рисунках 41–43 представлені результати розрахунків надлишкових термодинамічних функцій змішування розплавів  $\text{Cu-Fe-Me}$  при 1873 К.

Як видно з рисунків, визначальну роль у спектрі значень та топології функцій ентальпії та надлишкової енергії Гіббса змішування трикомпонентних рідких сплавів відіграють парні

взаємодії. Для кожної з розглянутих трикомпонентних систем найінтенсивнішою парною взаємодією є взаємодія FeIVB-Me. Саме вона визначає топологічні особливості ізотерм  $\Delta_m H$  та  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  трикомпонентних сплавів, зміщуючи їх екстремуми у відповідні двокомпонентні системи, як це видно з рисунків 41, а, в–43, а, в. Тільки у системі Cu–Fe–Zr пологий мінімум  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  перебуває у трикомпонентній області, рисунок 42, в. В результаті спільного впливу парні взаємодії FeIVB-Me та CuIVB-Me і потрійна взаємодія забезпечують від’ємні значення функцій  $\Delta_m H$  та  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  розплавів у широкій концентраційній області, рисунки 41, а, в–43, а, в. Пов’язана з ними висока термодинамічна стабільність розплавів визначає їхню схильність до аморфізації. Наявність у кожній із систем двох сильних міжчастинкових взаємодій, пов’язаних з двокомпонентними системами Cu–IVB-Me та Fe–IVB-Me, призводить до формування на поверхнях  $\Delta_m H$  характерної сідловинної точки (у випадку системи Cu–Fe–Ti вона суттєво зміщена до системи Cu–Ti, рисунок 41, а). Додатні відхилення термодинамічних властивостей від ідеальності характерні лише для сплавів, що належать до вузьких концентраційних областей, що межують із бінарною системою Cu–Fe. Саме подібні особливості топології функцій, які визначають термодинамічну стабільність фаз, роблять розплави, що обговорюються, цікавими для моделювання розшарування в ході їх швидкого охолодження і переохолодження при загартуванні.

Надлишкова ентропія змішування рідких сплавів також є знаковмінною (рисунки 41, б–43, б). Вона досягає максимальних значень у двокомпонентній системі Cu–Fe, а мінімальні значення пов’язані з двокомпонентними системами Fe–Me. Як видно з представлених ізотерм  $\Delta_m S^{\text{ex}}$ , максимальний по абсолютній величині внесок ентропійної складової в надлишкову енергію Гіббса змішування спостерігається для системи з гафнієм, рисунок 43, б.

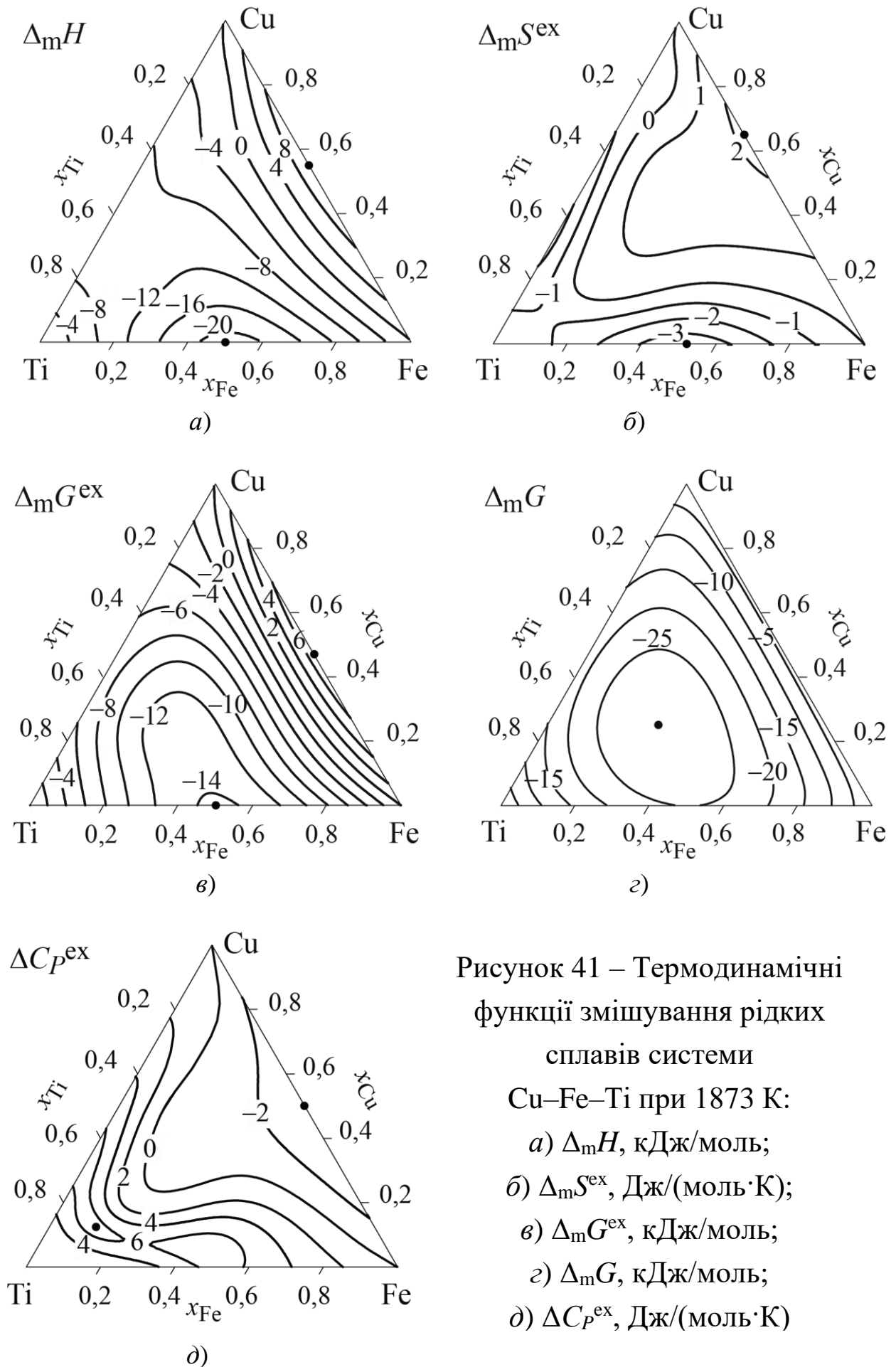


Рисунок 41 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи

Cu–Fe–Ti при 1873 К:

- а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;
- б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);
- в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;
- г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль;
- д)  $\Delta C_P^{ex}$ , Дж/(моль·К)

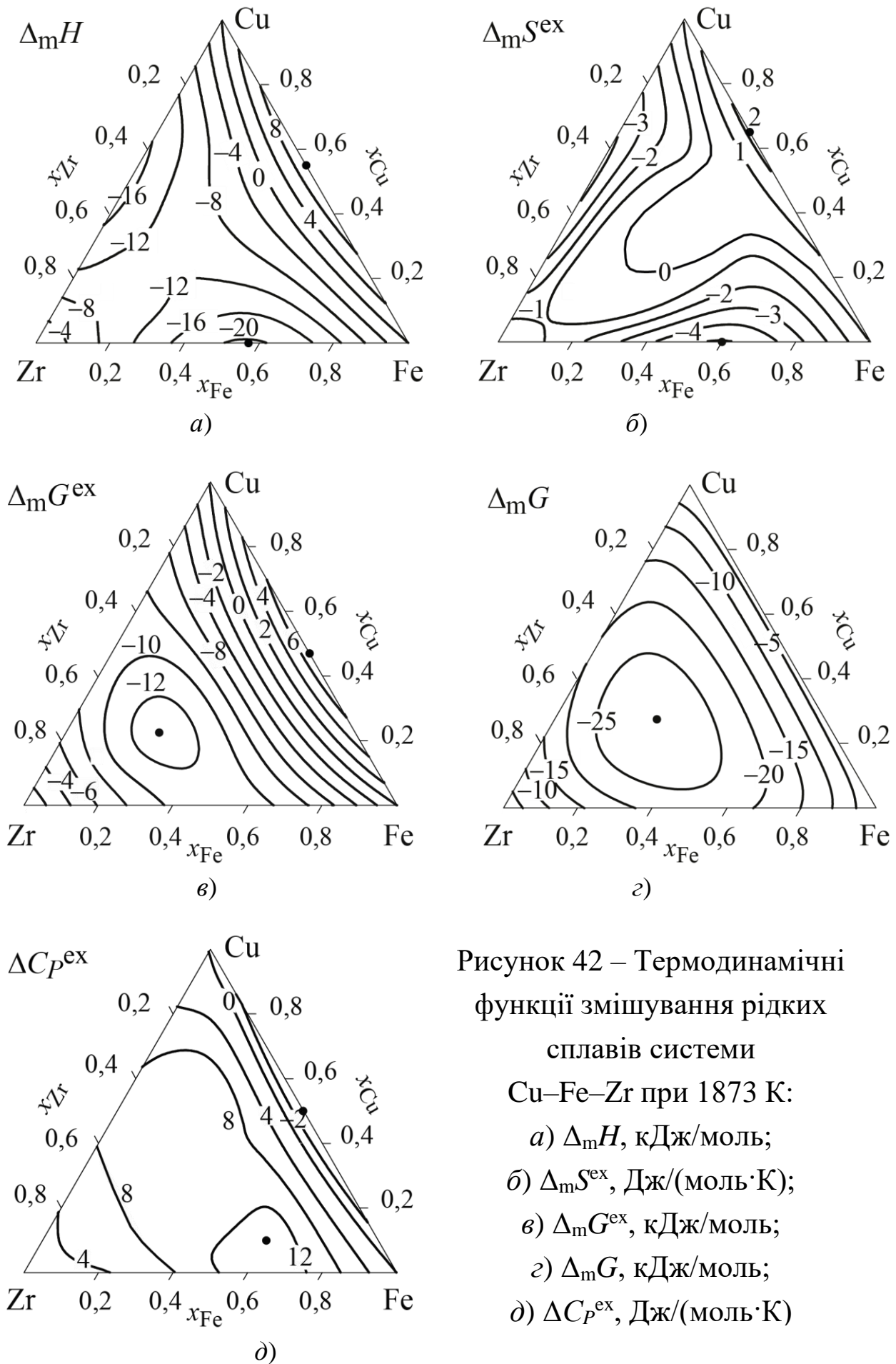
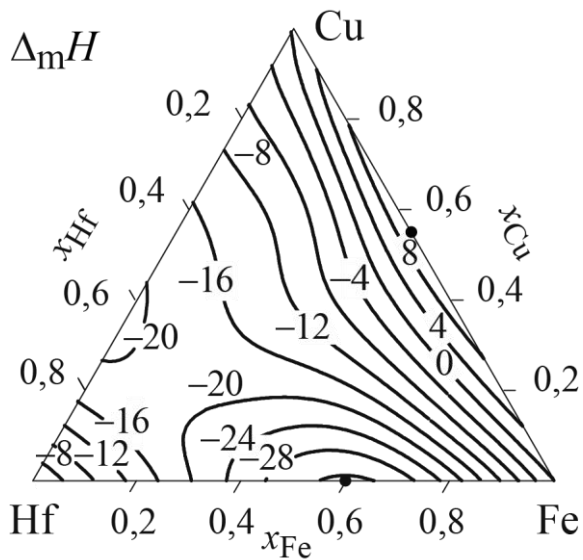
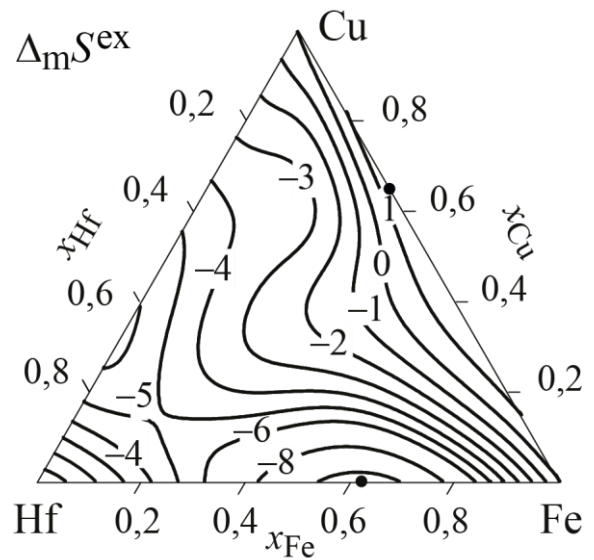


Рисунок 42 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Fe–Zr при 1873 К:

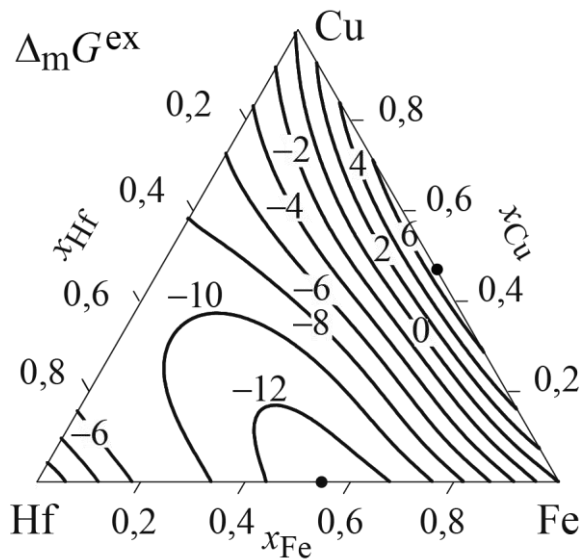
- а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;
- б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);
- в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;
- г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль;
- д)  $\Delta C_p^{ex}$ , Дж/(моль·К)



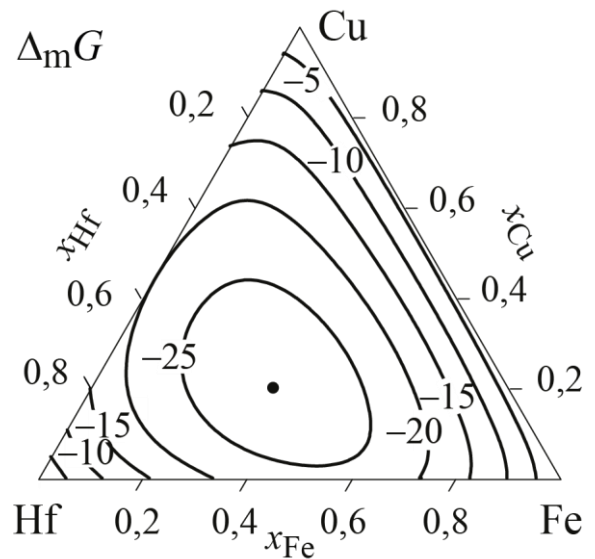
а)



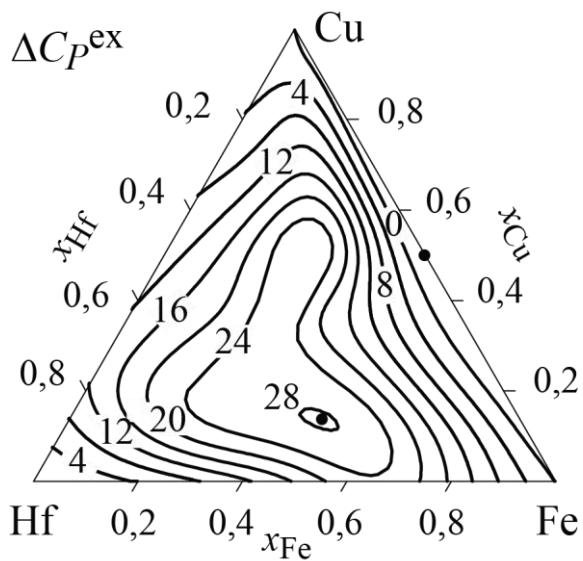
б)



в)



г)



д)

Рисунок 43 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Fe–Hf при 1873 К:  
 а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;  
 б)  $\Delta_m S^{\text{ex}}$ , Дж/(моль·К);  
 в)  $\Delta_m G^{\text{ex}}$ , кДж/моль;  
 г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль;  
 д)  $\Delta C_p^{\text{ex}}$ , Дж/(моль·К)

Енергія Гіббса змішування даних систем досягає мінімальних значень в трикомпонентній області. Це є наслідком того, що на від'ємні значення надлишкової енергії Гіббса змішування накладаються від'ємні значення ідеальної енергії Гіббса змішування, яка, як ми пам'ятаємо, при еквіатомному складі і 1873 К для трикомпонентної системи дорівнює  $-17,1$  кДж/моль. Таким чином, у концентраційну залежність і спектр значень енергії Гіббса змішування трикомпонентних аморфоутворюючих розплавів значний внесок робить ідеальна складова  $\Delta_m G^{id}$ .

Як показують розрахунки, надлишкова теплоємність розплавів Cu–Fe–Me є знаковмінною. Функція  $\Delta C_p^{ex}$  приймає від'ємні значення в концентраційній області, що примикає до мідно-залізної сторони концентраційного трикутника, і демонструє додатні значення зі збільшенням вмісту титану, цирконію та гафнію. Максимуми функції знаходяться у трикомпонентній області, рисунки 41, д 42, д та 43, д. У випадку системи Cu–Fe–Ti область від'ємних значень  $\Delta C_p^{ex}$  суттєво витягнута углиб концентраційного трикутника, рисунок 41, д. Важливим наслідком топологічних особливостей функції  $\Delta C_p^{ex}$  в досліджених системах є те, що зі зниженням температури ентальпійний внесок в енергію Гіббса рідких сплавів цих систем збільшуватиметься за абсолютною величиною як у концентраційних областях, для яких спостерігаються додатні відхилення від ідеальності, так і в концентраційних областях, для яких характерні від'ємні відхилення. Тобто, зі зниженням температури термодинамічна стабільність розплавів, для яких  $\Delta C_p^{ex} > 0$ , збільшуватиметься (а отже, зростатиме їх схильність до аморфізації). Одночасно, для розплавів з концентраційної області з  $\Delta C_p^{ex} < 0$  при зниженні температури збільшуватиметься додатний внесок у термодинамічні функції змішування (а отже, зростатиме їх схильність до розшарування).

Природно, що інтенсивність зазначених тенденцій пов'язана з абсолютними значеннями надлишкової теплоємності. Як видно із рисунків 41, д–43, д, абсолютні значення  $\Delta C_p^{\text{ex}}$  збільшуються у ряді систем Cu–Fe–Ti → Cu–Fe–Zr → Cu–Fe–Hf.

Рисунки 42, 44 та 45 ілюструють, яким чином на термодинамічні функції змішування розплавів Cu–Fe–Zr впливає зниження температури від 1873 до 800 К. Основною тенденцією, що спостерігається при охолодженні та переохолодженні аж до температури аморфізації рідких сплавів, є одночасне збільшення властивих їм додатних і від'ємних відхилень від ідеальності. Про це свідчить збільшення абсолютних значень ентальпії і надлишкової енергії Гіббса змішування. При цьому, у відповідності до результатів, які були одержані для надлишкової теплоємності рідких сплавів і представлені на рисунку 42, д, від'ємні відхилення від ідеальності збільшуються інтенсивніше. Як результат, зі зниженням температури ізолінії 0 кДж/моль функцій  $\Delta_m H$  і  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  виявляються все більш зміщеними до мідно-залізної сторони концентраційного трикутника. Також зі зниженням температури в цій системі зростає домінування парної взаємодії FeZr, про що свідчить те, що ізолінії властивостей, що відповідають їх мінімальним рівням, виявляються замкнутими на залізо-цирконієву сторону концентраційного трикутника. Близькі за змістом результати також були одержані при моделюванні температурної залежності термодинамічних властивостей рідких сплавів Cu–Fe–Ti і Cu–Fe–Hf.

Обговорені вище особливості концентраційної і температурної залежностей термодинамічних функцій змішування рідких сплавів міді та заліза з титаном, цирконієм і гафнієм свідчать про те, що в розплавах цих систем, багатих на мідь і залізо, створюються умови для розшарування.



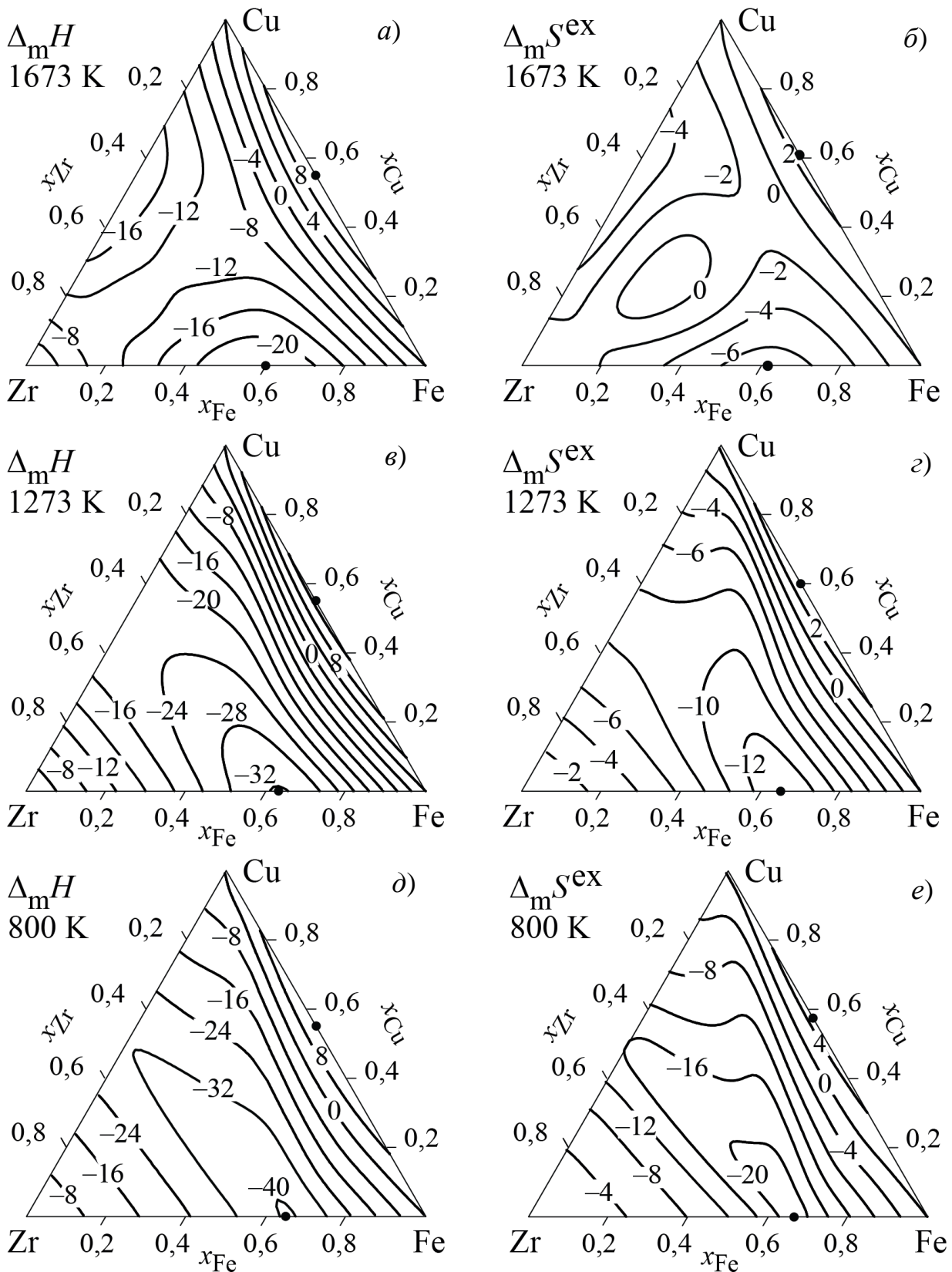


Рисунок 44 – Інтегральні термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Fe–Zr, розраховані в рамках МАР в інтервалі 800...1673 К: а, в, д – ентальпія  $\Delta_m H$  (кДж/моль); б, г, е – надлишкова ентропія  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К)

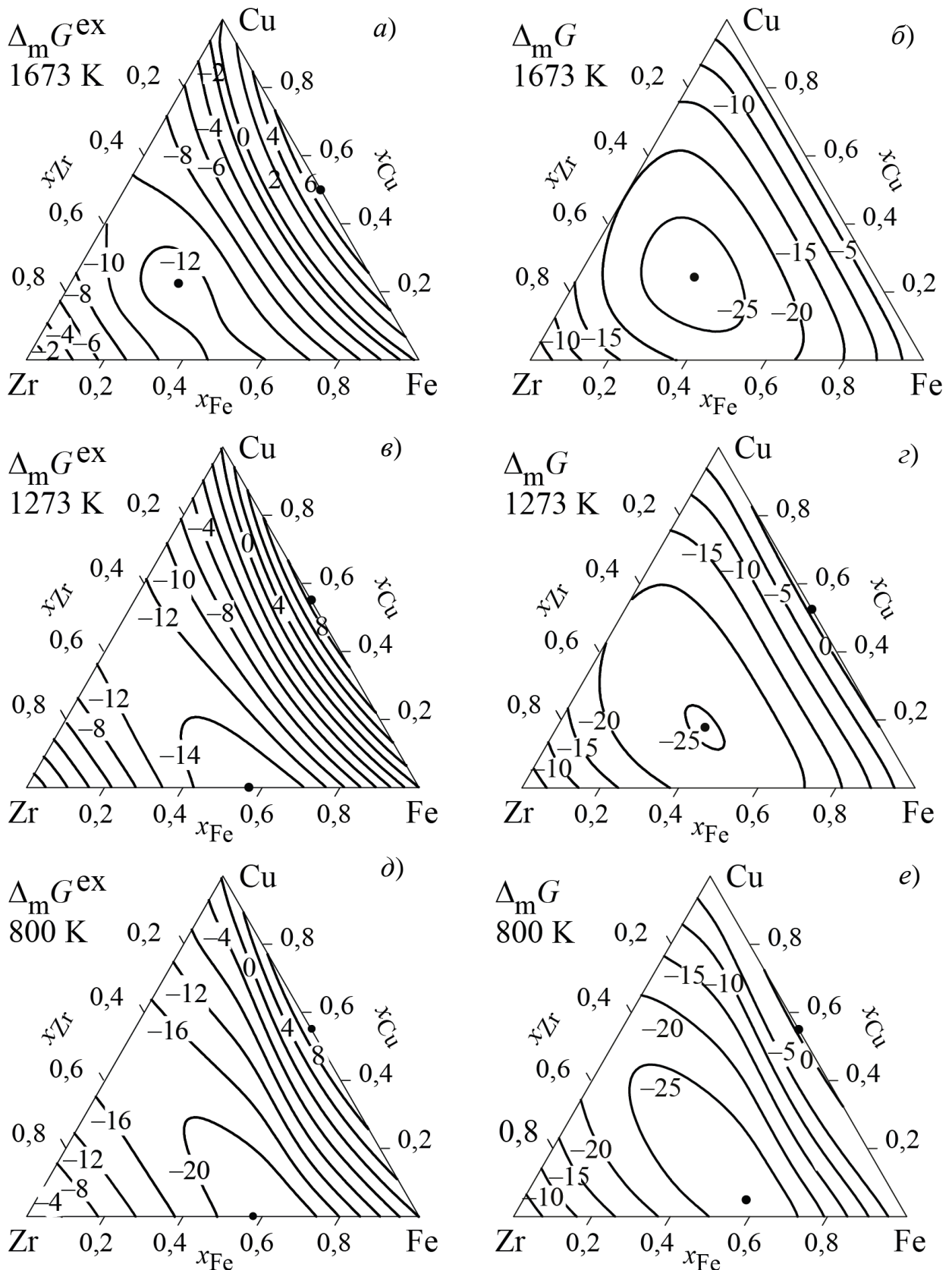


Рисунок 45 – Інтегральні термодинамічні функції змішування рідких сплавів Cu–Fe–Zr, розраховані в рамках МАР в інтервалі 800...1673 К: а, в, д – надлишкова енергія Гіббса  $\Delta_m G^{ex}$  (кДж/моль); б, г, е – енергія Гіббса  $\Delta_m G$  (кДж/моль)

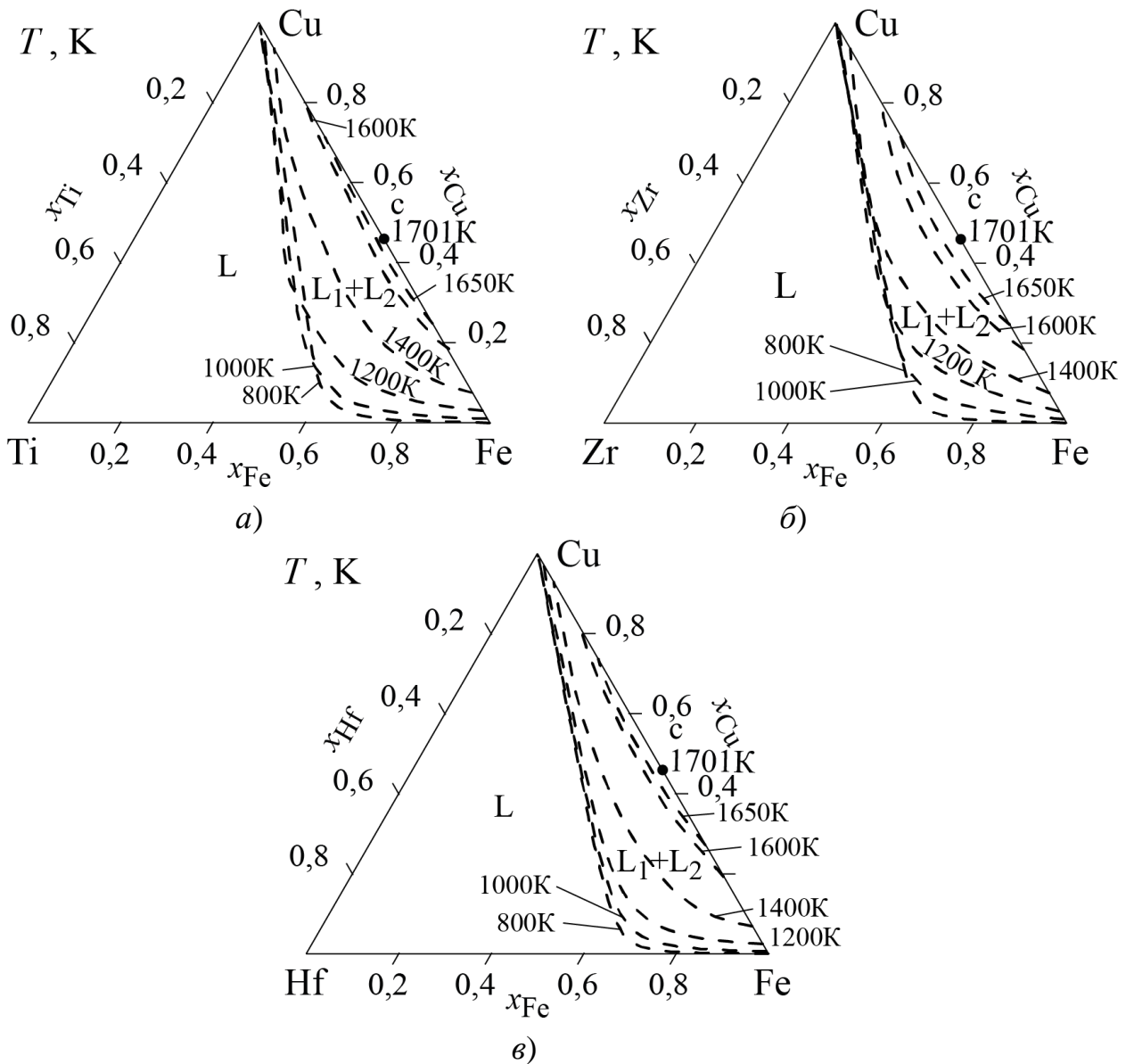


Рисунок 46 – Проекції купола незмішуваності переохолоджених рідких сплавів систем Cu–Fe–Ti (a), Cu–Fe–Zr (б), Cu–Fe–Hf (в)

На рисунку 46 для кожної із систем Cu–Fe–Me показана проекція розрахованого купола незмішуваності  $L_1+L_2$  переохолоджених рідких сплавів. Для кожної з трикомпонентних систем критична температура бінодалі, позначена точками с, знаходиться в двокомпонентній системі Cu–Fe і становить  $T_c^{sep} = 1701 K$  при  $x_{Fe} = 0,55$ . При 800 K область  $L_1+L_2$  охоплює розплави Cu–Fe–Me з  $x_{Me} \approx 0,30$ . Топологія купола незмішуваності

подібна для кожної з розглянутих систем, що пов'язано з подібним характером взаємодії компонентів у них. Найбільш глибоко (до  $x_{Ti} = 0,32$ ) бінодаль проникає в трикомпонентну область у системі Cu–Fe–Ti, для якої характерні найменші за інтенсивністю від'ємні відхилення термодинамічних властивостей розплавів від ідеальності. Те, що ізотермічні лінії купола незмішуваності показані на рисунку 46 штриховими лініями, підкреслює, як і у випадку рисунків 28 та 29, що розшарування перебігає в даних системах як метастабільний процес в переохолоджених розплавах.

**3.3.3 Системи Cu–Ni–(Ti,Zr,Hf)** являють собою класичний приклад трикомпонентних систем, розплави яких демонструють високу здатність до аморфізації. Тому аморфоутворення в них було досліджено детально, а на їхній основі в широкому інтервалі складів одержані швидкозагартовані і об'ємні аморфні сплави. Як буде показано далі в Розділі 6, в літературі наведено більше ста складів трикомпонентних аморфних сплавів, отриманих в цих системах.

Термодинамічний опис трикомпонентної системи **Cu–Ni–Ti** був представлений в [64]. В системі Cu–Ni–Ti утворюється п'ятнадцять кристалічних фаз: (Cu,Ni), ( $\alpha$ Ti), ( $\beta$ Ti), Cu<sub>4</sub>Ti, Cu<sub>2</sub>Ti, Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>, Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, CuTi, CuTi<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti, NiTi, NiTi<sub>2</sub>,  $\tau_1$  ((Cu,Ni)<sub>2</sub>Ti),  $\tau_4$  (CuNi<sub>14</sub>Ti<sub>5</sub>) і  $\tau_5$  (CuNi<sub>2</sub>Ti). Інформація про досліджені області концентрацій і температур діаграми стану та термодинамічні властивості фаз представлена в [64]. На рисунку 47 показана розрахована проекція поверхні ліквідусу системи Cu–Ni–Ti. Відповідно до результатів розрахунку, трикомпонентна фаза  $\tau_1$  утворюється з розплаву конгруентно при 1580 K і при температурі плавлення має склад Cu<sub>0,25</sub>Ni<sub>0,41</sub>Ti<sub>0,34</sub>. Відповідні значення для  $\tau_4$ -фази складають 1625 K і Cu<sub>0,05</sub>Ni<sub>0,70</sub>Ti<sub>0,25</sub>. Трикомпонентна  $\tau_5$ -фаза утворюється за перитектичною реакцією P<sub>2</sub> при 1179 K. Найбільш протяжні області первинної кристалізації мають (Cu,Ni),  $\tau_1$ , NiTi і ( $\beta$ Ti) фази. Трикомпонентна рідка фаза бере участь в п'ятнадцяти

чотирифазних нонваріантних реакціях, які перебігають в температурному інтервалі 1145...1513 К, і серед яких є низькотемпературні евтектичні перетворення. В області концентраційного трикутника, пов'язаній з двокомпонентною системою Cu–Ti, спостерігається зниження температури ліквідусу. Температура в евтектичній точці E<sub>5</sub> 1145 К є мінімальною на ліквідусі в трикомпонентній системі.

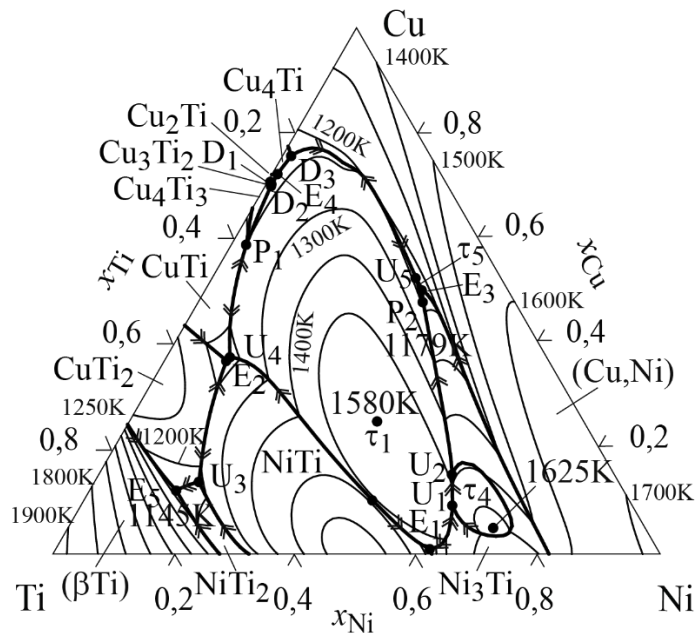


Рисунок 47– Проекція поверхні ліквідуса діаграми стану системи Cu–Ni–Ti [64]

Модель термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti розроблена на базі параметрів MAP для рідких сплавів Cu–Ti (асоціати CuTi<sub>2</sub>, CuTi) та Ni–Ti (асоціати Ni<sub>3</sub>Ti, NiTi) і параметрів моделі з поліномами Редліха-Кістера для розплавів Cu–Ni, таблиця 2. Результати розрахунків термодинамічних функцій змішування при 1873 К представлені на рисунку 48. В рідких сплавах системи діють дві сильні, але не рівні за інтенсивністю, парні взаємодії CuTi і NiTi, серед яких значно переважає друга. Тому мінімальні значення функцій  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  і  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  зміщені в двокомпонентну

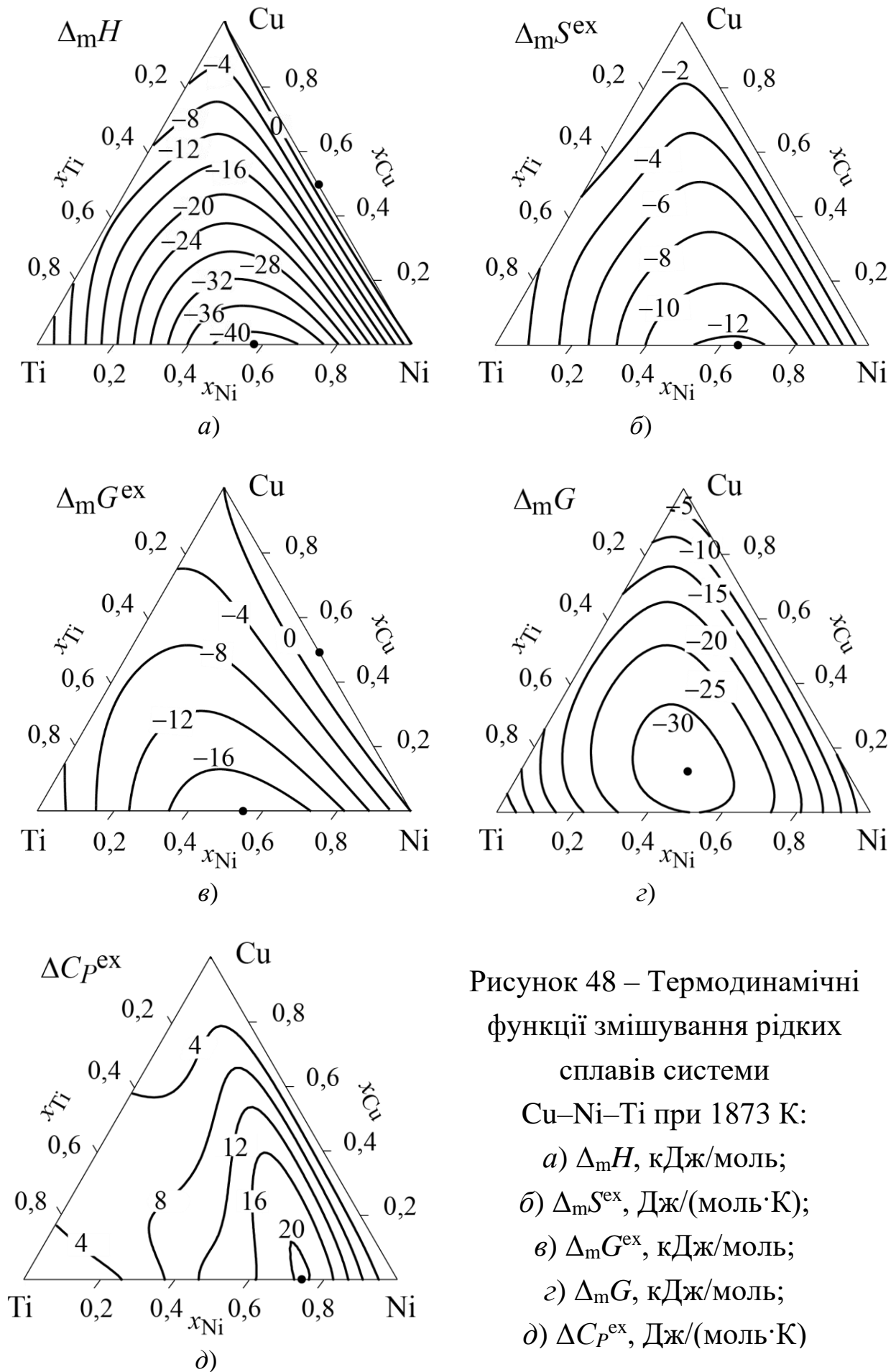


Рисунок 48 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи

Cu–Ni–Ti при 1873 К:

- a)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;
- б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);
- в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;
- г)  $\Delta C_P^{ex}$ , Дж/(моль·К)

систему Ni–Ti, а мінімальне значення функції  $\Delta_m G$  суттєво зміщене в бік цієї системи відносно еквіатомного складу і становить  $-32,3$  кДж/моль при  $\text{Cu}_{0,13}\text{Ni}_{0,45}\text{Ti}_{0,42}$ . Додатні значення  $\Delta_m H$  і  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  пов'язані з вузькою концентраційною областю вздовж системи Cu–Ni. Рисунок 48, *д* демонструє додатні значення надлишкової теплоємності рідких сплавів Cu–Ni–Ti, яка досягає максимуму в системі Ni–Ti.

На рисунках 48, 49 і 50 представлені результати розрахунку термодинамічних функцій змішування рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti в інтервалі 800...1873 К. Загальною рисою температурної залежності надлишкових термодинамічних функцій змішування є збільшення від'ємних відхилень від ідеальності і зміщення їхніх мінімальних значень в бік нікелю зі зниженням температури. Через майже двократне зростання абсолютної величини функції  $\Delta_m G^{\text{ex}}$ , яка має мінімум в системі Ni–Ti, і одночасне зменшення абсолютної величини конфігураційного внеску  $\Delta_m G^{\text{id}}$ , мінімальне значення надлишкової енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$  при 800 К зміщується в систему Ni–Ti, рисунок 50, *а*, що вказує на зростання переважного впливу парної взаємодії NiTi при зниженні температури.

Особливістю моделі термодинамічних функцій змішування рідких сплавів системи **Cu–Ni–Zr** є включення до складу MAP трикомпонентного асоціату  $\text{CuNi}_3\text{Zr}$ . Таким чином, набір асоціатів для рідких сплавів даної трикомпонентної системи є таким:  $\text{Cu}_2\text{Zr}$ ,  $\text{CuZr}$ ,  $\text{CuZr}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Zr}$ ,  $\text{NiZr}$  і  $\text{CuNi}_3\text{Zr}$ . Також були враховані параметри для рідких сплавів системи Cu–Ni. Представлені на рисунку 51 результати розрахунку термодинамічних властивостей рідких сплавів Cu–Ni–Zr при 1873 К свідчать про те, що в них переважає парна взаємодія NiZr. Як результат, мінімальні значення інтегральної ентальпії, надлишкових ентропії та енергії Гіббса змішування і максимальне значення надлишкової теплоємності знаходяться в системі Ni–Zr. Мінімальне значення енергії Гіббса змішування суттєво зміщене від

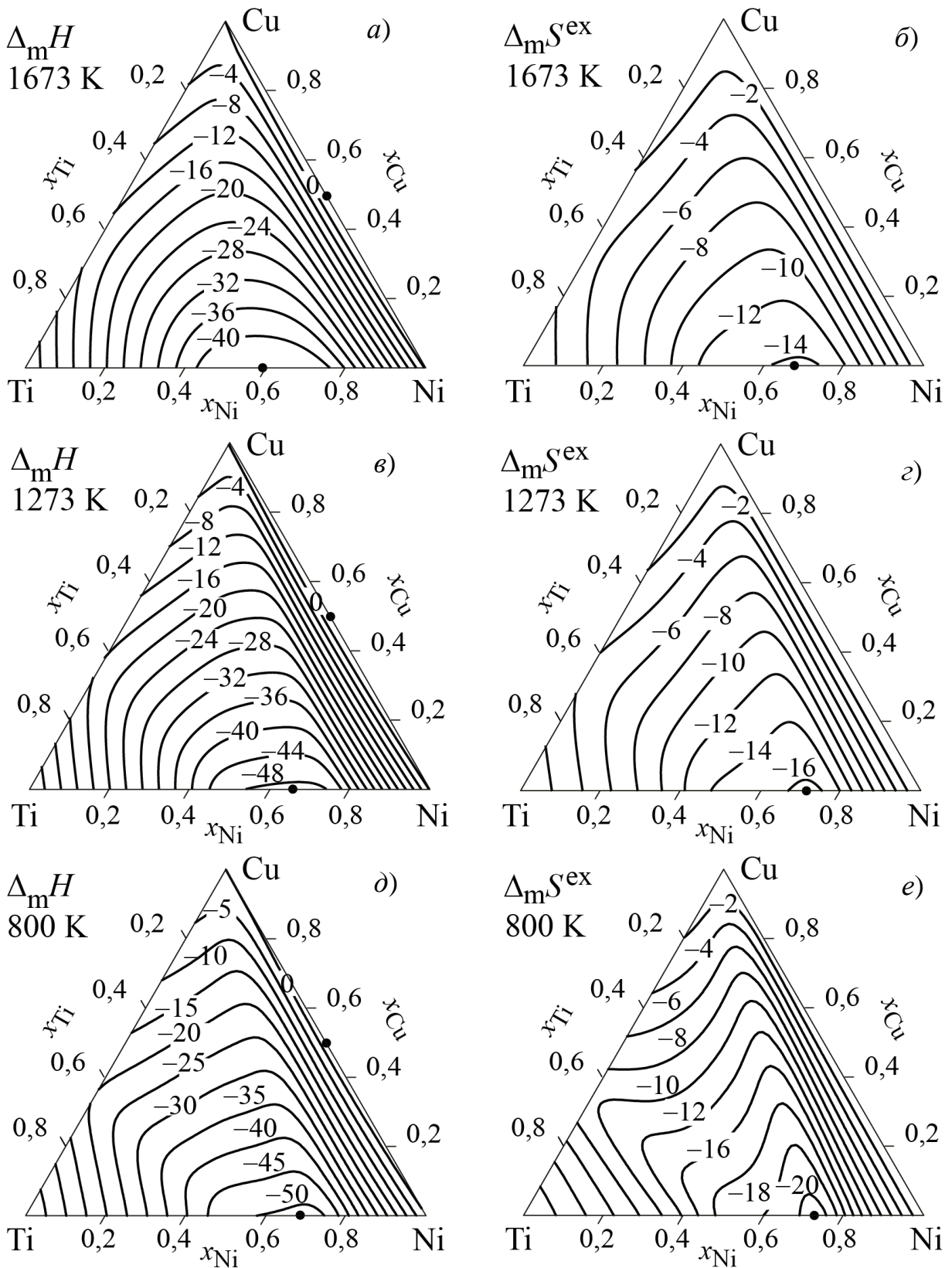


Рисунок 49 – Інтегральні термодинамічні функції змішування рідких сплавів Cu–Ni–Ti, розраховані в рамках МАР в інтервалі 800...1673 К: *а, в, д* – ентальпія  $\Delta_m H$  (кДж/моль); *б, г, е* – надлишкова ентропія  $\Delta_m S^{ex}$  (Дж/(моль К))



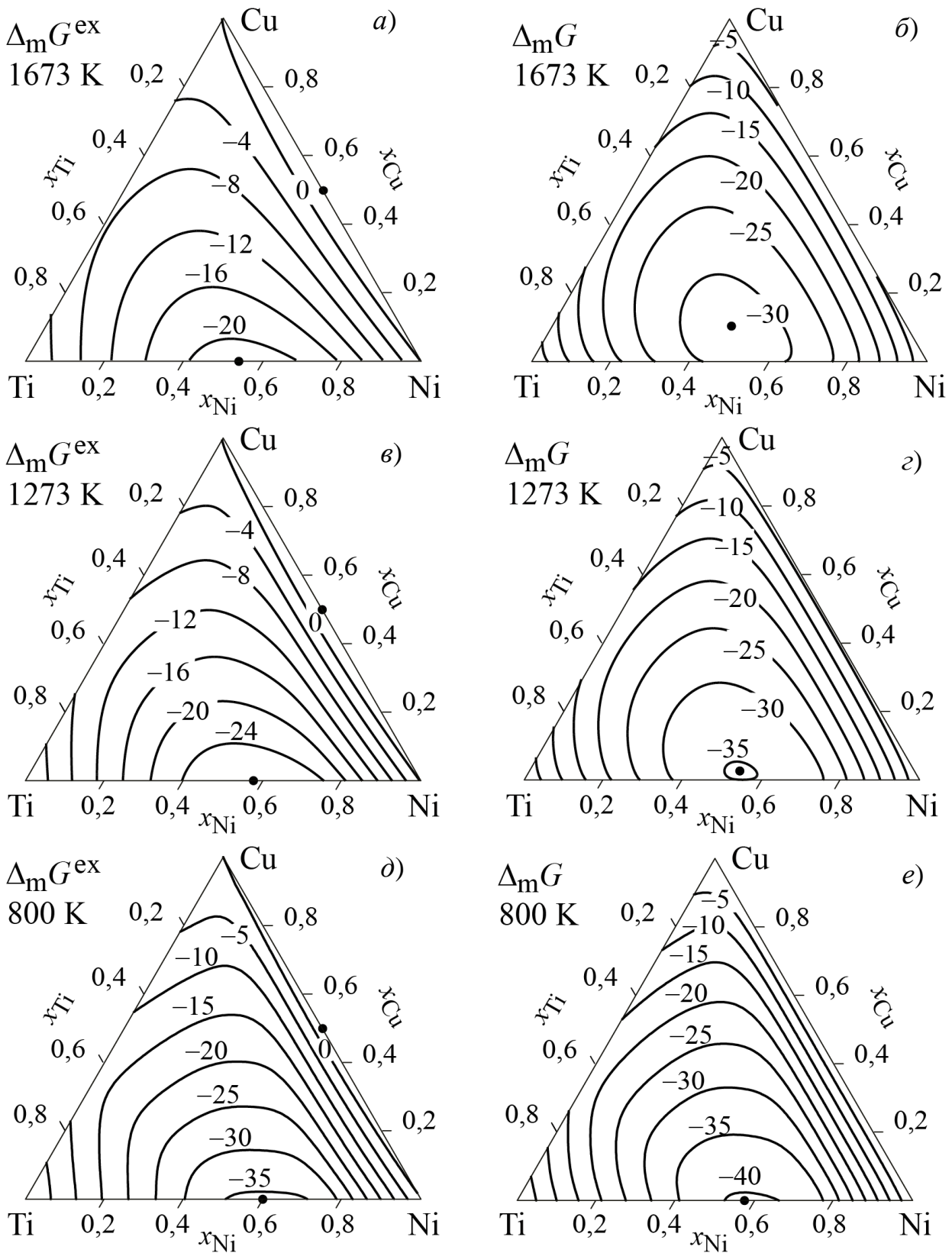


Рисунок 50 – Інтегральні термодинамічні функції змішування рідких сплавів Cu–Ni–Ti, розраховані в рамках МАР в інтервалі 800...1673 К: а, в, д – надлишкова енергія Гіббса  $\Delta_m G^{ex}$  (кДж/моль); б, г, е – енергія Гіббса  $\Delta_m G$  (кДж/моль)

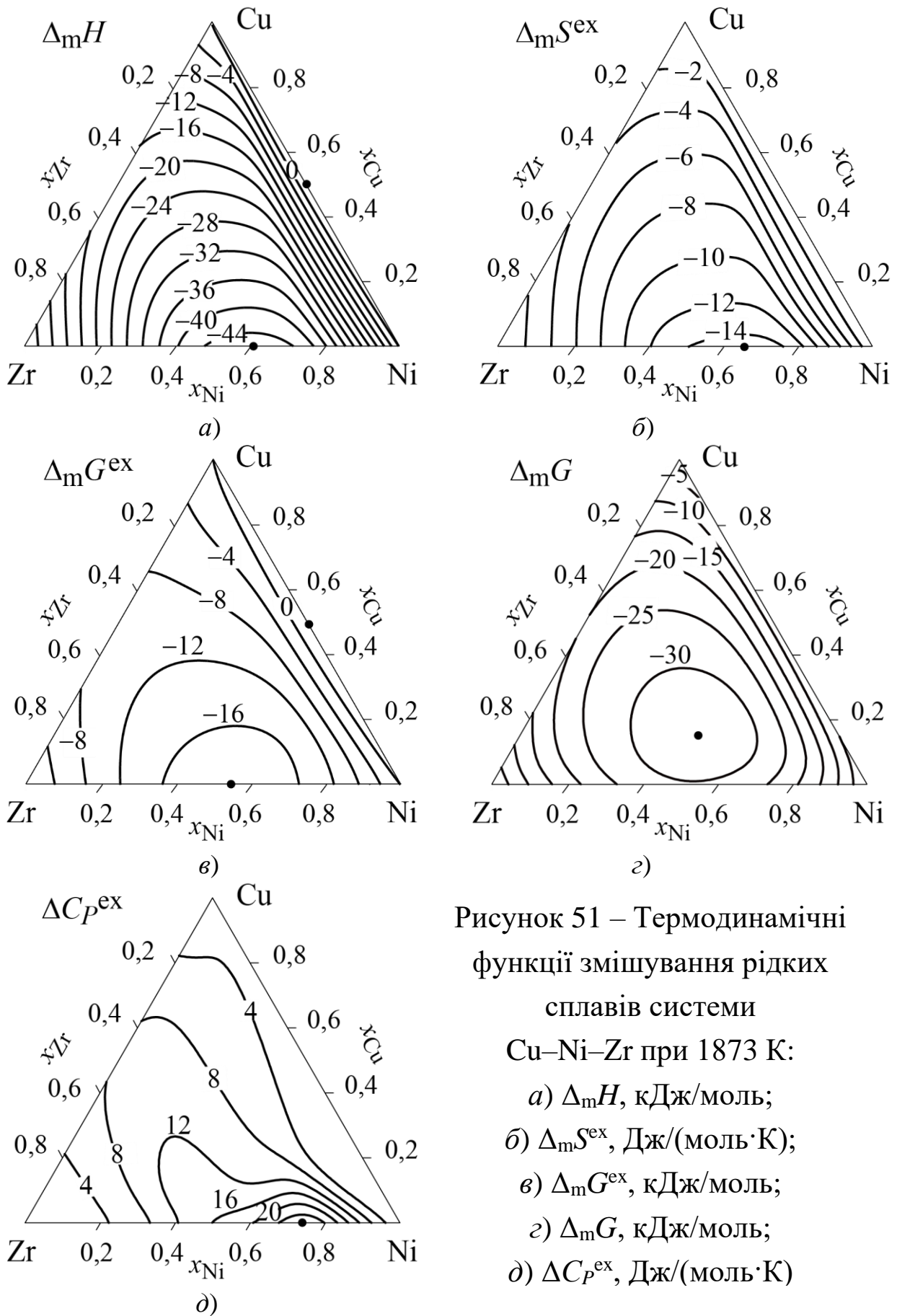


Рисунок 51 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Ni–Zr при 1873 К:

а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;

б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);

в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;

г)  $\Delta_m C_p^{ex}$ , Дж/(моль·К)

еквіатомного складу і становить  $-32,7$  кДж/моль при  $\text{Cu}_{0,15}\text{Ni}_{0,48}\text{Zr}_{0,37}$ . Області додатних значень інтегральних ентальпії і надлишкової енергії Гіббса змішування пов'язані з системою  $\text{Cu-Ni}$ .

Термодинамічні функції змішування рідких сплавів **системи  $\text{Cu-Ni-Hf}$**  при  $1873$  К, розраховані відповідно до бази даних, показані на рисунку 52. Для цієї системи база даних містить параметри для рідких сплавів  $\text{Cu-Ni}$  і параметри утворення двокомпонентних асоціатів для рідких сплавів  $\text{Cu-Hf}$  і  $\text{Ni-Hf}$ . Концентраційна залежність термодинамічних властивостей розплавів  $\text{Cu-Ni-Hf}$  є подібною до обговореної вище для двох інших систем ряду, а її загальні риси визначаються переважним впливом парної взаємодії  $\text{NiHf}$  на фоні слабкішої  $\text{CuHf}$ .

Якщо порівняти ізотерми інтегральної ентальпії змішування  $\Delta_m H$ , представлені на рисунках 48, *a*, 51, *a*, 52, *a*, можна говорити про фактичну рівність цієї функції, принаймні приймаючи до уваги похибки експериментального вимірювання і моделювання. Таким чином, ентальпійний внесок в термодинамічну стабільність рідких сплавів  $\text{Cu-Ni-(Ti,Zr,Hf)}$  можна вважати рівним. Разом з тим, надлишкова і повна енергії Гіббса змішування розплавів  $\text{Cu-Ni-Hf}$  демонструють від'ємні значення (рисунок 52, *b*, *z*), які за абсолютною величиною є помітно меншими у порівнянні з  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  і  $\Delta_m G$  для двох інших систем ряду, рисунки 48, *b*, *z* і 51, *b*, *z*. Пояснення такій особливості може бути надане на основі порівняння значень функцій  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  цих систем, представлених на рисунках 48, *b*, 51, *b* і 52, *b*. Як видно з цих рисунків, в системі  $\text{Cu-Ni-Hf}$  надлишкова ентропія змішування демонструє найбільші за абсолютною величиною від'ємні значення, а значить і найбільший додатний ентропійний внесок ( $-T\Delta_m S^{\text{ex}}$ ) в енергію Гіббса змішування. Це є ілюстрацією того, що не завжди інтенсивна взаємодія компонентів розплаву і пов'язане з нею сильне хімічне

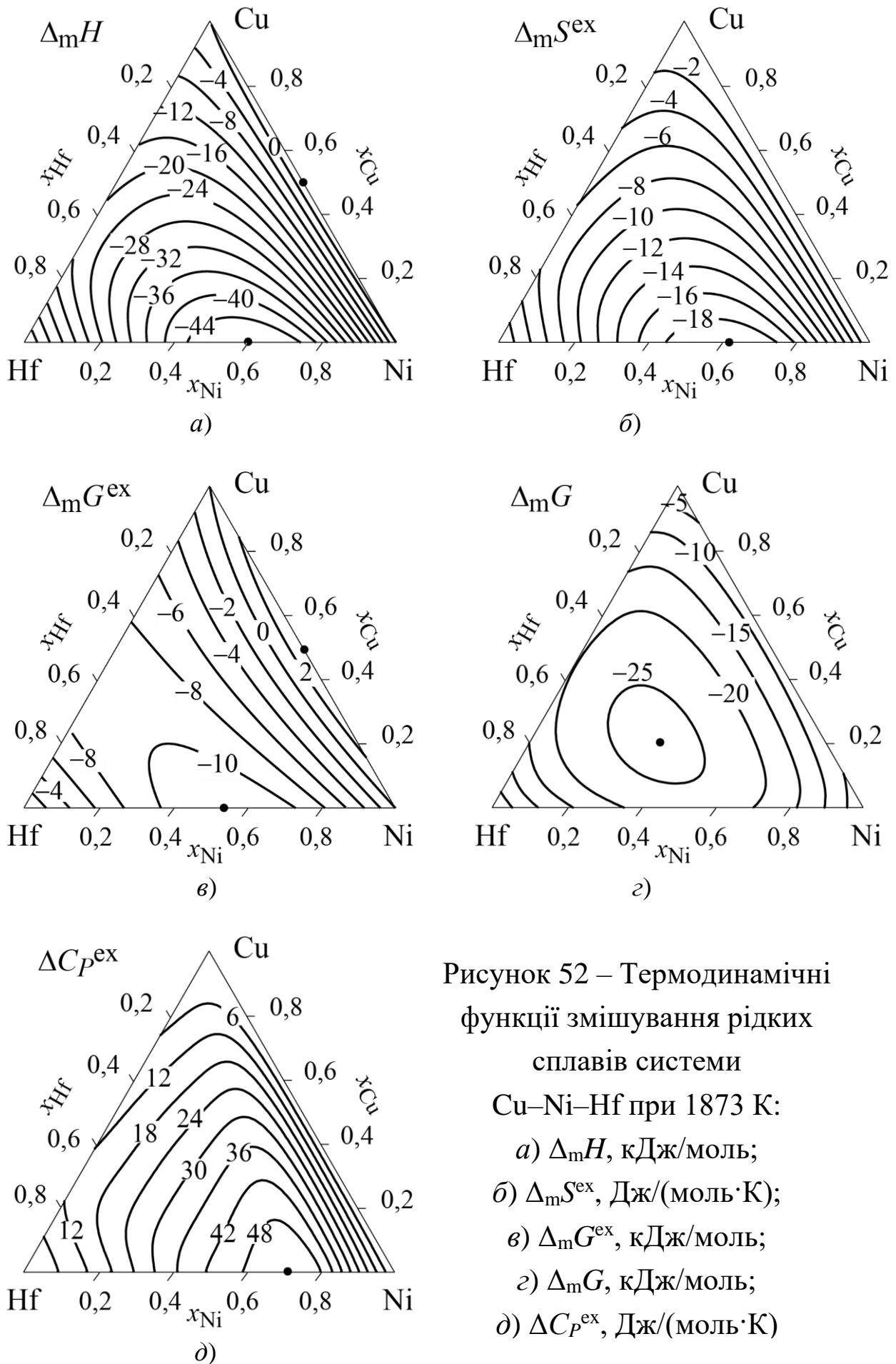


Рисунок 52 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи

Cu–Ni–Hf при 1873 К:

а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;

б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);

в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;

г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль;

д)  $\Delta C_p^{ex}$ , Дж/(моль·К)

упорядкування в ньому однозначно призводять до зростання його відносної термодинамічної стабільності.

**3.3.4 Системи (Fe,Ni,Cu)–Ti–Zr** є базовими для створення широкого кола аморфних матеріалів, таких як швидкозагартовані і об'ємні аморфні сплави та металічні аморфні композити, і матеріалів з ефектом пам'яті форми.

Термодинамічний опис трикомпонентної системи **Fe–Ti–Zr** було представлено в [87] як результат узагальнення результатів досліджень фазових рівноваг і термодинамічних властивостей фаз в рамках CALPHAD-методу. В даній системі утворюється дев'ять кристалічних фаз:  $(\alpha, \delta\text{Fe}, \beta\text{Ti}, \text{Zr})$ ,  $(\gamma\text{Fe})$ ,  $(\alpha\text{Ti}, \text{Zr})$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\text{FeTi}$ ,  $\text{C}_{36}(\text{Fe}_2\text{Zr})$ ,  $\text{C}_{15}(\text{Fe}_2\text{Zr})$ ,  $\text{FeZr}_2$  і  $\text{FeZr}_3$ . ОЦК-розчин  $(\alpha, \delta\text{Fe}, \beta\text{Ti}, \text{Zr})$  існує в трьох відокремлених температурно-концентраційних областях, таких як низькотемпературна  $(\alpha\text{Fe})$  і високотемпературна  $(\delta\text{Fe})$  фази в залізному куті та як  $(\beta\text{Ti}, \text{Zr})$ -фаза з боку Ti–Zr концентраційного трикутника. ІМС  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\text{FeTi}$ ,  $\text{C}_{15}$ , та  $\text{FeZr}_2$  мають області гомогенності в трикомпонентній системі. Проекція поверхні ліквідуса системи Fe–Ti–Zr показана на рисунку 53, а. На ній можна відзначити протяжні області первинної кристалізації фаз  $(\delta\text{Fe})$ ,  $(\beta\text{Ti}, \text{Zr})$ ,  $\text{FeTi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\text{C}_{15}$ , та  $\text{FeZr}_2$ . Проекція поверхні солідуса діаграми стану (рисунок 53, б) демонструє області гомогенності фаз,  $(\delta\text{Fe})$ ,  $(\beta\text{Ti}, \text{Zr})$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\text{FeTi}$ ,  $\text{C}_{15}$ , та  $\text{FeZr}_2$ . Також на проекціях поверхонь ліквідуса і солідуса наявні дуже вузькі за концентраційною протяжністю області первинної кристалізації і області гомогенності фаз  $(\gamma\text{Fe})$  і  $\text{C}_{36}$ . Відповідно до результатів розрахунків, в інтервалі 1181...1652 К в системі перебігають шість нонваріантних чотирифазних реакцій за участю рідких сплавів. В результаті перебігу евтектичних реакцій в центральній частині концентраційного трикутника на поверхні ліквідуса утворюється протяжна область депресії, температура в якій не перевищує 1400 К.

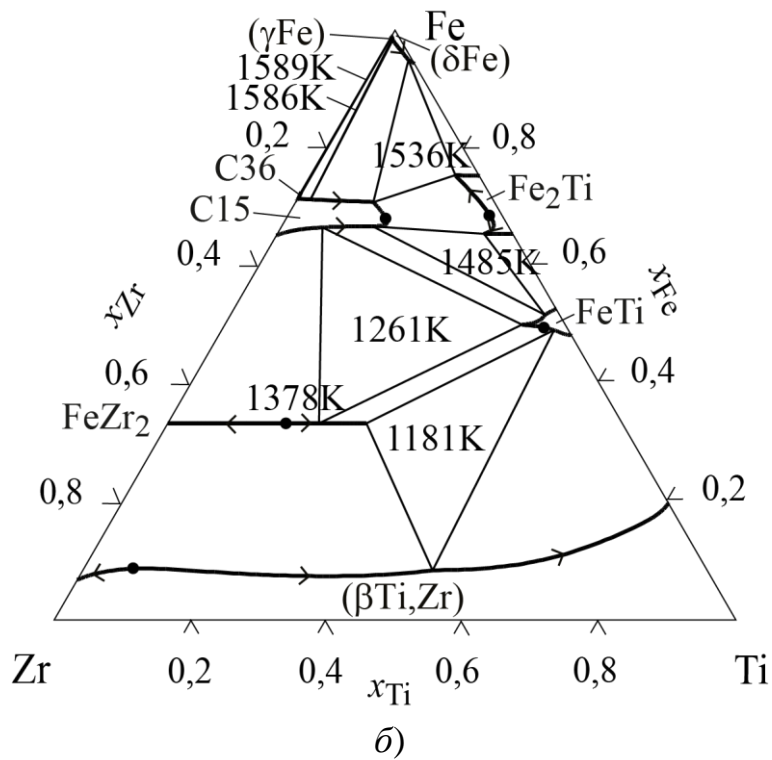
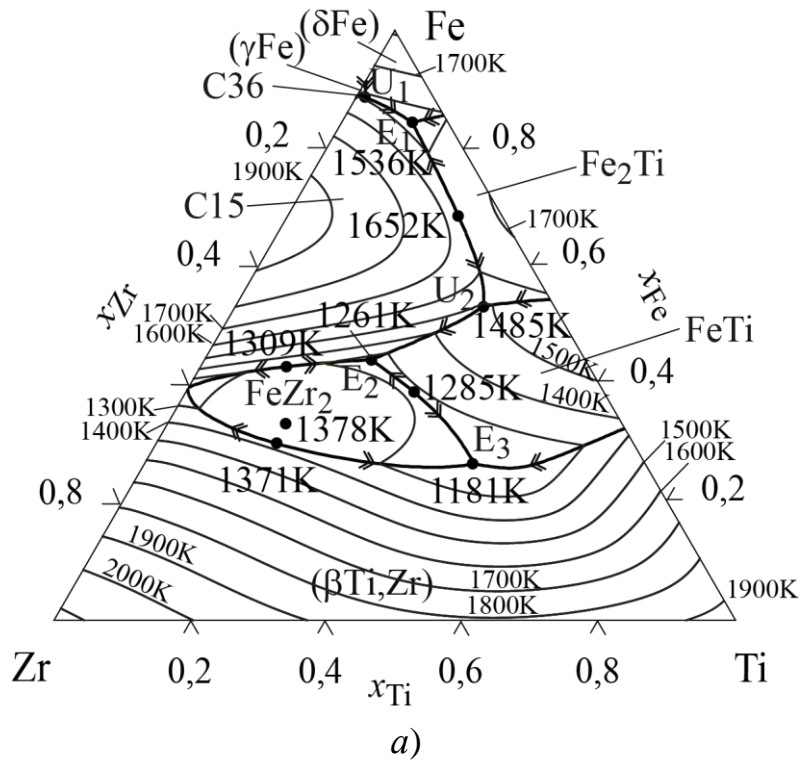


Рисунок 53– Проекції поверхонь ліквідуса (а) та солідуса (б) діаграми стану системи Fe–Ti–Zr [87]

Як видно з рисунку 54, компоненти системи Fe–Ti–Zr інтенсивно взаємодіють в рідких сплавах, свідченням чого є від’ємні значення інтегральної ентальпії змішування, надлишкових інтегральних ентропії і енергії Гіббса змішування. Функції  $\Delta_m H$  і  $\Delta_m S^{ex}$  при 1873 К досягають мінімальних значень в трикомпонентній області, а саме  $-22,6$  кДж/моль при  $Fe_{0,50}Ti_{0,30}Zr_{0,20}$  (рисунок 54, а) і  $-5,4$  Дж/(моль·К) при  $Fe_{0,50}Ti_{0,23}Zr_{0,27}$  (рисунок 54, б). Тим не менше, мінімальне значення функції  $\Delta_m G^{ex}$  знаходяться в двокомпонентній системі Fe–Ti (рисунок 54, в). Надлишкова теплоємність рідких сплавів Fe–Ti–Zr є додатною і досягає мінімуму в двокомпонентній системі Fe–Zr, рисунок 54, д. В широкій концентраційній області, яка примикає до двокомпонентної системи Ti–Zr, функція  $\Delta C_p^{ex}$  має значення, які мало різняться від нуля. Енергія Гіббса змішування рідких сплавів Fe–Ti–Zr при 1873 К досягає мінімального значення  $-28,5$  кДж/моль в трикомпонентній області, збагаченій на залізо, а саме при  $Fe_{0,50}Ti_{0,30}Zr_{0,20}$ .

Згідно до термодинамічного опису системи Ni–Ti–Zr, представленому в [64], в даній системі утворюється шістнадцять кристалічних фаз: (Ni), ( $\alpha$ Ti,Zr), ( $\beta$ Ti,Zr), Ni<sub>3</sub>Ti, NiTi, NiTi<sub>2</sub>, Ni<sub>5</sub>Zr, Ni<sub>7</sub>Zr<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Zr, Ni<sub>21</sub>Zr<sub>8</sub>, Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>, Ni<sub>11</sub>Zr<sub>9</sub>, NiZr, NiZr<sub>2</sub>,  $\lambda$ , і  $\theta$ . Трикомпонентна  $\lambda$ -фаза (NiTiZr) плавиться конгруентно і має область гомогенності. Трикомпонентна  $\theta$ -фаза є точковою сполукою, яка має хімічний склад Ni<sub>0,69</sub>Ti<sub>0,12</sub>Zr<sub>0,19</sub> і утворюється по перитектичній реакції P<sub>1</sub>. Більшість двокомпонентних ІМС мають область гомогенності в трикомпонентній системі. Сполуки Ni<sub>3</sub>Ti і NiTi мають області гомогенності як в двокомпонентній, так і в трикомпонентній системах. На рисунку 55 показана проекція поверхні ліквідусу системи Ni–Ti–Zr. Найбільш протяжні області первинної кристалізації мають фази Ni<sub>3</sub>Ti, NiTi, NiTi<sub>2</sub>,  $\lambda$  і ( $\beta$ Ti, Zr). Рідкі сплави системи беруть участь в п'ятнадцяти чотирифазних нонваріантних реакціях, які перебігають в інтервалі 1118...1468 К.

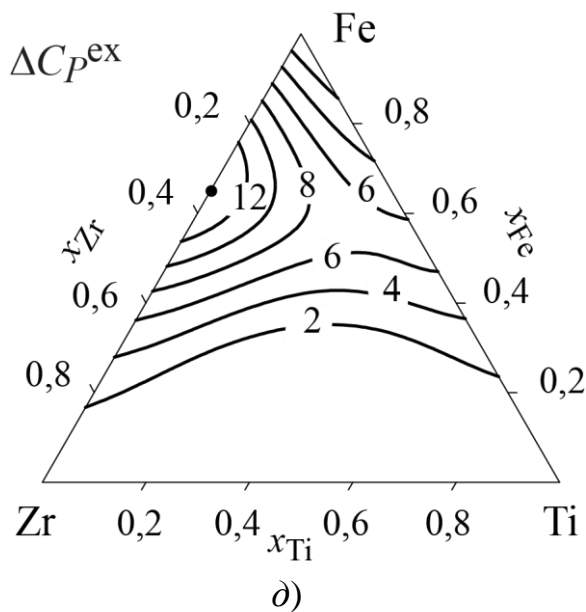
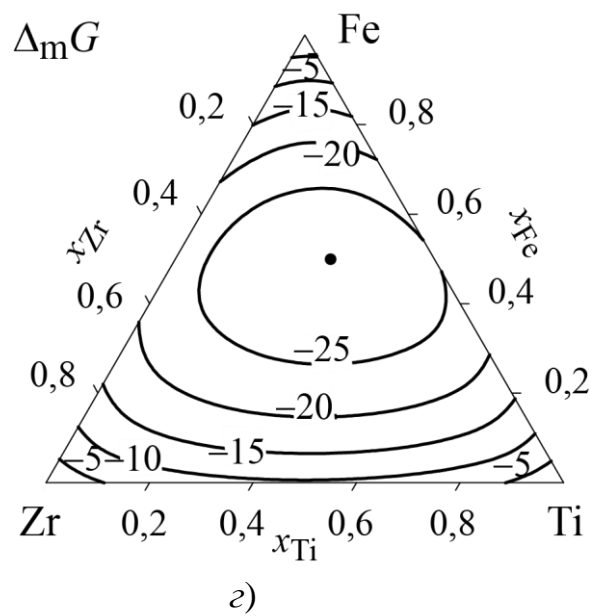
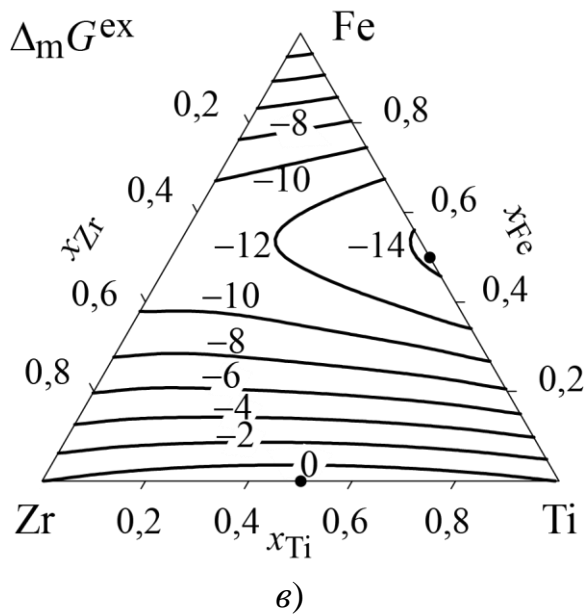
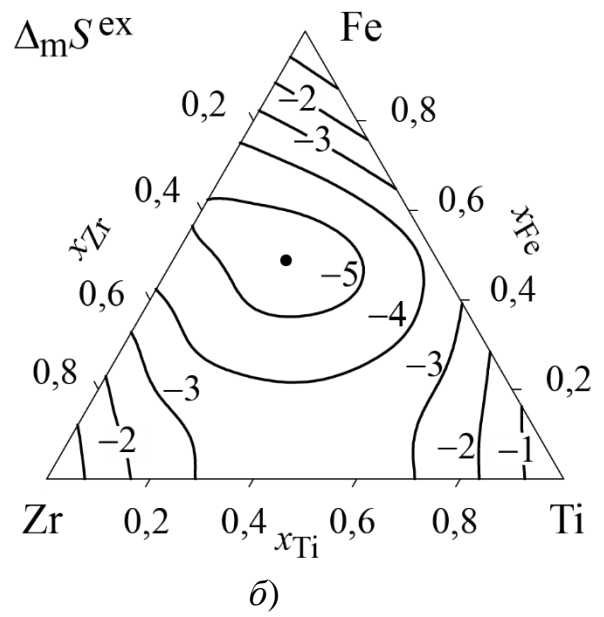
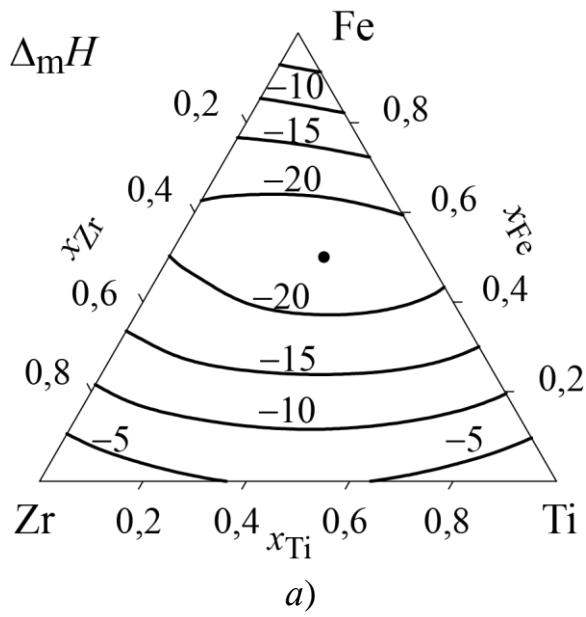


Рисунок 54 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Fe–Ti–Zr при 1873 К:  
 а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;  
 б)  $\Delta_m S^{\text{ex}}$ , Дж/(моль·К);  
 в)  $\Delta_m G^{\text{ex}}$ , кДж/моль;  
 г)  $\Delta_m G$ , кДж/моль;  
 д)  $\Delta C_p^{\text{ex}}$ , Дж/(моль·К)



Властива для евтектики  $E_6$  температура 1118 К є мінімальною для ліквідусу в трикомпонентній системі. Евтектичні реакції від  $E_3$  до  $E_6$  перебігають в інтервалі 50 К. Таким чином в центрі концентраційного трикутника утворюється область зниження ліквідусу. При цьому у низькотемпературних евтектичних реакціях бере участь  $\lambda$ -фаза.

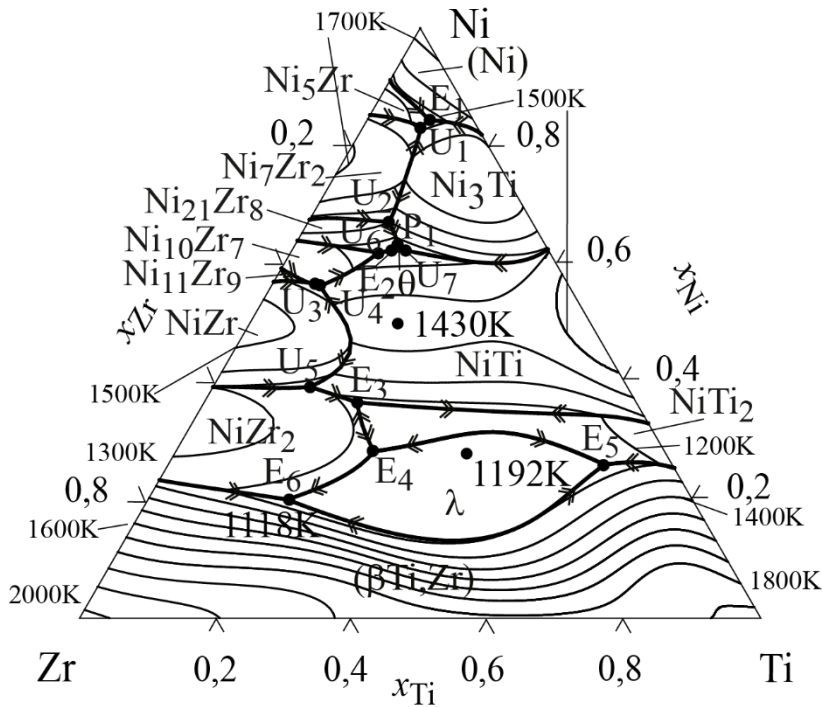
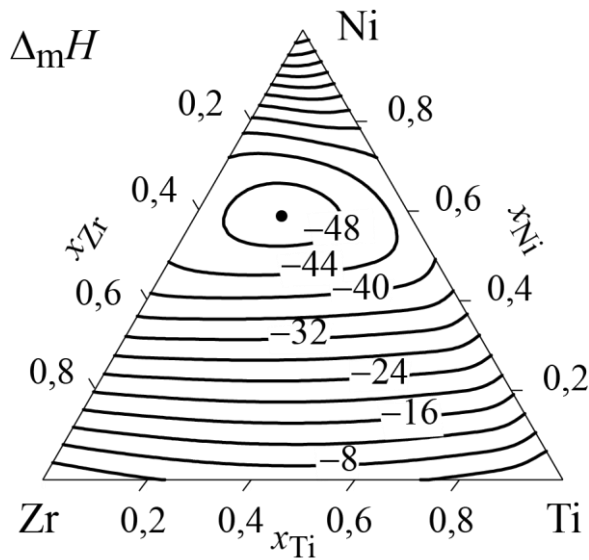
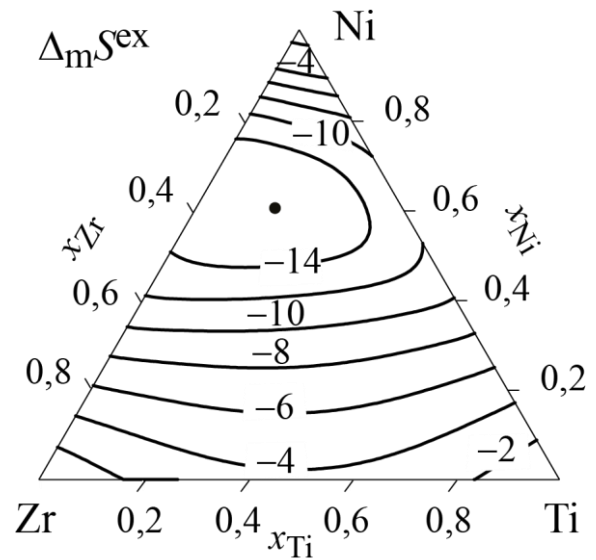


Рисунок 55 – Проекція поверхні ліквідусу діаграми стану системи Ni–Ti–Zr [64]

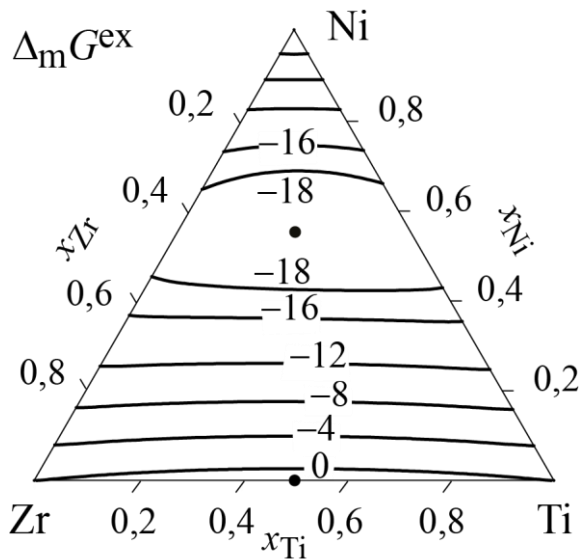
Для термодинамічних властивостей рідких сплавів Ni–Ti–Zr запропоновано модель, яка містить параметри утворення двокомпонентних асоціатів  $Ni_3Ti$ ,  $NiTi$ ,  $Ni_3Zr$ ,  $NiZr$  і трикомпонентного асоціату  $Ni_3TiZr$ , а також параметри моделі для системи Ti–Zr. Надлишковим термодинамічним функціям змішування рідких сплавів Ni–Ti–Zr при 1873 К властиві суттєві від’ємні відхилення від ідеальності, рисунок 56. Особливістю їхньої концентраційної залежності є знаходження мінімальних значень в трикомпонентній області, а саме,  $\Delta_m H$  досягає  $-49,7$  кДж/моль при  $Ni_{0,60}Ti_{0,15}Zr_{0,25}$



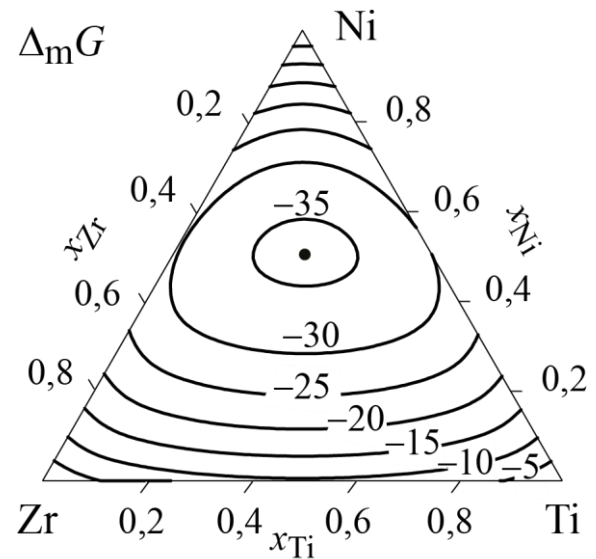
a)



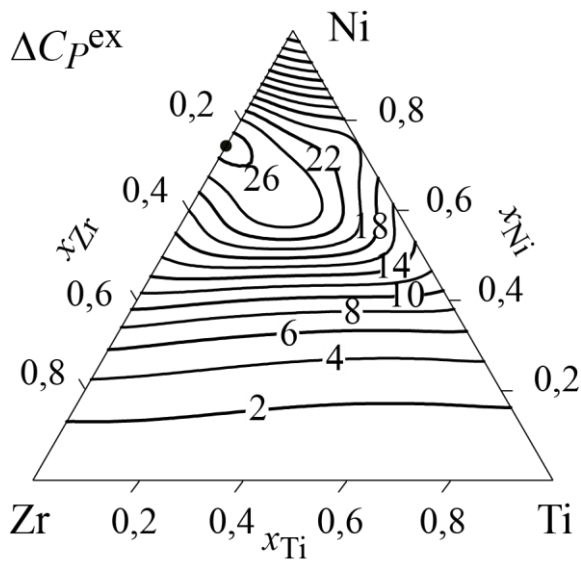
б)



в)



з)



д)

Рисунок 56 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи

Ni–Ti–Zr при 1873 К:

- a)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;
- б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);
- в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;
- з)  $\Delta_m G$ , кДж/моль;
- д)  $\Delta C_p^{ex}$ , Дж/(моль·К)

(рисунок 56, а),  $\Delta_m S^{ex}$  становить  $-16,1$  Дж/(моль·К) при  $Ni_{0,60}Ti_{0,15}Zr_{0,25}$  (рисунок 56, б),  $\Delta_m G^{ex}$  дорівнює  $-19,9$  кДж/моль при  $Ni_{0,55}Ti_{0,25}Zr_{0,20}$  (рисунок 56, в). Енергія Гіббса змішування демонструє від'ємні значення з мінімумом  $-35,7$  кДж/моль при  $Ni_{0,50}Ti_{0,25}Zr_{0,25}$  (рисунок 56, г). Максимальне значення надлишкової теплоємності рідких сплавів пов'язане з системою Ni–Zr, рисунок 56, д.

До розглянутих вище термодинамічних властивостей рідких сплавів систем Fe–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr можна зробити загальний коментар відносно характеру концентраційної залежності. Дані трикомпонентні системи утворені металами, які в рідких сплавах демонструють сумірні за інтенсивністю парні взаємодії. Цими взаємодіями є FeTi і FeZr в системі Fe–Ti–Zr та NiTi і NiZr в системі Ni–Ti–Zr. Про сумірність цих парних взаємодій свідчить близькість термодинамічних функцій змішування рідких сплавів у відповідних двокомпонентних системах, представлених у Розділі 2. Як результат сумісної дії подібних парних взаємодій виникає ситуація, коли екстремальні значення надлишкових термодинамічних властивостей трикомпонентних сплавів можуть опинятися як в різних двокомпонентних системах, так і у трикомпонентній області, як у випадку системи Fe–Ti–Zr, або переважно потрапляти у трикомпонентну область, як у випадку системи Ni–Ti–Zr.

Термодинамічний опис трикомпонентної системи **Cu–Ti–Zr** було представлено в [51]. В системі Cu–Ti–Zr утворюється п'ятнадцять кристалічних фаз: (Cu), ( $\alpha$ Ti,Zr), ( $\beta$ Ti,Zr),  $\gamma$ , Cu<sub>4</sub>Ti, Cu<sub>2</sub>Ti, Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>, Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, CuTi, Cu<sub>5</sub>Zr, Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub>, Cu<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub>, Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>, CuZr і  $\tau_1$ . Безперервний твердий розчин, який утворюють ( $\beta$ Ti) і ( $\beta$ Zr) – ( $\beta$ Ti,Zr)-фаза – має протяжну область гомогенності по міді. Інтерметаліди Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub>, Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>, CuZr, CuTi мають області гомогенності в трикомпонентній системі. Між ізоструктурними інтерметалічними сполуками CuTi<sub>2</sub> і CuZr<sub>2</sub> утворюється

безперервний ряд твердих розчинів –  $\gamma$ -фаза. В системі утворюється трикомпонентний інтерметалід  $\tau_1$ -фаза ( $\text{Cu}_2\text{TiZr}$ ), який плавиться конгруентно і має область гомогенності.

Проекція поверхні ліквідуса системи  $\text{Cu-Ti-Zr}$  показана на рисунку 57, а. На поверхні ліквідуса в області сплавів, багатих на мідь, можна відзначити протяжні області первинної кристалізації  $\text{CuTi}$ ,  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$  і  $(\text{Cu})$  фаз. У нижній частині концентраційного трикутника домінують області первинної кристалізації  $\gamma$  і  $(\beta\text{Ti}, \text{Zr})$  фаз. Для останньої характерне різке підвищення температури кристалізації з наближенням до сторони  $\text{Ti-Zr}$ . Трикомпонентна рідка фаза бере участь в тринадцяти чотирифазних нонваріантних реакціях, які перебігають в інтервалі 1085...1227 К. Кристалізація трикомпонентних розплавів в широкій концентраційній області відбувається при температурах нижчих, ніж температури кристалізації в граничних двокомпонентних системах. Це призводить до утворення в центральній частині концентраційного трикутника, пов'язаній з областю первинної кристалізації  $\tau_1$ -фази, протяжної області, в якій поверхня ліквідуса лежить нижче ліквідуса двокомпонентних сплавів. Температура в евтектичній точці  $E_5$  1085 К є мінімальною для ліквідуса в трикомпонентній системі. Температура плавлення  $\tau_1$ -фази становить 1146 К при складі  $\text{Cu}_{0,45}\text{Ti}_{0,27}\text{Zr}_{0,28}$ , який не відповідає в точності стехіометрії  $\text{TiZrCu}_2$  і зміщений в концентраційну область, збіднену на мідь. Ця фаза має протяжну область первинної кристалізації і бере участь в п'яти нонваріантних чотирифазних реакціях за участю рідкої фази. Проекція поверхні солідуса системи  $\text{Cu-Ti-Zr}$  представлена на рисунку 57, б. На ній показані помітні за концентраційною протяжністю в трикомпонентній системі області гомогенності  $(\beta\text{Ti}, \text{Zr})$ ,  $\text{CuTi}$ , і  $\tau_1$  фаз. Солідус  $(\beta\text{Ti}, \text{Zr})$ -фази має ретроградний характер.

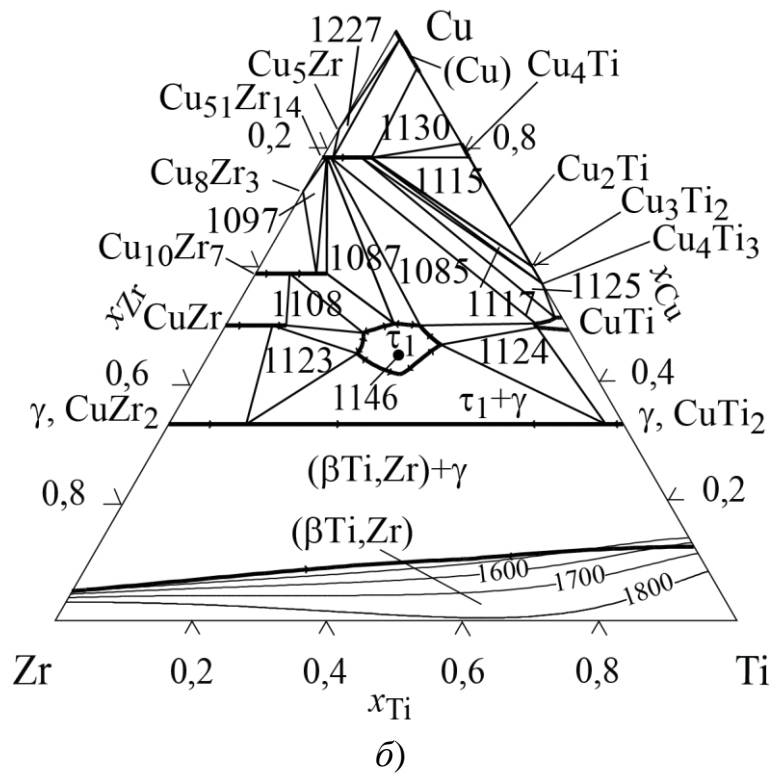
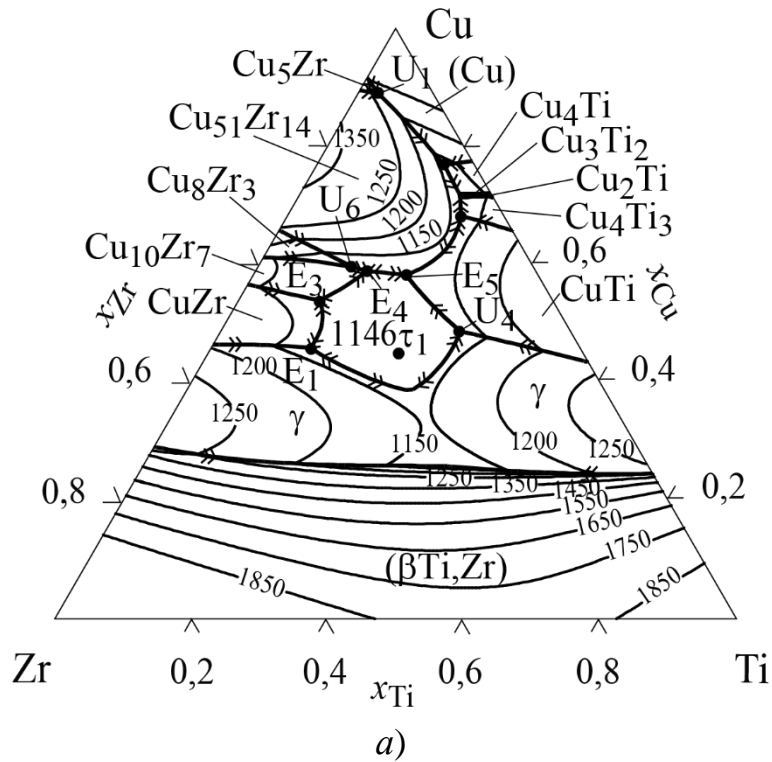


Рисунок 57 – Проекції поверхонь ліквідуса (a) та солідуса (б) діаграми стану системи Cu–Ti–Zr [51]

Термодинамічні властивості рідких сплавів системи Cu–Ti–Zr, розраховані відповідно до [51], показані на рисунку 58. Ізотерма інтегральної ентальпії змішування при 1873 К свідчить про більш помірну взаємодію компонентів рідких сплавів у порівнянні з розглянутими вище системами, що свідчить про меншу акцепторну здатність міді у порівнянні з залізом і нікелем. Тим не менше, парні взаємодії CuTi і CuZr, серед яких остання є помітно інтенсивнішою, визначають спектр значень і характер концентраційної залежності даної функції, мінімум якої знаходиться в системі Cu–Zr, рисунок 58, *a*. Аналогічна концентраційна залежність спостерігається також для надлишкових ентропії (рисунок 58, *b*) і енергії Гіббса змішування (рисунок 58, *в*) та надлишкової теплоємності (рисунок 58, *д*) рідких сплавів Cu–Ti–Zr. Утворення аморфоутворюючих рідких сплавів Cu–Ti–Zr з чистих металів супроводжується підвищенням термодинамічної стабільності рідкої фази, що відображається у від’ємних значеннях функції  $\Delta_m G$ . Мінімальне значення інтегральної енергії Гіббса змішування розплавів становить  $-23,8$  кДж/моль при  $\text{Cu}_{0,43}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,32}$  і, як і у випадку систем Fe–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr, зміщене від еквіатомного складу в бік пізнього перехідного металу – заліза, нікелю і міді, що вказує на виключну роль цих металів як акцепторів електронів для забезпечення термодинамічної стабільності рідкої фази. На значення і концентраційний хід інтегральної енергії Гіббса змішування цих систем суттєво впливає її ідеальна складова  $\Delta_m G^{\text{id}}$ . Її відносний внесок в  $\Delta_m G$  для еквіатомних трикомпонентних сплавів Me–Ti–Zr при 1873 К варіюється в межах 50...70 %.

Розрахунки в рамках MAP дозволили дослідити температурну залежність термодинамічних функцій змішування рідких сплавів Cu–Ti–Zr, рисунки 59 і 60. Було встановлено, 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.

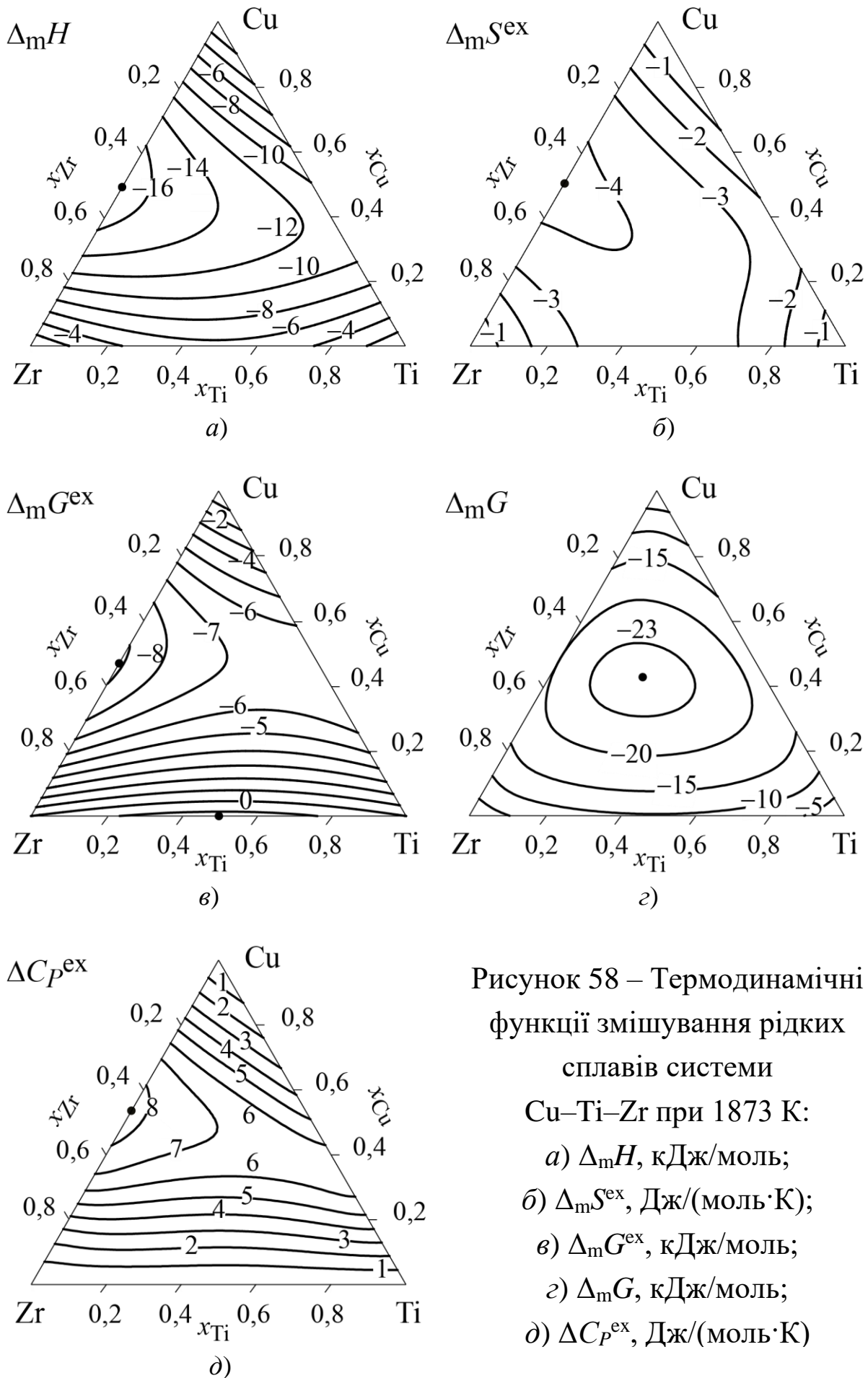


Рисунок 58 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Ti–Zr при 1873 К:

а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;

б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);

в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;

г)  $\Delta C_p^{ex}$ , Дж/(моль·К)

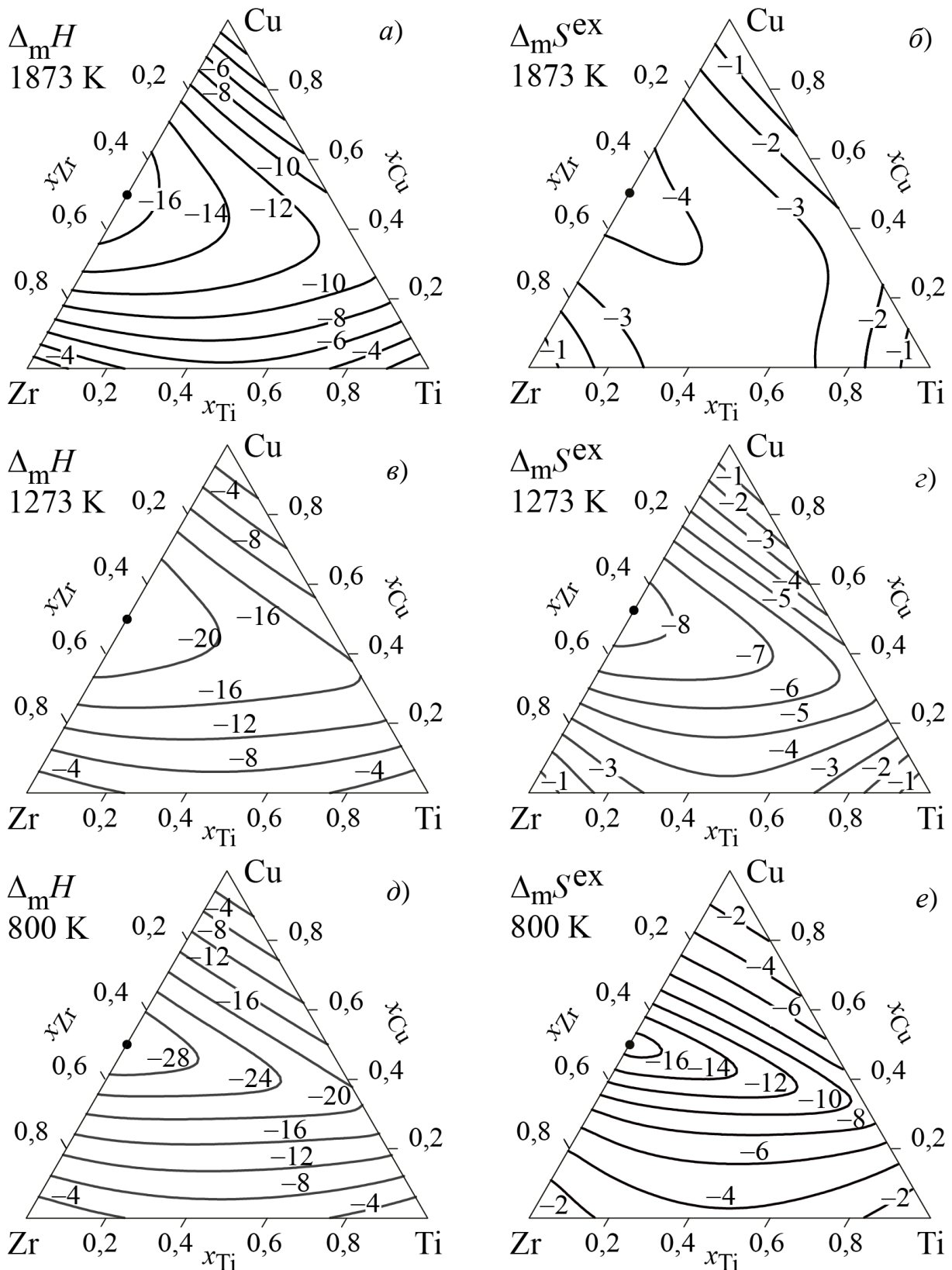


Рисунок 59 – Інтегральні термодинамічні функції змішування рідких сплавів Cu–Ti–Zr, розраховані в рамках МАР в інтервалі 800...1873 К: а, в, д – ентальпія  $\Delta_m H$  (кДж/моль); б, г, е – надлишкова ентропія  $\Delta_m S^{ex}$  (Дж/(моль К))



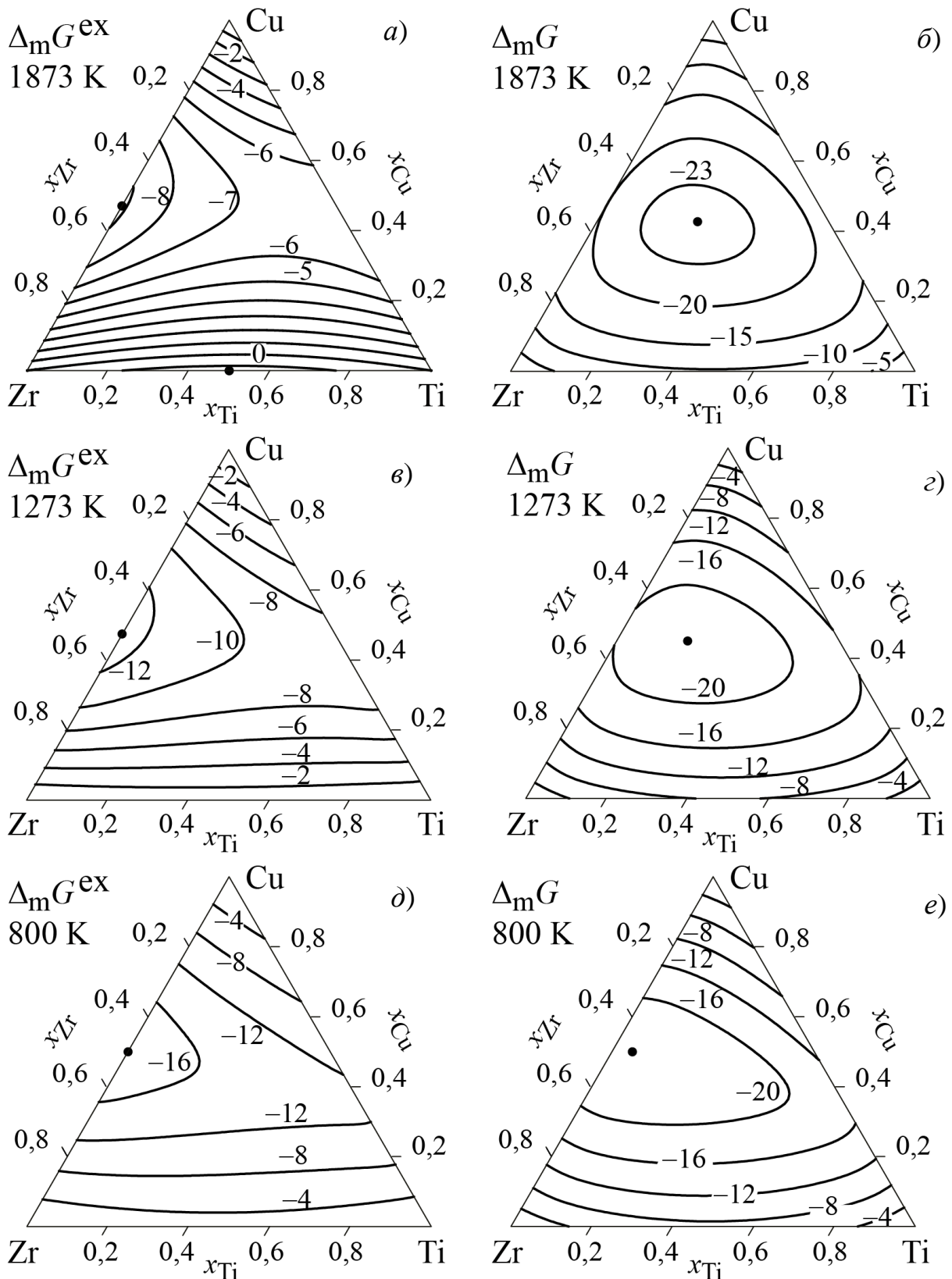
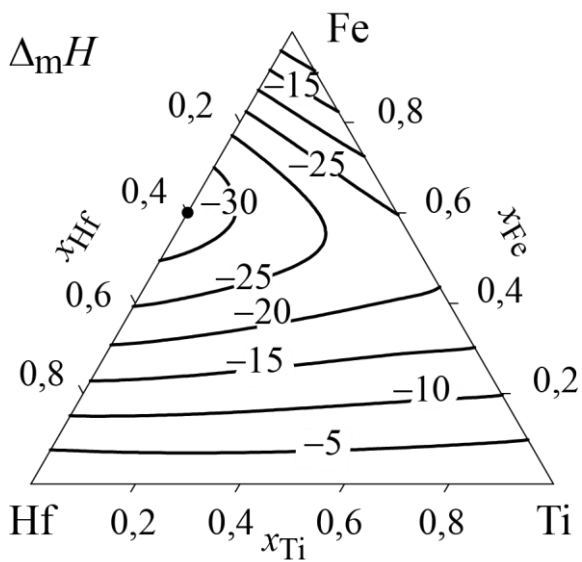


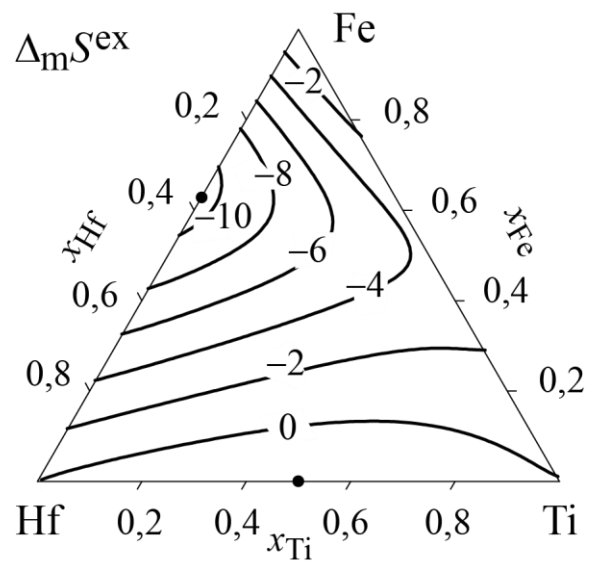
Рисунок 60 – Інтегральні термодинамічні функції змішування рідких сплавів Cu–Ti–Zr, розраховані в рамках МАР в інтервалі 800...1873 К: а, в, д – надлишкова енергія Гіббса  $\Delta_m G^{ex}$  (кДж/моль); б, з, е – енергія Гіббса  $\Delta_m G$  (кДж/моль)

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 розплавів Me–Ti–Zr 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 мінімальні величини інтегральної енергії Гіббса змішування становлять  $-24...-36$  кДж/моль при 1873 К і  $-23...-29$  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.

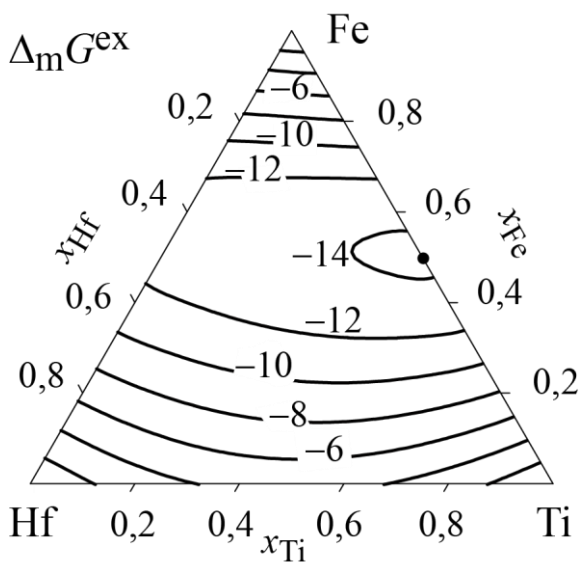
**3.3.5 Системи (Fe,Ni,Cu)–Ti–Hf.** Термодинамічні властивості рідких сплавів системи **Fe–Ti–Hf** були змодельовані з урахуванням параметрів MAP для систем Fe–Ti і Fe–Hf і параметрів моделі Редліха-Кістера для системи Ti–Hf, рисунок 61. Мінімуми функцій  $\Delta_m H$  і  $\Delta_m S^{ex}$  знаходяться в граничній системі Fe–Hf, рисунки 61, а і б, що свідчить про переважаючу парну взаємодію заліза і гафнія. Для функції  $\Delta_m S^{ex}$  спостерігаються додатні значення в області сплавів поблизу системи Ti–Hf, а в більшій частині концентраційного трикутника цій функції притаманні від’ємні значення, які вказують на хімічне впорядкування між компонентами рідких сплавів. Для надлишкової енергії Гіббса змішування характерні від’ємні значення з мінімумом в системі Fe–Ti, рисунок 61, в. Мінімальне значення енергії Гіббса змішування трикомпонентних розплавів при 1873 К трохи зміщене в бік залізного куту відносно еквіатомного складу і становить  $-30,1$  кДж/моль при  $Fe_{0,45}Ti_{0,30}Hf_{0,25}$ , рисунок 61, г. Надлишкова теплоємність рідких сплавів є додатною, рисунок 61, д, з максимумом в системі Fe–Hf.



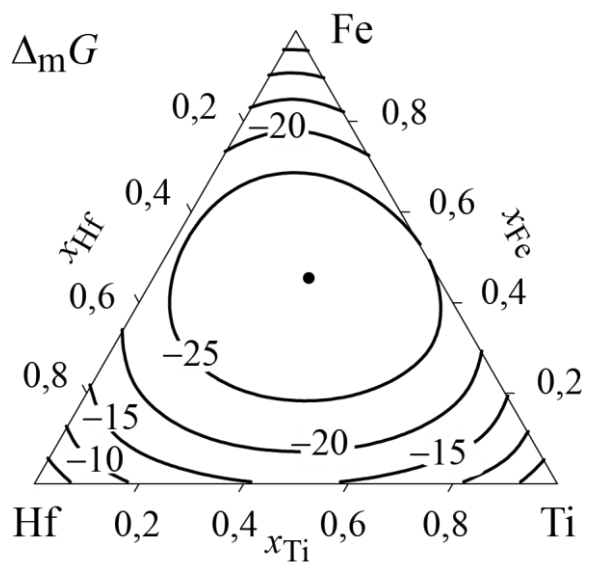
а)



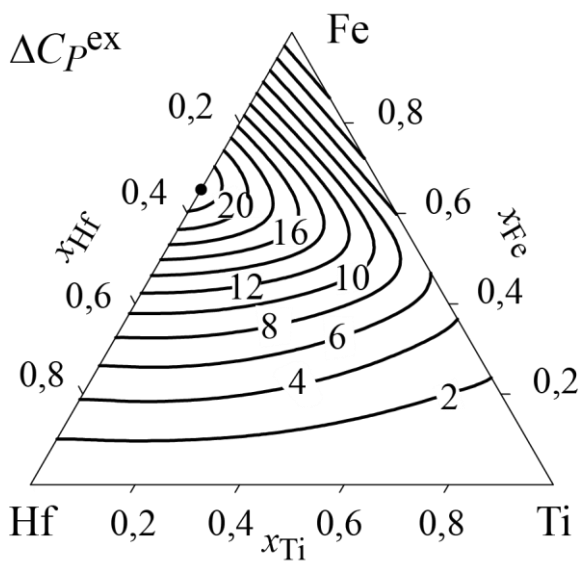
б)



в)



з)



д)

Рисунок 61 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Fe–Ti–Hf при 1873 К:  
 а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;  
 б)  $\Delta_m S^{\text{ex}}$ , Дж/(моль·К);  
 в)  $\Delta_m G^{\text{ex}}$ , кДж/моль;  
 з)  $\Delta_m G$ , кДж/моль;  
 д)  $\Delta C_p^{\text{ex}}$ , Дж/(моль·К)

Показані на рисунку 62 термодинамічні функції змішування трикомпонентних рідких сплавів системи **Ni–Ti–Hf** були розраховані з використанням параметрів MAP для систем Ni–Ti (асоціати Ni<sub>3</sub>Ti, NiTi<sub>2</sub>) та Ni–Hf (асоціати Ni<sub>3</sub>Hf, HfNi), параметрів регулярності для системи Ti–Hf, а також параметрів потрійної взаємодії компонентів. Для функцій  $\Delta_m H$  і  $\Delta_m S^{ex}$  характерним є розташування мінімумів у граничній системі Ni–Hf, що вказує на переважаючий вплив даної парної взаємодії, рисунки 62, а і б. Надлишкова ентропія змішування, через додатні значення в системі Ti–Hf, є знакозмінною. Разом з тим, від’ємні значення  $\Delta_m S^{ex}$  на більшій частині концентраційного трикутника вказують на хімічне впорядкування між компонентами рідких сплавів. Функція  $\Delta_m G^{ex}$  має від’ємні значення і досягає мінімуму в системі Ni–Ti, рисунок 62, в. Через це мінімальне значення енергії Гіббса змішування трикомпонентних розплавів при 1873 К зміщується в бік цієї двокомпонентної системи відносно еквіатомного складу і становить –33,3 кДж/моль при Ni<sub>0,40</sub>Ti<sub>0,40</sub>Hf<sub>0,20</sub>, рисунок 62, г. Надлишкова теплоємність рідких сплавів на концентраційному трикутнику є додатною, рисунок 62, д, що свідчить про тенденцію до збільшення від’ємних відхилень від ідеальності зі зниженням температури.

Діаграма стану системи **Cu–Ti–Hf** представлена у відповідності до термодинамічного опису [91]. В системі утворюється тринадцять кристалічних фаз: (Cu), ( $\alpha$ Ti,Hf), ( $\beta$ Ti,Hf), Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>, Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, CuTi, Cu<sub>4</sub>Ti, Cu<sub>2</sub>Ti, Cu<sub>5</sub>Hf, Cu<sub>51</sub>Hf<sub>14</sub>, Cu<sub>10</sub>Hf<sub>7</sub>, Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>,  $\gamma$ -фаза (безперервний твердий розчин Cu(Ti,Hf)<sub>2</sub> між ізоструктурними сполуками CuTi<sub>2</sub> та CuHf<sub>2</sub>). Двокомпонентні ІМС Cu<sub>5</sub>Hf, Cu<sub>51</sub>Hf<sub>14</sub>, Cu<sub>10</sub>Hf<sub>7</sub>, Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>, Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, CuTi мають різні за протяжністю області гомогенності в трикомпонентній системі.

Проекція поверхні ліквідуса діаграми стану системи показана на рисунку 63, а. На ній присутні області первинної кристалізації фаз (Cu), Cu<sub>51</sub>Hf<sub>14</sub>, Cu<sub>10</sub>Hf<sub>7</sub>, Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>, Cu<sub>5</sub>Hf, Cu<sub>2</sub>Ti, Cu<sub>4</sub>Ti, Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>,

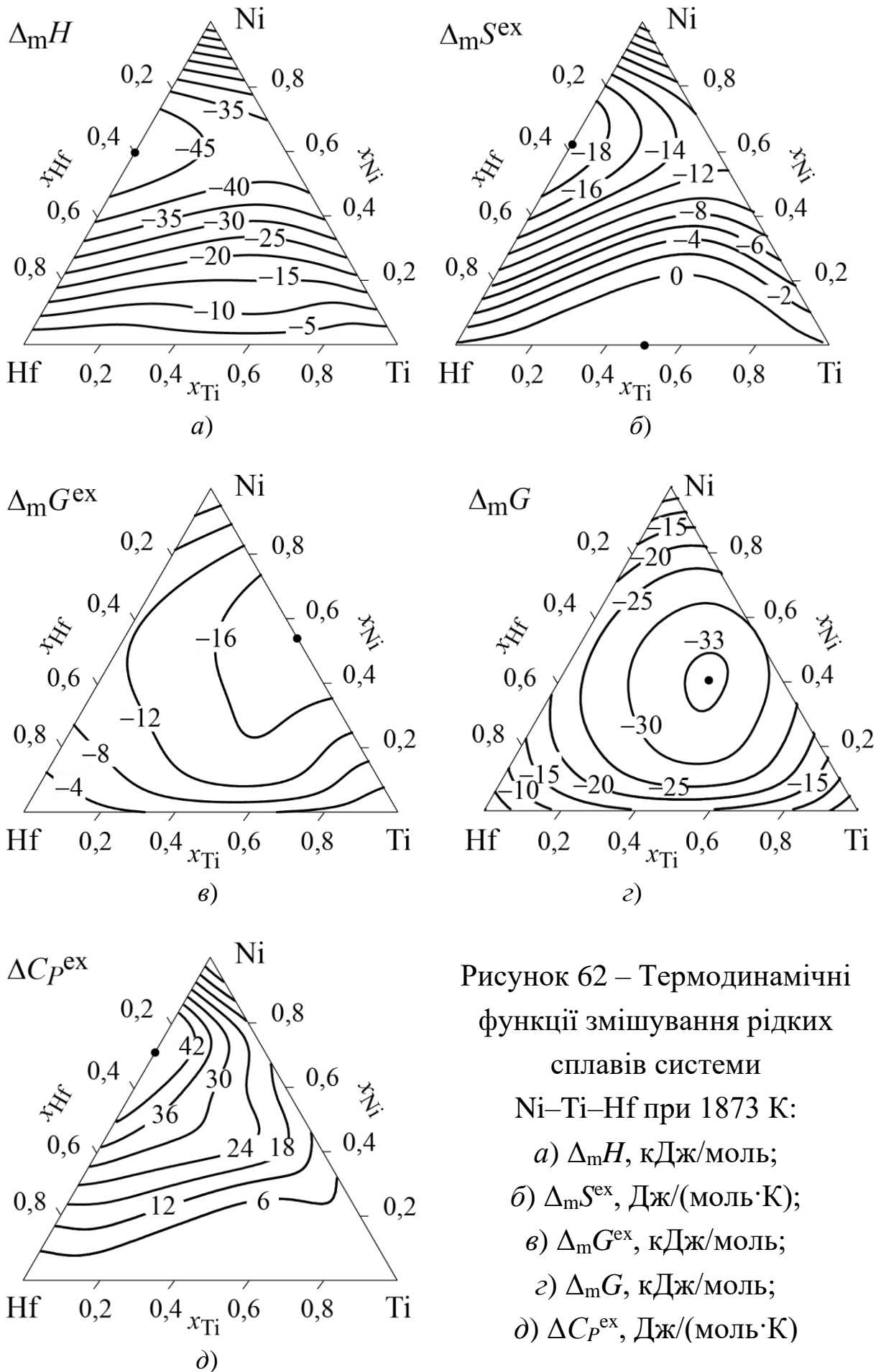


Рисунок 62 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи

Ni–Ti–Hf при 1873 К:

- а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;
- б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);
- в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;
- г)  $\Delta C_P^{ex}$ , Дж/(моль·К)

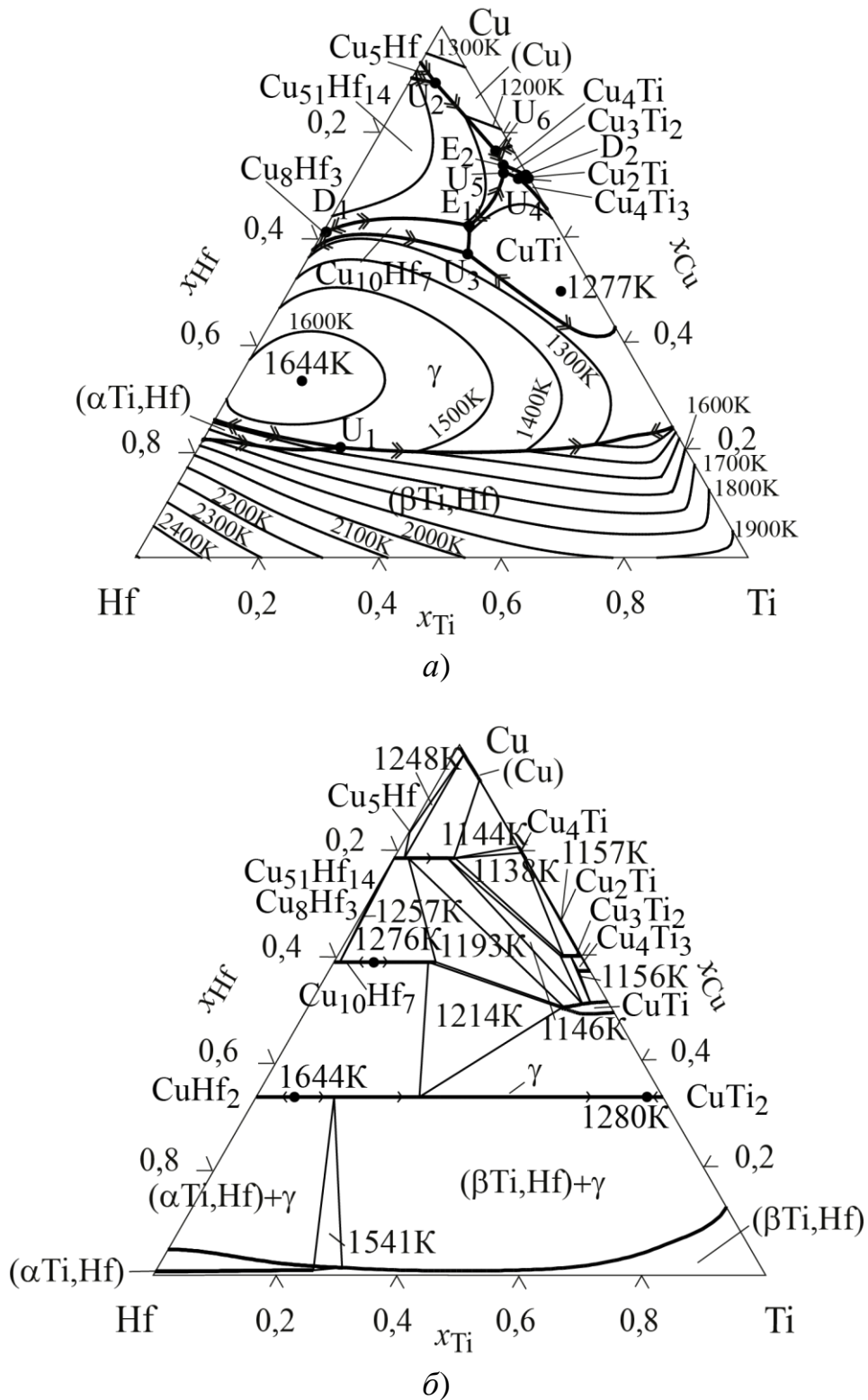


Рисунок 63 – Проекції поверхонь ліквідуса (а) та солідуса (б) діаграми стану системи Cu–Ti–Hf [91]

CuTi, ( $\alpha$ Ti,Hf), ( $\beta$ Ti,Hf) і  $\gamma$ . Серед них можна відзначити домінуючі області первинної кристалізації фаз Cu<sub>51</sub>Hf<sub>14</sub>, CuTi, ( $\alpha$ Ti,Hf) та  $\gamma$ , які займають переважну більшість площі концентраційного трикутника. Проекція поверхні солідуса діаграми стану показана на рисунку 63, б. На ній показані області існування гомогенних фаз Cu<sub>51</sub>Hf<sub>14</sub>, Cu<sub>10</sub>Hf<sub>7</sub>, Cu<sub>2</sub>Ti, Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> CuTi та безперервна область гомогенності  $\gamma$ -фази, а також протяжна область гомогенності ( $\beta$ Ti,Hf)-фази. Для  $\gamma$ -фази температури 1644 К та 1280 К обмежують температурний інтервал її існування на солідусі.

Трикомпонентна рідка фаза бере участь в одинадцяти чотирифазних нонваріантних реакціях, сім з яких, реакції з E<sub>1</sub> по E<sub>2</sub>, перебігають в інтервалі температур, що не перевищує 50 К.

Температура в евтектичній точці E<sub>2</sub> 1138 К є мінімальною на ліквідусі в трикомпонентній системі. Температури зазначених вище семи реакцій виявляються близькими до температур нонваріантних реакцій за участю двокомпонентної рідкої фази в системі Cu–Ti. Це призводить до утворення в області концентраційного трикутника, пов'язаній з двокомпонентною системою Cu–Ti, протяжної області, в якій поверхня ліквідуса утворює депресію, як це показано на рисунку 63, а. Такий характер фазових перетворень задовільно узгоджується з уявленнями про високу відносну термодинамічну стабільність розплавів аморфоутворюючих систем і про перебіг низькотемпературних нонваріантних реакцій за їх участю. Компоненти системи інтенсивно взаємодіють в рідких сплавах, про що свідчать від'ємні відхилення від закону Рауля, властиві термодинамічним функціям змішування, представленим на рисунку 64. Концентраційна залежність цих функцій вказує на переважний вплив парної взаємодії CuHf. Адже саме в двокомпонентній системі Cu–Hf знаходяться мінімальні значення інтегральної ентальпії змішування (рисунок 64, а), надлишкових ентропії (рисунок 64, б) та енергії Гіббса змішування (рисунок 64, в)

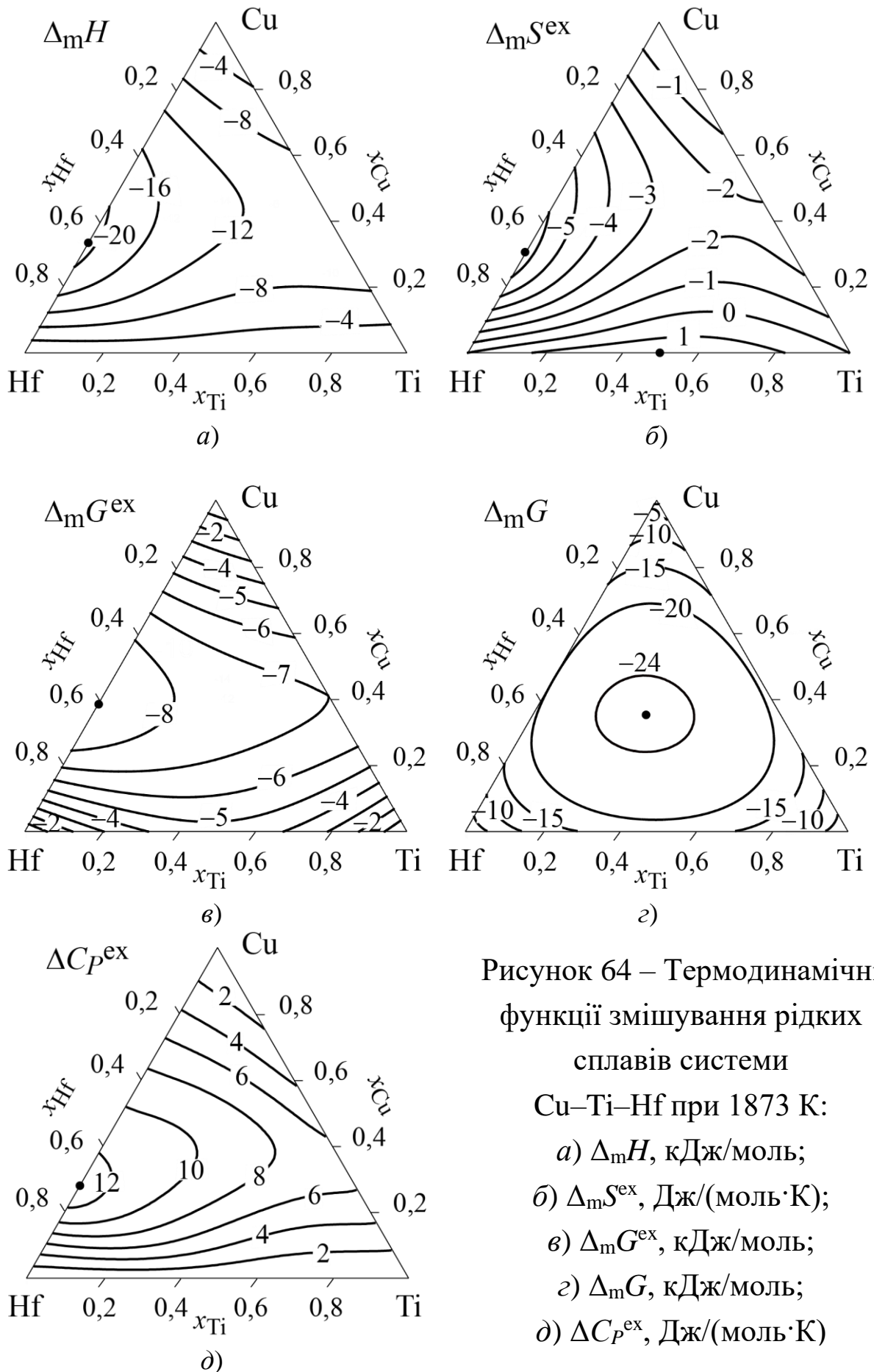


Рисунок 64 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Ti–Hf при 1873 К:



і максимальне значення надлишкової теплоємності, (рисунок 64, д). Невеликі додатні значення  $\Delta_m S^{ex}$  властиві трикомпонентним сплавам, які належать до вузької концентраційної області поблизу системи Ti–Hf. Мінімальне значення енергії Гіббса змішування розплавів Cu–Ti–Hf при 1873 К становить  $-24,8$  кДж/моль при  $Cu_{0,35}Ti_{0,30}Hf_{0,35}$ , рисунок 64, з.

Як вже було зазначено вище, мідь є найслабшим акцептором електронів серед металів другої половини 3d-серії. Тому абсолютні значення функцій  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m S^{ex}$  і  $\Delta_m G^{ex}$  для рідких сплавів системи Cu–Ti–Hf є відносно невеликими у порівнянні з системами, до складу яких входять залізо і нікель. Тому в даній системі найбільша подібність спостерігається до термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Cu–Ti–Zr, рисунок 58.

Результати розрахунку термодинамічних функцій змішування розплавів системи Cu–Ti–Hf в інтервалі 800...1873 К представлені на рисунках 65 і 66. Як видно з рисунку 65, а, в, д, від'ємні значення інтегральної ентальпії змішування збільшуються за абсолютною величиною зі зниженням температури. Ця тенденція зберігається в розглянутій температурній області, яка включає інтервал існування рівноважних і переохолоджених розплавів. Подібний характер зміни інтегральної ентальпії змішування визначений знаком і спектром значень надлишкової теплоємності розплавів  $\Delta C_p^{ex}$ , рисунок 64, д, яка є додатною.

Надлишкова енергія Гіббса змішування трикомпонентних розплавів також демонструє зменшення значень при зниженні температури, рисунок 66, а, в, д. При переохолодженні розплавів зміщення мінімальних значень цієї функції в бік граничної системи Cu–Hf стає більш акцентованим. Це свідчить про більш інтенсивне зростання взаємодії міді з гафнієм, ніж міді з титаном при зниженні температури.

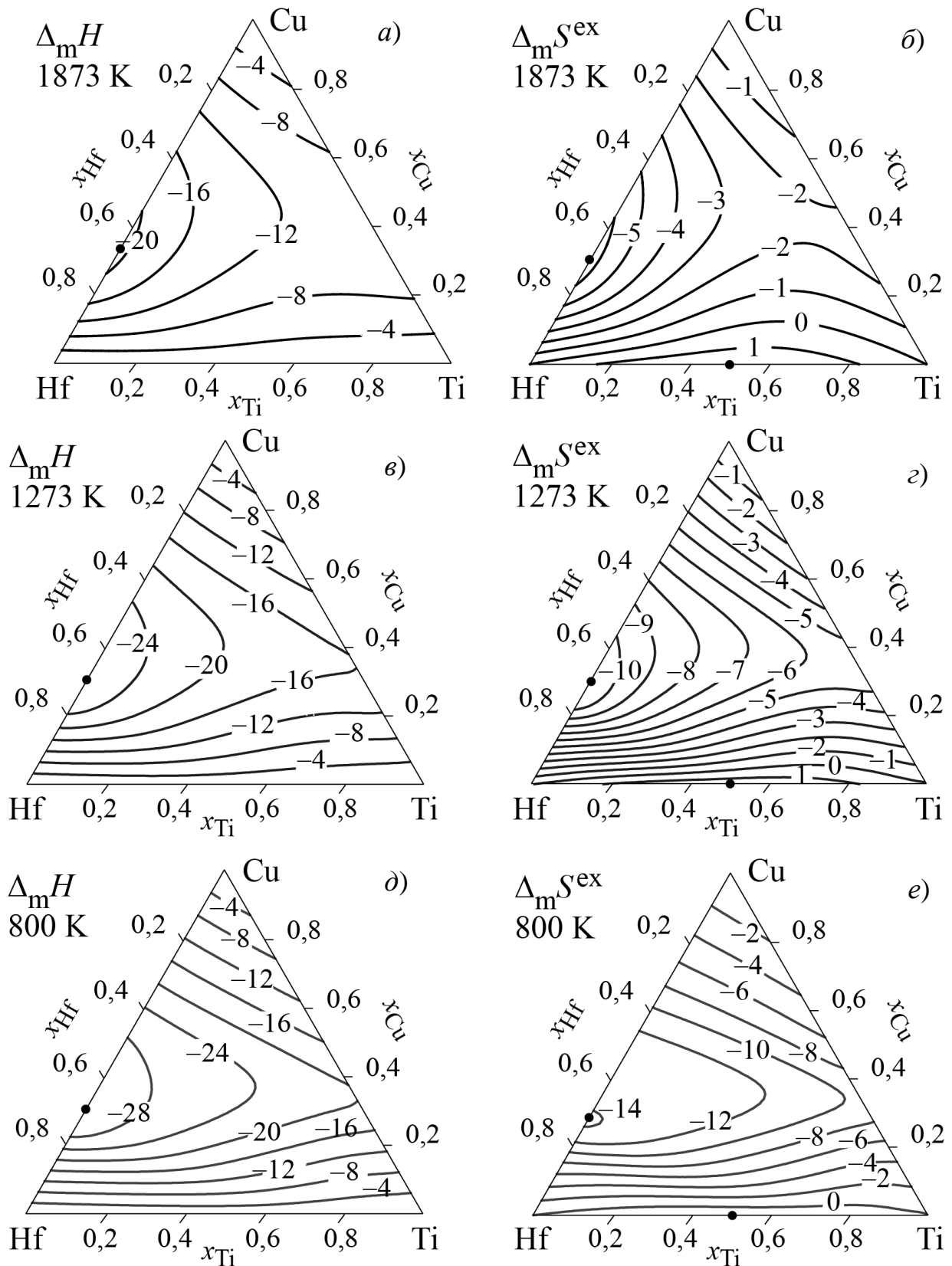


Рисунок 65 – Інтегральні термодинамічні функції змішування рідких сплавів Cu–Ti–Hf, розраховані в рамках МАР в інтервалі 800...1873 К: а, в, д – ентальпія  $\Delta_m H$  (кДж/моль); б, г, е – надлишкова ентропія  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  (Дж/(моль К))

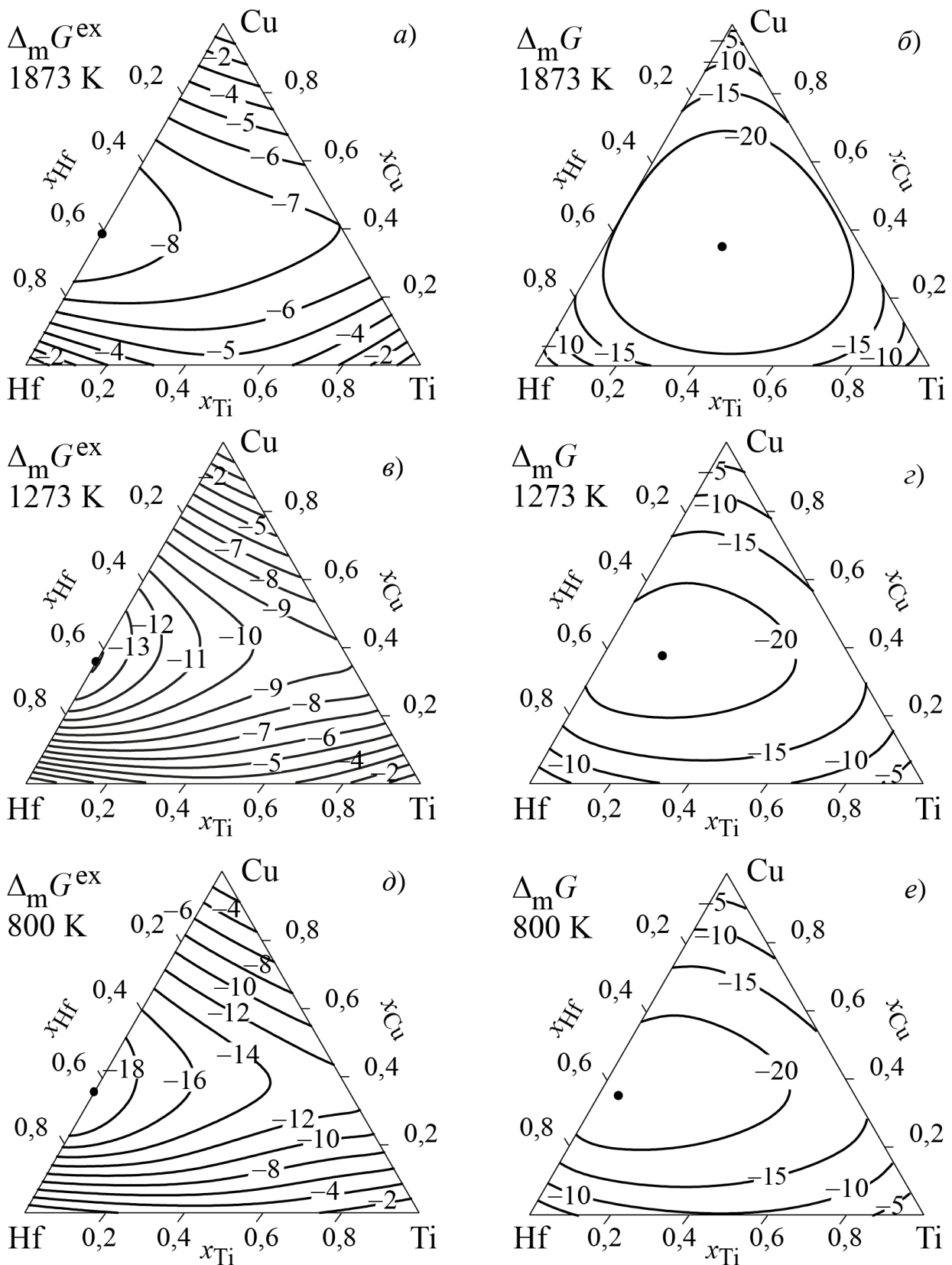


Рисунок 66 – Інтегральні термодинамічні функції змішування рідких сплавів Cu–Ti–Hf, розраховані в рамках МАР в інтервалі 800...1873 К: *a, в, д* – надлишкова енергія Гіббса  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  (кДж/моль); *б, г, е* – енергія Гіббса  $\Delta_m G$  (кДж/моль)

Значення енергії Гіббса змішування розплавів незначно збільшуються із зниженням температури, рисунок 66, б, г, е. З рисунків для цієї функції видно, що концентраційна область, яку охоплює, наприклад, ізолінія  $-20$  кДж/моль, звужується. Це є наслідком зменшення за абсолютною величиною від'ємного внеску ідеальної складової при пониженні температури, яке за темпом переважає збільшення абсолютних значень  $\Delta_m H$ .

**3.3.6 Системи (Ni,Cu)–Zr–Hf.** При моделюванні термодинамічних властивостей рідких сплавів систем Ni–Zr–Hf і Cu–Zr–Hf були використані лише параметри, які описують енергію Гіббса в граничних двокомпонентних системах. Результати розрахунків при 1873 К показані на рисунках 67 і 68. Як видно з рисунків, концентраційну залежність надлишкових термодинамічних функцій змішування розплавів цих двох систем можна інтерпретувати, виходячи з припущення про наявність в них сильних парних взаємодій сумірної інтенсивності. У випадку системи Ni–Zr–Hf такими взаємодіями є NiZr і NiHf, а у випадку системи Cu–Zr–Hf це взаємодії CuZr і CuHf. При цьому, інтенсивність взаємодії IVB-металів з нікелем є більшою, чим з міддю. Тому значення інтегральних надлишкових функцій змішування у випадку системи з нікелем є помітно більшими за абсолютними величинами. Також, інтенсивність взаємодії нікелю і міді з гафнієм все ж таки є дещо вищою, у порівнянні з взаємодією з цирконієм. Тому мінімальні значення функцій  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m S^{ex}$  і максимальне значення  $\Delta C_p^{ex}$  знаходяться у системах Ni–Hf і Cu–Hf. Для інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів обох систем характерною є наявність вузьких концентраційних областей вздовж системи Zr–Hf, в яких вони мають додатні значення. Максимальні значення надлишкової енергії Гіббса змішування припадають на систему Ni–Zr для розплавів Ni–Zr–Hf, рисунок 67, в, і на систему Cu–Zr для розплавів Cu–Zr–Hf, рисунок 67, в.

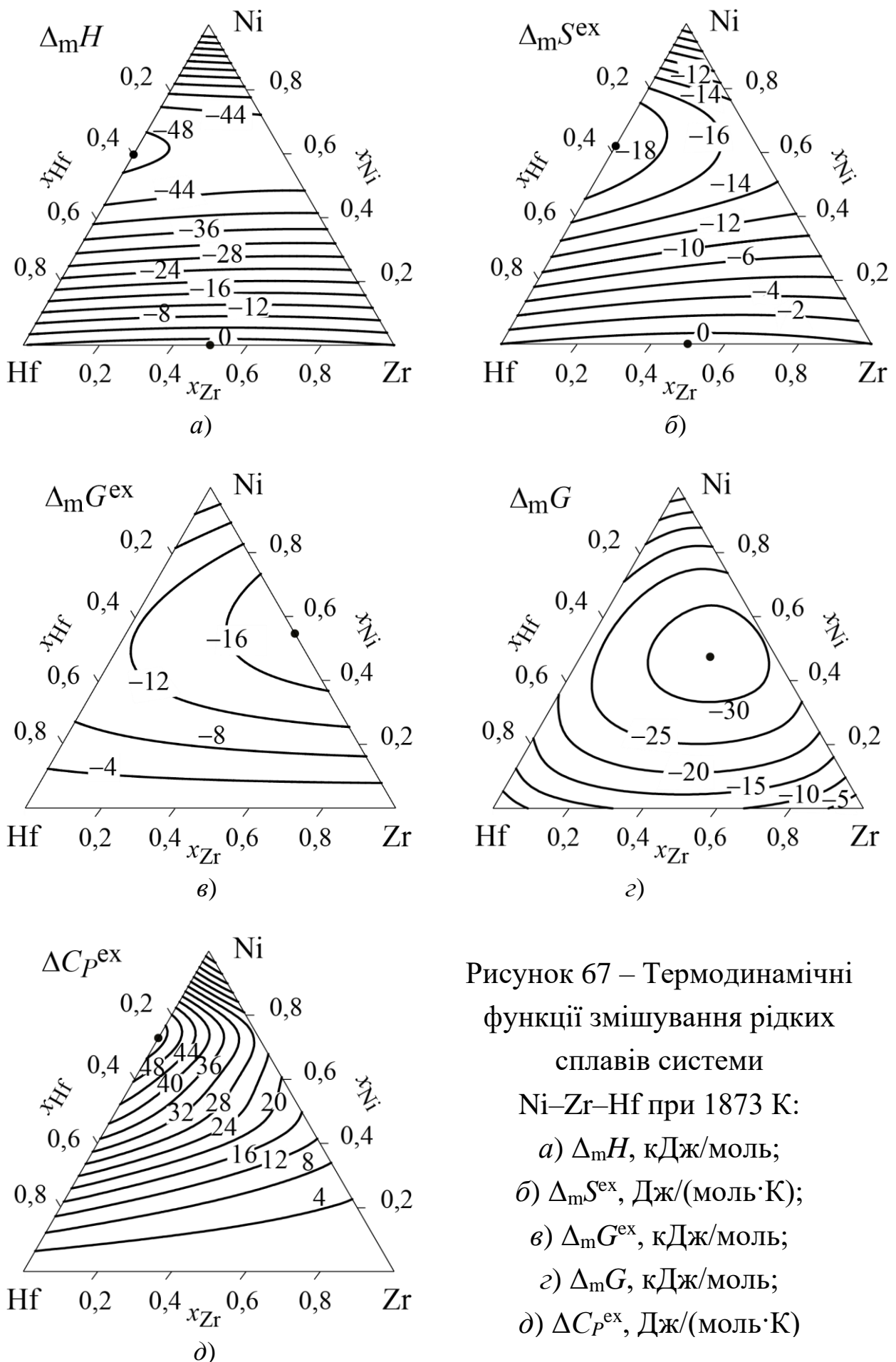


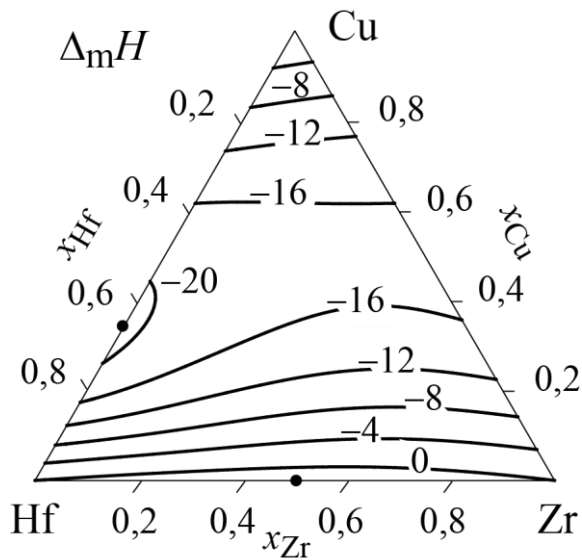
Рисунок 67 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Ni–Zr–Hf при 1873 К:

а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;

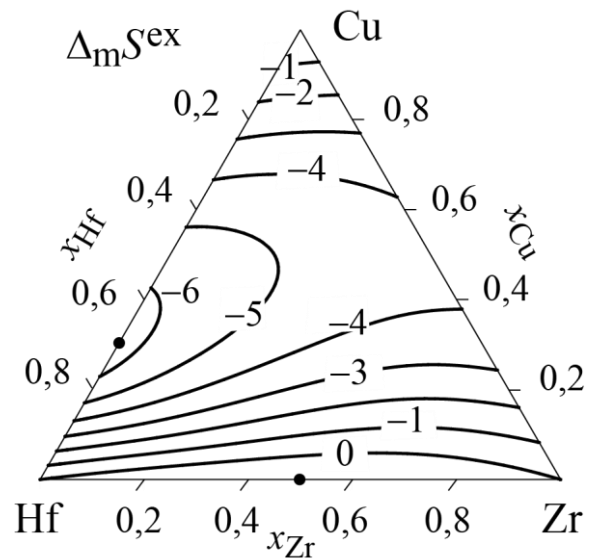
б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);

в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;

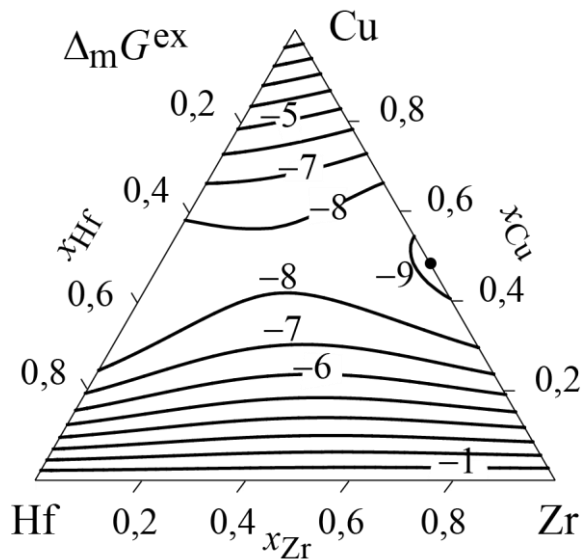
г)  $\Delta C_P^{ex}$ , Дж/(моль·К)



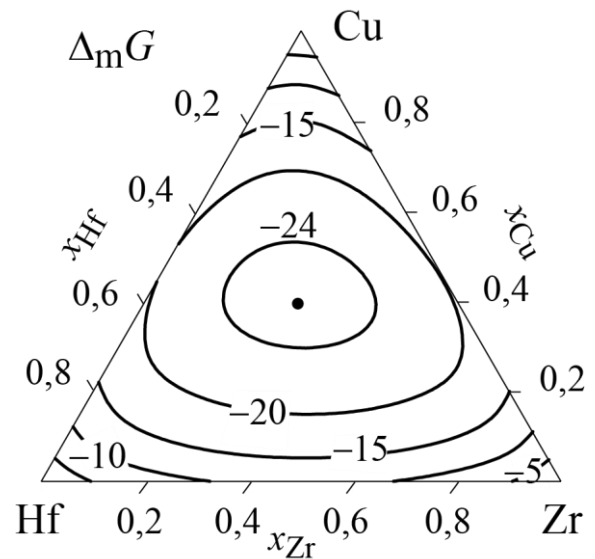
а)



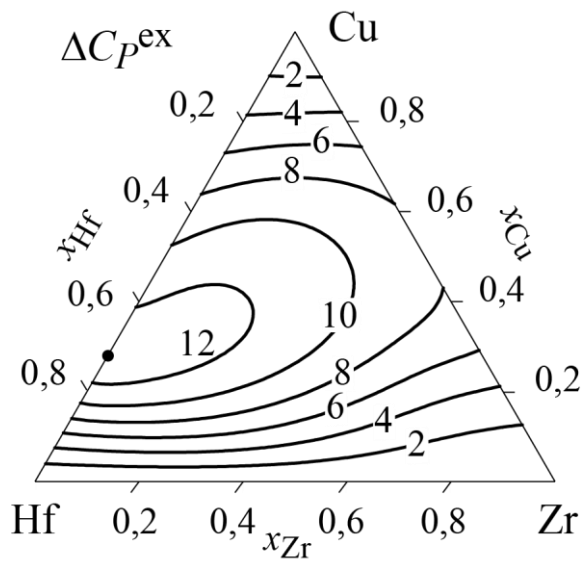
б)



в)



з)



д)

Рисунок 68 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Zr–Hf при 1873 К:  
 а)  $\Delta_m H$ , кДж/моль;  
 б)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К);  
 в)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль;  
 з)  $\Delta_m G$ , кДж/моль;  
 д)  $\Delta C_p^{ex}$ , Дж/(моль·К)

Інтегральна енергія Гіббса змішування рідких сплавів Ni–Zr–Hf при 1873 К має мінімальне значення  $-32,2$  кДж/моль при  $\text{Ni}_{0,48}\text{Zr}_{0,35}\text{Hf}_{0,17}$ , яке є помітно зміщеним в бік системи Ni–Zr, рисунок 67, д. Для функції  $\Delta_m G$  рідких сплавів Cu–Zr–Hf при цій температурі характерна концентраційна залежність, близька до симетричної відносно екваіатомного складу, з мінімумом  $-24,9$  кДж/моль при  $\text{Cu}_{0,40}\text{Zr}_{0,30}\text{Hf}_{0,30}$ , рисунок 68, д.

**3.3.7 Загальні риси термодинамічних властивостей трикомпонентних аморфоутворюючих розплавів.** Представлена вище інформація є основою для проведення деяких узагальнень. Термодинамічним функціям змішування розплавів розглянутих аморфоутворюючих систем на більшій частині концентраційного трикутника або на всьому концентраційному трикутнику характерні від’ємні відхилення від ідеальності, свідченням чому є від’ємні ентальпії змішування компонентів, від’ємні значення надлишкової ентропії і надлишкової енергії Гіббса змішування. Вони виникають завдяки інтенсивним парним взаємодіям між перехідними металами другої половини 3d-серії (Fe, Ni, Cu) та IVB-металами (Ti, Zr, Hf), в яких перші відіграють роль акцепторів електронів, а другі – донорів. Також може спостерігатись помітний внесок потрійної взаємодії до термодинамічних функцій змішування. Додатні відхилення термодинамічних властивостей від ідеальності характерні тільки для сплавів у вузьких концентраційних областях, які межують з двокомпонентними системами Cu–Ni, Cu–Fe і Hf–Zr.

Для рідких сплавів більшості розглянутих трикомпонентних систем може бути виділена найбільш інтенсивна парна взаємодія, яка визначає топологічні особливості надлишкових термодинамічних функцій змішування трикомпонентних сплавів, зміщуючи їх екстремуми до відповідних двокомпонентних систем, утворених найбільш активним акцептором і найбільш інтенсивним донором електронів. Якщо в системі розвиваються дві рівних по

інтенсивності парні взаємодії, мінімуми надлишкових термодинамічних функцій змішування (всіх або деяких) можуть зміщуватися в трикомпонентну область.

Ідеальна складова  $\Delta_m G^{id}$  енергії Гіббса змішування трикомпонентних аморфоутворюючих розплавів надає значний внесок в концентраційну залежність і абсолютні значення даної функції. Цей внесок призводить до зміщення мінімуму функції  $\Delta_m G$  в трикомпонентну область. Внаслідок цього, в переважній більшості систем еквіатомні трикомпонентні сплави відповідають найбільш термодинамічно стабільному складу або є близькими до нього. Останній висновок є особливо важливим для розуміння природи високої термодинамічної стабільності багатокомпонентних еквіатомних рідких сплавів в рівноважних умовах і при переохолодженні.

Основною тенденцією температурної залежності надлишкових термодинамічних функцій змішування розплавів розглянутих аморфоутворюючих трикомпонентних систем є підсилення від'ємних відхилень від ідеальної поведінки зі зниженням температури. Його переважним джерелом є збільшення абсолютних величин інтегральної ентальпії змішування при зниженні температури, яке, в свою чергу, пов'язане з додатними значеннями надлишкової теплоємності рідких сплавів. Надлишкова ентропія змішування також збільшує абсолютні значення при зниженні температури, що вказує на зростання хімічного впорядкування в рідких сплавах.

Температурна залежність енергії Гіббса змішування визначається зміною її надлишкової і ідеальної складових. При зниженні температури від'ємні значення надлишкової енергії Гіббса змішування збільшуються за абсолютною величиною на фоні зменшення абсолютних значень конфігураційної складової. Розрахунки показують, що для трикомпонентного рідкого сплаву



еквіатомного складу відносний внесок  $\Delta_m G^{id}$  у  $\Delta_m G$  при зниженні температури зменшується від 53...73 % при 1873 до 20...38 % при 800 К. Як результат, при зниженні температури  $\Delta_m G^{id}$  все менше впливає на значення і характер концентраційної залежності енергії Гіббса змішування. Разом з тим, конфігураційна складова за будь яких температур робить помітний внесок в термодинамічну стабільність рідких сплавів, яка визначає їхню здатність до аморфізації.

## РОЗДІЛ 4

# ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cu–Cr–Fe–Co–Ni І ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЗА ЇХНЬОЮ УЧАСТЮ

Як вже було зазначено вище, система Cu–Cr–Fe–Co–Ni є перспективним об'єктом для моделювання термодинамічних властивостей багатоконпонентних розплавів, з яких можуть утворюватися високоентропійні фази, та для прогнозування рівноважних і метастабільних фазових перетворень за їх участю. В даному розділі ці питання будуть розглянуті не тільки для цієї п'ятиконпонентної системи, але і для її чотириконпонентних підсистем.

Для систем з таким або більшим числом компонентів записи складу сплавів через мольні частки, як це було зроблено вище для триконпонентних сплавів, стають громіздкими. Тому у сучасній літературі для позначення складу багатоконпонентних сплавів використовується кілька стандартів, заснованих на різних способах подання концентрацій. Наприклад, записи  $\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}$ ,  $\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}$ , і  $\text{CrFeCoNi}$  позначають один і той же еквіатомний сплав системи Cr–Fe–Co–Ni, записаний в першому випадку через мольні частки, у другому – через атомні проценти, а в третьому – через відносний вміст компонентів.

### **4.1 Результати моделювання термодинамічних функцій змішування чотириконпонентних розплавів Cu–Cr–Fe–Co, Cu–Cr–Co–Ni, Cu–Fe–Co–Ni, Cr–Fe–Co–Ni і Cu–Cr–Fe–Ni**

Розуміння поведінки термодинамічних функцій у багатоконпонентній системі неможливе без аналізу відповідних залежностей в обмежуючих системах нижчого порядку.

П'ятикомпонентна система Cu–Cr–Fe–Co–Ni обмежена п'ятьма чотирикомпонентними системами Cu–Cr–Fe–Co, Cu–Cr–Co–Ni, Cu–Fe–Co–Ni, Cr–Fe–Co–Ni і Cu–Cr–Fe–Ni, кожна з яких, у свою чергу, обмежені чотирма трикомпонентними системами. Тому моделювання термодинамічних функцій змішування в кожній з вказаних чотирикомпонентних систем базується на результатах, отриманих для трикомпонентних систем, про які йшлося в Розділі 3.

Як приклад детального розгляду далі представлені результати розрахунків для системи Cu–Fe–Co–Ni. На рисунках 69–71 показані концентраційні трикутники граничних систем Cu–Fe–Co, Cu–Co–Ni, Fe–Co–Ni і Cu–Fe–Ni з нанесеними ізолініями ентальпії змішування  $\Delta_m H$ , надлишкової енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G^{ex}$  і енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$  трикомпонентних розплавів. Трикутники скомбіновані так, щоб відповідати розгорнутому концентраційному тетраедру Cu–Fe–Co–Ni. Як видно із рисунка 69, у більшій частині концентраційного тетраедра інтегральна ентальпія змішування демонструє додатні значення. При 1873 К максимальне значення функції  $\Delta_m H$  становить 11,0 кДж/моль і відповідає складу  $x_{Fe} = 0,45$  двокомпонентної системи Cu–Fe. Близькі за величиною додатні значення спостерігаються і у подвійній системі Cu–Co. Як результат, у трикомпонентній системі Cu–Fe–Co існує широка область,  $0,25 < x_{Cu} < 0,8$ , в якій домінують близькі за інтенсивністю додатні парні взаємодії CuFe і CuCo. Область дещо розповсюджується і в чотирикомпонентну систему, в якій значення даної функції варіюються між 8 і 10 кДж/моль. Незначні від'ємні значення функції  $\Delta_m H$  властиві сплавам у вузькій концентраційній області, що прилягає до системи Fe–Co–Ni. Вони визначаються характером парних взаємодій FeNi і FeCo. Мінімальне значення функції  $\Delta_m H$  складає – 4,6 кДж/моль і спостерігається в системі Fe–Ni при  $x_{Ni} = 0,62$ .

Функція  $\Delta_m G^{ex}$  досягає мінімуму в системі Fe–Co, а максимуму – в системі Cu–Fe (рисунок 70). Як вже зазначалося, наявність

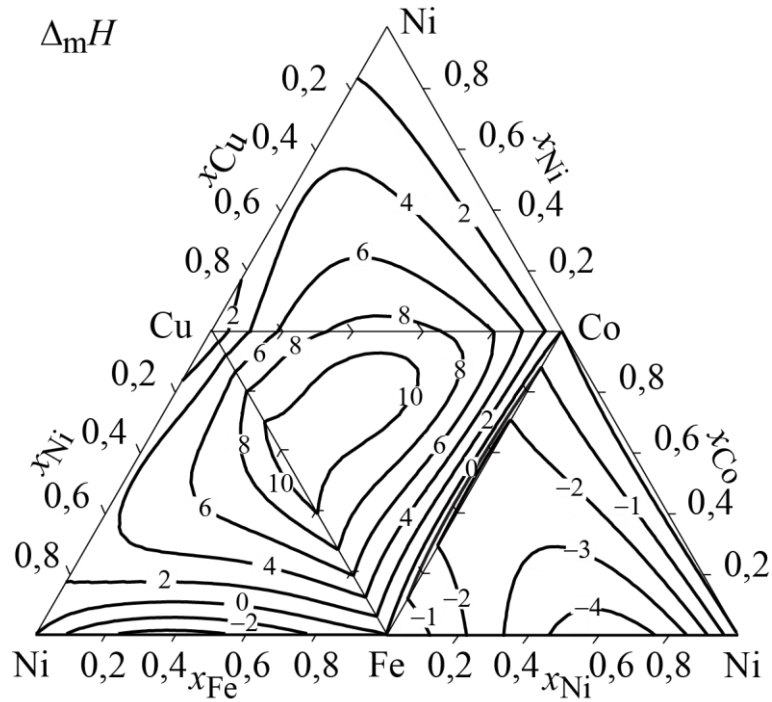


Рисунок 69 – Ентальпія змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль) рідких сплавів системи Cu–Fe–Co–Ni при температурі 1873 К

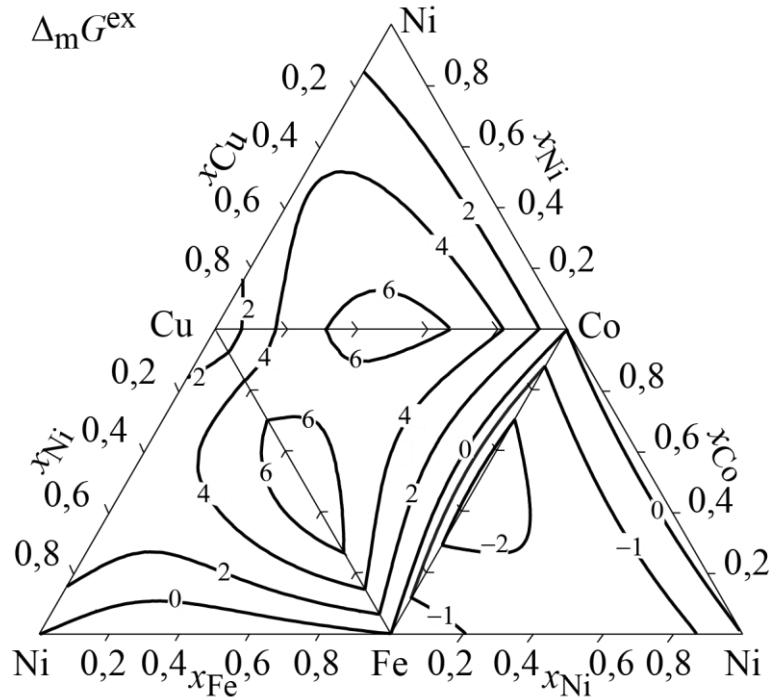


Рисунок 70 – Надлишкова енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G^{ex}$  (кДж/моль) рідких сплавів системи Cu–Fe–Co–Ni при температурі 1873 К

додатних парних взаємодій CuCo і CuFe призводить до того, що ізолінії  $\Delta_m G^{ex} = 4$  і  $6$  кДж/моль глибоко проникають у концентраційні трикутники систем Cu–Co–Ni і Cu–Fe–Ni і, відтак, у тетраедр, що відображує склади чотирикомпонентної системи. Таким чином, додатні відхилення надлишкових термодинамічних властивостей розплавів Cu–Fe–Co–Ni від ідеальної поведінки зменшуються із віддаленням від центральної частини системи Cu–Fe–Co.

Визначальний вплив ідеальної складової на топологію термодинамічних функцій змішування розплавів та їх термодинамічну стабільність демонструє рисунок 71. Для кожної з граничних трикомпонентних систем при 1873 К мінімум енергії Гіббса змішування знаходиться в трикомпонентній області. Як видно з рисунка 71, для даної чотирикомпонентної системи глобальний мінімум функції  $\Delta_m G$  знаходиться поблизу еквіатомного складу системи Fe–Co–Ni і становить  $-20,1$  кДж/моль при складі сплаву  $\text{Cu}_{0,10}\text{Fe}_{0,30}\text{Co}_{0,30}\text{Ni}_{0,30}$ .

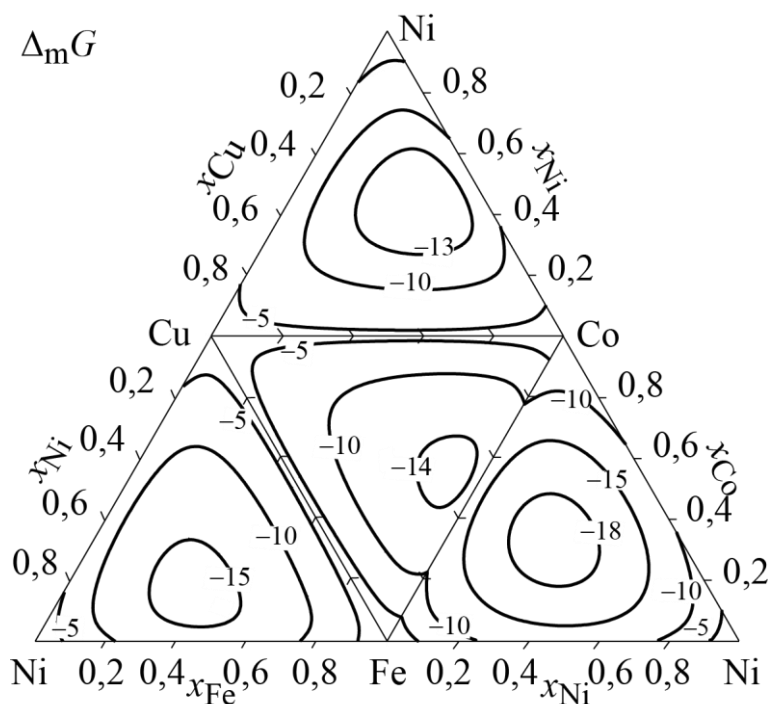


Рисунок 71 – Енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G$  (кДж/моль) рідких сплавів системи Cu–Fe–Co–Ni при температурі 1873 К

Для розуміння того, як поведуться термодинамічні функції змішування у чотирикомпонентній системі, нами були розраховані їх значення при 1873 К уздовж променевих перерізів концентраційного тетраедра Cu–Fe–Co–Ni, що з'єднують чисті метали з еквіатомними складами протилежних трикомпонентних систем:  $\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{--Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Fe}$ ,  $\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Cu}$  і  $\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Co}$ . Результати розрахунків представлені на рисунку 72. На кожному перерізі вертикальною лінією показано чотирикомпонентний еквіатомний склад.

Еквіатомному складу  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}$  відповідає максимальне значення ідеальної складової ентропії змішування,  $\Delta_m S^{\text{id}} = 11,5$  Дж/(моль·К) і мінімальне значення внеску ідеальної складової енергії Гіббса змішування, яке при 1873 К становить  $\Delta_m G^{\text{id}} = -21,6$  кДж/моль. Надлишкові термодинамічні функції змішування для нього становлять  $\Delta_m H = 5,2$  кДж/моль,  $\Delta_m G^{\text{ex}} = 2,7$  кДж/моль,  $\Delta_m S^{\text{ex}} = 1,3$  Дж/(моль·К), а ентропія та енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G = -18,9$  кДж/моль і  $\Delta_m S = 12,8$  Дж/(моль·К).

Як видно з рисунка 72, концентраційний хід надлишкових термодинамічних функцій змішування  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  і  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  вздовж променевих перерізів  $\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{--Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Fe}$ ,  $\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Co}$  відрізняється від такого вздовж перерізу  $\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Cu}$ . Вздовж перших трьох перерізів (рисунки 72, а–в) ізотерми функцій монотонно (практично лінійно) змінюються від значень, характерних для відповідних трикомпонентних еквіатомних розплавів, до нуля. Зміна концентрацій заліза і кобальту однотипно впливає на хід функцій вздовж відповідних перерізів, що вказує на схожу хімічну поведінку цих елементів в розплавах. Роль нікелю несуттєво відрізняється, на що вказує дещо прогнутий характер ізотерм  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  і  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  вздовж перерізу  $\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{--Ni}$ . В той же час уздовж перерізу  $\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Cu}$  на ізотермах надлишкових функцій виникають помітні максимуми при  $x_{\text{Cu}} \approx 0,4\text{--}0,6$ .

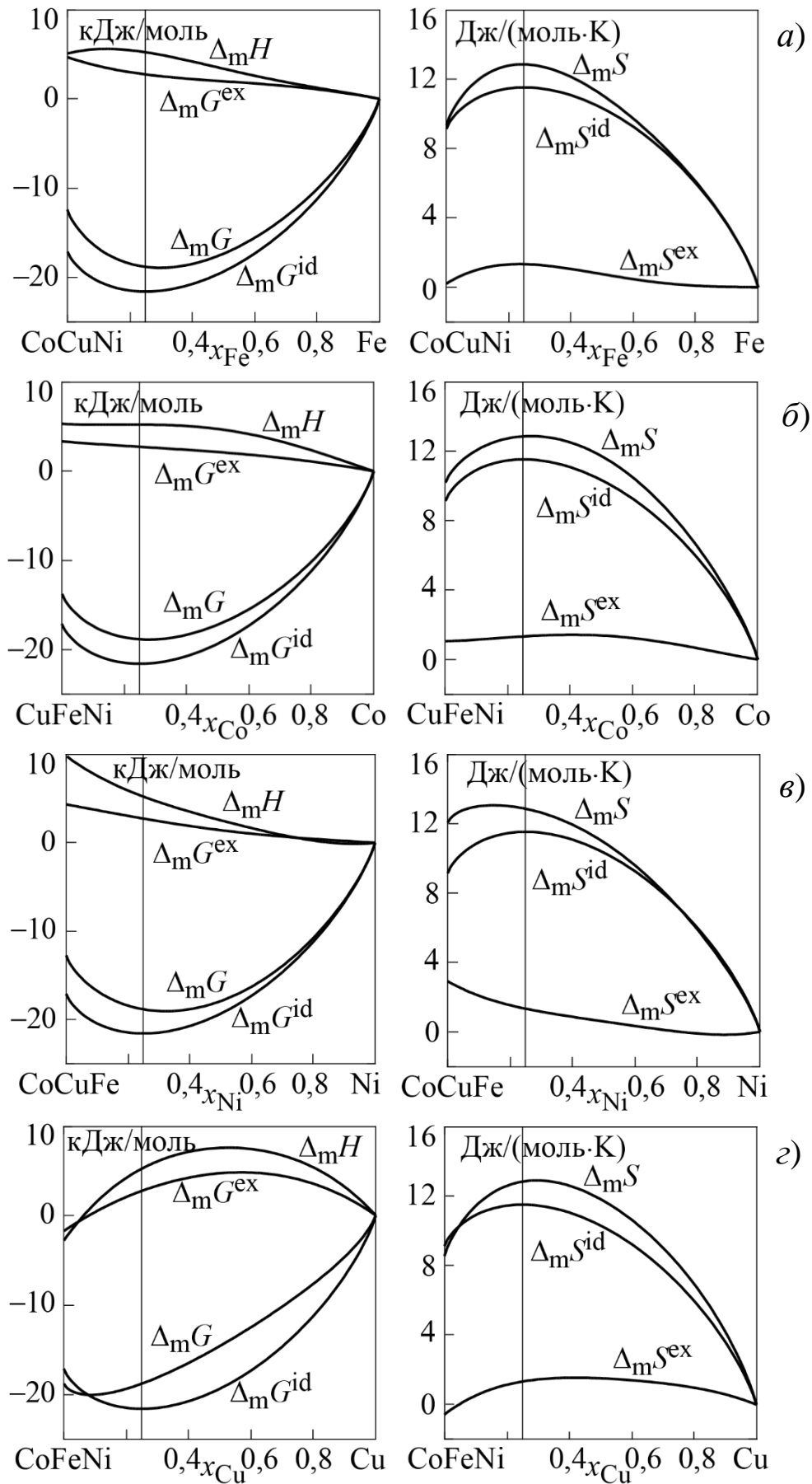


Рисунок 72 – Термодинамічні функції змішування в системі Cu-Fe-Co-Ni розраховані при 1873 К

Очевидно, цій області концентрацій вздовж променя відповідає максимальна сумарна репульсивна взаємодія міді з елементами тріади заліза (перш за все з залізом і кобальтом).

Вздовж перерізів  $\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{--Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Fe}$  і  $\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Co}$  ізотерми  $\Delta_m G$  досягають мінімуму поблизу еквіатомного складу. При цьому при 1873 К абсолютне значення мінімуму  $\Delta_m G$  менше, ніж  $\Delta_m G^{\text{id}}$  при такому ж складі. Для перерізу  $\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Cu}$  мінімум функції  $\Delta_m G$  виявляється зміщеним у бік потрійної системи  $\text{Fe--Co--Ni}$ , а його значення близьке до мінімального значення  $\Delta_m G^{\text{id}}$  при 1873 К. В результаті цього дані функції перетинаються при  $x_{\text{Cu}} = 0,08$ .

Представлені на рисунку 72 результати розрахунків підтверджують зроблений раніше висновок про те, що для розплавів  $\text{Cu--Fe--Co--Ni}$  у більшій частині концентраційного тетраедра характерні додатні відхилення термодинамічних властивостей від ідеальності, а також про визначальний внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування.

Результати розрахунків термодинамічних функцій змішування еквіатомних чотирикомпонентних сплавів при 1873 К представлені в таблиці 4, з якої видно, що для систем, до складу яких входить мідь, значення відповідних функцій близькі і вказують на помітні додатні відхилення від ідеальності. Взаємодія заліза, хрому, кобальту і нікелю при еквіатомному складі характеризується від'ємними значеннями надлишкових термодинамічних функцій змішування, що пов'язане з відсутністю дестабілізуючого впливу міді. Розрахунки, проведені для цих розплавів при 1500 К, температурі при якій спостерігається стабільне розшарування рідких сплавів в системі  $\text{Cu--Cr--Fe}$ , показали, що при ній додатні відхилення від ідеальності надлишкових термодинамічних функцій збільшилися незначно (таблиця 5).



Таблиця 4 – Розраховані термодинамічні властивості еквіатомних рідких сплавів системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni при 1873 К і їхні температури розшарування  $T^{sep}$

Сплав	$\Delta_m H$	$\Delta_m S^{ex}$	$\Delta_m G^{ex}$	$\Delta_m S$	$\Delta_m G$	$T^{sep}$
	кДж/моль	Дж/(моль К)	кДж/моль	Дж/(моль К)	кДж/моль	К
CuCrFeCo	7,7	1,9	4,1	13,5	-17,5	1770
CuCrFeNi	5,6	1,4	3,1	12,9	-18,5	1534
CuCrCoNi	7,0	1,9	3,4	13,5	-18,2	1651
CuFeCoNi	5,2	1,3	2,7	12,9	-18,9	1370
CrFeCoNi	-3,2	-0,5	-2,3	11,0	-23,9	–
CuCrFeCoNi	4,9	1,4	2,3	14,8	-22,8	1549

Таблиця 5 – Розраховані термодинамічні властивості еквіатомних рідких сплавів системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni при 1500 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
CuCrFeCo	8,3	2,3	4,9	13,8	-12,4
CuCrFeNi	6,2	1,7	3,6	13,3	-13,7
CuCrCoNi	7,2	2,1	4,1	13,6	-13,2
CuFeCoNi	5,6	1,6	3,3	13,1	-14,0
CrFeCoNi	-3,2	-0,5	-2,5	11,0	-19,8
CuCrFeCoNi	5,3	1,6	2,9	15,0	-17,2

При зниженні температури зменшується абсолютна величина ідеального внеску в енергію Гіббса чотириконтонентного сплаву еквіатомного складу, складаючи при 1500 К  $\Delta_m G^{id} = -17,3$  кДж/моль. Внаслідок спільної зміни надлишкової і ідеальної складових енергії Гіббса змішування при зниженні температури спостерігається помітне зменшення термодинамічної стабільності рідких сплавів чотириконтонентних систем з міддю, що може призводити до їхнього стабільного або метастабільного розшарування.

## **4.2 Результати моделювання термодинамічних функцій змішування розплавів п'ятикомпонентної системи**

У даній роботі були також розраховані термодинамічні функції змішування еквіатомного рідкого сплаву системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni при 1873 К. Ідеальна складова ентропії змішування еквіатомного сплаву  $\text{Cu}_{0,20}\text{Cr}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}$  має значення  $\Delta_m S^{\text{id}} = 13,4$  Дж/(моль К). При 1873 К внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування дорівнює  $\Delta_m G^{\text{id}} = -25,1$  кДж/моль. Розраховані з використанням параметрів, представлених в базі даних (таблиця 2), значення надлишкових термодинамічних функцій змішування рідкого сплаву еквіатомного складу при 1873 К дорівнюють  $\Delta_m H = 4,9$  кДж/моль,  $\Delta_m S^{\text{ex}} = 1,4$  Дж/(моль К),  $\Delta_m G^{\text{ex}} = 2,3$  кДж/моль. Для ентропії та енергії Гіббса змішування були отримані значення  $\Delta_m G = -22,8$  кДж/моль і  $\Delta_m S = 14,8$  Дж/(моль К), таблиця 4.

Як впливає з таблиці 4, значення термодинамічних функцій змішування п'ятикомпонентного еквіатомного розплаву мало відрізняються від відповідних значень функцій для чотирикомпонентних еквіатомних рідких розплавів, які містять мідь. Слід зазначити, що лише значення функції  $\Delta_m G$  для п'ятикомпонентного розплаву виявляється меншим за аналогічні величини для чотирикомпонентних розплавів.

На рисунку 73 подано результати розрахунків термодинамічних функцій змішування вздовж променевих перерізів, що з'єднують метали-компоненти і еквіатомні склади в граничних чотирикомпонентних системах:  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{--Co}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{--Cr}$ ,  $\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{--Cu}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{--Fe}$  і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{--Ni}$ . На рисунку для кожного з променевих перерізів вертикальною лінією показаний склад п'ятикомпонентного еквіатомного сплаву. Як і в розглянутих

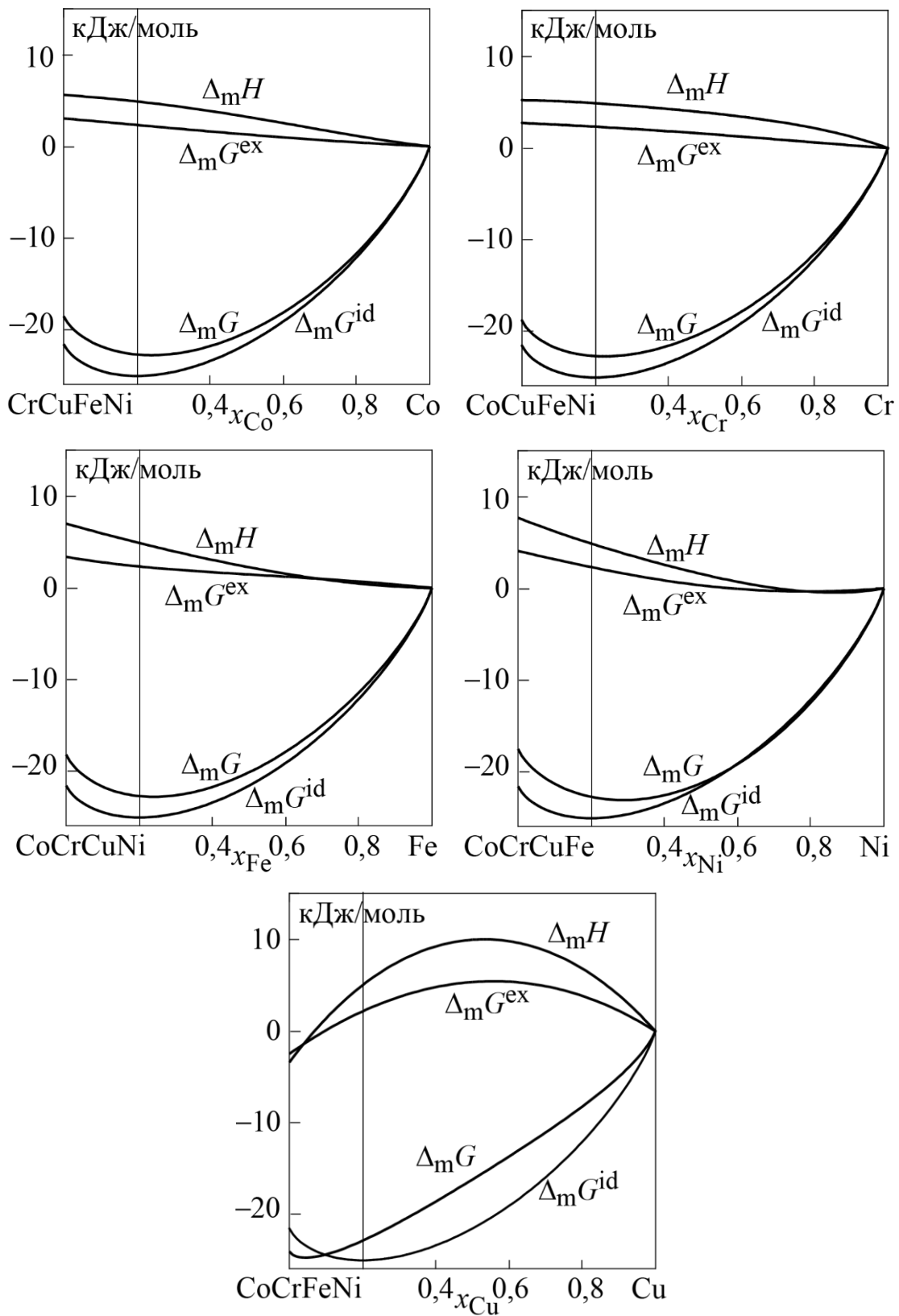


Рисунок 73 – Ентальпія змішування, енергія Гіббса і надлишкова енергія Гіббса в системі Cu–Cr–Fe–Co–Ni розраховані при 1873 К

вище чотирикомпонентних системах, значення і концентраційний хід надлишкових термодинамічних функцій змішування, розрахованих для променю  $\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{-Cu}$ , принципово відрізняється від решти. При цьому концентраційна залежність функцій  $\Delta_m H$  і  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  уздовж цього променю дуже близька до ходу функцій вздовж променю  $\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{-Cu}$ , попри присутність в п'ятикомпонентних розплавах ще однієї сильної додатної парної взаємодії  $\text{CuCr}$ .

Уздовж кожного з променів  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{-Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{-Fe}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{-Cr}$  і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{-Co}$  функція  $\Delta_m G$  досягає мінімального значення поблизу еквіатомного складу. І тільки для променю  $\text{Co}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{-Cu}$  мінімум цієї функції зміщений до  $x_{\text{Cu}} = 0,02$ , її значення становить  $-24,6$  кДж/моль. Це значення є глобальним мінімумом функції  $\Delta_m G$  для п'ятикомпонентної системи при 1873 К.

При зниженні температури розплавів до 1500 К, як впливає із таблиці 5, спостерігається зменшення термодинамічної стабільності рідкої фази, що пов'язано зі зменшенням внеску ідеальної складової в енергію Гіббса змішування. На фоні переважаючого в розплавах і зростаючого зі зниженням температури надлишкового внеску, це призводить до виникнення умов для розшарування розплавів системи.

Розраховані температури розшарування розплавів  $T^{\text{sep}}$  представлені в таблиці 4. Немає нічого дивного, що найбільш високі температури розшарування і, отже, найменша термодинамічна стабільність спостерігаються для розплавів, які містять одночасно мідь і хром. Отримані результати задовільно узгоджуються з інформацією про метастабільне розшарування рідких розплавів в системі  $\text{Cu-Cr-Fe-Co-Ni}$ , експериментально встановлене в роботах [33,137–139], і будуть обговорені нижче.

Завершуючи обговорення концентраційної і температурної залежностей термодинамічних функцій змішування розплавів багатоконпонентних систем можна відзначити наступне.

Надлишкові термодинамічні функції змішування рідких сплавів в більшій частині концентраційного простору чотирикомпонентних систем з міддю і системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni демонструють додатні відхилення від ідеальності, що обумовлено додатними парними взаємодіями CuCo, CuCr і CuFe. Термодинамічні властивості рідких сплавів системи Cr–Fe–Co–Ni демонструють незначні відхилення від ідеальності.

Ідеальна складова надає переважний внесок в енергію Гіббса змішування три-, чотири- і п'ятикомпонентних розплавів системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni при 1873 К. Енергія Гіббса змішування еквіатомних рідких сплавів чотирикомпонентних систем, до складу яких входить мідь, і системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni за абсолютним значенням менше, ніж ідеальна складова енергії Гіббса змішування.

Зі зниженням температури додатні відхилення від ідеальності функцій змішування еквіатомних розплавів незначно зростають, що, поряд зі зменшенням абсолютних значень ідеальної енергії Гіббса змішування, призводить до зменшення термодинамічної стабільності рідкої фази. Розраховані температури розшарування для чотири- і п'ятикомпонентних еквіатомних розплавів системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni змінюються в межах 1370...1770 К. Найвищі температури розшарування спостерігаються в розплавах, що містять мідь.

#### **4.3 Результати моделювання фазових перетворень за участю рідких і твердих розчинів і фактори, які обумовлюють утворення високоентропійних сплавів**

Представлені в даному підрозділі результати були одержані в рамках CALPHAD-методу з використанням представленої в розділі 1 бази даних, таблиці 2. Для моделювання фазових перетворень в системі Cu–Cr–Fe–Co–Ni база даних містить параметри моделей, що описують енергію Гіббса кристалічних фаз

і розплавів в двокомпонентних і трикомпонентних системах. Для енергії Гіббса двокомпонентних фаз в базі представлені параметри математичних моделей з поліномами Редліха-Кістера. З десяти трикомпонентних субсистем п'ятикомпонентної системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni база даних містить параметри взаємодії для трикомпонентних фаз систем Cu–Cr–Co, Cu–Fe–Co, Cu–Co–Ni, Cu–Cr–Fe, Cr–Fe–Ni, Cu–Fe–Ni, Cr–Co–Ni. Термодинамічні властивості фаз систем Cr–Fe–Co, Fe–Co–Ni, Cu–Cr–Ni були описані виходячи із параметрів граничних двокомпонентних систем.

Для розуміння характеру фазових перетворень в п'ятикомпонентній системі необхідний їхній аналіз в обмежуючих чотирикомпонентних системах: Cu–Cr–Fe–Co, Cu–Cr–Co–Ni, Cu–Fe–Co–Ni, Cr–Fe–Co–Ni і Cu–Cr–Fe–Ni. Результати моделювання показали, що за характером фазових рівноваг можна умовно виділити дві групи систем. Перша група включає чотири системи, до складу яких входить мідь, і для яких характерним є бінодальний розпад ГЦК розчину на ГЦК<sub>1</sub>-фазу з високим вмістом хрому, кобальту, заліза і нікелю та ГЦК<sub>2</sub>-фазу з високим вмістом міді. Другу групу становить система Cr–Fe–Co–Ni, в якій спостерігається висока взаємна розчинність компонентів в ГЦК і ОЦК фазах.

Особливості фазових рівноваг в системах з міддю можуть бути проілюстровані на прикладі системи **Cu–Fe–Co–Ni**. На рисунку 74 в якості прикладу наведені політермічні перерізи діаграми стану вздовж променів  $\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{--Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Fe}$ ,  $\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Cu}$  і  $\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Co}$ , які були проаналізовані в попередньому підрозділі з позицій термодинаміки розплавів.

В політермічних перерізах  $\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Co}$ ,  $\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{--Ni}$  і  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{--Cu}$  ліквідус первинної кристалізації ГЦК-фази охоплює весь концентраційний інтервал (рисунки 74, б, в, г). Для перерізу  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{--Cu}$  (рисунок 74, г)

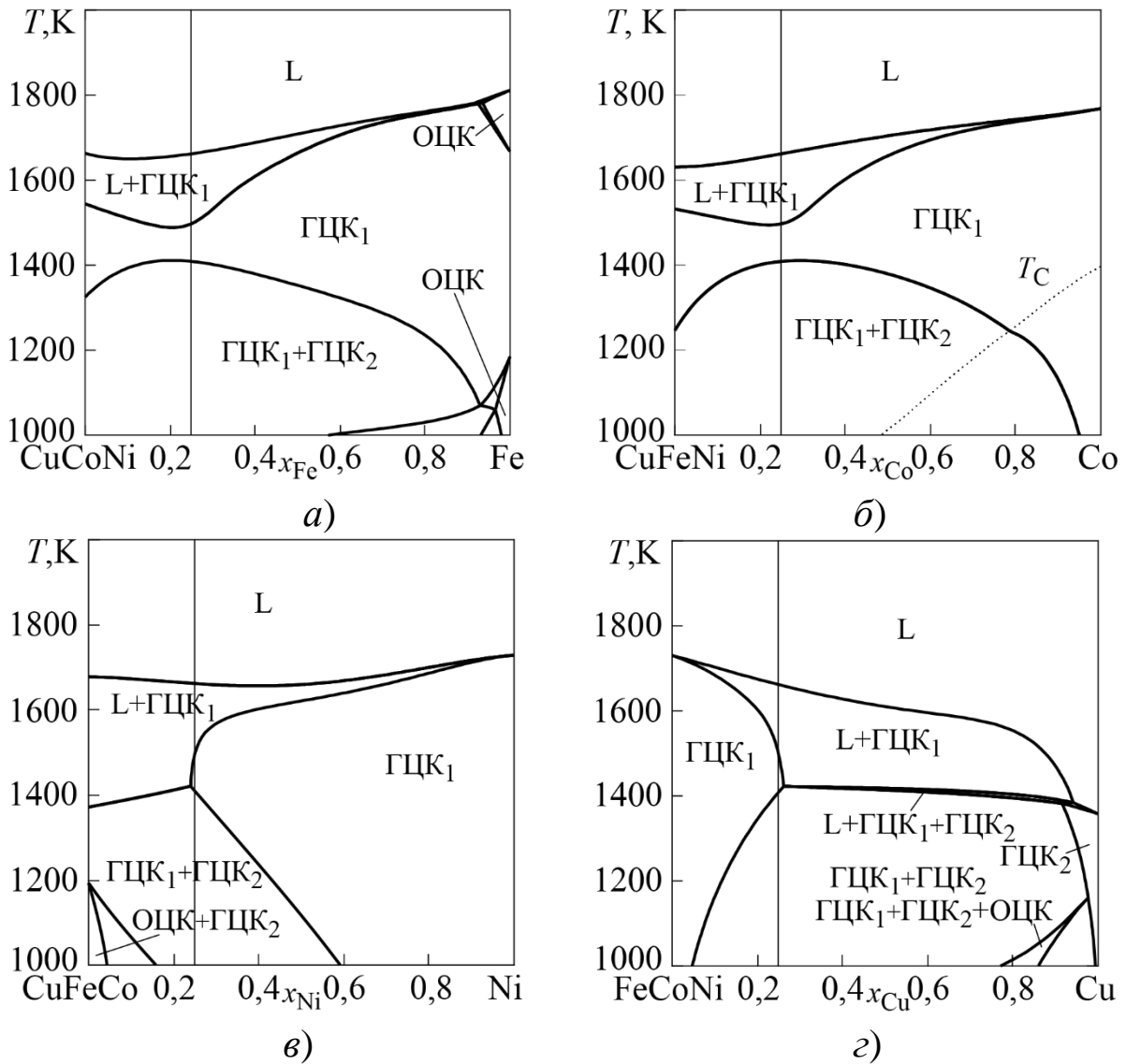


Рисунок 74 – Політермічні променеві перерізи системи Cu–Fe–Co–Ni

ліквідус складається з протяжної ділянки первинної кристалізації ГЦК<sub>1</sub>-фази і короткої ділянки для ГЦК<sub>2</sub>-фази в області сплавів, багатих на мідь. Ліквідус перерізу  $Cu_{0,33}Co_{0,33}Ni_{0,33}-Fe$  також складається з двох кривих – домінуючої, що відповідає первинній кристалізації ГЦК<sub>1</sub> фази, і непротяжної для первинної кристалізації ОЦК-фази в області сплавів, багатих на залізо (рисунок 74, а). Для кожного з перерізів концентраційний хід кривих ліквідуса можна охарактеризувати як пологий, що вказує на тенденцію рідких сплавів до розшарування в переохоложеному стані. Вздовж перерізу

$\text{Cu}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Co}$  неперервний ряд ГЦК<sub>1</sub> твердих розчинів утворюється безпосередньо з розплаву у всьому концентраційному інтервалі. Вздовж перерізу  $\text{Cu}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Fe}$  з розплаву утворюється протяжний, але обмежений твердий розчин ГЦК<sub>1</sub>-фази. При температурі ОЦК-ГЦК перетворення заліза він стає неперервним. При зниженні температури ГЦК<sub>1</sub>-фаза вздовж обох перерізів зазнає бінодального розпаду (рисунки 74, а, та б). Додавання кобальту і заліза у відповідний трикомпонентний еквіатомний склад підвищує температуру розпаду, що свідчить про зниження термодинамічної стабільності ГЦК-фази. В перерізі по вмісту нікелю, ГЦК<sub>1</sub>-фаза (твердий розчин на основі нікелю) є обмеженою у всьому температурному інтервалі. При температурі солідусу вона тягнеться до  $x_{\text{Ni}} = 0,24$  і охоплює еквіатомний склад. При зниженні температури її область гомогенності майже лінійно звужується, і при 1000 К поступається за протяжністю області ГЦК<sub>1</sub> + ГЦК<sub>2</sub> (рисунок 74, в).

Як видно з рисунку 74, г вздовж перерізу  $\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Cu}$  протяжність ГЦК<sub>1</sub>-фази на основі еквіатомного сплаву досягає  $x_{\text{Cu}} = 0,26$  на солідусі. Як і в системі з нікелем (рисунок 74, в), еквіатомний чотирикомпонентний склад поблизу температури солідусу знаходиться в межах цього твердого розчину. Концентраційна протяжність ГЦК<sub>2</sub>-фази на основі міді є значно меншою. Причиною дестабілізації гомогенного ГЦК-розчину вздовж цього перерізу є репульсивна взаємодія міді з елементами тріади заліза, в першу чергу з залізом і кобальтом, в рідкому і твердому станах. При подальшому зниженні температури у рівновазі з ГЦК<sub>1</sub> і ГЦК<sub>2</sub> фазами з'являється ОЦК-фаза (твердий розчин з високим вмістом заліза, кобальту і нікелю).

Згідно з нашими розрахунками температури розпаду ГЦК розчину на ГЦК<sub>1</sub> і ГЦК<sub>2</sub> фази в чотирикомпонентній системі  $\text{Cu}\text{--Fe}\text{--Co}\text{--Ni}$  є вищими, ніж в обмежуючих трикомпонентних системах



Cu–Fe–Co, Cu–Fe–Ni, Cu–Co–Ni, а еквіатомні та близькі до них склади нижче температур солідусу знаходяться у двофазній області ГЦК<sub>1</sub> + ГЦК<sub>2</sub>. Така поведінка пов'язана з тим, що для систем з міддю спостерігається зміщення мінімуму енергії Гіббса змішування ГЦК розчину до граничних систем Cr–Fe, Fe–Co і Fe–Ni. Внаслідок цього, ГЦК розчин в еквіатомних чотирикомпонентних сплавах виявляється менш термодинамічно стабільним, ніж у відповідних трикомпонентних сплавах.

Слід зазначити, що результати наших розрахунків якісно узгоджуються з результатами роботи [140], в якій двофазна ГЦК<sub>1</sub> + ГЦК<sub>2</sub> структура була отримана в сплаві Cu<sub>0,25</sub>Fe<sub>0,25</sub>Co<sub>0,25</sub>Ni<sub>0,25</sub> після відпалу при 1123 К протягом 24 годин. Таким чином, можна говорити про відповідність наших розрахунків експериментальним даним про фазові співвідношення в системі Cu–Fe–Co–Ni.

Політермічні перерізи **системи Cr–Fe–Co–Ni** наведені на рисунку 75. Відмінною рисою фазових рівноваг в цій системі є утворення протяжних областей гомогенності для ОЦК і ГЦК розчинів. Вздовж променю Cr<sub>0,33</sub>Fe<sub>0,33</sub>Ni<sub>0,33</sub>–Co (рисунок 75, в) ГЦК фаза кристалізується з розплаву у вигляді неперервного ряду твердих розчинів, вздовж променів Cr<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>Ni<sub>0,33</sub>–Fe і Cr<sub>0,33</sub>Fe<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>–Ni (рисунки 75, б, з) – у вигляді обмежених, але протяжних твердих розчинів, які стають неперервними при зниженні температури. Як видно з перерізів Cr<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>Ni<sub>0,33</sub>–Fe, Cr<sub>0,33</sub>Fe<sub>0,33</sub>Ni<sub>0,33</sub>–Co і Cr<sub>0,33</sub>Fe<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>–Ni, рисунки 75, б–з, підвищення вмісту заліза, кобальту і нікелю сприяє утворенню ГЦК-розчину.

Промінь Co<sub>0,33</sub>Fe<sub>0,33</sub>Ni<sub>0,33</sub>–Cr (рисунок 75, а) є системою евтектичного типу. Згідно з нашими розрахунками, утворення ОЦК-фази відбувається при високій концентрації хрому та заліза в сплавах. В перерізі Fe<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>Ni<sub>0,33</sub>–Cr, показаному на

рисунку 75, а, концентраційна протяжність ОЦК-розчину становить  $x_{Cr} = 0,72 \dots 1$ .

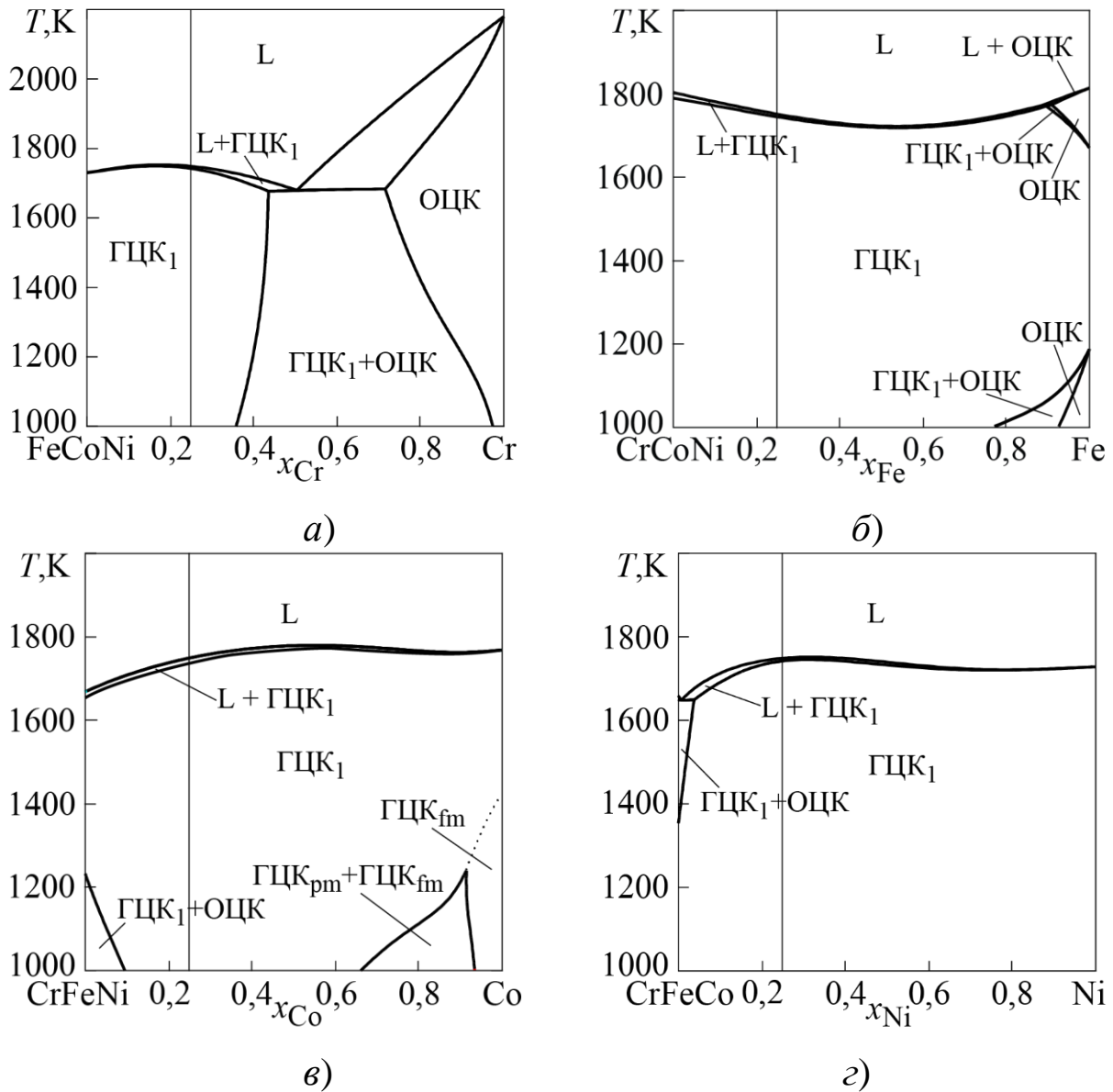


Рисунок 75 – Політермічні перетини системи Cr–Fe–Co–Ni

Еквіатомний склад  $Cr_{0,25}Fe_{0,25}Co_{0,25}Ni_{0,25}$  знаходиться в межах області гомогенності ГЦК-фази. Розрахунки, проведені для перерізу  $Cr_{0,33}Fe_{0,33}Ni_{0,33}-Co$ , рисунок 75, в, показали, що при вмісті кобальту  $x_{Co} > 0,67$  спостерігається розпад ГЦК-розчину на феромагнітну ГЦК<sub>fm</sub> і парамагнітну ГЦК<sub>pm</sub> фази.

Проведені розрахунки показали, що для систем **Cu–Cr–Fe–Co**, **Cu–Cr–Fe–Ni** і **Cu–Cr–Co–Ni**, які одночасно містять мідь і хром,

характерним є рівноважне розшарування рідкої фази, рисунки 76, а–в, при якому утворюються дві рідкі фази:  $L_1$  з низьким і  $L_2$  з високим вмістом міді. Координати критичної точки бінодалі вздовж перерізу  $\text{Cr}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{--Cu}$  становлять  $\text{Cu}_{0,52}\text{Cr}_{0,16}\text{Fe}_{0,16}\text{Co}_{0,16}$  при 1879 К, вздовж перерізу  $\text{Cr}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Cu}$  –  $\text{Cu}_{0,52}\text{Cr}_{0,16}\text{Co}_{0,16}\text{Ni}_{0,16}$  при 1781 К і вздовж перерізу  $\text{Cr}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{--Cu}$  –  $\text{Cu}_{0,55}\text{Cr}_{0,15}\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,15}$  при 1646 К. Для рідких сплавів перерізу  $\text{FeCoNi--Cu}$  розшарування перебігає як метастабільний процес в переохолодженому стані,

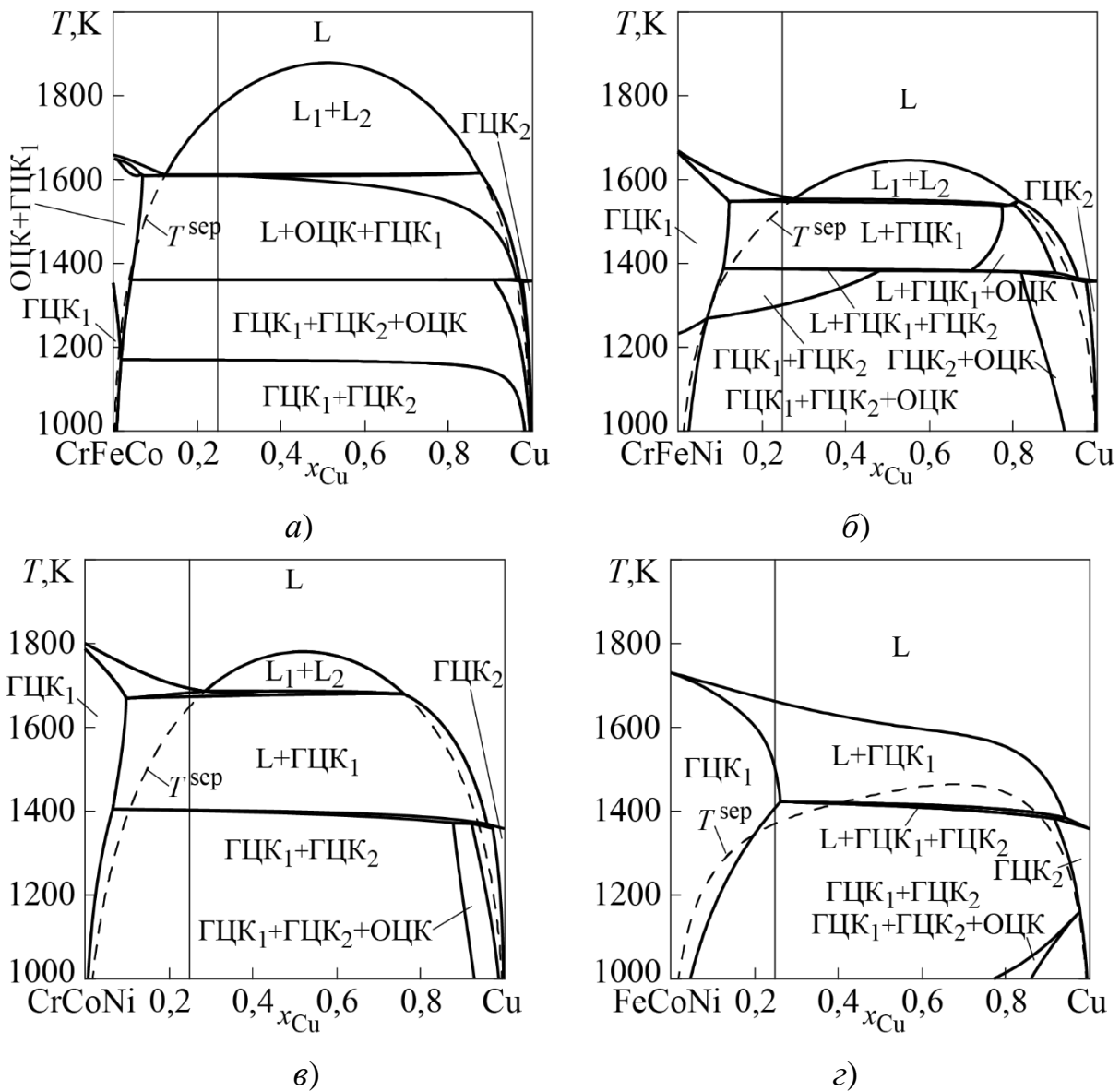


Рисунок 76 – Схеми, що відображають фазові перетворення за участю розчинних фаз систем:  $\text{Cu--Cr--Fe--Co}$  (а),  $\text{Cu--Cr--Fe--Ni}$  (б),  $\text{Cu--Cr--Co--Ni}$  (в) і  $\text{Cu--Fe--Co--Ni}$  (з)

рисунок 76, з, а його критична точка має місце при складі  $\text{Cu}_{0,67}\text{Fe}_{0,11}\text{Co}_{0,11}\text{Ni}_{0,11}$  при 1464 К. Це вказує на те, що одночасна присутність в багатоконпонентній системі міді, хрому і заліза дестабілізує рідку фазу, в той час як відсутність хрому або присутність нікелю робить її більш термодинамічно стабільною. Така саме тенденція спостерігається для термодинамічної стабільності чотирикомпонентних розплавів еквіатомних складів. Критична точка незмішуваності рідкого сплаву  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}$  становить 1770 К і відповідає його рівноважному розшаруванню, рисунок 76, а. При еквіатомних складах інших розглянутих чотирикомпонентних систем розшарування розплаву відбувається як метастабільний процес в переохоложеному стані, рисунки 76, б–г. Для сплаву  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}$  температури ліквідуса і метастабільного розшарування становлять  $T_L = 1558$  К і  $T^{\text{sep}} = 1534$  К (рисунок 76, б), для сплаву  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}$  –  $T_L = 1682$  К і  $T^{\text{sep}} = 1651$  К (рисунок 76, в), а для сплаву  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}$  –  $T_L = 1661$  К і  $T^{\text{sep}} = 1370$  К, рисунок 76, г. Таким чином, в послідовності еквіатомних сплавів  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25} \rightarrow \text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25} \rightarrow \text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25} \rightarrow \text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}$  величина переохолодження для досягнення точки незмішуваності  $\Delta T^{\text{sep}}$  змінюється як  $0 \text{ К} \rightarrow 24 \text{ К} \rightarrow 31 \text{ К} \rightarrow 291 \text{ К}$ , рисунок 76.

Для аналізу фазових перетворень в системі **Cu–Cr–Fe–Co–Ni** були розглянуті політермічні променеві перерізи, які з'єднують чисті компоненти з еквіатомними сплавами в граничних чотирикомпонентних системах  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{–Cr}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{–Co}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{–Fe}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{–Ni}$  та  $\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{–Cu}$ . Відповідні результати розрахунків представлені на рисунку 77.

В перерізах  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{–Co}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{–Fe}$  і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{–Ni}$  (рисунки 77, б–г) присутні протяжні області

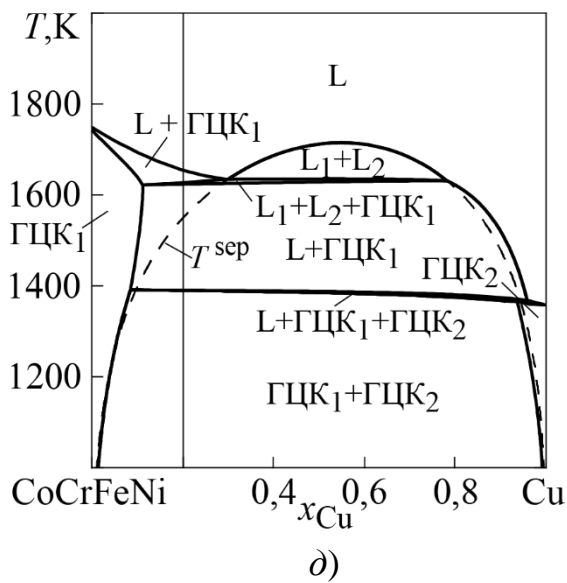
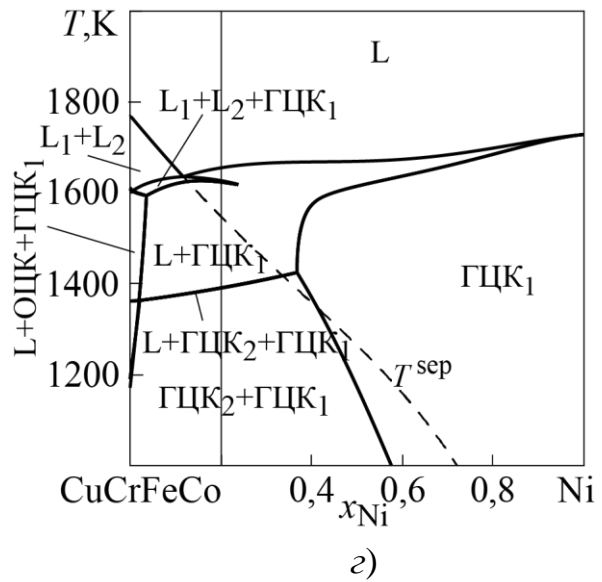
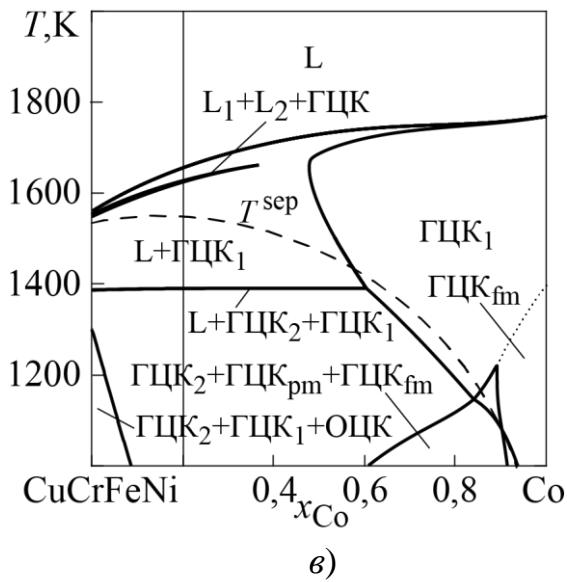
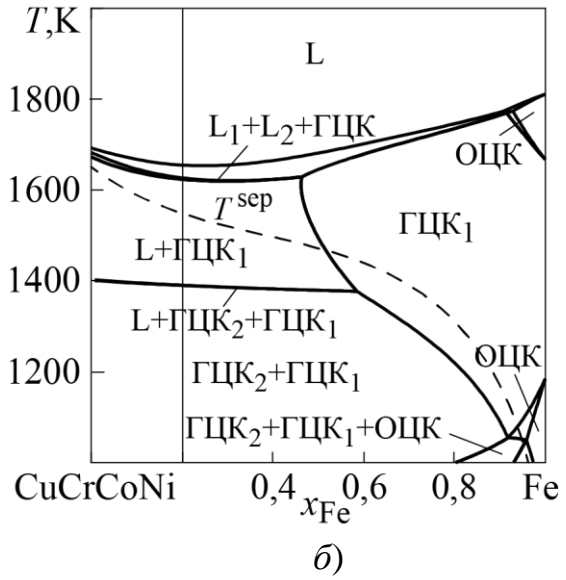
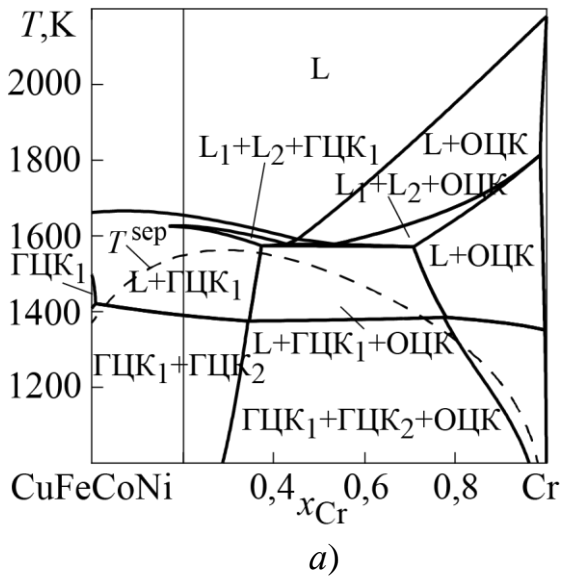


Рисунок 77 – Схеми, що відображають фазові перетворення за участю розчинних фаз системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni

ГЦК<sub>1</sub>-розчину, які досягають  $x_{\text{Co}} = 0,48$ ,  $x_{\text{Fe}} = 0,46$  і  $x_{\text{Ni}} = 0,37$  відповідно. З боку еквіатомних чотирикомпонентних сплавів протяжна область гомогенності ГЦК<sub>1</sub>-розчину присутня тільки в перерізі  $\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{-Cu}$ , де вона досягає  $x_{\text{Cu}} = 0,11$ . В перерізі  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{-Cr}$ , рисунок 77, а, область гомогенності ГЦК<sub>1</sub>-фази не перевищує одного атомного процента, тому для подальшого розгляду з позицій розробки дисперсійно-зміцнених сплавів цей переріз інтересу не представляє.

Як видно з політермічних перерізів, представлених на рисунку 77, при охолодженні еквіатомного сплаву з рідкого стану спостерігається така послідовність фазових областей:  $(L) \rightarrow (L+\text{ГЦК}_1) \rightarrow (L_1+L_2+\text{ГЦК}_1) \rightarrow (L+\text{ГЦК}_1) \rightarrow (L+\text{ГЦК}_1+\text{ГЦК}_2) \rightarrow (\text{ГЦК}_1+\text{ГЦК}_2)$ . В таблиці 6 представлені фазовий склад, співвідношення кількості фаз та їх хімічний склад, розраховані для випадків рівноважної кристалізації еквіатомного сплаву і метастабільного розшарування еквіатомного рідкого сплаву.

Як свідчать наведені перерізи, при рівноважній кристалізації еквіатомний сплав  $\text{Cu}_{0,20}\text{Cr}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}$  нижче температури солідуса містить дві фази – ГЦК<sub>1</sub> і ГЦК<sub>2</sub>. Він не може бути дисперсійно зміцненим, адже при охолодженні не потрапляє в однофазну область, з якої може бути загартованим і зістареним. Те саме стосується сплавів, що містять  $x_{\text{Me}} \approx 0,10\text{--}0,50$ .

Результати наших розрахунків задовільно узгоджуються з даними работ [31, 32], в яких фазовий склад сплаву  $\text{Cu}_{0,5}\text{CrFeCoNi}$  був досліджений в інтервалі 623...1623 К на зразках, відпалених впродовж 24 годин і загартованих у воді. Було показано, що фази, які входять до складу литих і термооброблених зразків мають ГЦК-структуру. Мікроструктура зразків, відпалених при 623...1223 К, містить первинні зерна, утворені збідненою на мідь ГЦК<sub>1</sub>-фазою, і міжзеренний простір, утворений багатою на мідь ГЦК<sub>2</sub>-фазою. В мікроструктурі зразків, термооброблених при

1373...1623 К, з'являється третя, збагачена на хром фаза. В рамках одержаних нами результатів розрахунків фіксацію цієї фази в цьому інтервалі температур можна пов'язати із загартуванням сплаву з твердо-рідкого стану. Дві ГЦК-фази спостерігалися також в зразках еквіатомного сплаву, сплавлених методами магнітної левітації і охолоджених зі швидкістю 10 К/хв [138]. Вміст ГЦК<sub>1</sub>-фази в таких зразках становив 92,5 %(об.).

Таблиця 6 – Фазовий склад, співвідношення кількості і хімічний склад фаз у еквіатомному сплаві  $\text{Cu}_{0,20}\text{Cr}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}$ , розраховані для процесів рівноважної кристалізації та метастабільного розшарування рідкої фази

<i>T, К</i>	Фазовий склад	Фаза	$N_{\text{фази}}$	Хімічний склад
Рівноважна кристалізація				
1640	L+ГЦК <sub>1</sub>	L	0,684	$\text{Cu}_{24,4}\text{Cr}_{19,1}\text{Fe}_{19,2}\text{Co}_{17,7}\text{Ni}_{19,6}$
		ГЦК <sub>1</sub>	0,316	$\text{Cu}_{10,4}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{21,8}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{20,8}$
1624	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +ГЦК <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	0,077	$\text{Cu}_{31,8}\text{Cr}_{17,1}\text{Fe}_{17,6}\text{Co}_{14,2}\text{Ni}_{19,3}$
		L <sub>2</sub>	0,138	$\text{Cu}_{64,5}\text{Cr}_{7,1}\text{Fe}_{8,8}\text{Co}_{6,7}\text{Ni}_{12,9}$
		ГЦК <sub>1</sub>	0,785	$\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{22,5}\text{Fe}_{22,2}\text{Co}_{22,9}\text{Ni}_{21,4}$
1590	L+ГЦК <sub>1</sub>	L	0,137	$\text{Cu}_{76,6}\text{Cr}_{4,4}\text{Fe}_{5,4}\text{Co}_{4,1}\text{Ni}_{9,5}$
		ГЦК <sub>1</sub>	0,863	$\text{Cu}_{11,0}\text{Cr}_{22,5}\text{Fe}_{22,3}\text{Co}_{22,5}\text{Ni}_{21,7}$
1390	L+ГЦК <sub>1</sub> +ГЦК <sub>2</sub>	L	0,040	$\text{Cu}_{92,3}\text{Cr}_{1,1}\text{Fe}_{1,3}\text{Co}_{1,1}\text{Ni}_{4,2}$
		ГЦК <sub>1</sub>	0,855	$\text{Cu}_{8,3}\text{Cr}_{23,2}\text{Fe}_{23,1}\text{Co}_{23,1}\text{Ni}_{22,3}$
		ГЦК <sub>2</sub>	0,105	$\text{Cu}_{88,1}\text{Cr}_{0,9}\text{Fe}_{2,0}\text{Co}_{1,8}\text{Ni}_{7,2}$
1300	ГЦК <sub>1</sub> +ГЦК <sub>2</sub>	ГЦК <sub>1</sub>	0,832	$\text{Cu}_{5,8}\text{Cr}_{23,9}\text{Fe}_{23,8}\text{Co}_{23,8}\text{Ni}_{22,7}$
		ГЦК <sub>2</sub>	0,168	$\text{Cu}_{90,3}\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{1,3}\text{Co}_{1,2}\text{Ni}_{6,6}$
Метастабільне розшарування рідких сплавів				
1300	L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub>	L <sub>1</sub>	0,835	$\text{Cu}_{6,1}\text{Cr}_{23,8}\text{Fe}_{23,7}\text{Co}_{23,6}\text{Ni}_{22,8}$
		L <sub>2</sub>	0,165	$\text{Cu}_{90,1}\text{Cr}_{8,8}\text{Fe}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Ni}_{6,3}$

Результати розрахунків вказують на те, що для розробки дисперсійно-зміцнених високоентропійних фаз матеріалознавцям доцільно звернути увагу на сплави складів  $\text{Cu}_{0,125}\text{Cr}_{0,125}\text{Fe}_{0,125}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,125}$ ,  $\text{Cu}_{0,125}\text{Cr}_{0,125}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,125}\text{Ni}_{0,125}$  і  $\text{Cu}_{0,125}\text{Cr}_{0,125}\text{Fe}_{0,125}\text{Co}_{0,125}\text{Ni}_{0,5}$ , які кристалізуються як ГЦК<sub>1</sub>-фаза, що

при зниженні температури зазнає бінодального розпаду на ГЦК<sub>1</sub> і ГЦК<sub>2</sub>. Як видно, склад цих сплавів не є еквіатомним. Разом з тим, ідеальна складова ентропії змішування для них є значною і становить 11,5 Дж/(моль·К), що складає 86 % від значення для еквіатомного сплаву. Отже механізм термодинамічної стабілізації за рахунок конфігураційного внеску в енергію Гіббса змішування для них є дієвим.

Аналізуючи вплив кожного з компонентів на характер фазових рівноваг в системі Cu–Cr–Fe–Co–Ni можна відзначити, що елементи тріади заліза, особливо нікель, сприяють стабілізації ГЦК розчину, високий вміст хрому і заліза стабілізують ОЦК фазу, високий вміст міді приводить до формування двофазної ГЦК<sub>1</sub>+ГЦК<sub>2</sub> структури.

Виходячи з перерізів, представлених на рисунку 77, можна припустити, що склади дисперсійно-зміцнених ВЕС можуть відповідати області концентраційного простору з відносно високим вмістом нікелю як елементу, що стабілізує ГЦК-розчин при високих температурах, і відносно низьким вмістом хрому. Дані припущення були підтверджені подальшими розрахунками. На рисунку 78 показані перерізи Cr<sub>0,20</sub>Fe<sub>0,20</sub>Co<sub>0,20</sub>Ni<sub>0,40</sub>–Cu, Cr<sub>0,15</sub>Fe<sub>0,15</sub>Co<sub>0,30</sub>Ni<sub>0,40</sub>–Cu, Cr<sub>0,15</sub>Fe<sub>0,30</sub>Co<sub>0,15</sub>Ni<sub>0,40</sub>–Cu і Cr<sub>0,10</sub>Fe<sub>0,25</sub>Co<sub>0,25</sub>Ni<sub>0,40</sub>–Cu, виходячи з яких можна зробити висновок, що дисперсійно-зміцнені ВЕС можуть бути отримані в досить широкій концентраційній області шляхом варіювання вмісту заліза, кобальту, нікелю та хрому відносно еквіатомного складу. Зменшення вмісту хрому і збільшення вмісту нікелю призводять до розширення області гомогенності ГЦК<sub>1</sub>-фази. Концентрації кобальту і заліза в ВЕС повинні бути вище вмісту хрому, але менше вмісту нікелю для отримання температурного інтервалу, в якому даний сплав є однофазним. Відповідно до результатів проведених розрахунків, найбільш перспективний сплав для одержання ВЕС з дисперсійно-зміцненою ГЦК-структурою має склад Cu<sub>0,20</sub>Cr<sub>0,08</sub>Fe<sub>0,20</sub>Co<sub>0,20</sub>Ni<sub>0,32</sub>. Для формування такої структури



цей сплав повинен пройти процес гомогенізації при температурі 1400...1500 К, а потім піддатися процесу старіння.

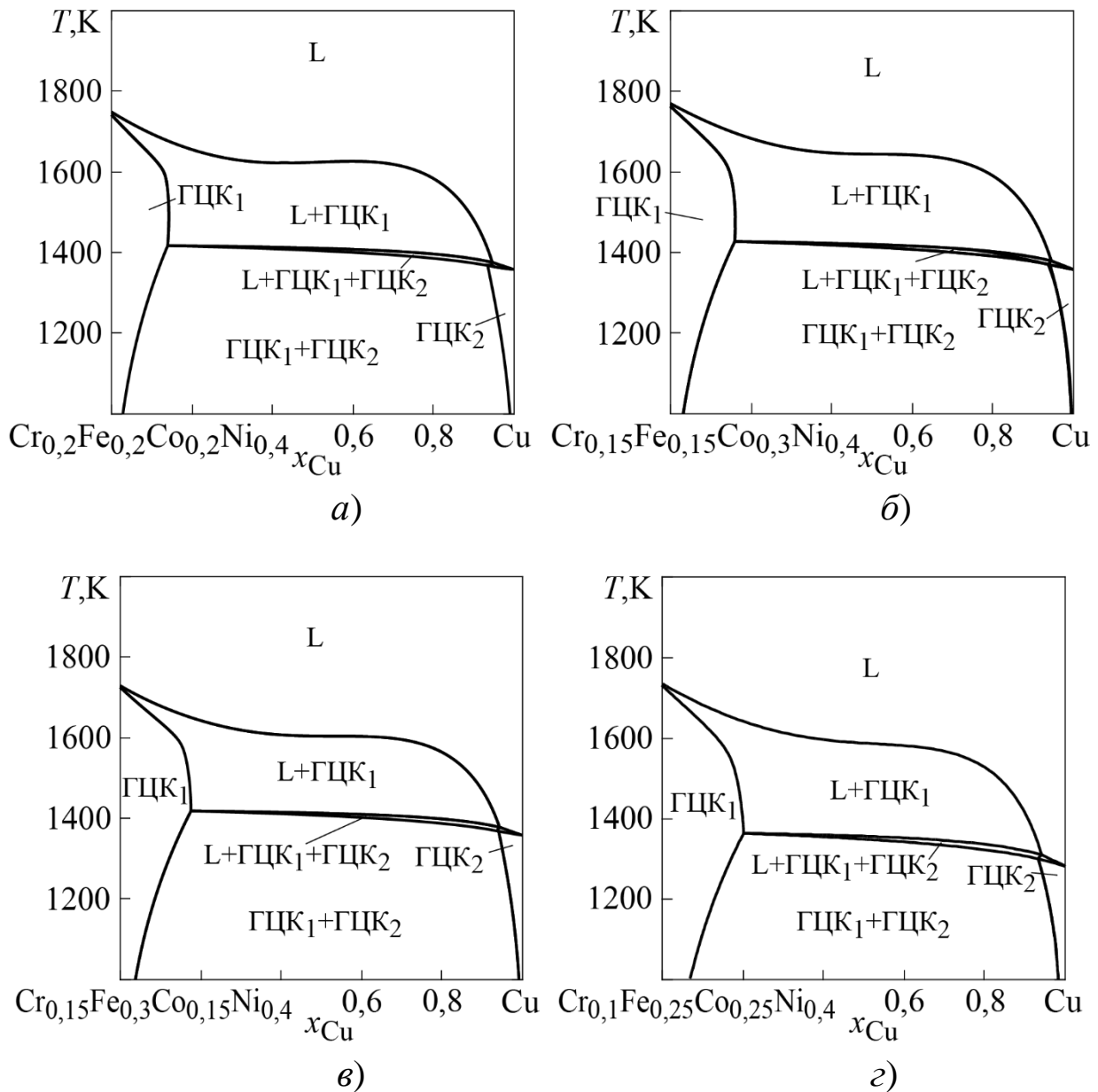


Рисунок 78 – Схеми, що відображають фазові перетворення за участю розчинних фаз в сплавах з високим вмістом нікелю системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni

Представлені в даному розділі результати моделювання термодинамічних властивостей рідких сплавів і фазових перетворень між рідкими і твердими розчинами вказують на перспективність системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni для одержання різних

за морфологією ВЕС. Морфологічні особливості таких сплавів, а значить і їх властивості, визначаються перебігом стабільних і метастабільних фазових перетворень за участю ГЦК фази.

Ще одним цікавим питанням, яке слід проаналізувати при розгляді фазових перетворень в системі Cu–Cr–Fe–Co–Ni, є перебіг рівноважного і метастабільного розшарування рідких сплавів. Як видно з рисунків 77, *г* і *д*, в перерізах Cu<sub>0,25</sub>Cr<sub>0,25</sub>Fe<sub>0,25</sub>Co<sub>0,25</sub>–Ni і Cr<sub>0,25</sub>Fe<sub>0,25</sub>Co<sub>0,25</sub>Ni<sub>0,25</sub>–Cu рідка фаза зазнає рівноважного розшарування. В променевому перерізі по вмісту нікелю область незмішуваності пов'язана з чотирикомпонентною системою Cu–Cr–Fe–Co, в якій розплав еквіатомного складу зазнає рівноважного розшарування, рисунок 76, *а*. Як наслідок, на рисунку 77, *г* при  $x_{Ni} < 0,12$  присутня область L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>, де L<sub>1</sub> і L<sub>2</sub> – рідкі сплави, з низьким та високим вмістом міді. В променевому перерізі по вмісту міді Cr<sub>0,25</sub>Fe<sub>0,25</sub>Co<sub>0,25</sub>Ni<sub>0,25</sub>–Cu критична точка незмішуваності знаходиться в п'ятикомпонентній області і має координати Cu<sub>0,56</sub>Cr<sub>0,11</sub>Fe<sub>0,11</sub>Co<sub>0,11</sub>Ni<sub>0,11</sub> при 1715 К. Крім того, в кожному з представлених на рисунку 77 перерізів наявна різна за концентраційною протяжністю трифазна область L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + ГЦК<sub>1</sub>, яка охоплює, в тому числі, еквіатомний склад.

На рисунку 77 штриховими лініями показані розраховані для рідких сплавів системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni перетини куполу незмішуваності, який утворюється в результаті перебігу їхнього бінодального розпаду L → L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>. Для перерізів Cu<sub>0,25</sub>Cr<sub>0,25</sub>Fe<sub>0,25</sub>Co<sub>0,25</sub>–Ni і Cr<sub>0,25</sub>Fe<sub>0,25</sub>Co<sub>0,25</sub>Ni<sub>0,25</sub>–Cu штрихові лінії надані як метастабільні продовження границь відповідних рівноважних фазових перетворень. В інших променевих перерізах бінодальний розпад перебігає виключно як метастабільний процес в переохолоджених рідких сплавах. Температури критичних точок незмішуваності становлять  $T_c^{sep} = 1562$  К при Cu<sub>0,18</sub>Cr<sub>0,28</sub>Fe<sub>0,18</sub>Co<sub>0,18</sub>Ni<sub>0,18</sub> для перерізу

$\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{-Cr}$  і  $T_c^{\text{sep}} = 1550 \text{ K}$  при  $\text{Cu}_{0,21}\text{Cr}_{0,21}\text{Fe}_{0,21}\text{Co}_{0,16}\text{Ni}_{0,21}$  для перерізу  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{-Co}$ . В перерізі  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{-Fe}$  максимальна температура розшарування пов'язана з граничною системою  $\text{Cu-Cr-Co-Ni}$ . Розрахунки показали, що в перерізах по вмісту хрому, заліза і кобальту температура бінодального розпаду рідкої фази виявляється нижчою за температуру її розпаду в присутності ГЦК<sub>1</sub>-фази з утворенням трифазної області  $L_1+L_2+\text{ГЦК}_1$ .

Відповідно до результатів проведеного нами моделювання, п'ятикомпонентний рідкий сплав  $\text{Cu}_{0,20}\text{Cr}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}$  зазнає бінодального розпаду у переохолодженому стані. Його температура ліквідуса становить  $T_L = 1657 \text{ K}$ , температура незмішуваності –  $T^{\text{sep}} = 1548 \text{ K}$  і температура солідуса –  $T_S = 1390 \text{ K}$ . Таким чином, критичне переохолодження для його розшарування становить  $\Delta T^{\text{sep}} = 109 \text{ K}$ . Такі результати розрахунків задовільно узгоджуються з результатами експериментальних досліджень [33,138].

Так, за даними ДТА [138] температури ліквідуса і солідуса високоентропійного сплаву  $\text{Cu}_{0,20}\text{Cr}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}$  становили  $T_L = 1655 \text{ K}$  і  $T_S = 1380 \text{ K}$ , а переохолодження, необхідне для його розшарування, склало  $\Delta T^{\text{sep}} = 223 \text{ K}$ . У [138] експерименти проводились у високовакуумній камері методом евакуації зразку у розплавленому/аморфному флюсі. Високоентропійний сплав  $\text{Cu}_{0,20}\text{Cr}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}$  був одержаний методом сплавлення під час індукційного нагріву *in situ*. Зразок перегрівали до 250...350 K вище температури ліквідуса та витримували в стані занурення в розплавленій флюс впродовж 3...5 хв., а потім охолоджували шляхом вимкнення потужності індукційного нагріву.

У [33] метастабільне розшарування рідкого сплаву  $\text{Cu}_{0,20}\text{Cr}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}$  було досліджено з залученням методів електромагнітної левітації і інфрачервоної пірометрії. Автори наводять значення температури ліквідуса  $T_L = 1655 \text{ K}$ . Критичне

переохолодження для ініціювання розшарування було визначено як  $\Delta T^{\text{sep}} = 172 \text{ K}$ . В залежності від досягнутого ступеню переохолодження сплаву, його загальна морфологія змінювалась від однорідної дендритної структури до диспергованої і, нарешті, до структури «ядро-оболонка». При переохолодженнях, що не перевищували 128 K, були отримані грубі дендрити ГЦК-фази. При переохолодженнях, вищих за 172 K, однорідний рідкий сплав розділявся на зони, збіднені та збагачені на мідь, що призводило до формування диспергованої структури ГЦК<sub>1</sub> + ГЦК<sub>2</sub>, в якій частка збагаченої на мідь ГЦК<sub>2</sub>-фази становила 5...7 %(об.). При переохолодженні вище 398 K був досягнутий перехід від диспергованої структури до структури «ядро (ГЦК<sub>2</sub>)-оболонка (ГЦК<sub>1</sub>)», в якій на долю ГЦК<sub>2</sub>-фази приходилось 10...14 %(об.).

Про одержання диспергованої структури в результаті переохолодження, розшарування і твердіння рідких сплавів CuCrFe<sub>0,5</sub>CoNi і CuCrFeCoNi<sub>0,5</sub> було повідомлено також в [139]. Разом з тим, відсутність в даному джерелі чіткої інформації про умови одержання зразків не дозволяє залучити одержані результати до більш детального обговорення.

Підсумовуючи результати розрахунків фазових рівноваг за участю багатоконпонентних розчинів системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni в інтервалі від температур ліквідуса до 1000 K можна видокремити деякі моменти, які були предметом нашої уваги в даному розділі.

Еквіатомний сплав і близькі до нього за складом сплави є двофазними, утвореними ГЦК<sub>1</sub>-фазою, яка є збідненою на мідь і формує первинні зерна, і ГЦК<sub>2</sub>-фазою, яка збагачена міддю і заповнює міжзеренний простір.

В концентраційному просторі системи Cu–Cr–Fe–Co–Ni наявні склади, близькі до еквіатомних, які відповідають умові стабілізації за рахунок високоентропійного ефекту. В сплавах з такими складами можливе одержання дисперсійно-зміцненої ГЦК-структури, в якій

первинні зерна будуть утворені ГЦК<sub>1</sub>-фазою, а міжзеренний простір – ГЦК<sub>2</sub>-фазою. Ці сплави за складом відповідають максимальній концентраційній протяжності ГЦК<sub>1</sub>-фази в перерізах  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{--Fe}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{--Co}$  і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{--Ni}$ . Також цим умовам відповідає досить широка концентраційна область сплавів, в якій вміст міді, заліза і кобальту має бути вище вмісту хрому, але менше вмісту нікелю. Розрахунки показали, що сплав складу  $\text{Cu}_{0,20}\text{Cr}_{0,08}\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,32}$  є найбільш перспективним для одержання ВЕС з дисперсійно-зміцненою ГЦК-структурою.

Рідким сплавам системи  $\text{Cu--Cr--Fe--Co--Ni}$  в широкому концентраційному просторі, що охоплює, в тому числі, еквіатомний сплав, властиве розшарування в ході рівноважного твердіння в присутності ГЦК<sub>1</sub>-фази і при бінодальному розпаді в ході охолодження рівноважних  $(\text{Cu}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{--Ni}$  і  $\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{--Cu})$  і переохолоджених рідких сплавів, підтвердженням чому є результати робіт [33, 138]. Результати цих робіт і наших розрахунків вказують на технологічну можливість одержання виробів з дисперговою структурою типу заморожених емульсій, в яких первинні зерна будуть утворені ГЦК<sub>1</sub>-фазою з високим вмістом хрому, заліза, кобальту і нікелю, а дисперсні включення будуть утворені ГЦК<sub>2</sub>-фазою з високим вмістом міді. В тому числі, ГЦК<sub>2</sub>-фаза може бути представлена наночастинками.

## **РОЗДІЛ 5**

### **ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

### **БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ**

### **РОЗПЛАВІВ**

#### **5.1 Результати розрахунків для граничних чотирикомпонентних систем**

Моделльні п'ятикомпонентні системи Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf обмежені дванадцятьма чотирикомпонентними системами Cu–Fe–Ni–Ti, Cu–Fe–Ni–Zr, Cu–Fe–Ni–Hf, Cu–Fe–Ti–Zr, Cu–Fe–Ti–Hf, Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf, Cu–Ni–Zr–Hf, Cu–Ti–Zr–Hf, Fe–Ni–Ti–Zr, Fe–Ni–Ti–Hf і Ni–Ti–Zr–Hf.

На початку розділу ще раз зазначимо, що для раціонального запису складів багатоконпонентних сплавів нами використовується кілька способів подання концентрацій. Наприклад, записи  $Fe_{25}Ni_{25}Ti_{25}Zr_{25}$ ,  $Fe_{0,25}Ni_{0,25}Ti_{0,25}Zr_{0,25}$  і  $FeNiTiZr$  позначають один і той же сплав еквіатомного складу системи Fe–Ni–Ti–Zr, записаний в першому випадку через атомні відсотки, у другому – через мольні частки, а в третьому – через відносний вміст.

Представлення результатів розрахунків термодинамічних функцій змішування розплавів чотирикомпонентних систем пов'язано з труднощами їх візуалізації. Разом з тим, в умовах, коли використані в розрахунку моделі не беруть до уваги специфічні чотирикомпонентні взаємодії, концентраційний хід функцій в концентраційному тетраедрі буде тісно пов'язаний з їх значеннями в обмежуючих трикомпонентних системах на гранях тетраедру і в обмежуючих двокомпонентних системах на його ребрах.

**5.1.1 Система Cu–Ni–Ti–Zr.** Як приклад, що демонструє подібний зв'язок в чотирикомпонентній системі Cu–Ni–Ti–Zr, на рисунках 79–82 показано зміну ентальпії змішування  $\Delta_m H$ ,

надлишкової ентропії змішування  $\Delta_m S^{ex}$ , надлишкової енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G^{ex}$  і енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$  та трикомпонентних розплавів обмежуючих систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr, зібраних у вигляді, що відповідає розгорнутому концентраційному тетраедру Cu–Ni–Ti–Zr. Як видно з рисунка 79, максимальне значення функції  $\Delta_m H$  системи Cu–Ni–Ti–Zr пов'язано з двокомпонентною системою Cu–Ni, в якій вона приймає додатні значення, а мінімальне значення – з концентраційним трикутником Ni–Ti–Zr, де вона дорівнює  $-49,7$  кДж/моль при складі  $Ni_{0,60}Ti_{0,15}Zr_{0,25}$ . Мінімум надлишкової ентропії змішування  $\Delta_m S^{ex}$ , який становить  $-16,1$  Дж/(моль·К), теж пов'язаний з концентраційним трикутником Ni–Ti–Zr, рисунок 80. Найменше значення надлишкової енергії Гіббса змішування рідких сплавів Cu–Ni–Ti–Zr становить  $\Delta_m G^{ex} = -19,9$  кДж/моль при складі  $Ni_{0,55}Ti_{0,2}Zr_{0,25}$ , рисунок 81.

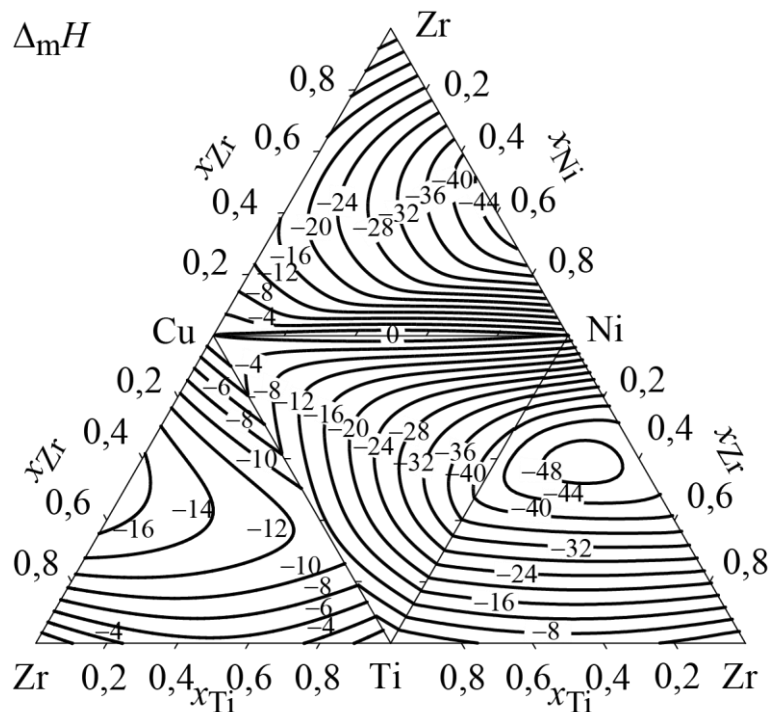


Рисунок 79 – Ентальпія змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль)

трикомпонентних рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr при 1873 К

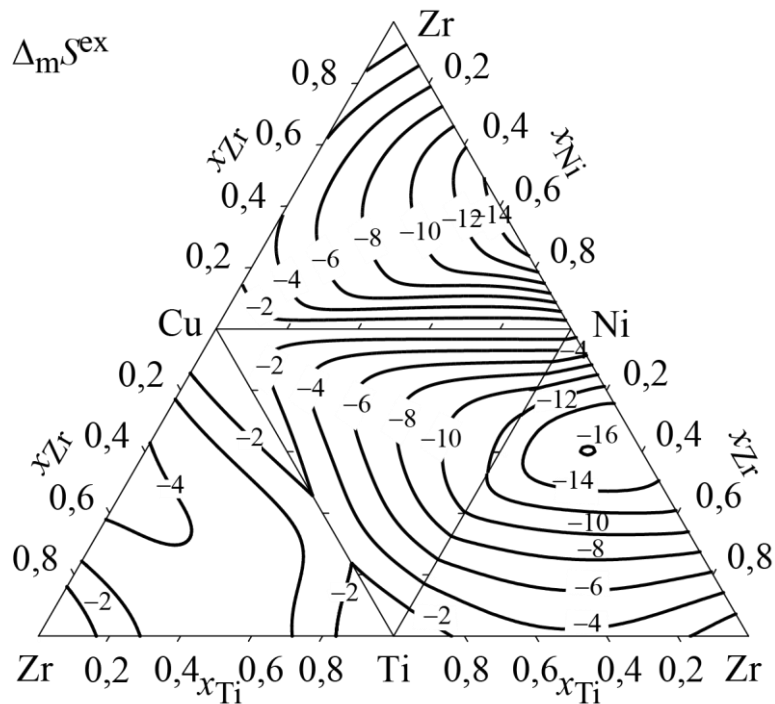


Рисунок 80 – Надлишкова ентропія змішування  $\Delta_m S^{ex}$  (Дж/моль·К) трикомпонентних рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr при 1873 К

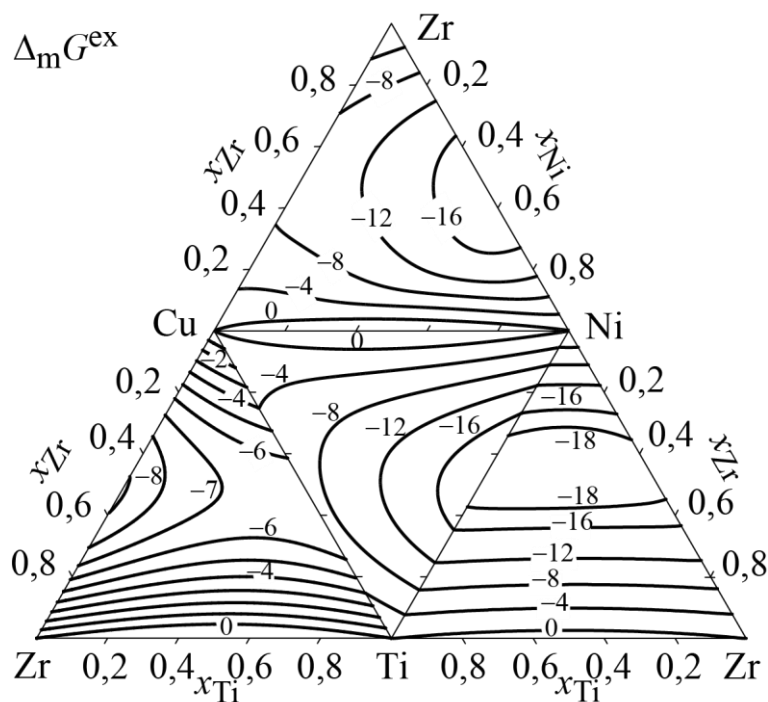


Рисунок 81 – Надлишкова енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G^{ex}$  (кДж/моль) трикомпонентних рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr при 1873 К



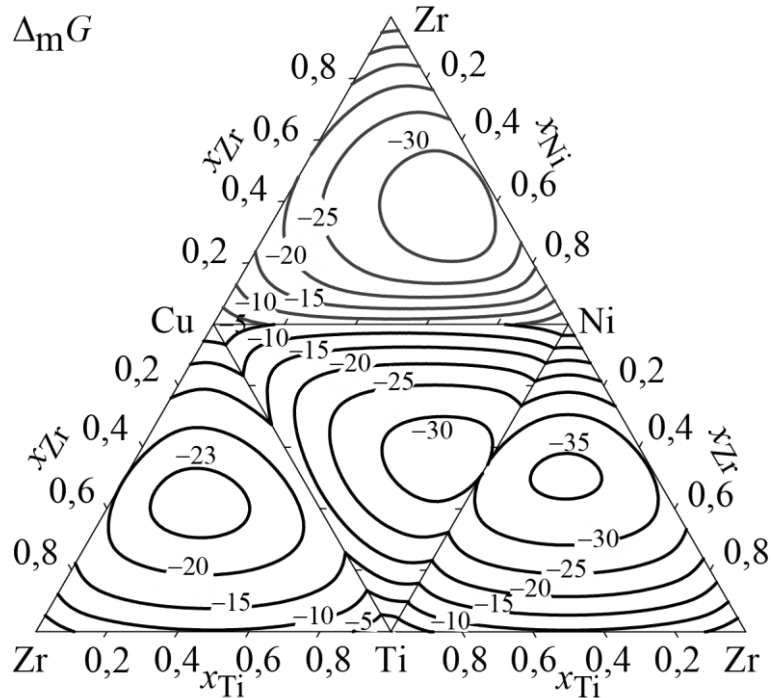


Рисунок 82 – Енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G$  (кДж/моль) трикомпонентних рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr при 1873 К

Таким чином, наявність в системі Cu–Ni–Ti–Zr двох переважаючих за інтенсивністю парних взаємодій NiTi і NiZr призводить до знаходження мінімумів надлишкових термодинамічних функцій змішування в трикомпонентній системі Ni–Ti–Zr, як це ілюструють рисунки 79–81. Мінімум функції  $\Delta_m G$  системи Cu–Ni–Ti–Zr, як впливає з рисунку 82, знаходиться в чотирикомпонентній області.

Для розуміння того, як поведуться термодинамічні функції змішування всередині концентраційного тетраедра Cu–Ni–Ti–Zr, були розраховані їх значення уздовж променевих перерізів, що з'єднують чисті метали з еквіатомними сплавами в протилежних трикомпонентних системах: Ni<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>Zr<sub>0,33</sub>–Cu, Cu<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>Zr<sub>0,33</sub>–Ni, Cu<sub>0,33</sub>Ni<sub>0,33</sub>Zr<sub>0,33</sub>–Ti і Cu<sub>0,33</sub>Ni<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>–Zr. Результати цих розрахунків представлені на рисунку 83. На цьому рисунку в кожній з його частин, що відповідає окремому перерізу, вертикальною лінією показаний склад чотирикомпонентного еквіатомного сплаву.

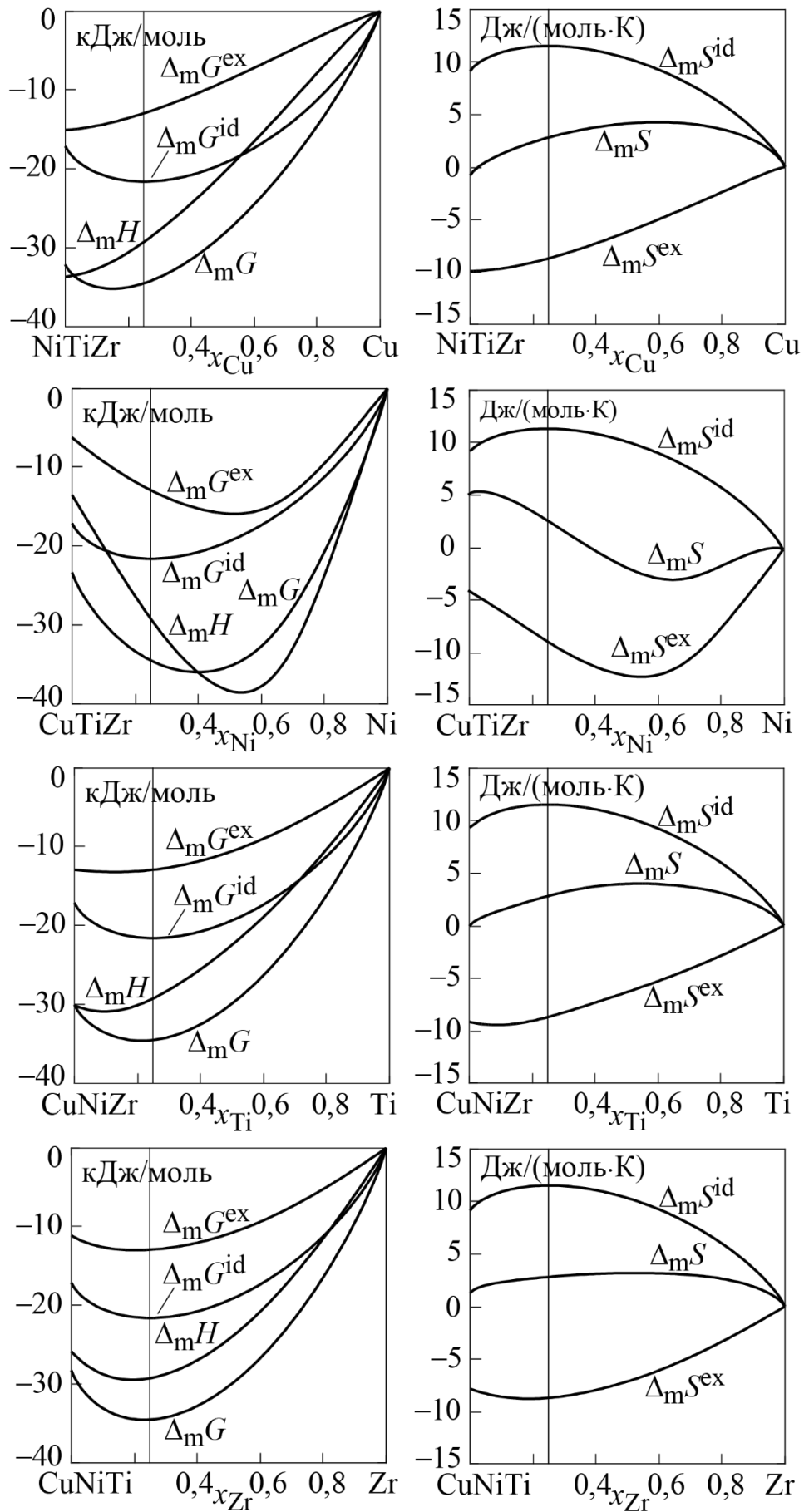


Рисунок 83 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr при 1873 К

При еквіатомному складі чотирикомпонентного розчину спостерігається максимальне значення ідеальної складової ентропії змішування  $\Delta_m S^{id} = 11,5$  Дж/(моль·К) і мінімальне значення внеску ідеальної складової в енергію Гіббса змішування, яке при 1873 К складає  $\Delta_m G^{id} = -21,6$  кДж/моль. Значення надлишкових термодинамічних функцій змішування для складу  $Cu_{0,25}Ni_{0,25}Ti_{0,25}Zr_{0,25}$  становлять:  $\Delta_m H = -29,2$  кДж/моль,  $\Delta_m S^{ex} = -8,7$  Дж/(моль·К),  $\Delta_m G^{ex} = -12,9$  кДж/моль при 1873 К. Для функцій змішування  $\Delta_m G$  і  $\Delta_m S$  були розраховані значення  $-34,5$  кДж/моль та  $2,8$  Дж/(моль·К) відповідно. Зіставлення значень  $\Delta_m G^{id}$  та  $\Delta_m G$  при 1873 К, показує, що для чотирикомпонентного еквіатомного складу  $Cu_{0,25}Ni_{0,25}Ti_{0,25}Zr_{0,25}$  внесок ідеальної складової становить 63 %.

В чотиривимірному концентраційному просторі надлишкові термодинамічні функції змішування демонструють залежності з мінімумами вздовж розглянутих перерізів, окрім перерізу по міді. Найменші значення надлишкових термодинамічних функцій змішування спостерігаються в перерізі по нікелю:  $-38,6$  кДж/моль при  $x_{Ni} = 0,54$  для  $\Delta_m H$ ,  $-12,2$  Дж/(моль·К) при  $x_{Ni} = 0,55$  для  $\Delta_m S^{ex}$  і  $-15,9$  кДж/моль при  $x_{Ni} = 0,52$  для  $\Delta_m G^{ex}$ . Надлишкова ентропія змішування вздовж перерізу по вмісту міді монотонно зростає до нуля, вздовж перерізів по вмісту титану і цирконію вона має невеликі мінімуми, які приходяться на область складів між еквіатомними трикомпонентними і чотирикомпонентним сплавами, а вздовж перерізу по вмісту нікелю демонструє глобальний мінімум в чотирикомпонентній системі. Як результат суперпозиції функцій  $\Delta_m S^{ex}$  і  $\Delta_m S^{id}$ , інтегральна ентропія змішування  $\Delta_m S$  в перерізах  $Cu_{0,33}Ni_{0,33}Zr_{0,33}-Ti$  і  $Cu_{0,33}Ni_{0,33}Ti_{0,33}-Zr$  демонструє максимальні значення при  $x_{Me} \approx 0,6$ , а в перерізі  $Cu_{0,33}Ti_{0,33}Zr_{0,33}-Ni$  в цій концентраційній області спостерігається мінімум.

**5.1.2 Система Cu–Ni–Ti–Hf.** На рисунках 84–87 показані ентальпія змішування  $\Delta_m H$ , надлишкова енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G^{ex}$  і енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G$  та надлишкова ентропія змішування  $\Delta_m S^{ex}$  трикомпонентних розплавів обмежуваних систем

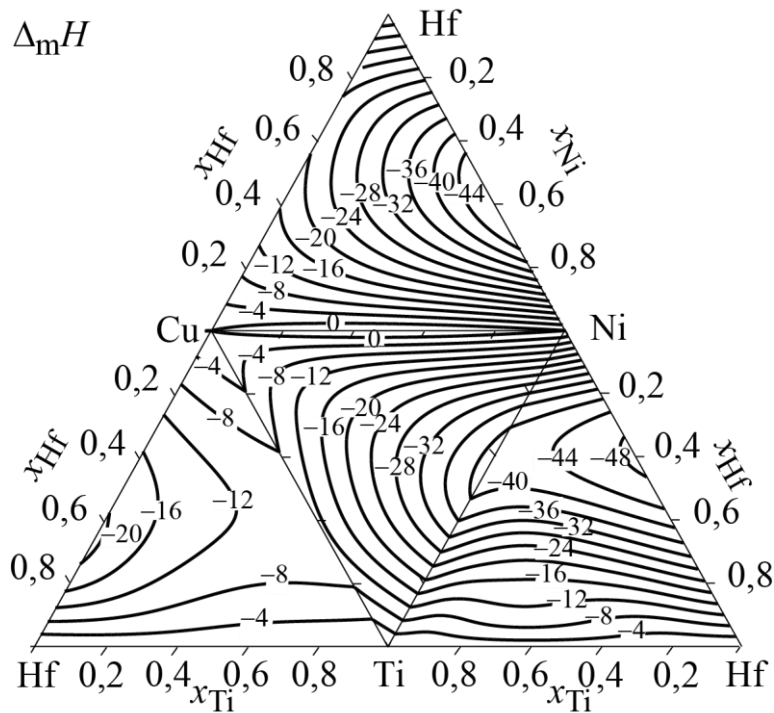


Рисунок 84 – Ентальпія змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль) трикомпонентних рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf при 1873 К

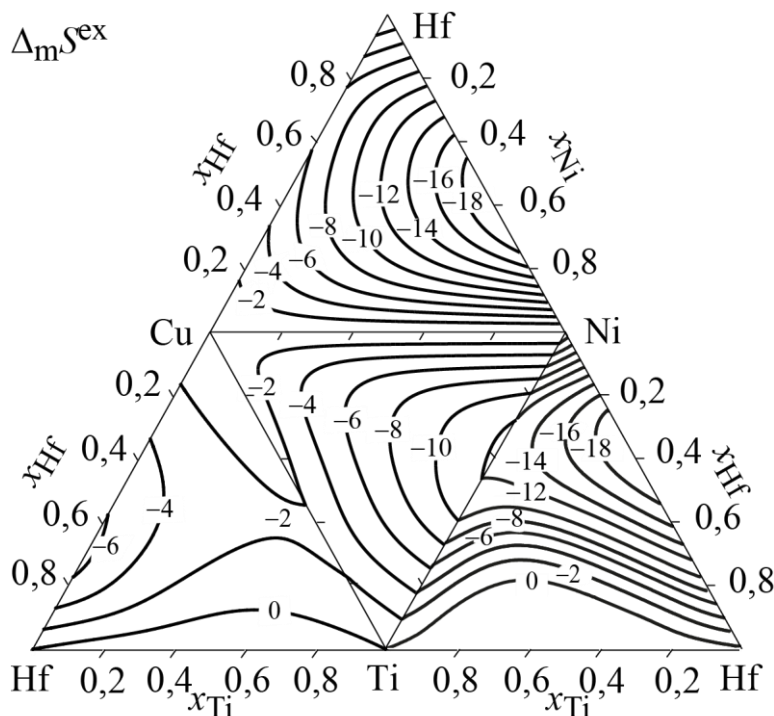


Рисунок 85 – Надлишкова ентропія змішування  $\Delta_m S^{ex}$  (Дж/моль·К) трикомпонентних рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf при 1873 К

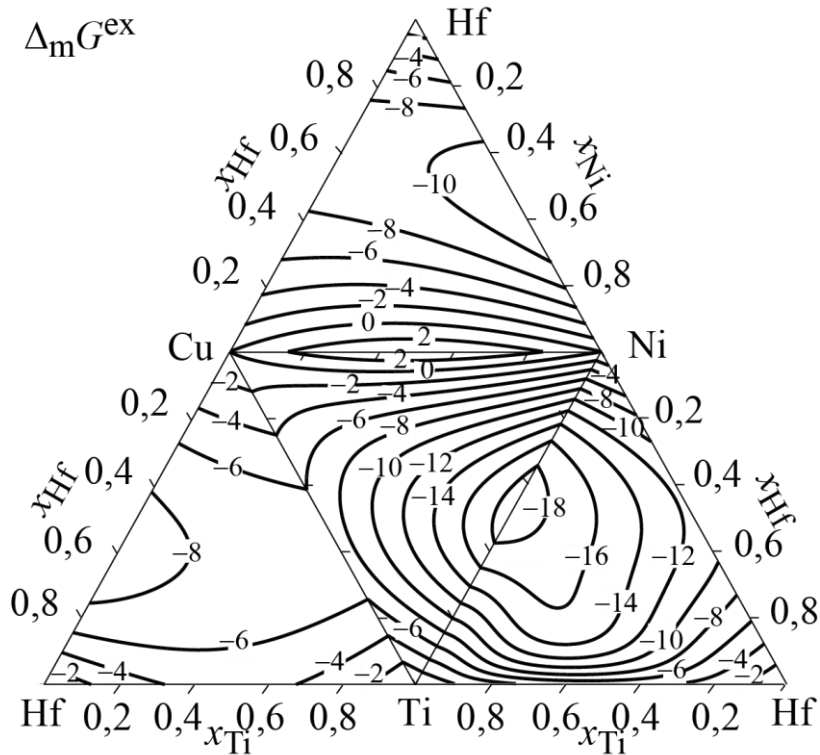


Рисунок 86 – Надлишкова енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  (кДж/моль) трикомпонентних рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf при 1873 К

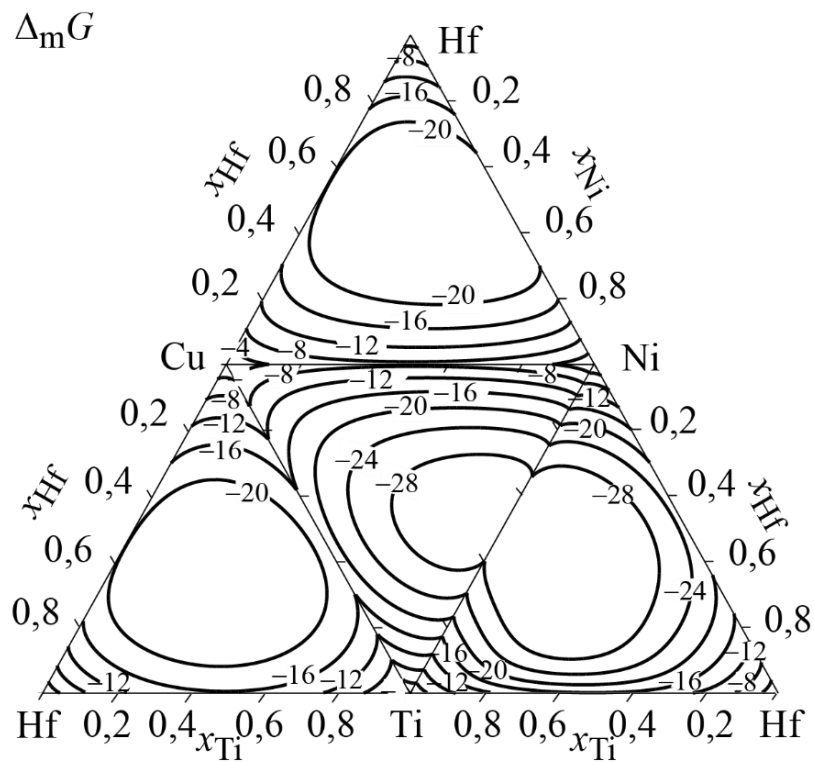


Рисунок 87 – Енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G$  (кДж/моль) трикомпонентних рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf при 1873 К

Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf, зібрані у вигляді, що відповідає розгорнутому концентраційному тетраедру Cu–Ni–Ti–Hf.

Як і у розглянутій вище системі Cu–Ni–Ti–Zr, максимальне значення функції  $\Delta_m H$  пов'язано з двокомпонентною системою Cu–Ni, в якій вона є додатною, рисунок 84. Мінімальне значення цієї функції знаходиться в двокомпонентній системі Ni–Hf. Від концентраційної області трикомпонентної системи Ni–Ti–Hf з  $0,3 < x_{Ni} < 0,5$  вглиб концентраційного тетраедру проникає область депресії функції, в якій вона приймає значення  $\Delta_m H < -40$  кДж/моль. Мінімум надлишкової ентропії змішування  $\Delta_m S^{ex}$  також знаходиться в двокомпонентній системі Ni–Hf, рисунок 85. Мінімальні значення функції  $\Delta_m G^{ex}$  спостерігаються поблизу еквіатомного складу системи Ni–Ti, рисунок 86. Мінімум функції  $\Delta_m G$  чотирикомпонентних рідких сплавів Cu–Ni–Ti–Hf перебуває в безпосередній близькості від еквіатомного складу трикомпонентної системи Ni–Ti–Hf і становить  $-34,3$  кДж/моль при  $x_{Cu} = 0,13$ , рисунок 88.

На рисунку 88 представлені результати розрахунків термодинамічних функцій змішування рідких сплавів Cu–Ni–Ti–Hf вздовж перетинів, що з'єднують чисті метали з еквіатомними сплавами в протилежних трикомпонентних системах: Ni<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>Hf<sub>0,33</sub>–Cu, Cu<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>Hf<sub>0,33</sub>–Ni, Cu<sub>0,33</sub>Ni<sub>0,33</sub>Hf<sub>0,33</sub>–Ti і Cu<sub>0,33</sub>Ni<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>–Hf. Значення надлишкових термодинамічних функцій змішування для еквіатомного складу дорівнюють:  $\Delta_m H = -27,5$  кДж/моль,  $\Delta_m G^{ex} = -11,7$  кДж/моль,  $\Delta_m S^{ex} = -8,4$  Дж/(моль К). Для ентропії та енергії Гіббса змішування були розраховані значення:  $\Delta_m G = -33,3$  кДж/моль,  $\Delta_m S = 3,1$  Дж/(моль К). Відносний внесок  $\Delta_m G^{id}$  при 1873 К для чотирикомпонентного еквіатомного розплаву Cu<sub>0,25</sub>Ni<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,25</sub>Hf<sub>0,25</sub> становить 60 % від значень  $\Delta_m G$ .

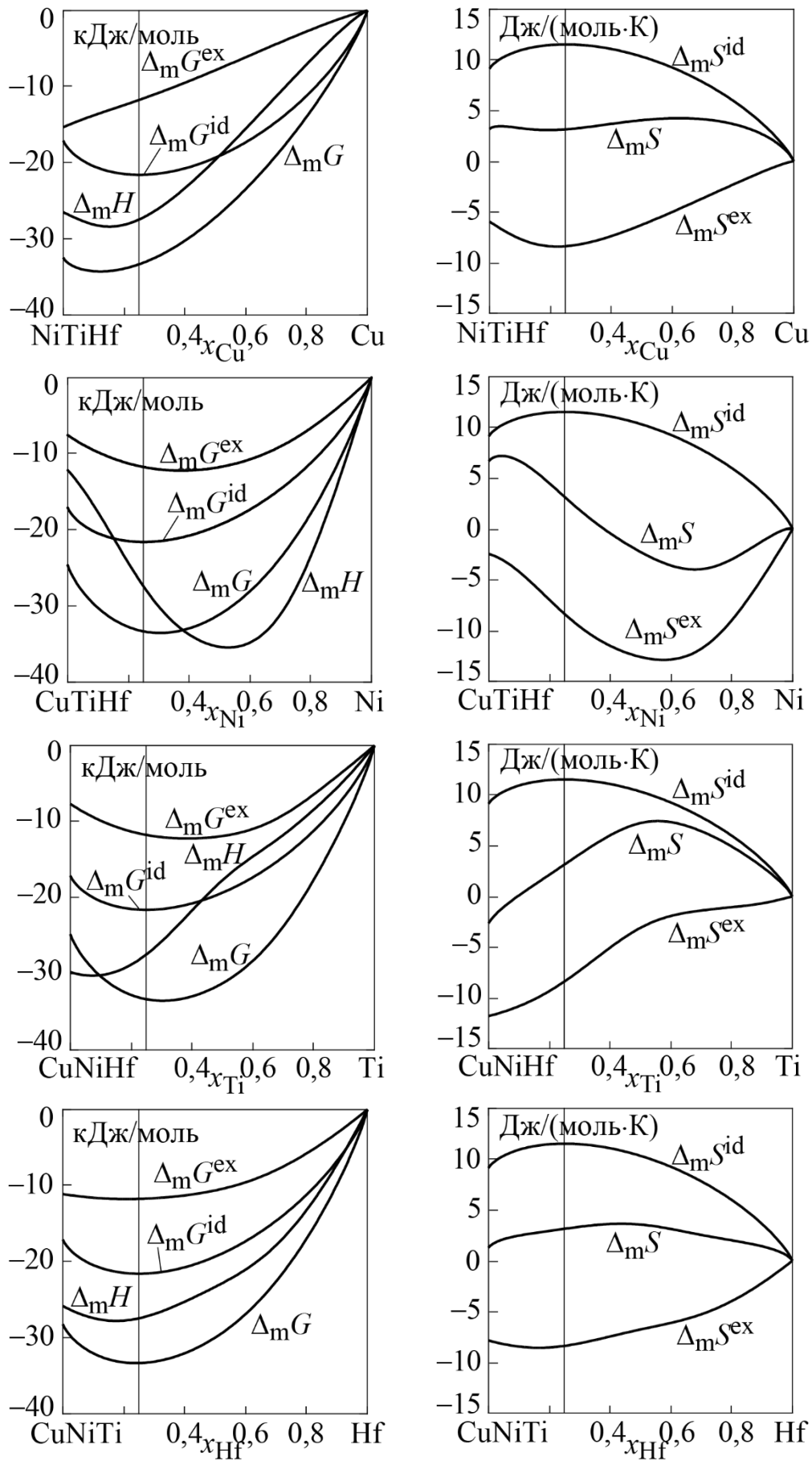


Рисунок 88 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf, розраховані при 1873 К

Слід зауважити, що заміна цирконію на гафній в системах Cu–Ni–Ti–Zr і Cu–Ni–Ti–Hf не впливає суттєвим чином на концентраційний хід надлишкових термодинамічних функцій змішування вздовж відповідних перетинів і їхні значення. В обох системах ці функції набувають мінімальних значень вздовж перетину по вмісту нікелю. Для перерізу  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{--Ni}$  вони становлять:  $-35,4$  кДж/моль при  $x_{\text{Ni}} = 0,53$  для  $\Delta_m H$ ,  $-12,9$  Дж/(моль·К) при  $x_{\text{Ni}} = 0,58$  для  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  і  $-12,2$  кДж/моль при  $x_{\text{Ni}} = 0,37$  для  $\Delta_m G^{\text{ex}}$ .

Розрахунки, які були виконані для еквіатомного складу  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}$  при 800 К, температурі, обраної в якості усередненого значення температури аморфізації, показали, що для області переохолодження характерне збільшення за абсолютною величиною надлишкових термодинамічних функцій змішування:  $\Delta_m H = -40,1$  кДж/моль,  $\Delta_m G^{\text{ex}} = -26,1$  кДж/моль,  $\Delta_m S^{\text{ex}} = -17,4$  Дж/(моль К). Крім цього, з пониженням температури зменшується абсолютна величина ідеального внеску в енергію Гіббса, що становить при 800 К  $\Delta_m G^{\text{id}} = -9,2$  кДж/моль. Внаслідок спільної дії зазначених вище факторів при зниженні температури на більш ніж 1000 К енергія Гіббса змішування для сплаву еквіатомного складу змінюється незначно і становить  $\Delta_m G = -35,3$  кДж/моль. На цьому фоні відносний внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування зменшується до 25 %.

**5.1.3 Система Fe–Ni–Ti–Hf.** Розглянемо ще один приклад для чотирикомпонентної системи Fe–Ni–Ti–Hf. На рисунках 89–92 показані ентальпія змішування  $\Delta_m H$ , надлишкова енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  і енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G$  та надлишкова ентропія змішування  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  трикомпонентних розплавів обмежуючих систем Fe–Ni–Ti, Fe–Ni–Hf, Fe–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf, зібраних у вигляді, що відповідає сторонам розгорнутого концентраційного тетраедру Fe–Ni–Ti–Hf.



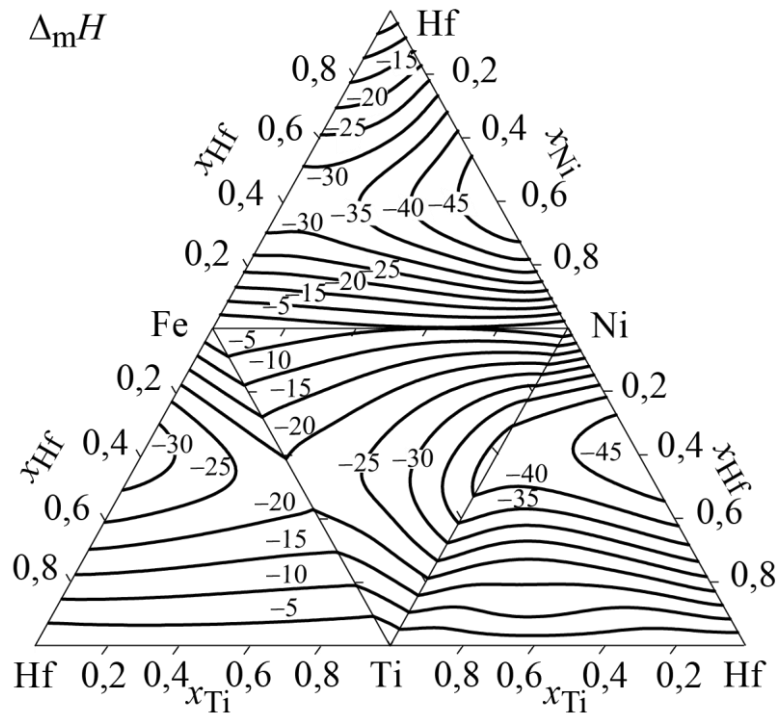


Рисунок 89 – Ентальпія змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль) трикомпонентних рідких сплавів системи Fe–Ni–Ti–Hf при 1873 К

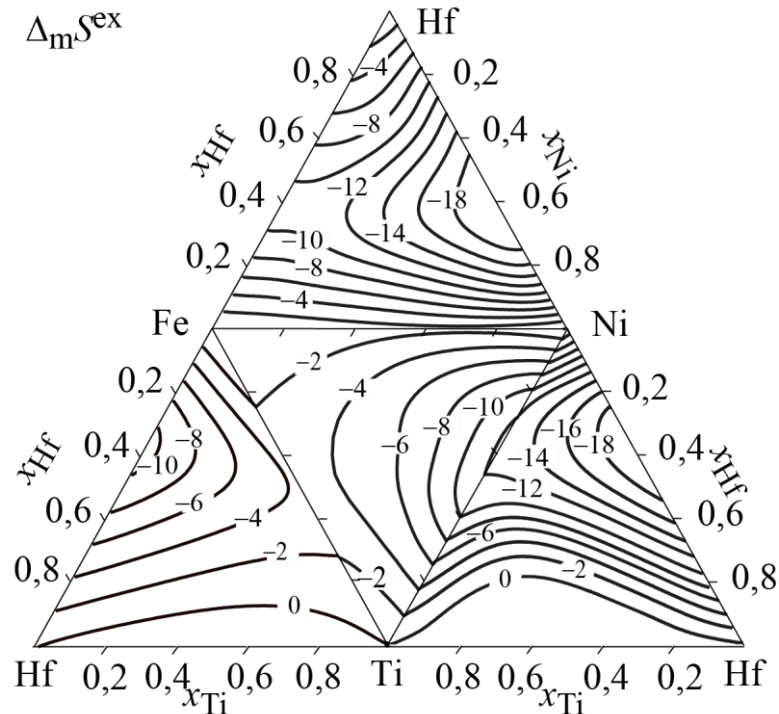


Рисунок 90 – Надлишкова ентропія змішування  $\Delta_m S^{ex}$  (Дж/моль·К) трикомпонентних рідких сплавів системи Fe–Ni–Ti–Hf при 1873 К

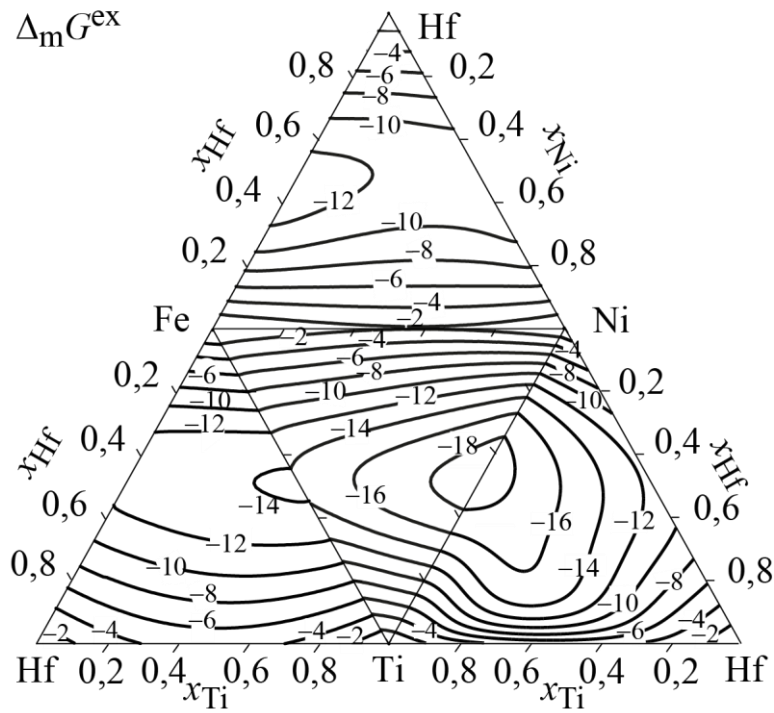


Рисунок 91 – Надлишкова енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  (кДж/моль) трикомпонентних рідких сплавів системи Fe–Ni–Ti–Hf при 1873 К

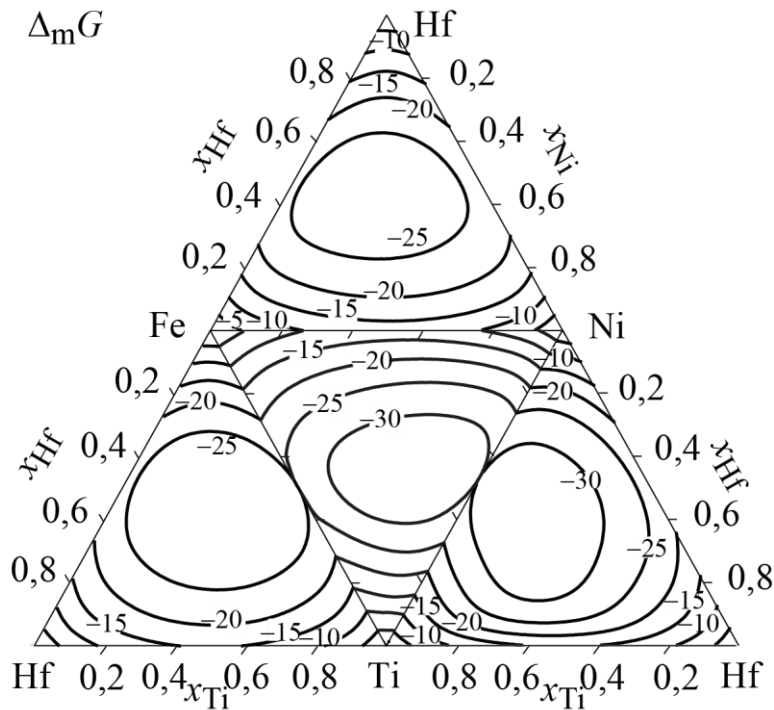


Рисунок 92 – Енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G$  (кДж/моль) трикомпонентних рідких сплавів системи Fe–Ni–Ti–Hf при 1873 К

Як видно з рисунку 89, функція  $\Delta_m H$  приймає виключно від'ємні значення, мінімум яких пов'язаний з двокомпонентною системою Ni–Hf. Знову ж таки, треба відзначити, що від концентраційної області трикомпонентної системи Ni–Ti–Hf з  $0,3 < x_{Ni} < 0,5$  вглиб концентраційного простору проникає область, в якій значення інтегральної ентальпії змішування є меншими  $-40$  кДж/моль. Мінімум надлишкової ентропії змішування  $\Delta_m S^{ex}$  також пов'язаний з двокомпонентною системою Ni–Hf, рисунок 90, а мінімум функції  $\Delta_m G^{ex}$  – з еквіатомними складом системи Ni–Ti, рисунок 91. Рисунок 92 вказує на перебування мінімуму функції  $\Delta_m G$  у безпосередній близькості від еквіатомного складу чотирикомпонентної системи. Розрахунки показали, що мінімальне значення енергії Гіббса змішування рідких сплавів Fe–Ni–Ti–Hf становить  $-36,4$  кДж/моль при складі  $Fe_{0,210}Ni_{0,245}Ti_{0,326}Hf_{0,219}$ .

Значення термодинамічних функцій змішування всередині концентраційного тетраедра Fe–Ni–Ti–Hf, були розраховані уздовж променевих перерізів  $Ni_{0,33}Ti_{0,33}Hf_{0,33}$ –Fe,  $Fe_{0,33}Ti_{0,33}Hf_{0,33}$ –Ni,  $Fe_{0,33}Ni_{0,33}Hf$ –Ti<sub>0,33</sub> і  $Fe_{0,33}Ni_{0,33}Ti_{0,33}$ –Hf. Результати цих розрахунків представлені на рисунку 93. Для чотирикомпонентного еквіатомного складу  $Fe_{0,25}Ni_{0,25}Ti_{0,25}Hf_{0,25}$  при 1873 К надлишкові термодинамічні функції змішування становлять:  $\Delta_m H = -30,4$  кДж/моль,  $\Delta_m S^{ex} = -8,3$  Дж/(моль·К),  $\Delta_m G^{ex} = -14,8$  кДж/моль, а функції змішування  $\Delta_m S$  і  $\Delta_m G$  дорівнюють  $3,2$  Дж/(моль·К) і  $-36,4$  кДж/моль відповідно. Зіставлення значень  $\Delta_m G^{id}$  та  $\Delta_m G$ , показує, що для чотирикомпонентного еквіатомного складу  $Fe_{0,25}Ni_{0,25}Ti_{0,25}Hf_{0,25}$  внесок ідеальної складової становить 59 %. Найменші значення надлишкових термодинамічних функцій змішування спостерігаються в перерізі по нікелю:  $-37,7$  кДж/моль при  $x_{Ni} = 0,50$  для  $\Delta_m H$ ,  $-13,3$  Дж/(моль·К) при  $x_{Ni} = 0,56$  для  $\Delta_m S^{ex}$  і  $-14,8$  кДж/моль при  $x_{Ni} = 0,24$  для  $\Delta_m G^{ex}$ .

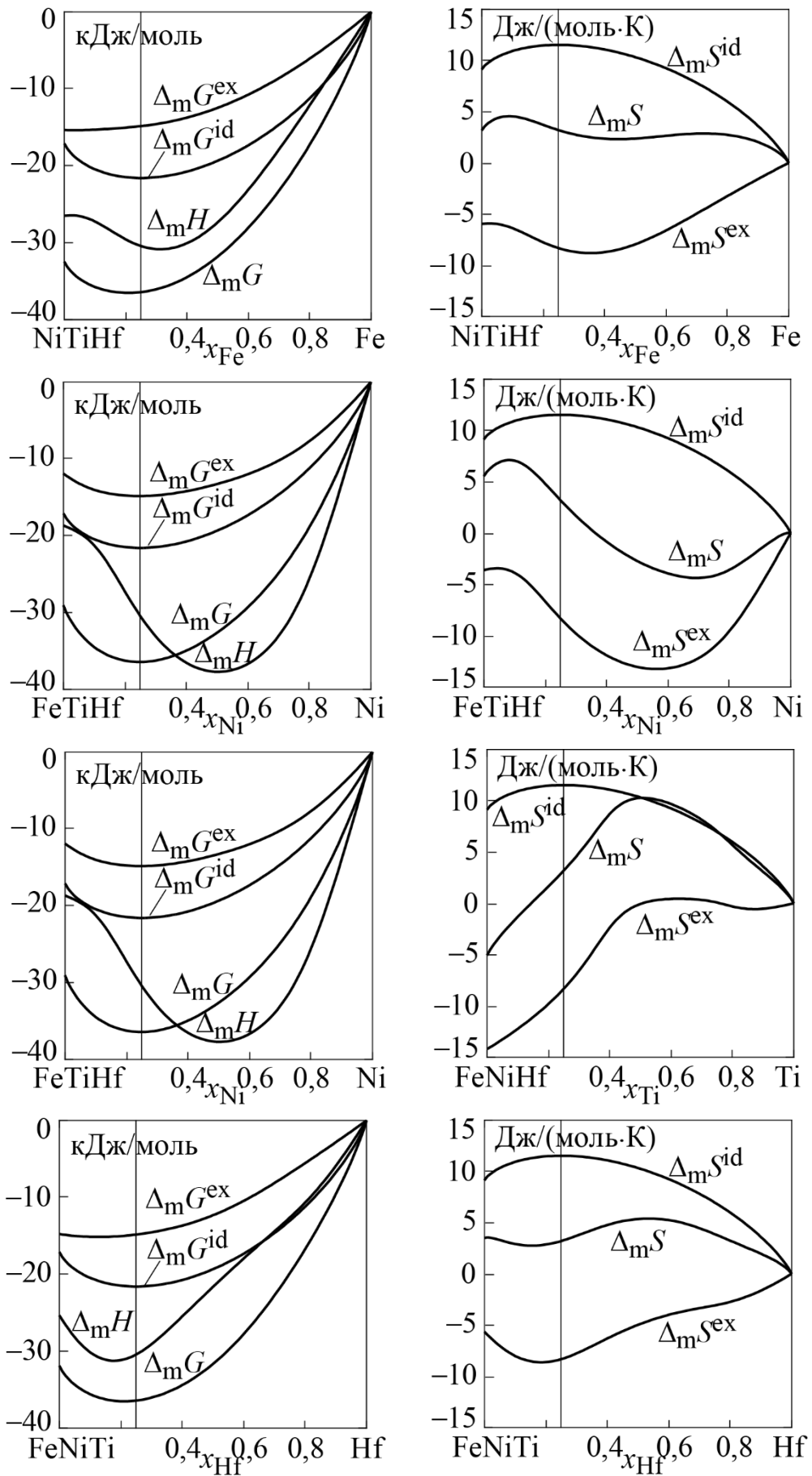


Рисунок 93 – Термодинамічні функції змішування розплавів системи Fe–Ni–Ti–Hf, розраховані при 1873 К

Співставлення рисунків 84–88 для системи Cu–Ni–Ti–Hf і рисунків 89–93 для системи Fe–Ni–Ti–Hf вказує на відсутність принципової зміни термодинамічних властивостей чотирикомпонентних розплавів при заміні міді на залізо в якості одного з компонентів системи. Найбільша подібність спостерігається для енергії Гіббса змішування рідких сплавів цих систем, як для сторін концентраційних тетраедрів, рисунки 87 і 92, так і вздовж розглянутих перерізів, рисунки 88 і 93. Як результат дії конфігураційного внеску в функцію  $\Delta_m G$ , всі результати розрахунків вказують на помітне підвищення термодинамічної стабільності при додаванні четвертого компоненту до трикомпонентного еквіатомного сплаву.

#### **5.1.4 Загальні риси концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування і термодинамічні властивості сплавів еквіатомних складів в широкому інтервалі температур**

Як видно з рисунків 83, 88 і 93, концентраційний хід надлишкових термодинамічних функцій змішування рідких сплавів Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf і Fe–Ni–Ti–Hf уздовж променевих перерізів вказує на властиві їм від'ємні відхилення надлишкових термодинамічних функцій змішування від ідеальної поведінки, що є джерелом високої термодинамічної стабільності і здатності до аморфізації розплавів цих систем. Також результати розрахунків вказують на наявність в чотирикомпонентних системах областей складів, в яких рідкі сплави переважають за термодинамічною стабільністю розплави граничних трикомпонентних систем. Це вказує на важливий вплив принципу багатоконпонентності на здатність чотирикомпонентних розплавів до аморфізації.

Разом з тим, уважне порівняння значень і концентраційної залежності надлишкових термодинамічних функцій змішування

вздовж перерізів по концентрації різних компонентів вказує на їх помітну різницю. А так як така різниця визначається переважно зміною концентрації одного з металів, то, в першу чергу, вона відображає особливості його хімічної взаємодії в системі. Так, наприклад, зміна концентрацій титану, цирконію і гафнію подібним чином впливає на хід функцій уздовж відповідних перерізів  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{-Ti}$ ,  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{-Zr}$  (рисунок 83),  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{-Ti}$ ,  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{-Hf}$  (рисунок 88),  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{-Ti}$  і  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{-Hf}$  (рисунок 93), вказуючи тим самим на те, що ці елементи в даних системах виконують схожі функції донорів електронів, демонструючи при цьому сумірну донорну здатність. Для наявних в розплавах акцепторів електронів – міді, заліза і нікелю – спостерігається відмінність в залежностях властивостей від вмісту елементів. Зміна вмісту міді уздовж перерізів  $\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{-Cu}$  (рисунок 83) і  $\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{-Cu}$  (рисунок 88) призводить до практично лінійної зміни  $\Delta_m G^{\text{ex}}$ . Чим більше міді, тим менший за абсолютною величиною надлишковий внесок в термодинамічну стабільність рідких сплавів. Очевидно, в цьому для даних систем проявляється роль міді як слабого акцептора електронів. Зміна вмісту заліза уздовж перерізу  $\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{-Fe}$  призводить до появи на кривих концентраційної залежності функцій  $\Delta_m H$  і  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  мінімумів при  $x_{\text{Fe}} \approx 0,4$ , в чому проявляється роль даного елемента як більш активного акцептору електронів. Зміна вмісту нікелю уздовж променевих перерізів  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{-Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{-Ni}$  та  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{-Ni}$  призводить до більш помітного впливу на концентраційний хід надлишкових термодинамічних властивостей, надаючи їм залежність з акцентованими мінімумами при  $x_{\text{Ni}} \approx 0,4\text{--}0,6$ . Більше того, в перерізах по концентрації нікелю ці функції демонструють найменші відповідні значення серед інших перерізів. Такі їхні концентраційний хід і значення можуть бути

пов'язані з тим, що серед розглянутих металів нікель є найсильнішим акцептором електронів.

Слід зазначити, що ізотерми  $\Delta_m G$  в кожному перерізі систем Cu–Ni–Ti–Zr (рисунок 83), Cu–Ni–Ti–Hf (рисунок 88) і Fe–Ni–Ti–Hf (рисунок 93) по характеру концентраційної залежності і за значеннями виявляються дуже подібними. Цей результат спостерігається на фоні різних за величиною, знаком і характером концентраційної залежності надлишкових складових  $\Delta_m H$  і  $\Delta_m S^{\text{ex}}$ . Очевидно, даний ефект зумовлено компенсацією додатного внеску ентропійної складової до  $\Delta_m G$  від'ємним ентальпійним внеском  $\Delta_m H$ .

Результати розрахунку термодинамічних функцій змішування еквіатомних чотирикомпонентних сплавів для дванадцяти чотирикомпонентних систем при 1873 К представлені в таблиці 7. Звертає на себе увагу те, що для більшості систем відповідні термодинамічні властивості виявляються досить близькими за значеннями. Виняток становлять системи Cu–Fe–Ti–Zr, Cu–Fe–Ti–Hf і Cu–Ti–Zr–Hf, для яких функції  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m S^{\text{ex}}$ , є помітно меншими за абсолютними значеннями, а функція  $\Delta_m S$  – помітно більшою. Це може бути пов'язано з тим, що до складу даних систем не входить нікель – найсильніший акцептор електронів серед металів, що утворюють розглянуті системи. Тому в їхніх розплавах спостерігається помітно менша інтенсивність взаємодії компонентів, що позначається на спектрі значень надлишкових термодинамічних функцій змішування. Також виняток становить система Cu–Fe–Ni–Ti, до складу якої, окрім металів-акцепторів, входить найслабший метал-донор електронів – титан. Проте, це ніяким помітним чином не впливає на значення  $\Delta_m G$  еквіатомних рідких сплавів цих систем, що ще раз підкреслює висловлену вище думку, про те що, в аморфоутворюючих системах взаємодія компонентів має бути не дуже сильною, а достатньою для забезпечення певного рівня термодинамічної стабільності.

Таблиця 7 – Термодинамічні властивості чотири-  
та п'ятикомпонентних рідких сплавів еквіатомного складу систем  
Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf,  
розраховані при 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
CuFeNiTi	-13,0	-1,2	-10,7	10,3	-32,3
CuFeNiZr	-20,1	-6,2	-8,5	5,3	-30,1
CuFeNiHf	-19,6	-7,0	-6,4	4,5	-28,0
CuFeTiZr	-15,2	-2,6	-10,3	8,9	-31,9
CuFeTiHf	-12,6	-0,1	-12,5	11,4	-34,1
CuNiTiZr	-29,2	-8,7	-12,9	2,8	-34,5
CuNiTiHf	-27,5	-8,4	-11,7	3,1	-33,3
CuNiZrHf	-31,0	-10,3	-11,7	1,2	-33,3
CuTiZrHf	-11,2	-2,8	-5,9	8,7	-27,5
FeNiTiZr	-33,2	-9,4	-15,5	2,1	-37,1
FeNiTiHf	-30,4	-8,3	-14,8	3,2	-36,4
NiTiZrHf	-23,5	-6,0	-12,2	5,5	-33,8
CuFeNiTiZr	-24,4	-6,3	-12,6	7,1	-37,7
CuFeNiTiHf	-20,6	-4,4	-12,4	9,0	-37,5
CuNiTiZrHf	-25,6	-7,5	-11,5	5,9	-36,6

Як було зазначено вище, для чотирикомпонентних еквіатомних сплавів ідеальна складова ентропії змішування дорівнює  $\Delta_m S^{id} = 11,5$  Дж/(моль·К), і її внесок в енергію Гіббса змішування при 1873 К становить  $\Delta_m G^{id} = -21,6$  кДж/моль. Зіставляючи останнє число зі значеннями  $\Delta_m G$ , можна відзначити, що внесок  $\Delta_m G^{id}$  при температурах існування рівноважних еквіатомних розплавів становить 58...78 % від значень  $\Delta_m G$ .

Розрахунки, які були виконані для аналогічних за складом розплавів при 800 К, показали, що для області переохолодження характерне збільшення за абсолютною величиною ентальпії змішування і надлишкової ентропії змішування, таблиця 8. Крім цього, зі зниженням



Таблиця 8 – Термодинамічні властивості чотири-  
та п'ятикомпонентних рідких сплавів еквіатомного складу систем  
Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf,  
розраховані при 800 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
CuFeNiTi	-30,2	-16,2	-17,2	-4,7	-26,4
CuFeNiZr	-37,3	-20,0	-21,3	-8,5	-30,5
CuFeNiHf	-45,2	-24,9	-25,3	-13,4	-34,5
CuFeTiZr	-29,6	-14,3	-18,2	-2,8	-27,4
CuFeTiHf	-31,6	-14,8	-19,7	-3,3	-28,9
CuNiTiZr	-42,1	-19,2	-26,8	-7,7	-36,0
CuNiTiHf	-40,1	-17,4	-26,1	-5,9	-35,3
CuNiZrHf	-46,6	-22,3	-28,8	-10,8	-38,0
CuTiZrHf	-21,1	-10,7	-12,5	0,8	-21,7
FeNiTiZr	-41,5	-15,4	-29,2	-3,9	-38,4
FeNiTiHf	-46,7	-19,4	-31,3	-7,9	-40,5
NiTiZrHf	-31,2	-12,0	-21,6	-0,5	-30,8
CuFeNiTiZr	-40,1	-18,5	-25,3	-5,1	-36,0
CuFeNiTiHf	-40,4	-18,2	-25,8	-4,8	-36,5
CuNiTiZrHf	-37,9	-17,0	-24,3	-3,6	-35,0

температури зменшується абсолютна величина ідеального внеску в енергію Гіббса, яка для еквіатомного чотирикомпонентного складу при 800 К становить  $\Delta_m G^{id} = -9,2$  кДж/моль. Внаслідок спільної дії зазначених вище факторів при зниженні температури на більш ніж 1000 К енергія Гіббса змішування еквіатомних сплавів змінюється незначно. На цьому фоні відносний внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування зменшується до 23...35 %. Отже, при зниженні температури спостерігається відчутне зменшення відносного внеску ідеальної складової в термодинамічну стабільність аморфоутворюючих розплавів.

## 5.2 Результати розрахунків для п'ятикомпонентних систем

### 5.2.1 Системи Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf

Ще раз нагадаємо, що ці системи були обрані нами як модельні для всебічного розгляду термодинамічних властивостей багатокомпонентних аморфоутворюючих розплавів на основі перехідних металів, і що з розплавів цих систем були одержані аморфні стрічки і об'ємні аморфні сплави еквіатомного складу.

Як показали розрахунки, для термодинамічних функцій змішування рідких сплавів Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf характерними є сильні від'ємні відхилення від ідеальності, обумовлені парними взаємодіями CuTi, CuZr, CuHf, FeTi, FeZr, FeHf, NiTi, NiZr і NiHf. Ідеальна складова ентропії змішування еквіатомного п'ятикомпонентного розчину має значення  $\Delta_m S^{id} = 13,4$  Дж/(моль·К). Внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування дорівнює при 1873 К  $\Delta_m G^{id} = -25,1$  кДж/моль.

Розраховані значення надлишкових термодинамічних функцій змішування для рідкого сплаву  $\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}$  при 1873 К дорівнюють  $\Delta_m H = -24,4$  кДж/моль,  $\Delta_m S^{ex} = -6,3$  Дж/(моль·К),  $\Delta_m G^{ex} = -12,6$  кДж/моль, для сплаву  $\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Hf}_{0,20}$  –  $\Delta_m H = -20,6$  кДж/моль,  $\Delta_m S^{ex} = -4,4$  Дж/(моль·К),  $\Delta_m G^{ex} = -12,4$  кДж/моль, а для сплаву  $\text{Cu}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}\text{Hf}_{0,20}$  –  $\Delta_m H = -25,6$  кДж/моль,  $\Delta_m S^{ex} = -7,5$  Дж/(моль·К),  $\Delta_m G^{ex} = -11,5$  кДж/моль. Для ентропії та енергії Гіббса змішування рідкого сплаву  $\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}$  при 1873 К були отримані значення  $\Delta_m G = -37,7$  кДж/моль і  $\Delta_m S = 7,1$  Дж/(моль·К), для сплаву  $\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Hf}_{0,20}$  –  $\Delta_m G = -37,5$  кДж/моль і  $\Delta_m S = 9,0$  Дж/(моль·К), а для сплаву  $\text{Cu}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}\text{Hf}_{0,20}$  –  $\Delta_m G = -36,6$  кДж/моль і  $\Delta_m S = 5,9$  Дж/(моль·К). Таке співвідношення значень  $\Delta_m G^{id}$  і  $\Delta_m G$  вказує на істотний відносний внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування для

розплавів  $\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}$ ,  $\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Hf}_{0,20}$  та  $\text{Cu}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}\text{Hf}_{0,20}$ , який становить 67...69 %. При 800 К відповідна величина  $\Delta_m G^{\text{id}}$  зменшується до  $-10,7$  кДж/моль, а її відносний внесок в енергію Гіббса змішування становить 29...31 %.

Можна помітити, що наведені в таблиці 7 значення термодинамічних функцій змішування еквіатомних п'ятикомпонентних розплавів мало відрізняються від відповідних величин для чотирикомпонентних еквіатомних рідких сплавів. Тільки значення функції  $\Delta_m G$  для п'ятикомпонентних рідких сплавів виявляються дещо більш від'ємними. Але, приймаючи до уваги похибку у визначенні обговорюваних термодинамічних функцій змішування, можна зазначити відсутність помітного впливу числа компонентів на термодинамічну стабільність еквіатомних розплавів з подібним типом хімічної взаємодії, утворених чотирма, п'ятьма і, вочевидь, більшим числом компонентів.

Як видно з результатів розрахунків, наведених в тексті та представлених в таблицях 7 і 8, складові енергії Гіббса змішування чотири- і п'ятикомпонентних еквіатомних розплавів –  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m S^{\text{ex}}$ ,  $\Delta_m G^{\text{ex}}$ ,  $\Delta_m S$ ,  $\Delta_m G^{\text{id}}$  – зазнають відчутну температурну залежність, яка призводить не тільки до багаторазової зміни абсолютних значень функцій, але і до зміни їх знаку, як у випадку  $\Delta_m S$ . Тим більше вражаючим виявляється той факт, що в інтервалі 800...1873 К значення енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$  для широкого кола розглянутих систем залишаються практично незмінними. Вочевидь, саме така здатність зберігати високу термодинамічну стабільність розплавів в широкому інтервалі температур визначає системи, схильні до утворення аморфних сплавів загартуванням з рідини.

Важливим і досі не розглянутим залишається питання про те, чи припадає мінімум енергії Гіббса змішування п'ятикомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем на еквіатомний склад. На рисунку 94 показані результати розрахунків термодинамічних функцій змішування в системі **Cu–Fe–Ni–Ti–Zr** при 1873 К вздовж променевих перерізів  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{–Fe}$ ,  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{–Cu}$ ,

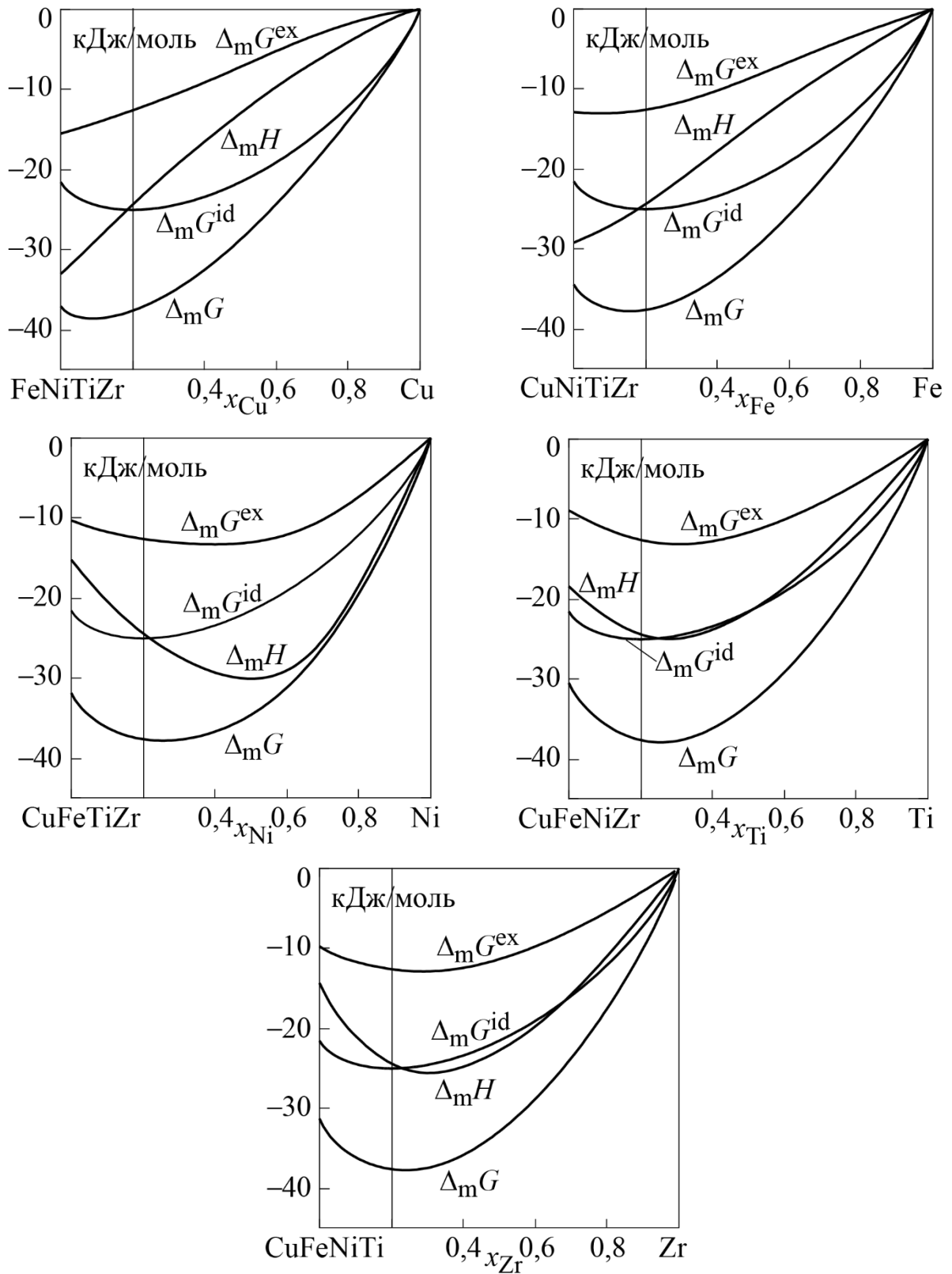


Рисунок 94 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів в системі Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, розраховані при 1873 К уздовж променевих перерізів

$\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{-Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{-Ti}$  і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{-Zr}$ , які з'єднують чисті метали з еквіатомними сплавами в граничних чотирикомпонентних системах. На рисунку 95 показані результати розрахунків для системи **Cu-Fe-Ni-Ti-Hf** вздовж перерізів  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Cu}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Ti}$  і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{-Hf}$ . Результати аналогічних розрахунків показані також на рисунку 96 для системи **Cu-Ni-Ti-Zr-Hf** вздовж перерізів  $\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Cu}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Ti}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Zr}$  і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{-Hf}$ . На цих рисунках для кожного з перерізів вертикальною рисою показаний склад відповідного п'ятикомпонентного еквіатомного сплаву.

Розрахунки продемонстрували, рисунки 94–96, що збільшення числа компонентів до п'яти не змінює тих ролей, які відіграють метали при взаємодії в п'ятикомпонентних розплавах у порівнянні з чотирикомпонентними системами. Надлишкові термодинамічні функції змішування вздовж перерізів по вмісту IVB-металів змінюються подібним чином, і така зміна відповідає їхній ролі сумірних за інтенсивністю донорів електронів. Зміна термодинамічних властивостей вздовж перерізів по концентраціям заліза і міді, металів, які є сумірними по силі, але не самими сильними акцепторами електронів серед компонентів сплавів, суттєво різниться від зміни властивостей в перерізах по вмісту нікелю, в яких спостерігаються підсилення взаємодії компонентів з наближенням до  $x_{\text{Ni}} \approx 0,4 \dots 0,6$ , що вказує на притаманну йому роль найсильнішого акцептора електронів в розглянутих системах.

Як і в розглянутому вище випадку для чотирикомпонентних систем, слід зазначити, що, незважаючи на відмінності в концентраційному ході і значеннях складових, функція  $\Delta_m G$  демонструє дуже подібний профіль уздовж кожного з перерізів і досягає мінімального значення поблизу еквіатомного складу. Таким чином, на прикладі розглянутих чотири- і п'ятикомпонентних систем,

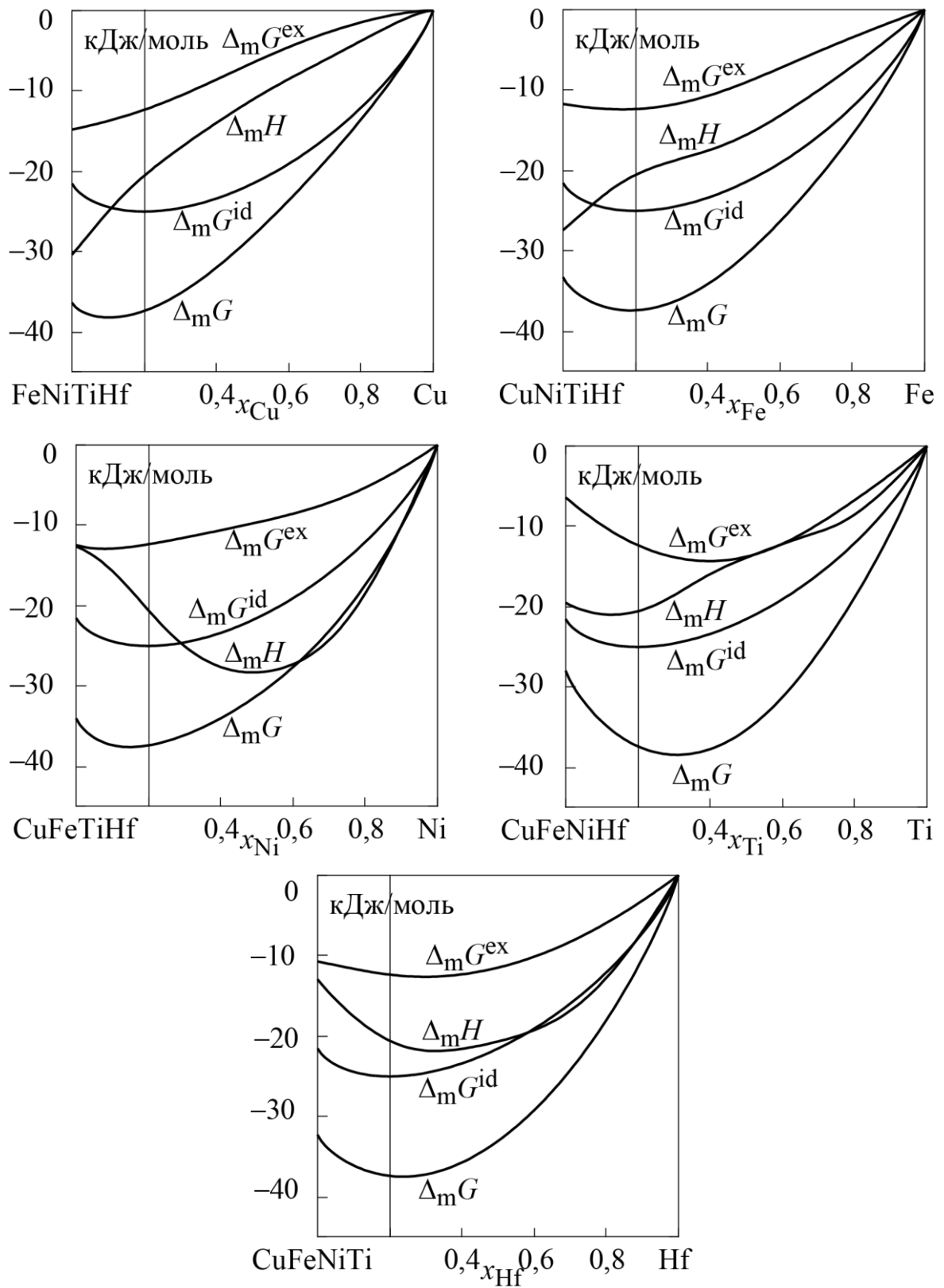


Рисунок 95 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів в системі Cu–Fe–Ni–Ti–Hf, розраховані при 1873 К уздовж променевих перерізів

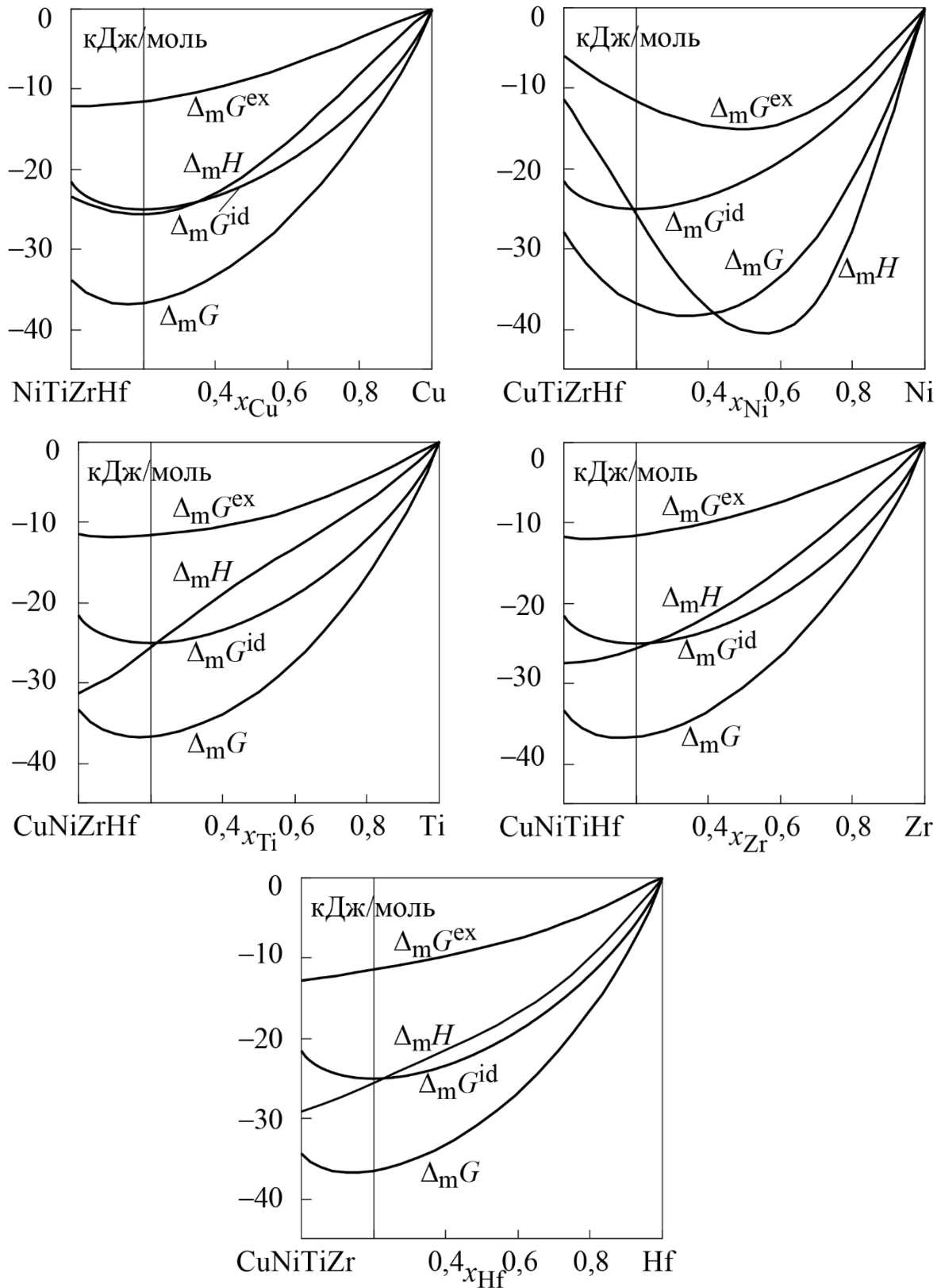


Рисунок 96 – Термодинамічні функції змішування рідких сплавів в системі Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, розраховані при 1873 К уздовж променевих перерізів

можна стверджувати, що мінімуми енергії Гіббса змішування багатокомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем припадають на склад еквіатомного розплаву або можуть бути лише незначно зміщені від нього. Можливою причиною подібного зміщення може бути вплив окремих сильних парних взаємодій компонентів. В даних системах такими сильними взаємодіями є NiTi, NiZr і NiHf. Тому мінімуми енергії Гіббса змішування і її надлишкових складових в більшості випадків виявляються дещо зміщеними від еквіатомного п'ятикомпонентного складу в бік нікелю в перерізах  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{-Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Ni}$  і в бік еквіатомних чотирикомпонентних сплавів, які місять нікель, в інших перерізах.

**5.2.2 Термодинамічні властивості п'ятикомпонентних еквіатомних розплавів.** В роботах [88] були представлені результати розрахунків термодинамічних властивостей двадцяти одного еквіатомного п'ятикомпонентного розплаву аморфоутворюючих систем на основі перехідних металів. Розрахунки були проведені для 1873 і 800 К, і їх результати наведені в таблицях 9 і 10 відповідно.

Аналізуючи результати розрахунків при 1873 К, таблиця 9, можна відзначити, що для енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$ , надлишкової енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G^{\text{ex}}$ , ентальпії змішування  $\Delta_m H$  і надлишкової ентропії змішування  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  характерні від'ємні значення властивостей, а для ентропії змішування  $\Delta_m S$  – додатні. Додатні значення функції  $\Delta_m S$  обумовлені тим, що її ідеальна складова перевершує внесок надлишкової складової ентропії змішування  $\Delta_m S^{\text{ex}}$ . Таким чином, в температурній області рівноважного існування еквіатомних рідких сплавів їхня термодинамічна стабільність підвищується за рахунок ентропійної складової. Розраховані значення демонструють розкид для функцій  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  і, особливо, для  $\Delta_m S$  та  $\Delta_m S^{\text{ex}}$ .



Таблиця 9 – Термодинамічні властивості п’ятикомпонентних рідких сплавів еквіатомного складу системи Cu–Fe–Co–Ni–Ti–Zr–Hf, розраховані по МАР при 1873 К [88]

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
Системи типу 4ППМ–1РПМ					
CuFeCoNiTi	–10,9	–2,4	–6,4	11,0	–31,5
CuFeCoNiZr	–14,1	–4,4	–5,8	9,0	–30,9
CuFeCoNiHf	–15,4	–5,6	–4,8	7,8	–29,9
Системи типу 3ППМ–2РПМ					
CuFeCoTiZr	–18,2	–4,9	–9,0	8,5	–34,1
CuFeCoTiHf	–20,5	–5,6	–9,9	7,8	–35,0
CuFeCoZrHf	–22,6	–7,2	–9,2	6,2	–34,3
CuFeNiTiZr	–24,4	–6,3	–12,6	7,1	–37,7
CuFeNiTiHf	–20,6	–4,4	–12,4	9,0	–37,5
CuFeNiZrHf	–26,0	–7,8	–11,4	5,6	–36,5
CuCoNiTiZr	–29,3	–9,8	–10,9	3,6	–36,0
CuCoNiTiHf	–30,0	–10,4	–10,6	3,0	–35,7
CuCoNiZrHf	–33,1	–12,1	–10,4	1,3	–35,5
FeCoNiTiZr	–30,2	–9,2	–12,9	4,2	–38,0
FeCoNiTiHf	–32,6	–10,7	–12,5	2,7	–37,6
FeCoNiZrHf	–34,1	–11,8	–11,9	1,6	–37,0
Системи типу 2ППМ–3РПМ					
CuFeTiZrHf	–13,2	–1,5	–10,4	11,9	–35,5
CuCoTiZrHf	–24,9	–9,0	–8,1	4,4	–33,2
CuNiTiZrHf	–25,6	–7,5	–11,5	5,9	–36,6
FeCoTiZrHf	–27,5	–9,0	–10,7	4,4	–35,8
FeNiTiZrHf	–28,8	–8,0	–13,8	5,4	–38,9
CoNiTiZrHf	–35,7	–12,2	–12,9	1,2	–38,0

Слід зазначити, що, незважаючи на сильний розкид в значеннях цих складових, для величин енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$  спостерігається найменша дисперсія – більшість розрахованих значень цієї функції потрапляють в інтервал –30...–39 кДж/моль.

Найменші відхилення від ідеальності надлишкових термодинамічних функцій  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m G^{ex}$ ,  $\Delta_m S^{ex}$  і найбільші значення функції  $\Delta_m S$  демонструють системи типу 4ППМ–1РПМ, що містять

одночасно чотири пізніх перехідних металів (Co, Fe, Ni, Cu) і тільки один ранній перехідний метал, а також сплави, які містять одночасно титан, залізо і мідь. Також можна виділити сплави 3ППМ–2РПМ і 2ППМ–3РПМ, що містять одночасно кобальт і нікель, для яких функції  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m G^{ex}$ ,  $\Delta_m S^{ex}$  досягають найбільших за абсолютною величиною від’ємних значень, а функція  $\Delta_m S$  має найменші значення.

Таблиця 10 – Термодинамічні властивості п’ятикомпонентних рідких сплавів екіатомного складу системи Cu–Fe–Co–Ni–Ti–Zr–Hf, розраховані по MAP при 800 К [88]

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
Системи типу 4ППМ–1РПМ					
CuFeCoNiTi	–24,4	–13,5	–13,6	–0,1	–24,3
CuFeCoNiZr	–26,2	–14,1	–14,9	–0,7	–25,6
CuFeCoNiHf	–36,3	–21,0	–19,5	–7,6	–30,2
Системи типу 3ППМ–2РПМ					
CuFeCoTiZr	–35,5	–18,1	–21,0	–4,7	–31,7
CuFeCoTiHf	–42,2	–21,8	–24,7	–8,4	–35,4
CuFeCoZrHf	–44,5	–23,2	–26,0	–9,8	–36,7
CuFeNiTiZr	–40,1	–18,5	–25,3	–5,1	–36,0
CuFeNiTiHf	–40,4	–18,2	–25,8	–4,8	–36,5
CuFeNiZrHf	–46,0	–22,7	–27,8	–9,3	–38,5
CuCoNiTiZr	–48,2	–24,1	–29,0	–10,7	–39,7
CuCoNiTiHf	–47,4	–23,1	–28,9	–9,7	–39,6
CuCoNiZrHf	–48,8	–23,5	–29,9	–10,1	–40,6
FeCoNiTiZr	–47,8	–22,8	–30,1	–9,5	–40,8
FeCoNiTiHf	–55,9	–28,9	–32,7	–15,5	–43,4
FeCoNiZrHf	–54,7	–27,3	–32,9	–13,9	–43,6
Системи типу 2ППМ–3РПМ					
CuFeTiZrHf	–28,5	–13,1	–18,0	0,3	–28,7
CuNiTiZrHf	–37,9	–17,0	–24,3	–3,6	–35,0
CuCoTiZrHf	–40,8	–20,8	–24,1	–7,4	–34,8
FeCoTiZrHf	–43,0	–20,3	–26,8	–6,9	–37,5
FeNiTiZrHf	–37,3	–14,2	–26,0	–0,8	–36,7
CoNiTiZrHf	–51,9	–23,8	–32,9	–10,4	–43,6

Відносний внесок ідеальної складової в енергію Гіббса змішування при 1873 К для п'ятикомпонентних рідких сплавів еквіатомного складу аморфоутворюючих систем на основі перехідних металів змінюється в межах 65...80 %.

При зниженні температури розплавів до температури аморфізації, як випливає з таблиці 10, у всіх системах спостерігається зменшення ентропії змішування, яка при температурі аморфізації набуває від'ємних значень, що пов'язано зі значним зростанням абсолютних величин надлишкової ентропії змішування  $\Delta_m S^{ex}$  на фоні конфігураційного внеску, що залишився незмінним. Зіставлення відповідних стовпців таблиць 9 і 10 показує, що, в середньому, абсолютне значення функції  $\Delta_m S^{ex}$  збільшується в 3...4 рази. Для ентальпії змішування і надлишкової енергії Гіббса змішування від'ємні відхилення від ідеальності стають більш яскраво вираженими. При цьому абсолютні значення цих функцій збільшуються, в середньому, в 2 рази для  $\Delta_m H$  і в 2,5 рази для  $\Delta_m G^{ex}$ . В той же час, взаємні зміни складових енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$  такі, що дана функція при температурі 800 К має рівень значень  $-24...-44$  кДж/моль (у порівнянні з обговореними вище  $-30...-39$  кДж/моль при 1873 К). Для зазначених вище систем з менш інтенсивною взаємодією компонентів, значення  $\Delta_m G$  при зниженні температури до 800 К за абсолютною величиною зменшилися. У системах ЗППМ–2РПМ і 2ППМ–3РПМ, що містять одночасно кобальт і нікель, з пониженням температури спостерігається помітне підвищення термодинамічної стабільності розплавів.

При 800 К ідеальна складова енергії Гіббса змішування п'ятикомпонентних еквіатомних сплавів дорівнює  $\Delta_m G^{id} = -10,7$  кДж/моль, а її відносний внесок в енергію Гіббса змішування, згідно з даними таблиці 10, становить 20...42 %. Таким чином, при зниженні температури з 1873 до 800 К в еквіатомних п'ятикомпонентних аморфоутворюючих розплавах перехідних

металів внесок ідеальної складової енергії Гіббса змішування зменшується в 2...3 рази, але при цьому залишається помітним і суттєво впливає на термодинамічну стабільність розплавів.

Проведені розрахунки вказують на те, що аморфоутворюючі багатокомпонентні розплави в широкому інтервалі температур від значного перегріву до значного переохолодження відносно температури ліквідуса демонструють високу термодинамічну стабільність, про що свідчать стабільні значення енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$ , які для еквіатомних складів змінюються в межах  $-30...-37$  кДж/моль. При цьому, відносний внесок ідеальної складової  $\Delta_m G^{id}$  в енергію Гіббса змішування еквіатомних розплавів багатокомпонентних аморфоутворюючих систем змінюється в межах 60...80 % при 1873 К і 20...40 % при 800 К. В розглянутому інтервалі температур спільна дія внесків  $\Delta_m G^{id}$  і  $\Delta_m G^{ex}$  забезпечує високу термодинамічну стабільність розплавів. Також показано, що еквіатомні рідкі сплави, або близькі до них за складом композиції, мають найвищу термодинамічну стабільність в багатокомпонентних системах.

## РОЗДІЛ 6

# РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ЗА УЧАСТЮ ПЕРЕОХОЛОДЖЕНИХ РОЗПЛАВІВ АМОРФООУТВОРЮЮЧИХ СИСТЕМ

Представлені в попередніх розділах результати розрахунків термодинамічних властивостей рідких сплавів вказують на те, що база даних в частині, яка має відношення до аморфоутворюючих розплавів, становить потужне підґрунтя для проведення прикладних розрахунків. Звичайно, для розглянутих систем найбільш цікавим питанням, пов'язаним з актуальними потребами сучасного матеріалознавства, є теоретична оцінка концентраційних областей одержання аморфних сплавів загартуванням з рідини. Проведення подібних прикладних розрахунків потребує наявності як чітких теоретичних і методичних підходів, починаючи від граничних дво- і трикомпонентних систем, і їхньої коректної екстраполяції на багатоконпонентні системи.

В даному розділі розглянуто теоретичні основи і методика моделювання метастабільних фазових перетворень за участю розплавів аморфоутворюючих систем. Такі розрахунки виконані в рамках CALPHAD-методу з використанням програмного забезпечення фірми Thermo-Calc Software та проекту OpenCalphad і представленої в даній роботі бази даних. За результатами розрахунків інтерпретовані і прогнозовані концентраційні області аморфізації рідких сплавів граничних двокомпонентних систем (Cu,Fe,Ni)–(Ti,Zr,Hf) та трикомпонентних систем Fe–Ni–(Ti,Zr,Hf), Cu–Fe–(Ti,Zr,Hf), Cu–Ni–(Ti,Zr,Hf), (Fe,Ni,Cu)–Ti–Zr, (Fe,Ni,Cu)–Ti–Hf, (Ni,Cu)–Zr–Hf і прогнозовані концентраційні області аморфізації п'ятикомпонентних систем Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, а також їх граничних чотирикомпонентних

систем. Результати розрахунків узагальнені з відомою експериментальною інформацією про склади аморфних сплавів.

### **6.1 Методика моделювання фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів і прогнозування концентраційних областей аморфізації**

В рамках термодинамічного підходу оцінка концентраційних інтервалів аморфізації розплавів може бути проведена на основі зіставлення термодинамічної стабільності переохолодженої рідини і конкуруючих кристалічних фаз. В основу підходу покладено уявлення про аморфний сплав як про переохолоджену до температури аморфізації рідину, що знаходиться в метастабільному стані [121, 141]. В деяких роботах для проведення подібних розрахунків термодинамічна стабільність переохолодженої рідини зіставляється зі стабільністю всіх можливих кристалічних фаз системи, включаючи рівноважні і метастабільні інтерметалічні фази [121, 142], в інших — тільки з термодинамічною стабільністю граничних твердих розчинів [141]. В останньому випадку мається на увазі, що утворення інтерметалічних сполук в ході аморфізації сплаву подавлено кінетично.

Застосування термодинамічного підходу до прогнозування інтервалів аморфізації двокомпонентного розплаву ілюструє рисунок 97, а, на якому показані ізотерми енергії Гіббса переохолодженої рідини L, граничних твердих розчинів  $\alpha$  і  $\beta$  на основі чистих компонентів A і B і інтерметалічної сполуки AB (показана точкою). На даному рисунку також показані загальні дотичні, які можуть бути проведені до ізотерм енергії Гіббса різних фаз. Як видно з рисунка 97, а, в даному випадку інтерметалічна сполука AB має більшу термодинамічну стабільність, ніж переохолоджена рідина. В цьому випадку концентраційний інтервал стабільності рідини

представлений двома відрізками, що визначаються положенням фігуративних точок 1 і 2 в області сплавів, багатих компонентом А, і положенням фігуративних точок 3 і 4 в області сплавів, багатих компонентом В.

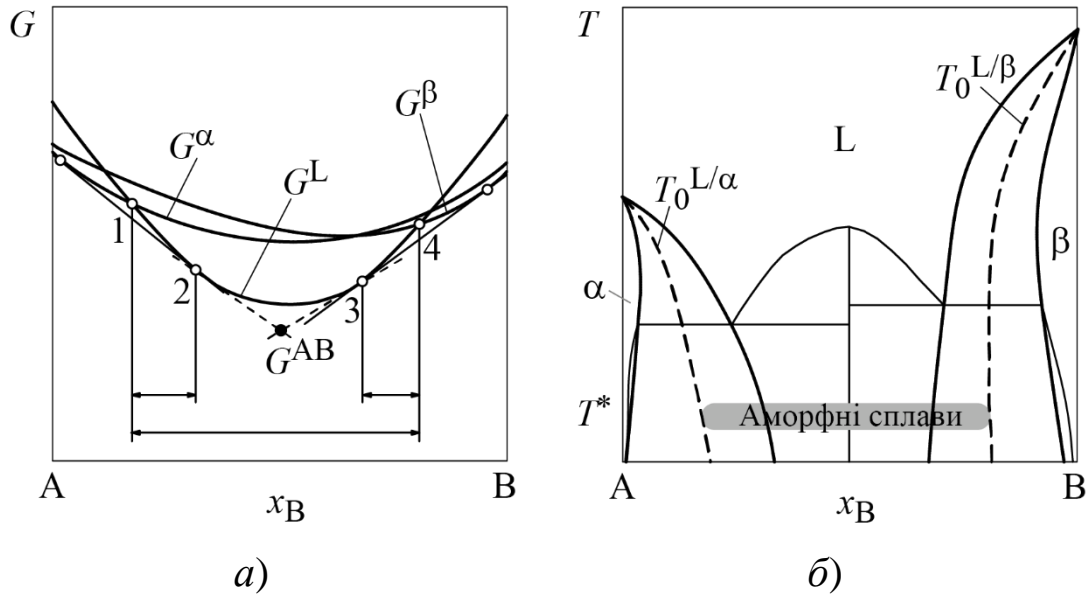


Рисунок 97 – Схема до розрахунку метастабільної фазової діаграми між граничними твердими розчинами  $\alpha$  та  $\beta$  і переохолодженою рідкою фазою двокомпонентної системи А–В і до визначення концентраційних меж утворення аморфних сплавів: а) енергія Гіббса фаз при температурі  $T^*$ ; б) рівноважна фазова діаграма з утворенням проміжної фази АВ (показана тонкими лініями) і метастабільна фазова діаграма (показана жирними безперервними лініями). Жирними штриховими лініями показані лінії  $T_0^{L/\phi}$

У разі відсутності в системі інтерметалічної сполуки або при кінетичному подавленні процесу її кристалізації концентраційний інтервал стабільності аморфної фази стає безперервним і визначається положенням фігуративних точок 1 і 4. У концентраційному інтервалі, що знаходиться між точками дотику для фаз L і  $\alpha$  (лівіше точки 2) і L і  $\beta$  (правіше точки 3), в ході твердіння переохолодженої рідини можливе утворення двофазної

суміші, що складається з аморфної фази і відповідного пересиченого твердого розчину.

На базі подібних уявлень може бути розрахована метастабільна фазова діаграма між переохолодженою рідиною і граничними твердими розчинами  $\alpha$  і  $\beta$ , рисунок 97, б. В цьому випадку теоретичний концентраційний інтервал аморфізації сплавів визначається термодинамічною межею бездифузійної кристалізації рівноважних твердих розчинів у системі. Ця границя визначається лінією  $T_0^{L/\phi}$ , що представляє собою геометричне місце точок, які відповідають рівності енергії Гіббса рідкої фази і відповідного твердого розчину при температурі аморфізації  $T_g$ . Таким чином, концентраційний інтервал аморфізації розплавів в ході їх швидкого загартування визначається відносним положенням ліній  $T_0^{L/\alpha}$  і  $T_0^{L/\beta}$  при температурі аморфізації. Те, наскільки коректно схеми розрахунку, описані вище, можуть визначити концентраційні границі областей перетворень за участю переохолоджених розплавів, залежить від того, в якій мірі використані моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів і конкуруючих фаз успішно працюють в рівноважних умовах і можуть бути екстрапольовані на температурний інтервал переохолодження.

Правомочність подібного підходу може бути підтверджена зіставленням результатів розрахунків метастабільних перетворень для двокомпонентних і трикомпонентних систем з відомими концентраційними інтервалами аморфізації.

Ще однією важливою і цікавою можливістю використання моделей температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів є моделювання їх розшарування у рівноважному і переохолодженому станах. Для рідкої фази трикомпонентної системи А–В–С, взаємодія компонентів А і В якої характеризується додатними відхиленнями



термодинамічних властивостей від ідеальності, можливе її розшарування в рівноважному або переохолодженому станах на дві фази  $L_1$  і  $L_2$ . В цьому випадку при фіксованій температурі  $T_1$  на кривій енергії Гіббса  $G^L(x_A, x_B, T_1)$  двокомпонентного розплаву системи А–В або поверхні енергії Гіббса  $G^L(x_A, x_B, x_C, T_1)$  трикомпонентного розплаву системи А–В–С спостерігається максимум, як це схематично показано на рисунку 98, а. Це означає, що при даній температурі в деякій концентраційній області розрахована уздовж вертикального розрізу  $x_C = \text{const}$  крива функції  $G^L(x_A, x_B, x_C, T_1)$ , буде мати два мінімуми (точки Р і S на рисунку 98, а), для яких як точки дотику можуть бути визначені два склади (точки Р' і S' на рисунку 98, а), що відповідають перерізу бінодалі  $x^{\text{sep}}$  при  $T_1$ .

На рисунку 98, б показано, яким чином в трикомпонентній системі при фіксованому вмісті третього компонента  $x_C = \text{const}$  може бути визначена ізоконцентрата бінодалі. Термодинамічна умова розшарування розплаву відповідає рівності хімічних потенціалів компонентів у фазах  $L_1$  і  $L_2$

$$\begin{cases} \mu_A^{L_1} = \mu_A^{L_2} \\ \mu_B^{L_1} = \mu_B^{L_2} \\ \mu_C^{L_1} = \mu_C^{L_2} \end{cases}, \quad (89)$$

де  $\mu_A^{L_1}$ ,  $\mu_B^{L_1}$ ,  $\mu_C^{L_1}$  – хімічний потенціал компонентів в  $L_1$ -фазі;  $\mu_A^{L_2}$ ,  $\mu_B^{L_2}$ ,  $\mu_C^{L_2}$  – хімічний потенціал компонентів в  $L_2$ -фазі. Рішення системи рівнянь (89) при різних значеннях  $x_C$  дозволяє виконати розрахунок перерізу бінодалі  $x^{\text{sep}}$  на концентраційному трикутнику при постійній температурі  $T_1$ , рисунок 98, а. А рішення системи рівнянь (89) при виконання умови  $x_C = \text{const}$  дозволяє розрахувати вертикальний переріз бінодалі, рисунок 98, б. В результаті може

бути розрахована поверхня купола незмішуваності рідкої фази, краї якого, природно, будуть замикатися на граничній системі А–В, з верхньою критичною точкою в ній.

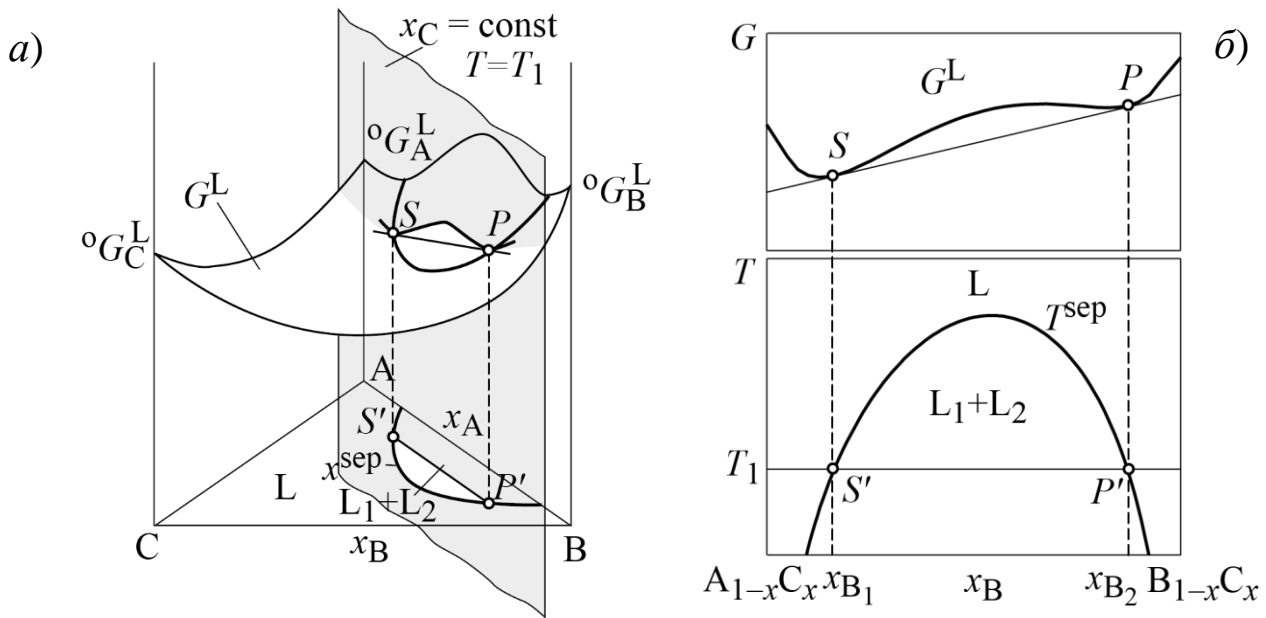


Рисунок 98 – До розрахунку купола розшарування рідкої фази:  
а) поверхня енергії Гіббса рідкої фази трикомпонентної системи

А–В–С і розрахунок ізотермічного перерізу бінодалі  $x^{\text{sep}}$

на концентраційному трикутнику при температурі  $T_1$ ;

б) концентраційна залежність енергії Гіббса рідкої фази при температурі  $T_1$  і  $x_C = \text{const}$  і розрахунок вертикального перерізу

бінодалі  $T^{\text{sep}}$

Як впливає з наведених міркувань, для проведення подібних розрахунків достатньо моделі, що адекватно описує температурно-концентраційну залежність енергії Гіббса рідкої фази. Такі розрахунки були проведені для трикомпонентних систем Cu–Fe–(Ti,Zr,Hf).

## **6.2 Інформація про склади дво- і трикомпонентних аморфних сплавів**

Як було зазначено у Вступі і попередніх розділах, інтерес до термодинамічних властивостей рідких сплавів перехідних металів пов'язаний, не в останню чергу, з можливістю отримання з них (або із більш складних розплавів на їх основі) аморфних сплавів. Це стосується двокомпонентних систем (Cu,Fe,Ni)–(Ti,Zr,Hf) і трикомпонентних систем, які відносяться до гомологічних рядів Fe–Ni–(Ti,Zr,Hf), Cu–Fe–(Ti,Zr,Hf), Cu–Ni–(Ti,Zr,Hf), (Fe,Ni,Cu)–Ti–Zr, (Fe,Ni,Cu)–Ti–Hf, (Ni,Cu)–Zr–Hf. Про це свідчить представлена в літературі обширна інформація про склади аморфних сплавів.

Літературний пошук показав, що з дев'яти двокомпонентних систем (Fe,Ni,Cu)–(Ti, Zr, Hf) аморфні сплави були одержані з розплавів восьми з них (виключення становлять розплави системи Fe–Ti). З сімнадцяти зазначених вище трикомпонентних систем здатність утворювати аморфні сплави експериментально підтверджена для дванадцяти систем. Такі сплави були одержані загартуванням розплавів при швидкостях охолодження  $10^5$ – $10^6$  К/с у вигляді тонких стрічок. В подальшому будемо використовувати для них визначення «швидкозагартовані аморфні сплави». Крім того дослідниками було показано, що розплави двох двокомпонентних і п'яти трикомпонентних систем з числа перерахованих вище демонструють екстраординарну схильність до аморфізації, що дозволяє отримувати з них аморфні сплави при низьких швидкостях охолодження  $10$  –  $10^2$  К/с, які є близькими до технологічних умов традиційної ливарної технології і дозволяють отримати литі вироби з товщиною стінки в декілька міліметрів і більше. В подальшому будемо використовувати для них визначення «об'ємні аморфні сплави». Нижче в даному підрозділі зібрана інформація про склади швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів, температури

їх кристалізації  $T_x$  (як температури, що певним чином наближені до температур аморфізації  $T_g$  [143, 144]) та умови одержання.

В роботах [125,145–150] методами швидкого загартування були отримані двокомпонентні аморфні **системи Cu–Ti** в інтервалі складів від 25 до 72 % (ат.) титану. Авторами [151–159] показана можливість отримання швидкозагартованих аморфних **сплавів Cu–Zr** в концентраційному інтервалі від 30 до 74 % (ат.) цирконію. В [154–156,160,161] методом спінінгування були отримані аморфні **сплави Cu–Hf** в концентраційному інтервалі від 30 до 70 % (ат.) гафнію. Аморфні стрічки з **сплавів Ni–Ti** були отримані в інтервалі складів від 27 до 70 % (ат.) титану [122, 123, 149]. В [154, 162–166] було встановлено, що швидкозагартовані аморфні сплави **системи Ni–Zr** можуть бути отримані в інтервалі концентрацій від 10 до 78 % (ат.) цирконію. Авторами [154, 167, 168] методом спінінгування були отримані аморфні **сплави Ni–Hf** в області складів від 11 до 80 % (ат.) гафнію. В **системі Fe–Zr** [159, 162, 168–172] були отримані аморфні стрічки в інтервалі складів від 7 до 82 % (ат.) цирконію. За даними [173–175] в ході швидкого загартування були отримані аморфні сплави **системи Fe–Hf** в інтервалі складів від 8 до 82 % (ат.) гафнію.

В роботах [156, 176–179] методом лиття в мідну форму були отримані двокомпонентні **об'ємні аморфні сплави в системах Cu–Zr і Cu–Hf**. Так в [156] були отримані по два об'ємних аморфних сплави систем Cu–Zr і Cu–Hf у формі стрижнів діаметром 1,0 мм і 1,5 мм. В [176] також методом лиття були отримані три об'ємні аморфні сплави системи Cu–Zr в інтервалі складів від 36 до 40 % (ат.) цирконію. В роботі [177] в концентраційному інтервалі від 32 до 40 % (ат.) гафнію методом лиття в мідний кокіль були отримані об'ємні аморфні сплави системи Cu–Hf товщиною від 0,5 до 2 мм. Найбільша товщина (2 мм) була отримана для складу  $Cu_{0,66}Hf_{0,34}$ . В [178] методом лиття було отримано еквіатомний об'ємний

аморфний сплав системи Cu–Zr діаметром 2 мм. В [179] також методом лиття були отримані об'ємні аморфні сплави системи Cu–Zr в інтервалі складів від 34 до 52 % (ат.) цирконію. Інформація про отримання об'ємних аморфних сплавів в системах Cu–Ti, Fe–Ti, Fe–Zr, Fe–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr і Ni–Hf в літературі на даний момент відсутня. Інформація про склади двокомпонентних аморфних сплавів зібрана в таблиці 11.

В системі **Cu–Fe–Ti** швидким загартуванням з розплавів були отримані аморфні стрічки складів  $\text{Cu}_{0,35}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,60}$ ,  $\text{Cu}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,50}$ ,  $\text{Cu}_{0,55}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,40}$  [180] і  $\text{Cu}_{0,475}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,475}$ ,  $\text{Cu}_{0,45}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,45}$ ,  $\text{Cu}_{0,42,5}\text{Fe}_{0,15}\text{Ti}_{0,42,5}$ ,  $\text{Cu}_{0,40}\text{Fe}_{0,20}\text{Ti}_{0,40}$  [181]. Аморфні стрічки в інтервалі складів від 20 до 76 % (ат.) цирконію були одержані в роботах [159, 182] швидким загартуванням розплавів системи Cu–Fe–Zr.

Аморфні сплави системи **Cu–Ni–Ti** були отримані методом спінінгування в області складів з  $x_{\text{Ti}} = 0,15 \dots 0,75$  в роботах [149, 181, 183, 184]. Згідно з [184, 185] в даній системі методом лиття в мідний кокіль були отримані об'ємні аморфні сплави. В [185] були отримані три аморфні сплави складів  $\text{Cu}_{0,43}\text{Ni}_{0,07}\text{Ti}_{0,50}$ ,  $\text{Cu}_{0,39}\text{Ni}_{0,8}\text{Ti}_{0,53}$  і  $\text{Cu}_{0,36}\text{Ni}_{0,09}\text{Ti}_{0,55}$  у вигляді прутків товщиною від 1 до 1,5 мм. В [184] були отримані три аморфні сплави складу  $\text{Cu}_{0,50-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_{0,50}$  з  $x = 0,05$ ,  $0,08$  і  $0,11$  у формі стрижнів з діаметром 2 мм.

Згідно з даними [154, 186, 187], в системі **Cu–Ni–Zr** аморфні сплави можуть бути отримані методом швидкого загартування в концентраційній області з  $x_{\text{Zr}} = 0,30 \dots 0,70$ . В [188] методом лиття в мідний водоохолоджуємий кокіль було отримано вісім об'ємних аморфних сплавів у формі стрижнів діаметром 1 мм в області складів з  $x_{\text{Zr}} = 0,56 \dots 0,64$  і  $x_{\text{Cu}} = 0,18 \dots 0,26$ . В [189] отримано об'ємний аморфний сплав складу  $\text{Cu}_{0,40}\text{Ni}_{0,10}\text{Zr}_{0,50}$  товщиною 2 мм та шириною 3 мм.

Таблиця 11 – Склади швидкозагартованих та об’ємних аморфних сплавів двокомпонентних систем Cu–(Ti,Zr,Hf), Fe–(Ti,Zr,Hf) та Ni–(Ti,Zr,Hf), температури їх кристалізації  $T_x$  і методи одержання (МС – метод спінінгування, МЛ – метод лиття в мідній кокіль)

Система	Склад сплаву	$T_x$ , К	Посилання, метод	Система	Склад сплаву	$T_x$ , К	Посилання, метод	
1	2	3	4	5	6	7	8	
Fe–Zr	Fe <sub>93</sub> Zr <sub>07</sub>	-	[168], МС	Fe–Zr	Fe <sub>43</sub> Zr <sub>57</sub>	-	[171], МС	
	Fe <sub>92</sub> Zr <sub>08</sub>	-			Fe <sub>35</sub> Zr <sub>65</sub>	-		
	Fe <sub>91</sub> Zr <sub>09</sub>	-			Fe <sub>30</sub> Zr <sub>70</sub>	-		
	Fe <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	-			Fe <sub>29</sub> Zr <sub>71</sub>	-		
	Fe <sub>89</sub> Zr <sub>11</sub>	-			Fe <sub>28</sub> Zr <sub>72</sub>	-		
	Fe <sub>88</sub> Zr <sub>12</sub>	-			Fe <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	820	[172], МС	
	Fe <sub>43</sub> Zr <sub>57</sub>	-			Fe <sub>33</sub> Zr <sub>67</sub>	700		
	Fe <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	-			Fe <sub>25</sub> Zr <sub>75</sub>	-	[159], МС	
	Fe <sub>37</sub> Zr <sub>63</sub>	-			Fe–Hf	Fe <sub>40</sub> Hf <sub>60</sub>	866	[160], МС
	Fe <sub>35</sub> Zr <sub>65</sub>	-				Fe <sub>38</sub> Hf <sub>62</sub>	845	
	Fe <sub>33</sub> Zr <sub>67</sub>	-				Fe <sub>30</sub> Hf <sub>70</sub>	779	
	Fe <sub>29</sub> Zr <sub>71</sub>	-				Fe <sub>35</sub> Hf <sub>75</sub>	768	
	Fe <sub>24</sub> Zr <sub>76</sub>	-				Fe <sub>20</sub> Hf <sub>80</sub>	745	
						Fe <sub>18</sub> Hf <sub>82</sub>	740	
	Fe <sub>31</sub> Zr <sub>69</sub>	684	[169], МС	Fe <sub>92</sub> Hf <sub>08</sub>		805	[174], МС	
	Fe <sub>30</sub> Zr <sub>70</sub>	676		Fe <sub>91</sub> Hf <sub>09</sub>		863		
	Fe <sub>29</sub> Zr <sub>71</sub>	687		Fe <sub>90</sub> Hf <sub>10</sub>		874	[175], МС	
	Fe <sub>28</sub> Zr <sub>72</sub>	692		Fe <sub>90</sub> Hf <sub>10</sub>		-		
	Fe <sub>27</sub> Zr <sub>73</sub>	698		Fe <sub>43</sub> Hf <sub>57</sub>	-			
	Fe <sub>26</sub> Zr <sub>74</sub>	687		Fe <sub>40</sub> Hf <sub>60</sub>	-			
	Fe <sub>24</sub> Zr <sub>76</sub>	662		Fe <sub>35</sub> Hf <sub>65</sub>	-			
	Fe <sub>22</sub> Zr <sub>78</sub>	677		Fe <sub>35</sub> Hf <sub>75</sub>	-			
	Fe <sub>21</sub> Zr <sub>79</sub>	689		Fe <sub>35</sub> Hf <sub>75</sub>	-			
	Fe <sub>20</sub> Zr <sub>80</sub>	664		Fe <sub>20</sub> Hf <sub>80</sub>	-			
	Fe <sub>19</sub> Zr <sub>81</sub>	673	[162], МС	Ni <sub>45</sub> Ti <sub>55</sub>	-	[149], МС		
	Fe <sub>18</sub> Zr <sub>82</sub>	668		Ni <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub>	-			
				Ni <sub>33</sub> Ti <sub>67</sub>	-			
	Fe <sub>93</sub> Zr <sub>07</sub>	806	[162], МС	Ni <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub>	-	[122], МС		
	Fe <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	867		Ni <sub>63</sub> Ti <sub>37</sub>	772			
	Fe <sub>88</sub> Zr <sub>12</sub>	882		Ni <sub>66</sub> Ti <sub>44</sub>	902			
	Fe <sub>93</sub> Zr <sub>07</sub>	-	Ni <sub>64</sub> Ti <sub>46</sub>	890				
	Fe <sub>92</sub> Zr <sub>08</sub>	-	Ni <sub>52</sub> Ti <sub>48</sub>	878				
	Fe <sub>91</sub> Zr <sub>09</sub>	-	Ni <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>	851				
	Fe <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	-	Ni <sub>48</sub> Ti <sub>52</sub>	921				
Fe <sub>89</sub> Zr <sub>11</sub>	-	Ni <sub>42</sub> Ti <sub>58</sub>	807					
Fe <sub>88</sub> Zr <sub>12</sub>	-	Ni <sub>44</sub> Ti <sub>66</sub>	740					
Fe <sub>43</sub> Zr <sub>57</sub>	-	[170], МС	Ni <sub>73</sub> Ti <sub>27</sub>	-	[123], МС			
Fe <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	-		Ni <sub>62</sub> Ti <sub>38</sub>	-				
Fe <sub>37</sub> Zr <sub>63</sub>	-		Ni <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	-				
Fe <sub>35</sub> Zr <sub>65</sub>	-		Ni–Zr	Ni <sub>92,5</sub> Zr <sub>09,5</sub>	717	[162], МС		
Fe <sub>33</sub> Zr <sub>67</sub>	-			Ni <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	741			
Fe <sub>29</sub> Zr <sub>71</sub>	-			Ni <sub>64</sub> Zr <sub>36</sub>	845	[163], МС		
Fe <sub>24</sub> Zr <sub>76</sub>	-		[171], МС	Ni <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	660	МС		
Fe <sub>89</sub> Zr <sub>11</sub>	-							

Продовження таблиці 11

1	2	3	4	5	6	7	8
Ni–Zr	Ni <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	684	[163], MC		Cu <sub>43</sub> Ti <sub>57</sub>	680	[145], MC
	Ni <sub>30</sub> Zr <sub>70</sub>	612			Cu <sub>39</sub> Ti <sub>61</sub>	657	
	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub>	645			Cu <sub>35</sub> Ti <sub>65</sub>	639	
	Ni <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	650	[154], MC		Cu <sub>31</sub> Ti <sub>69</sub>	630	
	Ni <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	670			Cu <sub>65</sub> Ti <sub>35</sub>	653	[146], MC
	Ni <sub>30</sub> Zr <sub>70</sub>	660			Cu <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	663	
	Ni <sub>67</sub> Zr <sub>33</sub>	851	[164], MC		Cu <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub>	648	
	Ni <sub>33</sub> Zr <sub>67</sub>	600			Cu <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>	623	
	Ni <sub>65</sub> Zr <sub>35</sub>	863	[165], MC		Cu <sub>45</sub> Ti <sub>55</sub>	603	
	Ni <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	785			Cu <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub>	598	
Ni <sub>36</sub> Zr <sub>64</sub>	721	[166], MC	Cu <sub>35</sub> Ti <sub>65</sub>	583			
Ni <sub>33</sub> Zr <sub>67</sub>	723		Cu <sub>75</sub> Ti <sub>25</sub>	644	[147], MC		
Ni <sub>30</sub> Zr <sub>70</sub>	652		Cu <sub>72</sub> Ti <sub>28</sub>	673			
Ni <sub>89</sub> Hf <sub>11</sub>	728		Cu <sub>67</sub> Ti <sub>33</sub>	700			
Ni <sub>64</sub> Hf <sub>36</sub>	923	[167], MC	Cu <sub>58</sub> Ti <sub>42</sub>	700			
Ni <sub>38</sub> Hf <sub>62</sub>	808		Cu <sub>48</sub> Ti <sub>52</sub>	692			
Ni <sub>25</sub> Hf <sub>75</sub>	753		Cu <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub>	674			
Ni <sub>20</sub> Hf <sub>80</sub>	738		Cu <sub>33</sub> Ti <sub>67</sub>	661			
Ni–Hf	Ni <sub>70</sub> Hf <sub>30</sub>	879	[168], MC	Cu–Ti	Cu <sub>30</sub> Ti <sub>70</sub>	671	[148], MC
	Ni <sub>68</sub> Hf <sub>32</sub>	899			Cu <sub>28</sub> Ti <sub>72</sub>	682	
	Ni <sub>67</sub> Hf <sub>33</sub>	904			Cu <sub>70</sub> Ti <sub>30</sub>	693	
	Ni <sub>66</sub> Hf <sub>34</sub>	912			Cu <sub>66</sub> Ti <sub>34</sub>	688	
	Ni <sub>65</sub> Hf <sub>35</sub>	911			Cu <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	683	
	Ni <sub>63</sub> Hf <sub>37</sub>	888			Cu <sub>58</sub> Ti <sub>42</sub>	676	
	Ni <sub>61</sub> Hf <sub>39</sub>	824			Cu <sub>54</sub> Ti <sub>46</sub>	673	
	Ni <sub>59</sub> Hf <sub>41</sub>	761			Cu <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>	668	
	Ni <sub>46</sub> Hf <sub>54</sub>	839			Cu <sub>47</sub> Ti <sub>53</sub>	654	
	Ni <sub>43</sub> Hf <sub>57</sub>	835			Cu <sub>43</sub> Ti <sub>57</sub>	635	
	Ni <sub>42</sub> Hf <sub>58</sub>	828			Cu <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub>	630	
	Ni <sub>41</sub> Hf <sub>59</sub>	825			Cu <sub>66</sub> Ti <sub>34</sub>	626	[150], MC
	Ni <sub>38</sub> Hf <sub>62</sub>	804			Cu <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	663	
	Ni <sub>35</sub> Hf <sub>65</sub>	787			Cu <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>	683	
	Ni <sub>34</sub> Hf <sub>66</sub>	779			Cu <sub>43</sub> Ti <sub>57</sub>	636	
	Ni <sub>32</sub> Hf <sub>68</sub>	771			Cu <sub>35</sub> Ti <sub>65</sub>	597	
	Ni <sub>30</sub> Hf <sub>70</sub>	765					
	Ni <sub>70</sub> Hf <sub>30</sub>	690			[154], MC	Cu <sub>75</sub> Ti <sub>25</sub>	-
Ni <sub>60</sub> Hf <sub>40</sub>	700	Cu <sub>70</sub> Ti <sub>30</sub>	-				
Ni <sub>50</sub> Hf <sub>50</sub>	760	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	-				
Ni <sub>40</sub> Hf <sub>60</sub>	780	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>	-				
Ni <sub>30</sub> Hf <sub>70</sub>	800	Cu <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub>	-				
Ni <sub>28</sub> Hf <sub>72</sub>	761	Cu <sub>35</sub> Ti <sub>65</sub>	-				
Ni <sub>22</sub> Hf <sub>77</sub>	721	Cu <sub>64</sub> Ti <sub>36</sub>	-	[125], MC			
		Cu <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub>	-				
		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>	-				
		Cu <sub>45</sub> Ti <sub>55</sub>	-				
		Cu <sub>33</sub> Ti <sub>67</sub>	-				
Cu–Ti	Cu <sub>75</sub> Ti <sub>25</sub>	627	[145], MC		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>	-	[151], MC
	Cu <sub>72</sub> Ti <sub>28</sub>	677			Cu <sub>45</sub> Ti <sub>55</sub>	-	
	Cu <sub>70</sub> Ti <sub>30</sub>	692			Cu <sub>33</sub> Ti <sub>67</sub>	-	
	Cu <sub>66</sub> Ti <sub>34</sub>	697			Cu <sub>70</sub> Zr <sub>30</sub>	-	
	Cu <sub>58</sub> Ti <sub>42</sub>	701			Cu <sub>65</sub> Zr <sub>35</sub>	-	
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>	680			Cu <sub>62</sub> Zr <sub>38</sub>	-	

Продовження таблиці 11

1	2	3	4	5	6	7	8	
Cu–Zr	Cu <sub>56</sub> Zr <sub>44</sub>	-	[151], MC	Cu–Zr	Cu <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub>	791	[155], MC	
	Cu <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	-			Cu <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	722		
	Cu <sub>48</sub> Zr <sub>52</sub>	-			Cu <sub>45</sub> Zr <sub>55</sub>	719		
	Cu <sub>45</sub> Zr <sub>55</sub>	-			Cu <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	687		
	Cu <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	-			Cu <sub>30</sub> Zr <sub>70</sub>	655		
	Cu <sub>28</sub> Zr <sub>72</sub>	-			Cu <sub>33,3</sub> Zr <sub>66,7</sub>	593		[157], MC
	Cu <sub>25</sub> Zr <sub>75</sub>	-			Cu <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub>	791		[156], MC та МЛ
	Cu <sub>70</sub> Zr <sub>30</sub>	793	[152], MC		Cu <sub>45</sub> Zr <sub>55</sub>	719	[176], МЛ	
	Cu <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub>	753			Cu <sub>64</sub> Zr <sub>36</sub>	787		
	Cu <sub>59</sub> Zr <sub>41</sub>	789			Cu <sub>61,2</sub> Zr <sub>38,2</sub>	811		
	Cu <sub>55</sub> Zr <sub>45</sub>	755			Cu <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub>	820		
	Cu <sub>52</sub> Zr <sub>48</sub>	738			Cu <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	717	[178], МЛ	
	Cu <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	779			Cu <sub>48</sub> Zr <sub>52</sub>	716		
	Cu <sub>47</sub> Zr <sub>53</sub>	725			Cu <sub>66</sub> Zr <sub>34</sub>	782	[179], МЛ	
	Cu <sub>45</sub> Zr <sub>55</sub>	719			Cu <sub>64</sub> Zr <sub>36</sub>	773		
	Cu <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	720			Cu <sub>62</sub> Zr <sub>38</sub>	777		
	Cu <sub>35</sub> Zr <sub>65</sub>	684			Cu <sub>54</sub> Zr <sub>46</sub>	731		
	Cu <sub>33</sub> Zr <sub>67</sub>	687			[153], MC	Cu <sub>58,2</sub> Zr <sub>41,8</sub>	752	[158], MC
	Cu <sub>30</sub> Zr <sub>70</sub>	668				Cu <sub>58</sub> Zr <sub>42</sub>	750	
	Cu <sub>25</sub> Zr <sub>75</sub>	612				Cu <sub>56</sub> Zr <sub>44</sub>	737	
	Cu <sub>70</sub> Zr <sub>30</sub>	698				Cu <sub>54</sub> Zr <sub>46</sub>	731	
	Cu <sub>68</sub> Zr <sub>32</sub>	728	Cu <sub>52</sub> Zr <sub>48</sub>			726		
	Cu <sub>66</sub> Zr <sub>34</sub>	745	Cu <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>			719		
	Cu <sub>65</sub> Zr <sub>35</sub>	752	Cu <sub>48</sub> Zr <sub>52</sub>			713		
	Cu <sub>64</sub> Zr <sub>36</sub>	747	Cu <sub>45,7</sub> Zr <sub>54,3</sub>			705		
	Cu <sub>62</sub> Zr <sub>38</sub>	744	Cu <sub>43</sub> Zr <sub>57</sub>			696		
	Cu <sub>61</sub> Zr <sub>39</sub>	739	Cu <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>			685		
Cu <sub>59</sub> Zr <sub>41</sub>	719	Cu <sub>37</sub> Zr <sub>63</sub>	679					
Cu <sub>56</sub> Zr <sub>44</sub>	689	Cu <sub>34</sub> Zr <sub>66</sub>	665					
Cu <sub>54</sub> Zr <sub>46</sub>	694	Cu <sub>33,33</sub> Zr <sub>66,67</sub>	670					
Cu <sub>52</sub> Zr <sub>48</sub>	717	Cu <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	-	[159], MC				
Cu <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	675	[160], MC	Cu <sub>60</sub> Hf <sub>40</sub>	765				
Cu <sub>48</sub> Zr <sub>52</sub>	675		Cu <sub>56</sub> Hf <sub>44</sub>	831				
Cu <sub>45</sub> Zr <sub>54</sub>	673		Cu <sub>55</sub> Hf <sub>45</sub>	790				
Cu <sub>45</sub> Zr <sub>55</sub>	685		Cu <sub>50</sub> Hf <sub>50</sub>	780				
Cu <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	748		Cu <sub>45</sub> Hf <sub>55</sub>	770				
Cu <sub>35</sub> Zr <sub>65</sub>	637		Cu <sub>40</sub> Hf <sub>60</sub>	760				
Cu <sub>33</sub> Zr <sub>67</sub>	623		Cu <sub>35</sub> Hf <sub>65</sub>	750				
Cu <sub>30</sub> Zr <sub>70</sub>	590		Cu <sub>29</sub> Hf <sub>71</sub>	740				
Cu <sub>27</sub> Zr <sub>73</sub>	557		Cu <sub>70</sub> Hf <sub>30</sub>	780	[154], MC			
Cu <sub>26</sub> Zr <sub>74</sub>	566		Cu <sub>60</sub> Hf <sub>40</sub>	780				
Cu <sub>70</sub> Zr <sub>30</sub>	660	Cu <sub>50</sub> Hf <sub>50</sub>	800					
Cu <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub>	680	[154], MC	Cu <sub>40</sub> Hf <sub>60</sub>	770				
Cu <sub>30</sub> Zr <sub>70</sub>	650		Cu <sub>30</sub> Hf <sub>70</sub>	760				
Cu <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	695		Cu <sub>70</sub> Hf <sub>30</sub>	825	[155], MC			
Cu <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	670	Cu <sub>60</sub> Hf <sub>40</sub>	822					
Cu <sub>70</sub> Zr <sub>30</sub>	767	Cu <sub>55</sub> Hf <sub>45</sub>	830					
Cu <sub>65</sub> Zr <sub>35</sub>	788	[155], MC	Cu <sub>50</sub> Hf <sub>50</sub>	817				



Продовження таблиці 11

1	2	3	4	5	6	7	8
Cu–Hf	Cu <sub>40</sub> Hf <sub>60</sub>	786	[155],	Cu–Hf	Cu <sub>68</sub> Hf <sub>32</sub>	792	[177], МЛ
	Cu <sub>30</sub> Hf <sub>70</sub>	734	МС		Cu <sub>70</sub> Hf <sub>30</sub>	-	[161], МС
	Cu <sub>66</sub> Hf <sub>34</sub>	784	[156], МС та МЛ		Cu <sub>65</sub> Hf <sub>35</sub>	-	
	Cu <sub>64</sub> Hf <sub>36</sub>	784			Cu <sub>60</sub> Hf <sub>40</sub>	-	
	Cu <sub>62</sub> Hf <sub>38</sub>	850			Cu <sub>50</sub> Hf <sub>50</sub>	-	
	Cu <sub>55</sub> Hf <sub>45</sub>	830			Cu <sub>40</sub> Hf <sub>60</sub>	-	
	Cu <sub>60</sub> Hf <sub>40</sub>	827			Cu <sub>30</sub> Hf <sub>70</sub>	-	

В системі **Cu–Ni–Hf** аморфні сплави були отримані методом спінінгування в області складів  $x_{\text{Hf}} = 0,20 \dots 0,75$  [154].

Аморфізація розплавів трикомпонентної системи **Cu–Ti–Zr** швидким загартуванням з рідини була досліджена в роботах [150, 155, 190–203], згідно з результатами яких аморфні стрічки можуть бути отримані в концентраційній області  $x_{\text{Cu}} = 0,30 \dots 0,65$ . Крім того, згідно з даними робіт [155, 179, 192, 195–197, 204–213], в системі в широкій концентраційній області були отримані об’ємні аморфні сплави. В [192] методом лиття під тиском було отримано два сплави  $\text{Cu}_{0,50}\text{Ti}_{0,35}\text{Zr}_{0,15}$  і  $\text{Cu}_{0,50}\text{Ti}_{0,10}\text{Zr}_{0,40}$  у вигляді прутків діаметром близько 1 мм. В [155] отримано 3 аморфних сплави складу  $\text{Cu}_{0,60}\text{Ti}_{0,40-x}\text{Zr}_x$  ( $x = 0,10, 0,20$  і  $0,30$ ) діаметром до 4 мм. Аморфні сплави складу  $\text{Cu}_{0,50}\text{Ti}_x\text{Zr}_{0,50-x}$  ( $x = 0 \dots 0,50$ ) були отримані методами спінінгування та лиття в мідну форму в [195], при цьому сплав  $\text{Cu}_{0,50}\text{Ti}_{0,075}\text{Zr}_{0,425}$  отриманий в формі стрижня діаметром 5 мм. Цими ж методами в роботі [196] були отримані аморфні сплави складу  $\text{Cu}_{0,50}\text{Ti}_{0,025}\text{Zr}_{0,475}$ . Авторами роботи [205] методом лиття в мідну форму були отримані чотири аморфні сплави складу  $(\text{Cu}_{0,692}\text{Zr}_{0,308})_{1-x}\text{Ti}_x$  ( $x = 0,075, 0,10, 0,125$  і  $0,15$ ). В [206] методом всмоктування в мідний кокіль були отримані об’ємні аморфні сплави в області складів з  $x_{\text{Ti}} = 0,075 \dots 0,165$  і  $x_{\text{Cu}} = 0,47 \dots 0,64$ . Авторами роботи [197] методами спінінгування та лиття в мідну форму були отримані аморфні сплави в області складів  $x_{\text{Cu}} = 0,51 \dots 0,52$  і  $x_{\text{Ti}} = 0,06 \dots 0,09$ . В [208] литтям в мідну форму були отримані об’ємні аморфні сплави в області складів з  $x_{\text{Cu}} = 0,60$

і  $x_{Ti} = 0,03 \dots 0,10$ . Сплав складу  $Cu_{0,60}Ti_{0,07}Zr_{0,33}$  було отримано у вигляді прутка діаметром 4 мм. З використанням методу всмоктування в мідний кокіль отримано три сплави в області складів з  $x_{Cu} = 0,50$  і  $x_{Ti} = 0,025 \dots 0,075$  [209]. Цим же методом в [210] було отримано два сплави складів  $Cu_{0,56}Ti_{0,28}Zr_{0,16}$  і  $Cu_{0,564}Ti_{0,098}Zr_{0,338}$ . В [211] з використанням методу лиття в мідну форму були отримані чотири аморфні сплави складів  $Cu_{0,59}Ti_{0,07}Zr_{0,34}$ ,  $Cu_{0,61}Ti_{0,05}Zr_{0,34}$ ,  $Cu_{0,55}Ti_{0,06}Zr_{0,39}$  і  $Cu_{0,50}Ti_{0,06}Zr_{0,44}$ . Метод лиття під тиском було використано в [212] для отримання чотирьох аморфних сплавів в області складів з  $x_{Cu} = 0,50$  і  $x_{Ti} = 0,02 \dots 0,08$ . Відповідно до даних цих робіт, об'ємні аморфні сплави трикомпонентної системи Cu–Ti–Zr можуть бути отримані в концентраційній області  $x_{Cu} = 0,47 \dots 0,60$ . В роботі [213] методом всмоктування в мідний кокіль було отримано шість сплавів в області складів з  $x_{Cu} = 0,45 \dots 0,60$  і  $x_{Ti} = 0,04 \dots 0,09$ .

В [155, 198, 214] методом спінінгування були отримані аморфні стрічки для сплавів системи **Cu–Ti–Hf**:  $Cu_{0,60}Hf_xTi_{0,40-x}$  ( $x = 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,30$  і  $0,40$ ) [155];  $Cu_{0,55}Hf_{0,45-x}Ti_x$  ( $x = 0,05 \dots 0,45$ ) і  $Cu_{0,65}Hf_{0,35-x}Ti_x$  ( $x = 0,05 \dots 0,35$ ) [214];  $Cu_{0,50}Hf_{0,25}Ti_{0,25}$  [198]. В роботах [155, 214, 215] представлені склади об'ємних аморфних сплавів системи Cu–Ti–Hf. В [155] 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  $Cu_{0,60}Hf_{0,25}Ti_{0,15}$ . В [214] методом всмоктування в мідний кокіль були отримані об'ємні аморфні сплави товщиною 2 мм для складів  $Cu_{0,55}Hf_{0,45-x}Ti_x$  ( $x = 0,15 \dots 0,30$ ) і  $Cu_{0,65}Hf_{0,35-x}Ti_x$  ( $x = 0,05, 0,15$  і  $0,20$ ). В [215] методом лиття в мідний кокіль для сплавів  $Cu_xHf_yTi_{1-x-y}$  ( $x = 0,575 \dots 0,625$ ;  $y = 0,2250 \dots 0,2875$ ) отримані об'ємні аморфні сплави товщиною від 2,4 до 4 мм, і товщиною 6 мм для складів  $Cu_{0,575}Hf_{0,275}Ti_{0,15}$  та  $Cu_{0,60}Hf_{0,275}Ti_{0,125}$ .

В [198] методом спінінгування була отримана аморфна стрічка для сплаву  $Cu_{0,50}Hf_{0,25}Zr_{0,25}$ .

В роботах [187, 216–219] аморфізація рідких сплавів **системи Ni–Ti–Zr** була досліджена методом спінінгування. В [187] отримані аморфні сплави складу  $(\text{Ni}_{0,33}\text{Zr}_{0,67})_{1-x}\text{Ti}_x$  ( $x = 0,05 \dots 0,25$ ). В [216] аморфні сплави одержані вздовж перерізу  $\text{NiTi}_2\text{–NiZr}_2$ . В [217] отримано два аморфних сплави складів  $\text{Ni}_{0,25}\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,55}$  і  $\text{Ni}_{0,20}\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,25}$ . В [218] отримано два сплави складів  $\text{Ni}_{0,17}\text{Zr}_{0,415}\text{Ti}_{0,415}$  і  $\text{Ni}_{0,50}\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}$ . В [219] отримані аморфні сплави складу  $\text{Ni}_x\text{Zr}_{0,90-x}\text{Ti}_{0,10}$  ( $x = 0,25 \dots 0,45$ ). Літературні дані про можливості утворення об'ємних аморфних сплавів **системи Ni–Ti–Zr** обмежуються даними [220], згідно з якими отримано сплав складу  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zr}_{0,35}\text{Ti}_{0,20}$ .

В [218] методом спінінгування був отриманий аморфний сплав складу  $\text{Ni}_{0,17}\text{Hf}_{0,415}\text{Ti}_{0,415}$ . Літературна інформація про можливості отримання об'ємних аморфних сплавів **системи Ni–Ti–Hf** відсутня.

Інформація про одержання швидкозагартованих сплавів **системи Ni–Zr–Hf** наведена в роботах [218, 221, 222]. В [221] були одержані аморфні стрічки складів  $\text{Ni}_{0,33}\text{Zr}_{0,1005}\text{Hf}_{0,5695}$ ,  $\text{Ni}_{0,33}\text{Zr}_{0,201}\text{Hf}_{0,469}$ ,  $\text{Ni}_{0,33}\text{Zr}_{0,335}\text{Hf}_{0,335}$  і  $\text{Ni}_{0,33}\text{Zr}_{0,536}\text{Hf}_{0,134}$ ; в [218] –  $\text{Ni}_{0,17}\text{Zr}_{0,415}\text{Hf}_{0,415}$ , а в [222] –  $\text{Ni}_{0,64}\text{Zr}_{0,33}\text{Hf}_{0,03}$ ,  $\text{Ni}_{0,64}\text{Zr}_{0,30}\text{Hf}_{0,06}$ ,  $\text{Ni}_{0,64}\text{Zr}_{0,27}\text{Hf}_{0,09}$ ,  $\text{Ni}_{0,64}\text{Zr}_{0,24}\text{Hf}_{0,12}$ ,  $\text{Ni}_{0,64}\text{Zr}_{0,18}\text{Hf}_{0,18}$ ,  $\text{Ni}_{0,64}\text{Zr}_{0,09}\text{Hf}_{0,27}$ .

В роботах [187, 223–226] методом спінінгування розплавів **системи Fe–Ni–Zr** були одержані аморфні стрічки, склади переважної більшості яких можуть бути віднесені до концентраційної області  $x_{\text{Zr}} = 0,47\text{–}0,76$ . Три аморфних сплави з надзвичайно низьким вмістом цирконію  $x_{\text{Zr}} = 0,1$  були одержані в [227–229]. Інформація про одержання аморфних сплавів загартуванням з рідини в системах **Fe–Ni–Ti**, **Fe–Ni–Hf**, **Fe–Ti–Zr** і **Fe–Ti–Hf** відсутня.

Інформація про склади трикомпонентних аморфних сплавів зібрана в таблиці 12. Розглянуті трикомпонентні системи за станом дослідження концентраційних областей аморфізації розплавів можна умовно поділити на три групи. Першу групу складають системи,

Таблиця 12 – Склади швидкозагартованих та об’ємних аморфних сплавів трикомпонентних систем, температури їх кристалізації  $T_x$  і методи одержання (МС – метод спінігування, МЛ – метод лиття в мідний кокіль)

Система	Склад сплаву	$T_x$ , К	Посилання, метод	Система	Склад сплаву	$T_x$ , К	Посилання, метод	
1	2	3	4	5	6	7	8	
Fe–Ni–Zr	Fe <sub>33</sub> Ni <sub>0.1</sub> Zr <sub>66.9</sub>	-	[187], МС	Cu–Fe–Zr	Cu <sub>57</sub> Fe <sub>3</sub> Zr <sub>40</sub>	790	[182], МС	
	Fe <sub>33</sub> Ni <sub>0.15</sub> Zr <sub>66.85</sub>	-			Cu <sub>55</sub> Fe <sub>5</sub> Zr <sub>40</sub>	788		
	Fe <sub>33</sub> Ni <sub>0.2</sub> Zr <sub>66.8</sub>	-			Cu <sub>53</sub> Fe <sub>7</sub> Zr <sub>40</sub>	783		
	Fe <sub>15</sub> Ni <sub>28.05</sub> Zr <sub>56.95</sub>	-			Cu <sub>50</sub> Fe <sub>10</sub> Zr <sub>40</sub>	763		
	Fe <sub>3</sub> Ni <sub>31.35</sub> Zr <sub>643.65</sub>	-			Cu <sub>30</sub> Fe <sub>30</sub> Zr <sub>40</sub>	-	[159], МС	
	Fe <sub>15</sub> Ni <sub>29.7</sub> Zr <sub>60.3</sub>	-	Cu <sub>20</sub> Fe <sub>20</sub> Zr <sub>60</sub>		-			
	Fe <sub>20</sub> Ni <sub>26.4</sub> Zr <sub>53.6</sub>	-	Cu <sub>28</sub> Fe <sub>12</sub> Zr <sub>60</sub>		-			
	Fe <sub>25</sub> Ni <sub>24.75</sub> Zr <sub>50.25</sub>	-	Cu <sub>10</sub> Fe <sub>10</sub> Zr <sub>80</sub>		-			
	Fe <sub>30</sub> Ni <sub>23.1</sub> Zr <sub>46.9</sub>	-	[224], МС		Cu–Ni–Ti	Cu <sub>15</sub> Ni <sub>70</sub> Ti <sub>15</sub>	-	[149], МС
	Fe <sub>76.5</sub> Ni <sub>13.5</sub> Zr <sub>10</sub>	-				Cu <sub>15</sub> Ni <sub>65</sub> Ti <sub>20</sub>	-	
	Fe <sub>6.6</sub> Ni <sub>26.4</sub> Zr <sub>67</sub>	-		Cu <sub>50</sub> Ni <sub>20</sub> Ti <sub>30</sub>		-		
	Fe <sub>9.9</sub> Ni <sub>23.1</sub> Zr <sub>67</sub>	-		Cu <sub>30</sub> Ni <sub>30</sub> Ti <sub>40</sub>		-		
	Fe <sub>13.2</sub> Ni <sub>19.8</sub> Zr <sub>67</sub>	-		Cu <sub>50</sub> Ni <sub>10</sub> Ti <sub>40</sub>		-		
	Fe <sub>16.5</sub> Ni <sub>16.5</sub> Zr <sub>67</sub>	-		Cu <sub>40</sub> Ni <sub>20</sub> Ti <sub>40</sub>		-		
	Fe <sub>20.2</sub> Ni <sub>12.8</sub> Zr <sub>67</sub>	-		Cu <sub>45</sub> Ni <sub>10</sub> Ti <sub>45</sub>		-		
	Fe <sub>23.1</sub> Ni <sub>9.9</sub> Zr <sub>67</sub>	-		Cu <sub>40</sub> Ni <sub>10</sub> Ti <sub>50</sub>		-		
	Fe <sub>29.7</sub> Ni <sub>3.3</sub> Zr <sub>67</sub>	-	Cu <sub>30</sub> Ni <sub>20</sub> Ti <sub>50</sub>	-				
	Fe <sub>18.75</sub> Ni <sub>6.25</sub> Zr <sub>75</sub>	-	[225], МС	Cu <sub>25</sub> Ni <sub>25</sub> Ti <sub>50</sub>		707		
	Fe <sub>12.5</sub> Ni <sub>12.5</sub> Zr <sub>75</sub>	-		Cu <sub>20</sub> Ni <sub>30</sub> Ti <sub>50</sub>		-		
	Fe <sub>6.25</sub> Ni <sub>18.75</sub> Zr <sub>75</sub>	-		Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> Ti <sub>60</sub>		-		
	Fe <sub>20</sub> Ni <sub>4</sub> Zr <sub>76</sub>	-		Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Ti <sub>60</sub>		-		
	Fe <sub>16</sub> Ni <sub>8</sub> Zr <sub>76</sub>	-		Cu <sub>10</sub> Ni <sub>30</sub> Ti <sub>60</sub>		-		
	Fe <sub>12</sub> Ni <sub>12</sub> Zr <sub>76</sub>	-		Cu <sub>16</sub> Ni <sub>23</sub> Ti <sub>61</sub>		-		
	Fe <sub>8</sub> Ni <sub>16</sub> Zr <sub>76</sub>	-		Cu <sub>15</sub> Ni <sub>20</sub> Ti <sub>65</sub>		-		
	Fe <sub>4</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>76</sub>	-		Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Ti <sub>70</sub>		-		
	Fe <sub>20</sub> Ni <sub>4</sub> Zr <sub>76</sub>	653	[226], МС	Cu <sub>10</sub> Ni <sub>20</sub> Ti <sub>70</sub>		-		
	Fe <sub>16</sub> Ni <sub>8</sub> Zr <sub>76</sub>	651		Cu <sub>13</sub> Ni <sub>27</sub> Ti <sub>60</sub>		-	[183], МС	
	Fe <sub>12</sub> Ni <sub>12</sub> Zr <sub>76</sub>	646		Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Ti <sub>60</sub>		-		
Fe <sub>8</sub> Ni <sub>16</sub> Zr <sub>76</sub>	634	Cu <sub>27</sub> Ni <sub>13</sub> Ti <sub>60</sub>		-				
Fe <sub>4</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>76</sub>	634	Cu <sub>45</sub> Ni <sub>5</sub> Ti <sub>50</sub>		-				
Fe <sub>9</sub> Ni <sub>81</sub> Zr <sub>10</sub>	-	[227], МС	Cu <sub>40</sub> Ni <sub>10</sub> Ti <sub>50</sub>	-		[181], МС		
Fe <sub>29.7</sub> Ni <sub>3.3</sub> Zr <sub>67</sub>	-	[228], МС	Cu <sub>35</sub> Ni <sub>15</sub> Ti <sub>50</sub>	-				
Fe <sub>72</sub> Ni <sub>18</sub> Zr <sub>10</sub>	-	[229], МС	Cu <sub>30</sub> Ni <sub>20</sub> Ti <sub>50</sub>	-				
Cu–Fe–Ti	Cu <sub>35</sub> Fe <sub>5</sub> Ti <sub>60</sub>	671	[180], МС	Cu–Ni–Zr		Cu <sub>43</sub> Ni <sub>7</sub> Ti <sub>50</sub>	704	[185], МЛ
	Cu <sub>45</sub> Fe <sub>5</sub> Ti <sub>50</sub>	690				Cu <sub>39</sub> Ni <sub>8</sub> Ti <sub>53</sub>	698	
	Cu <sub>55</sub> Fe <sub>5</sub> Ti <sub>40</sub>	715				Cu <sub>36</sub> Ni <sub>9</sub> Ti <sub>55</sub>	692	
	Cu <sub>47.5</sub> Fe <sub>5</sub> Ti <sub>47.5</sub>	-	[181], МС		Cu <sub>45</sub> Ni <sub>5</sub> Ti <sub>50</sub>	689	[184], МС	
	Cu <sub>45</sub> Fe <sub>10</sub> Ti <sub>45</sub>	-			Cu <sub>39</sub> Ni <sub>11</sub> Ti <sub>50</sub>	677		
Cu <sub>42.5</sub> Fe <sub>15</sub> Ti <sub>42.5</sub>	-	Cu <sub>42</sub> Ni <sub>8</sub> Ti <sub>50</sub>			713	[184], МС, МЛ		
Cu <sub>40</sub> Fe <sub>20</sub> Ti <sub>40</sub>	-	Cu <sub>60</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>30</sub>			-	[186], МС		
Cu–Fe–Zr	Cu <sub>59</sub> Fe <sub>1</sub> Zr <sub>40</sub>	793	[182], МС		Cu <sub>60</sub> Ni <sub>6</sub> Zr <sub>34</sub>		-	

Продовження таблиці 12

1	2	3	4	5	6	7	8	
Cu–Ni– Zr	Cu <sub>60</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>38</sub>	-	[186], MC	Cu–Ni– Hf	Cu <sub>65</sub> Ni <sub>15</sub> Hf <sub>20</sub>	780	[154], MC	
	Cu <sub>58</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>40</sub>	-			Cu <sub>60</sub> Ni <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub>	660		
	Cu <sub>56</sub> Ni <sub>4</sub> Zr <sub>40</sub>	-			Cu <sub>50</sub> Ni <sub>30</sub> Hf <sub>20</sub>	700		
	Cu <sub>54</sub> Ni <sub>6</sub> Zr <sub>40</sub>	-			Cu <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> Hf <sub>20</sub>	700		
	Cu <sub>50</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>40</sub>	-			Cu <sub>30</sub> Ni <sub>50</sub> Hf <sub>20</sub>	720		
	Cu <sub>60</sub> Ni <sub>4</sub> Zr <sub>46</sub>	-			Cu <sub>20</sub> Ni <sub>50</sub> Hf <sub>20</sub>	740		
	Cu <sub>25</sub> Ni <sub>25</sub> Zr <sub>50</sub>	-	[187], MC		Cu <sub>10</sub> Ni <sub>70</sub> Hf <sub>20</sub>	750		
	Cu <sub>20</sub> Ni <sub>26</sub> Zr <sub>54</sub>	-			Cu <sub>10</sub> Ni <sub>60</sub> Hf <sub>30</sub>	720		
	Cu <sub>15</sub> Ni <sub>28</sub> Zr <sub>57</sub>	-			Cu <sub>20</sub> Ni <sub>50</sub> Hf <sub>30</sub>	740		
	Cu <sub>10</sub> Ni <sub>30</sub> Zr <sub>60</sub>	-			Cu <sub>30</sub> Ni <sub>40</sub> Hf <sub>30</sub>	745		
	Cu <sub>5</sub> Ni <sub>31</sub> Zr <sub>64</sub>	-			Cu <sub>50</sub> Ni <sub>20</sub> Hf <sub>30</sub>	755		
	Cu <sub>50</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>30</sub>	-	[154], MC		Cu <sub>60</sub> Ni <sub>10</sub> Hf <sub>30</sub>	765		
	Cu <sub>40</sub> Ni <sub>30</sub> Zr <sub>30</sub>	-			Cu <sub>10</sub> Ni <sub>50</sub> Hf <sub>40</sub>	780		
	Cu <sub>20</sub> Ni <sub>50</sub> Zr <sub>30</sub>	-			Cu <sub>20</sub> Ni <sub>40</sub> Hf <sub>40</sub>	740		
	Cu <sub>10</sub> Ni <sub>50</sub> Zr <sub>40</sub>	-			Cu <sub>10</sub> Ni <sub>50</sub> Hf <sub>40</sub>	750		
	Cu <sub>20</sub> Ni <sub>40</sub> Zr <sub>40</sub>	-			Cu <sub>30</sub> Ni <sub>30</sub> Hf <sub>40</sub>	760		
	Cu <sub>30</sub> Ni <sub>30</sub> Zr <sub>40</sub>	-			Cu <sub>40</sub> Ni <sub>20</sub> Hf <sub>40</sub>	770		
	Cu <sub>30</sub> Ni <sub>40</sub> Zr <sub>40</sub>	-			Cu <sub>30</sub> Ni <sub>30</sub> Hf <sub>40</sub>	780		
	Cu <sub>40</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>40</sub>	-			Cu <sub>50</sub> Ni <sub>10</sub> Hf <sub>40</sub>	765		
	Cu <sub>50</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>40</sub>	-			Cu <sub>10</sub> Ni <sub>50</sub> Hf <sub>40</sub>	765		
	Cu <sub>30</sub> Ni <sub>25</sub> Zr <sub>45</sub>	-			Cu <sub>30</sub> Ni <sub>25</sub> Hf <sub>45</sub>	770		
	Cu <sub>35</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>45</sub>	-			Cu <sub>20</sub> Ni <sub>35</sub> Hf <sub>45</sub>	775		
	Cu <sub>40</sub> Ni <sub>15</sub> Zr <sub>45</sub>	-			Cu <sub>10</sub> Ni <sub>40</sub> Hf <sub>50</sub>	760		
	Cu <sub>10</sub> Ni <sub>40</sub> Zr <sub>50</sub>	-			Cu <sub>20</sub> Ni <sub>30</sub> Hf <sub>50</sub>	770		
	Cu <sub>20</sub> Ni <sub>30</sub> Zr <sub>50</sub>	-			Cu <sub>25</sub> Ni <sub>25</sub> Hf <sub>50</sub>	775		
	Cu <sub>25</sub> Ni <sub>25</sub> Zr <sub>50</sub>	-			Cu <sub>30</sub> Ni <sub>20</sub> Hf <sub>50</sub>	780		
	Cu <sub>30</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>50</sub>	-			Cu <sub>35</sub> Ni <sub>15</sub> Hf <sub>50</sub>	730		
	Cu <sub>35</sub> Ni <sub>15</sub> Zr <sub>50</sub>	-			Cu <sub>40</sub> Ni <sub>10</sub> Hf <sub>50</sub>	780		
	Cu <sub>40</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>50</sub>	-			Cu <sub>15</sub> Ni <sub>30</sub> Hf <sub>55</sub>	780		
	Cu <sub>15</sub> Ni <sub>30</sub> Zr <sub>55</sub>	-			Cu <sub>25</sub> Ni <sub>20</sub> Hf <sub>55</sub>	780		
	Cu <sub>25</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>55</sub>	-			Cu <sub>30</sub> Ni <sub>15</sub> Hf <sub>55</sub>	780		
	Cu <sub>30</sub> Ni <sub>15</sub> Zr <sub>55</sub>	-			Cu <sub>10</sub> Ni <sub>30</sub> Hf <sub>60</sub>	780		
	Cu <sub>10</sub> Ni <sub>30</sub> Zr <sub>60</sub>	-			Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Hf <sub>60</sub>	780		
	Cu <sub>15</sub> Ni <sub>25</sub> Zr <sub>60</sub>	-			Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> Hf <sub>60</sub>	790		
	Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>60</sub>	-			Cu <sub>10</sub> Ni <sub>20</sub> Hf <sub>70</sub>	760		
	Cu <sub>25</sub> Ni <sub>15</sub> Zr <sub>60</sub>	-			Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Hf <sub>70</sub>	750		
	Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>60</sub>	-			Cu <sub>10</sub> Ni <sub>15</sub> Hf <sub>75</sub>	760		
	Cu <sub>10</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>70</sub>	-			[187], MC	Ni <sub>31,35</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>63,65</sub>		-
	Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>70</sub>	-				Ni <sub>29,7</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>60,3</sub>		-
	Cu <sub>26</sub> Ni <sub>18</sub> Zr <sub>56</sub>	721	Ni <sub>28,05</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>56,95</sub>			-		
	Cu <sub>24</sub> Ni <sub>18</sub> Zr <sub>58</sub>	710	Ni <sub>26,4</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>53,6</sub>			-		
	Cu <sub>18</sub> Ni <sub>22</sub> Zr <sub>60</sub>	721	Ni <sub>24,75</sub> Ti <sub>25</sub> Zr <sub>50,25</sub>		-			
Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>60</sub>	704	[188], MJ	Ni–Ti–Zr	Ni <sub>33,3</sub> Ti <sub>60,4</sub> Zr <sub>6,3</sub>	757	[216], MC		
Cu <sub>22</sub> Ni <sub>18</sub> Zr <sub>60</sub>	705			Ni <sub>33,3</sub> Ti <sub>56,5</sub> Zr <sub>10,2</sub>	776			
Cu <sub>24</sub> Ni <sub>16</sub> Zr <sub>60</sub>	705			Ni <sub>33,3</sub> Ti <sub>49</sub> Zr <sub>17,7</sub>	817			
Cu <sub>20</sub> Ni <sub>18</sub> Zr <sub>62</sub>	694			Ni <sub>33,3</sub> Ti <sub>44,7</sub> Zr <sub>22</sub>	820			
Cu <sub>18</sub> Ni <sub>18</sub> Zr <sub>64</sub>	685			Ni <sub>33,3</sub> Ti <sub>40,7</sub> Zr <sub>26</sub>	806			
Cu <sub>40</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>50</sub>	-	[189], MJ		Ni <sub>33,3</sub> Ti <sub>22,7</sub> Zr <sub>44</sub>	775			

Продовження таблиці 12

1	2	3	4	5	6	7	8
Ni–Ti–Zr	Ni <sub>33,3</sub> Ti <sub>13,3</sub> Zr <sub>53,4</sub>	753	[216],	Cu–Ti–Zr	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>30</sub> Zr <sub>20</sub>	-	[192], MC
	Ni <sub>33,3</sub> Ti <sub>16,7</sub> Zr <sub>60</sub>	669	MC		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>27,5</sub> Zr <sub>22,5</sub>	-	
	Ni <sub>25</sub> Ti <sub>55</sub> Zr <sub>20</sub>	-	[217],		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>25</sub> Zr <sub>25</sub>	-	
	Ni <sub>20</sub> Ti <sub>25</sub> Zr <sub>55</sub>	757	MC		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>22,5</sub> Zr <sub>27,5</sub>	-	
	Ni <sub>50</sub> Ti <sub>25</sub> Zr <sub>25</sub>	675	[218],		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>30</sub>	-	
	Ni <sub>17</sub> Ti <sub>41,5</sub> Zr <sub>41,5</sub>	675	MC		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>17,5</sub> Zr <sub>32,5</sub>	-	
	Ni <sub>45</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>45</sub>	786	[219], MC		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>35</sub>	-	
	Ni <sub>40</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>50</sub>	712			Cu <sub>50</sub> Ti <sub>12,5</sub> Zr <sub>37,5</sub>	-	
	Ni <sub>35</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>55</sub>	688			Cu <sub>50</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>45</sub>	-	
	Ni <sub>30</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>60</sub>	668			Cu <sub>50</sub> Ti <sub>2,5</sub> Zr <sub>47,5</sub>	-	
Ni <sub>25</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>65</sub>	623	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>35</sub> Zr <sub>15</sub>		-			
Ni <sub>45</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>35</sub>	-	[220]	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>40</sub>	-	[192], MC та МЛ		
Cu–Ti–Zr	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>25</sub> Zr <sub>15</sub>	-	[150], MC	Cu <sub>40</sub> Ti <sub>50</sub> Zr <sub>10</sub>	-	[193], MC	
	Cu <sub>65</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>15</sub>	-		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>40</sub> Zr <sub>10</sub>	-		
	Cu <sub>47</sub> Ti <sub>35</sub> Zr <sub>18</sub>	-		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>30</sub> Zr <sub>10</sub>	-		
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>30</sub> Zr <sub>20</sub>	-		Cu <sub>30</sub> Ti <sub>50</sub> Zr <sub>20</sub>	-		
	Cu <sub>55</sub> Ti <sub>25</sub> Zr <sub>20</sub>	-		Cu <sub>40</sub> Ti <sub>40</sub> Zr <sub>20</sub>	-		
	Cu <sub>55</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>25</sub>	-		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>30</sub> Zr <sub>20</sub>	-		
	Cu <sub>40</sub> Ti <sub>30</sub> Zr <sub>30</sub>	-		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub>	-		
	Cu <sub>45</sub> Ti <sub>25</sub> Zr <sub>30</sub>	-		Cu <sub>30</sub> Ti <sub>40</sub> Zr <sub>30</sub>	-		
	Cu <sub>45</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>35</sub>	-		Cu <sub>40</sub> Ti <sub>30</sub> Zr <sub>30</sub>	-		
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>35</sub>	-		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>30</sub>	-		
	Cu <sub>54</sub> Ti <sub>11</sub> Zr <sub>35</sub>	-		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>30</sub>	-		
	Cu <sub>39</sub> Ti <sub>21</sub> Zr <sub>40</sub>	-		Cu <sub>30</sub> Ti <sub>30</sub> Zr <sub>40</sub>	-		
	Cu <sub>44</sub> Ti <sub>16</sub> Zr <sub>40</sub>	-		Cu <sub>40</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>40</sub>	-		
	Cu <sub>39</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>44</sub>	-		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>40</sub>	-		
	Cu <sub>44</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>46</sub>	-		Cu <sub>40</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>50</sub>	-		
	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>25</sub> Zr <sub>15</sub>	-		[190], MC	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>30</sub> Zr <sub>10</sub>		-
	Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>5</sub>	-	[191], MC	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub>	743	[194], MC	
	Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>10</sub>	-		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>30</sub>	750		
	Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>15</sub>	-		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>25</sub> Zr <sub>15</sub>	736		
	Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>20</sub>	-		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub>	718		
	Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>22,5</sub>	-		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>18</sub> Zr <sub>22</sub>	735		
	Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>25</sub>	-		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>25</sub>	729		
	Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>32,5</sub>	-		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>30</sub>	741		
	Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>35</sub>	-		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>45</sub> Zr <sub>5</sub>	687		[195], MC та МЛ
	Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>40</sub>	-		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>40</sub> Zr <sub>10</sub>	696		
	Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>45</sub>	-		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>35</sub> Zr <sub>15</sub>	694		
	Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>50</sub>	-		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>25</sub> Zr <sub>25</sub>	697		
Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>55</sub>	-	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>35</sub>	705				
Cu <sub>33,3</sub> Ti <sub>61,7</sub> Zr <sub>60</sub>	-	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>40</sub>	743				
Cu <sub>50</sub> Ti <sub>47,5</sub> Zr <sub>2,5</sub>	-	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>7,5</sub> Zr <sub>42,5</sub>	717				
Cu <sub>50</sub> Ti <sub>45</sub> Zr <sub>5</sub>	-	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>45</sub>	740				
Cu <sub>50</sub> Ti <sub>42,5</sub> Zr <sub>7,5</sub>	-	[192], MC	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>2,5</sub> Zr <sub>47,5</sub>	720	[196],MCта МЛ		
Cu <sub>50</sub> Ti <sub>40</sub> Zr <sub>10</sub>	-	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>18</sub> Zr <sub>22</sub>	780	[179], МЛ			
Cu <sub>50</sub> Ti <sub>37,5</sub> Zr <sub>12,5</sub>	-	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>30</sub>	754				
Cu <sub>50</sub> Ti <sub>32,5</sub> Zr <sub>17,5</sub>	-		Cu <sub>50</sub> Ti <sub>9</sub> Zr <sub>41</sub>	704			

Продовження таблиці 12

1	2	3	4	5	6	7	8
Cu-Ti-Zr	Cu <sub>58,8</sub> Zr <sub>26,2</sub> Ti <sub>15</sub>	-	[205], МЛ	Cu-Ti-Zr	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>8</sub> Zr <sub>42</sub>	716	[212], МЛ
	Cu <sub>60,6</sub> Ti <sub>12,5</sub> Zr <sub>26,9</sub>	-			Cu <sub>50</sub> Ti <sub>6</sub> Zr <sub>44</sub>	734	
	Cu <sub>62,3</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>27,7</sub>	-			Cu <sub>50</sub> Ti <sub>4</sub> Zr <sub>46</sub>	738	
	Cu <sub>64</sub> Ti <sub>7,5</sub> Zr <sub>28,5</sub>	-			Cu <sub>50</sub> Ti <sub>2</sub> Zr <sub>48</sub>	733	[213], МЛ
	Cu <sub>58,8</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>26,2</sub>	729	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>9</sub> Zr <sub>43</sub>		720		
	Cu <sub>60,6</sub> Ti <sub>12,5</sub> Zr <sub>26,9</sub>	740	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>4</sub> Zr <sub>36</sub>		724		
	Cu <sub>62,3</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>27,7</sub>	756	Cu <sub>57</sub> Ti <sub>7</sub> Zr <sub>36</sub>		722		
	Cu <sub>64</sub> Ti <sub>7,5</sub> Zr <sub>28,5</sub>	769	Cu <sub>55</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>40</sub>		717		
	Cu <sub>54,1</sub> Ti <sub>12,5</sub> Zr <sub>33,4</sub>	678	Cu <sub>47,5</sub> Ti <sub>7,5</sub> Zr <sub>45</sub>		709		
	Cu <sub>55</sub> Ti <sub>11</sub> Zr <sub>34</sub>	716	Cu <sub>45</sub> Ti <sub>8</sub> Zr <sub>47</sub>		723		
	Cu <sub>55,6</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>34,4</sub>	718	Ni-Ti-Hf		Ni <sub>17</sub> Ti <sub>41,5</sub> Hf <sub>41,5</sub>	738	[218], МС
	Cu <sub>56,2</sub> Ti <sub>9</sub> Zr <sub>34,8</sub>	725			Cu <sub>60</sub> Ti <sub>35</sub> Hf <sub>5</sub>	-	[155], МС та МЛ
	Cu <sub>57,2</sub> Ti <sub>7,5</sub> Zr <sub>35,3</sub>	732		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>30</sub> Hf <sub>10</sub>	-		
	Cu <sub>46,8</sub> Ti <sub>16,5</sub> Zr <sub>36,7</sub>	685		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>25</sub> Hf <sub>15</sub>	792		
	Cu <sub>49,3</sub> Ti <sub>12</sub> Zr <sub>38,7</sub>	660		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub>	768		
	Cu <sub>50,4</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>39,6</sub>	702		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>15</sub> Hf <sub>25</sub>	-		
	Cu <sub>51,5</sub> Ti <sub>8</sub> Zr <sub>40,5</sub>	710		Cu <sub>60</sub> Ti <sub>10</sub> Hf <sub>30</sub>	-		
	Cu <sub>53,2</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>41,8</sub>	741		Cu <sub>65</sub> Ti <sub>30</sub> Hf <sub>5</sub>	723	[214], МС та МЛ	
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>45</sub>	-		Cu <sub>55</sub> Ti <sub>40</sub> Hf <sub>5</sub>	696		
	Cu <sub>54,1</sub> Ti <sub>7,7</sub> Zr <sub>38,2</sub>	723		Cu <sub>65</sub> Ti <sub>25</sub> Hf <sub>10</sub>	707		
	Cu <sub>51</sub> Ti <sub>9</sub> Zr <sub>40</sub>	724		Cu <sub>55</sub> Ti <sub>35</sub> Hf <sub>10</sub>	707		
	Cu <sub>51</sub> Ti <sub>8</sub> Zr <sub>42</sub>	727		Cu <sub>65</sub> Ti <sub>20</sub> Hf <sub>15</sub>	754		
	Cu <sub>51</sub> Ti <sub>7</sub> Zr <sub>42</sub>	738	Cu <sub>55</sub> Ti <sub>30</sub> Hf <sub>15</sub>	721			
	Cu <sub>52</sub> Ti <sub>6</sub> Zr <sub>42</sub>	745	Cu <sub>65</sub> Ti <sub>15</sub> Hf <sub>20</sub>	765			
	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>30</sub>	741	Cu <sub>55</sub> Ti <sub>25</sub> Hf <sub>20</sub>	734			
	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>8</sub> Zr <sub>32</sub>	760	Cu <sub>65</sub> Ti <sub>10</sub> Hf <sub>25</sub>	743			
	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>7</sub> Zr <sub>33</sub>	768	Cu <sub>65</sub> Ti <sub>5</sub> Hf <sub>30</sub>	795			
	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>35</sub>	773	Cu <sub>55</sub> Ti <sub>10</sub> Hf <sub>35</sub>	763			
	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>3</sub> Zr <sub>37</sub>	777	Cu <sub>55</sub> Ti <sub>5</sub> Hf <sub>40</sub>	799			
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>7,5</sub> Zr <sub>42,5</sub>	723	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>25</sub> Hf <sub>25</sub>	>738	[198], МС		
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>45</sub>	741	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>17,5</sub> Hf <sub>22,5</sub>	723	[215], МЛ		
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>2,5</sub> Zr <sub>47,5</sub>	731	Cu <sub>62,5</sub> Ti <sub>15</sub> Hf <sub>22,5</sub>	737			
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>25</sub> Zr <sub>25</sub>	719	Cu <sub>57,5</sub> Ti <sub>17,5</sub> Hf <sub>25</sub>	722			
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>16</sub> Zr <sub>34</sub>	720	Cu <sub>62,5</sub> Ti <sub>12,5</sub> Hf <sub>25</sub>	743			
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>40</sub>	708	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>12,5</sub> Hf <sub>27,5</sub>	730			
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>7,5</sub> Zr <sub>42,5</sub>	722	Cu <sub>57,5</sub> Ti <sub>15</sub> Hf <sub>27,5</sub>	729			
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>45</sub>	740	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>11,25</sub> Hf <sub>28,75</sub>	746			
	Cu <sub>50</sub> Ti <sub>2,5</sub> Zr <sub>47,5</sub>	728	Ni <sub>33</sub> Zr <sub>10,05</sub> Hf <sub>56,95</sub>	-	[221], МС		
	Cu <sub>56</sub> Ti <sub>28</sub> Zr <sub>16</sub>	713	Ni <sub>33</sub> Zr <sub>20,1</sub> Hf <sub>46,9</sub>	-			
	Cu <sub>56,4</sub> Ti <sub>9,8</sub> Zr <sub>33,8</sub>	726	Ni <sub>33</sub> Zr <sub>33,5</sub> Hf <sub>33,5</sub>	-			
Cu <sub>60</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>25</sub>	762	Ni <sub>33</sub> Zr <sub>53,6</sub> Hf <sub>13,4</sub>	-				
Cu <sub>55</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>35</sub>	-	Ni <sub>17</sub> Zr <sub>41,5</sub> Hf <sub>41,5</sub>	728	[218], МС			
Cu <sub>50</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>40</sub>	-	Ni <sub>64</sub> Zr <sub>33</sub> Hf <sub>3</sub>	-	[222], МС			
Cu <sub>60</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub>	-	Ni <sub>64</sub> Zr <sub>30</sub> Hf <sub>6</sub>	-				
Cu <sub>55</sub> Ti <sub>29</sub> Zr <sub>16</sub>	-	Ni <sub>64</sub> Zr <sub>27</sub> Hf <sub>9</sub>	-				
Cu <sub>60</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub>	-	Ni <sub>64</sub> Zr <sub>24</sub> Hf <sub>12</sub>	-				
Cu <sub>59</sub> Ti <sub>7</sub> Zr <sub>34</sub>	754	Ni <sub>64</sub> Zr <sub>18</sub> Hf <sub>18</sub>	-				
Cu <sub>61</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>34</sub>	775	Ni <sub>64</sub> Zr <sub>9</sub> Hf <sub>27</sub>	-				
Cu <sub>55</sub> Ti <sub>6</sub> Zr <sub>39</sub>	721	Cu-Zr-Hf	Cu <sub>50</sub> Zr <sub>25</sub> Hf <sub>25</sub>	783	[198], МС		
Cu <sub>50</sub> Ti <sub>6</sub> Zr <sub>44</sub>	730						

в яких такі концентраційні області досліджені детально: Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr. Для цих систем дані про склади двокомпонентних і трикомпонентних аморфних сплавів добре узгоджуються і взаємно доповнюють одне одного. Другу групу складають системи, в яких концентраційна область аморфізації досліджена частково: Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Ti–Hf, Fe–Ni–Zr і Ni–Zr–Hf. В таких системах відомі склади аморфних сплавів носять фрагментарний характер і потребують уточнення методами експерименту та/або наукового прогнозування. До третьої групи відносяться системи, в яких концентраційна область вивчена переважно для граничних двокомпонентних систем: Cu–Fe–Hf, Cu–Zr–Hf, Fe–Ni–Ti, Fe–Ni–Hf, Fe–Ti–Zr, Fe–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf. В таких системах концентраційні області аморфізації розплавів потребують експериментального і теоретичного дослідження.

### **6.3 Діаграми метастабільних фазових перетворень для граничних двокомпонентних систем і прогнозовані концентраційні інтервали аморфних сплавів**

Використання запропонованого підходу при визначенні концентраційних інтервалів аморфізації двокомпонентних розплавів може бути проілюстровано результатами робіт [21,74,77–79,82], в яких для систем Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr і Ni–Hf, Fe–Ti, Fe–Zr і Fe–Hf були розраховані метастабільні фазові діаграми за участю переохолоджених розплавів. В цих роботах розрахунки були проведені з використанням MAP для опису термодинамічних властивостей двокомпонентних рідких сплавів.

Результати розрахунків для систем Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Hf, Ni–Ti, Ni–Zr і Ni–Hf представлені на рисунку 99, на якому лінії ліквідуса і олідуса граничних твердих розчинів з рівноважними та



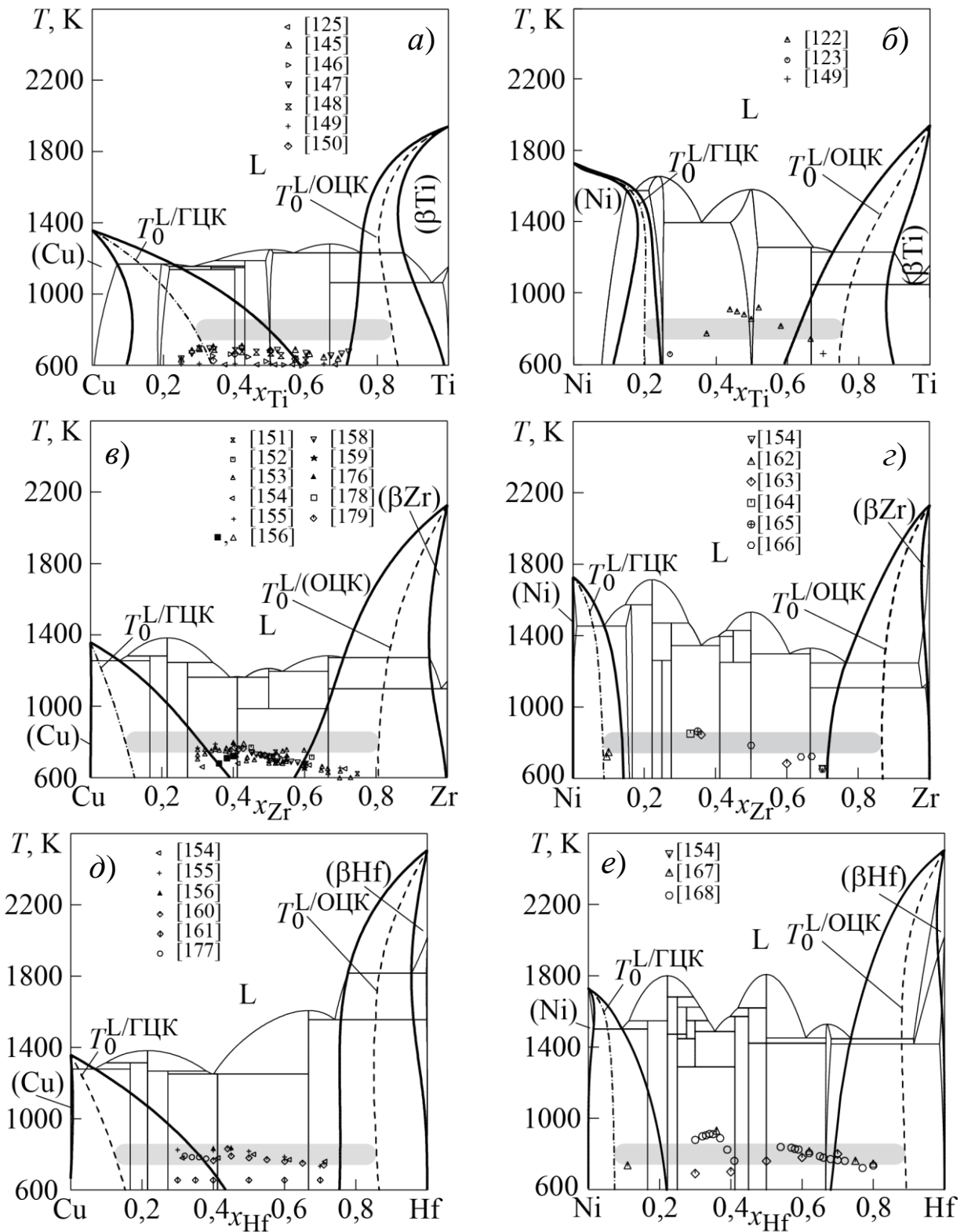


Рисунок 99 – Стабільні і метастабільні фазові діаграми систем Cu–Ti [21] (а), Ni–Ti [78] (б), Cu–Zr [74] (в), Ni–Zr [79,231] (г), Cu–Hf [82] (д) і Ni–Hf [79,99]. Прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації розплавів показані сірою заливкою. Символами показані склади аморфних сплавів при температурах їх кристалізації  $T_x$

переохолодженими розплавами показані товстими безперервними лініями, а рівноважні діаграми стану показані тонкими безперервними лініями. В температурних областях рівноважного існування розплавів з граничними твердими розчинами розраховані лінії ліквідуса і солідуса збігаються з відповідними ділянками рівноважних діаграм стану, а в температурних областях існування переохолоджених розплавів мають метастабільні продовження. Також на рисунку 99 штрихами показані лінії рівності енергії Гіббса  $T_0^{L/OЦК}$  для рідкої фази і ОЦК-фази на основі IVB-металів, і лінії  $T_0^{L/ГЦК}$  для рідкої фази і ГЦК-фази на основі міді та нікелю.

Як видно з рисунка 99, в кожній з розглянутих двокомпонентних систем існує концентраційна область, в якій переохолоджена рідка фаза виявляється термодинамічно стабільною по відношенню до граничних твердих розчинів. Відповідно до викладених вище міркувань, ширина концентраційної області, обмеженої лініями  $T_0^{L/ГЦК}$  і  $T_0^{L/OЦК}$  при температурі аморфізації, вказує на інтервал складів, в якому можна очікувати утворення аморфних сплавів (показаний на рисунку 99 сірою заливкою). На рисунку 99 для кожної із систем символами показані відомі склади аморфних сплавів при відповідній температурі кристалізації  $T_x$  (ці дані систематизовані в підрозділі 6.2 і наведені в таблиці 11). Інформація про  $T_x$  дозволяє зробити приблизну оцінку температури аморфізації  $T_g$  розплаву [143,144]. Узагальнюючи дані, представлені в таблиці 11, при подальшому прогнозуванні концентраційних інтервалів аморфізації ми приймали  $T_g = 800$  К як орієнтовне значення для рідких сплавів перехідних металів.

Зіставляючи склади аморфних сплавів з відносним положенням ліній  $T_0^{L/ГЦК}$  і  $T_0^{L/OЦК}$  можна відзначити їх однозначну відповідність, яка полягає в тому, що більшість відомих складів аморфних сплавів потрапляють в концентраційні відрізки, обмежені лініями  $T_0^{L/ГЦК}$  і  $T_0^{L/OЦК}$ . Кількісна відповідність між прогнозованими

концентраційними границями і відомими з експерименту інтервалами аморфізації спостерігається для 11 концентраційних границь з 12. Єдиний виняток спостерігається для лінії  $T_0^{L/\Gamma\text{ЦК}}$  системи мідь–титан, що може бути пов'язано з не прийнятими до уваги в даному підході причинами, наприклад, кінетичними особливостями процесів аморфізації, неможливістю придушення нуклеації інтерметалічних сполук і т. п.

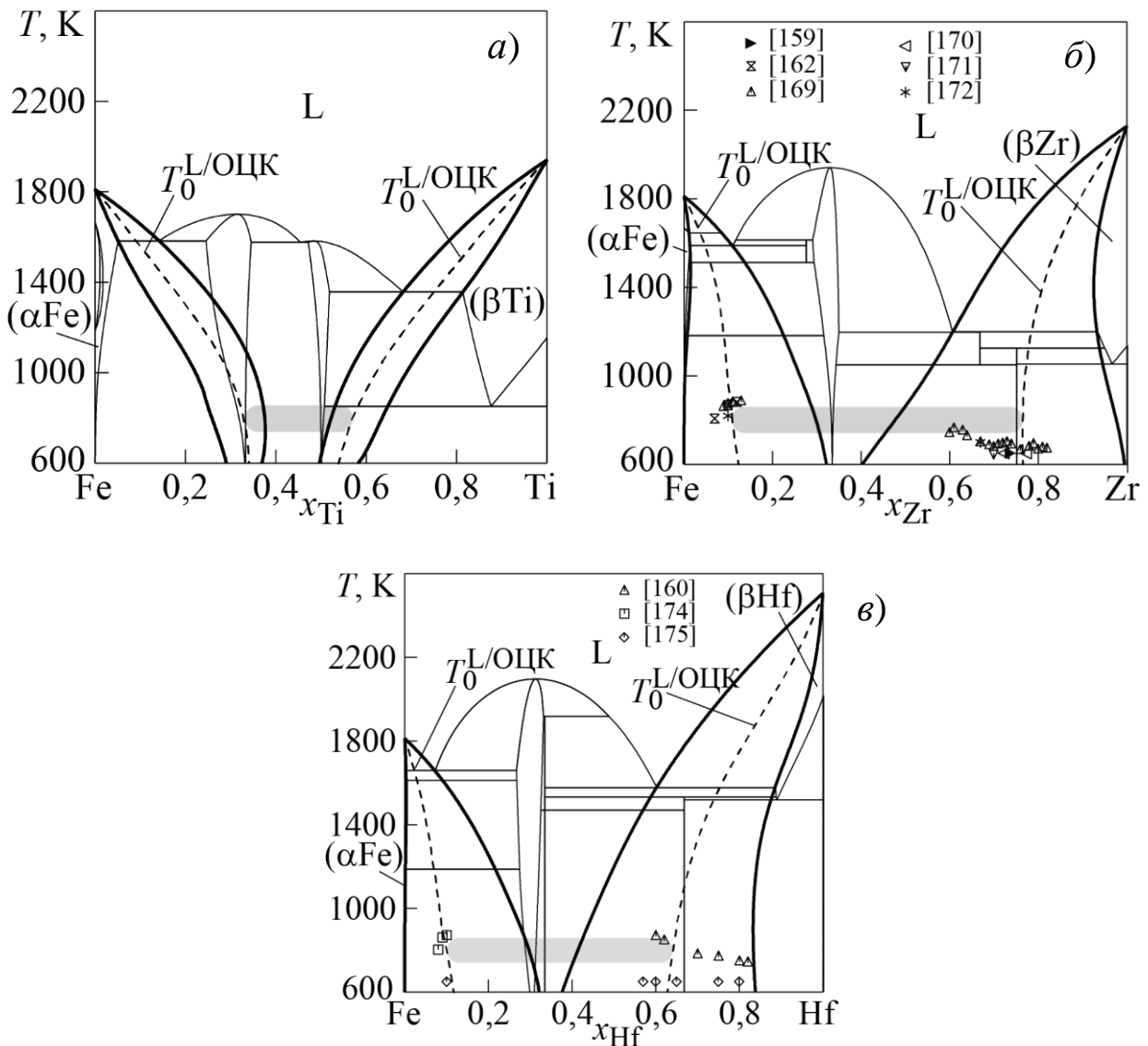


Рисунок 100 – Стабільні і метастабільні фазові діаграми систем Fe–Ti (а), Fe–Zr (б) і Fe–Hf (в).

Прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації розплавів показані сірою заливкою. Символами показані склади аморфних сплавів при відповідних температурах кристалізації  $T_x$

Прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації розплавів складають:  $x_{Ti} = 0,29 \dots 0,84$  [80] для системи Cu–Ti,  $x_{Zr} = 0,10 \dots 0,81$  [80] для системи Cu–Zr,  $x_{Hf} = 0,12 \dots 0,86$  [82] для системи Cu–Hf,  $x_{Ti} = 0,20 \dots 0,75$  для системи Ni–Ti,  $x_{Zr} = 0,08 \dots 0,87$  для системи Ni–Zr,  $x_{Hf} = 0,07 \dots 0,89$  для системи Ni–Hf.

На рисунку 100 представлені результати аналогічних розрахунків, проведених для систем заліза з IVB-металами. Для переохолоджених розплавів Fe–IVB-метал спостерігаються концентраційні інтервали термодинамічної стабільності відносно граничних твердих розчинів, що свідчить про високу здатність розплавів до аморфізації при загартуванні. Відносне положення ліній  $T_0^{L/OЦК}$  рисунку 100 при усередненій температурі аморфізації 800 К дозволяє спрогнозувати концентраційні інтервали аморфізації розплавів:  $x_{Ti} = 0,33 \dots 0,57$  [77, 232] для системи Fe–Ti,  $x_{Zr} = 0,11 \dots 0,77$  [77, 232] для системи Fe–Zr та  $x_{Hf} = 0,10 \dots 0,64$  [77, 232] для системи Fe–Hf. Відомі експериментальні склади аморфних сплавів в системах Fe–Zr і Fe–Hf показані на рисунках 100, б і в символами. Слід зазначити, що експериментально встановлені концентраційні інтервали аморфізації розплавів систем Fe–Zr і Fe–Hf [159, 160, 162, 168–172, 174, 175] не є безперервними і розпадаються на дві області: область, багату залізом, і область, багату IVB-металом. Така особливість утворення аморфних сплавів в даних системах, очевидно, пов'язана зі значними технологічними труднощами при отриманні аморфних сплавів загартуванням з рідини, склад якої відповідає складу найбільш стабільних ІМС Fe<sub>2</sub>Zr ( $T_{пл} = 1942$  К [77]) і Fe<sub>2</sub>Hf ( $T_{пл} = 2095$  К [77]). Тим не менше, зіставляючи дані про відомі склади двокомпонентних аморфних сплавів цих систем і прогнозовані для них концентраційні інтервали аморфізації можна відзначити їх принципову узгодженість, хоча експериментальні дані вказують на можливість одержання аморфних сплавів з більшим вмістом IVB-металу.

Таким чином, розглянутий термодинамічний підхід до оцінки концентраційних інтервалів аморфізації розплавів є ефективним для

двокомпонентних систем, що дозволило розповсюдити його на системи з більшим числом компонентів.

#### **6.4 Діаграми метастабільних фазових перетворень і прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів трикомпонентних систем**

Представлені в таблиці 2 параметри моделей надлишкової енергії Гіббса фаз були використані для розрахунку метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів аморфоутворюючих трикомпонентних систем. В основі таких розрахунків лежать результати моделювання фазових перетворень уздовж променевих вертикальних перерізів, що проходять через вершину концентраційного трикутника. На рисунку 101 як приклад реалізації такого підходу представлено результати таких розрахунків для двох перерізів системи **Cu–Ti–Zr** з  $x_{Ti}/x_{Zr} = 7/3$  і  $3/7$ . На рисунку 101 штрихами показані лінії  $T_0^{L/ГЦК}$  і  $T_0^{L/ОЦК}$  для (Cu) і ( $\beta$ Ti,Zr) фаз відповідно. Ще один приклад таких розрахунків для променевих перерізів системи **Cu–Ti–Hf** з  $x_{Ti}/x_{Hf} = 8/2$  і  $2/8$  представлений на рисунку 102. Із рисунків 101 і 102 видно, що для розглянутих перерізів спостерігаються концентраційні області відносної термодинамічної стабільності переохолоджених трикомпонентних розплавів системи в порівнянні з твердими розчинами на основі чистих компонентів.

Узагальнення таких результатів для різних перерізів системи на концентраційному трикутнику для заданої температури переохолодження рідкого сплаву дає можливість отримати ізотермічний переріз, що описує метастабільні перетворення за участю переохолоджених розплавів. Іншою можливістю є прямий розрахунок ізотермічного перерізу системи при відповідній температурі.

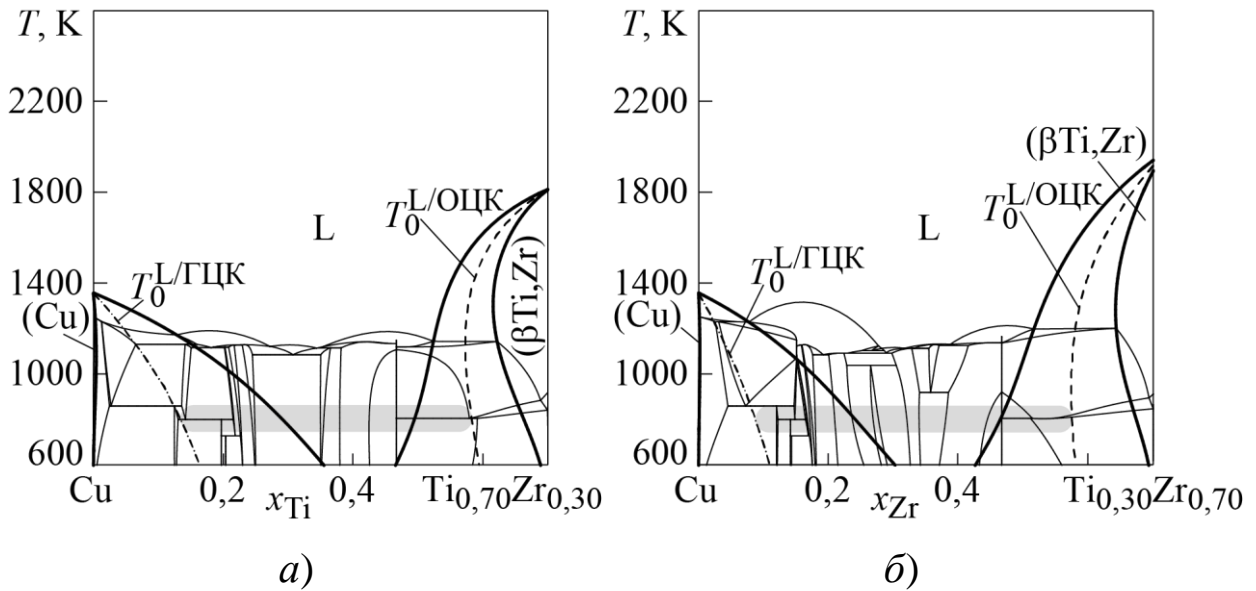


Рисунок 101 – Приклад розрахунку метастабільних фазових діаграм в системі Cu–Ti–Zr вздовж перерізів  $x_{Ti}/x_{Zr} = 7/3$  (а),  $x_{Ti}/x_{Zr} = 3/7$  (б)

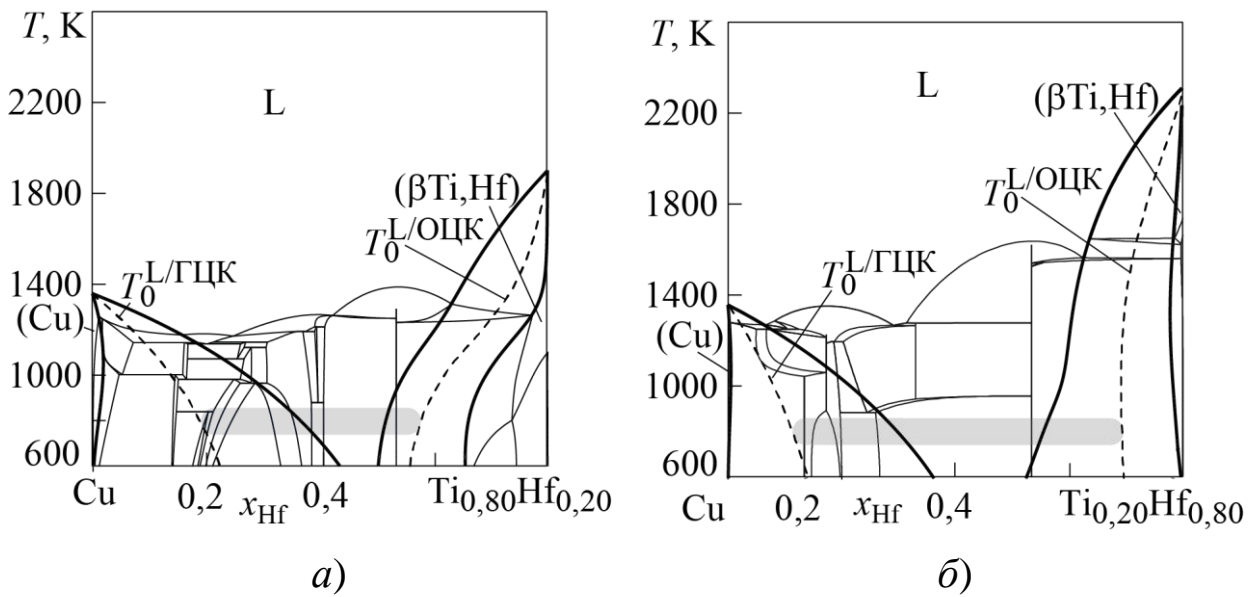


Рисунок 102 – Приклад розрахунку фазових діаграм метастабільних перетворень в системі Cu–Ti–Hf уздовж перерізів з  $x_{Ti}/x_{Hf} = 8/2$  (а),  $x_{Ti}/x_{Hf} = 2/8$  (б)

На рисунку 103, а показано розрахований при 800 К метастабільний ізотермічний переріз системи Cu–Ti–Zr разом з лініями  $x_0^{L/GЦК}$  і  $x_0^{L/ОЦК}$ , які вказують на склади сплавів, в яких спостерігається рівність між енергією Гіббса рідкої і відповідної кристалічної фази ((Cu) або (βTi,Zr)) при заданій температурі.

Результати розрахунків дозволяють прогнозувати концентраційні області аморфізації як склади рідких сплавів, обмежені лініями  $x_0^{L/OЦК}$  і  $x_0^{L/ГЦК}$ . На рисунку 103, б низхідним штрихуванням на концентраційному трикутнику показана прогнозована концентраційна область аморфізації розплавів системи Cu–Ti–Zr [51, 80], яка відповідає інтервалу складів  $x_{Cu} \approx 0,18...0,82$ . 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 відповідність з концентраційною областю, обмеженою лініями  $x_0^{L/OЦК}$  і  $x_0^{L/ГЦК}$ .

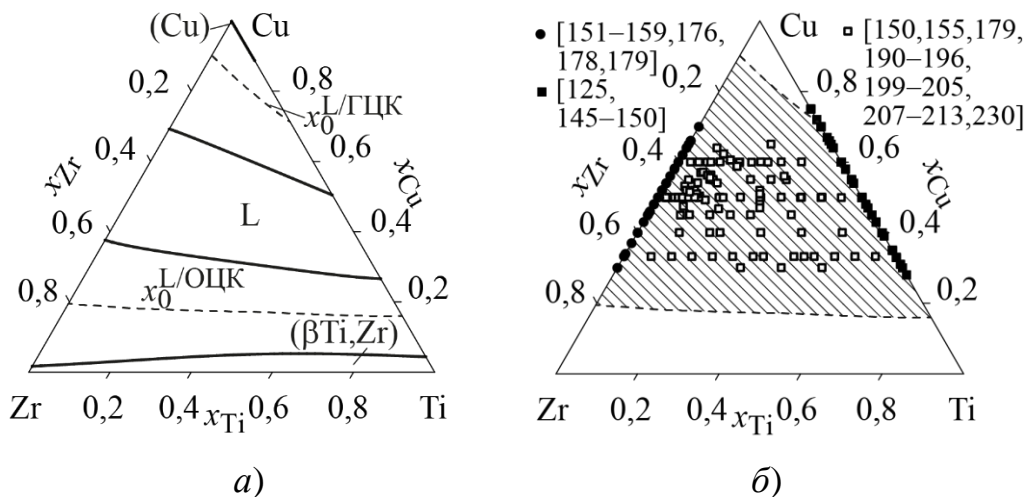


Рисунок 103 – Фазова діаграма метастабільних перетворень в системі Cu–Ti–Zr при 800 К (а) і прогнозована концентраційна область аморфізації рідких сплавів (б). Символами показані відомі з експерименту склади аморфних сплавів

На рисунку 104, а показаний розрахований метастабільний ізотермічний переріз системи Cu–Ti–Hf при 800 К, а на рисунку 104, б – прогнозована концентраційна область отримання швидкозагартованих аморфних сплавів системи Cu–Ti–Hf, прогнозована за положенням ліній  $x_0^{L/ГЦК}$  і  $x_0^{L/OЦК}$ . Ґрунтуючись на даному прогнозі, для системи Cu–Ti–Hf можна очікувати

успішного отримання аморфних сплавів загартуванням з рідини в області складів  $x_{Cu} \approx 0,16 \dots 0,80$  [80,91]. Порівнюючи представлені на рисунку 104, б склади двокомпонентних і трикомпонентних швидкозагартуваних аморфних сплавів, слід зазначити їх задовільну відповідність до прогнозованої концентраційної області аморфізації.

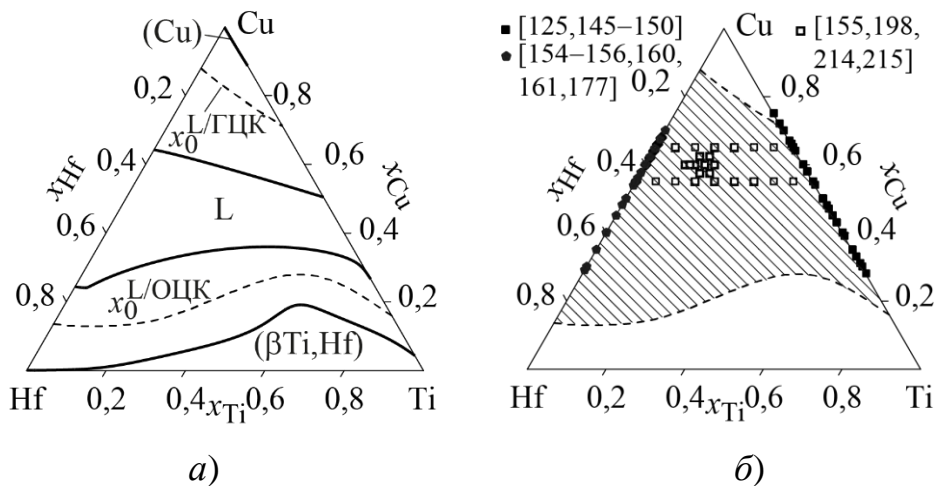


Рисунок 104 – Фазова діаграма метастабільних перетворень в системі Cu–Ti–Hf при 800 К (а) і прогнозована концентраційна область аморфізації рідких сплавів (б). Символами показані склади аморфних сплавів

Розглянутий вище приклад для системи Cu–Ti–Zr, для якої утворення аморфних сплавів загартуванням з рідини вивчене докладно, переконливо свідчить про можливість застосування розглянутого вище підходу до прогнозування концентраційних областей одержання не тільки для двокомпонентних аморфних сплавів, але і для сплавів з більшим числом компонентів. Тому запропонована методика була апробована на більш широкому колі трикомпонентних систем. Як показали результати моделювання, розглянуті системи за будовою розрахованих метастабільних ізотермічних перерізів можна поділити на два типи. Перший тип складають трикомпонентні системи, в яких дві пари компонентів демонструють сильну взаємодію, а для третьої пари компонентів властива помірна взаємодія і подібність структурних типів



граничних твердих розчинів. Такі системи утворені одним перехідним металом другої половини  $3d$ -ряду і двома IVB-металами (TM–IVB1–IVB2: Cu–Ti–Zr, Cu–Ti–Hf, Cu–Zr–Hf, Ni–Ti–Zr, Ni–Ti–Hf, Ni–Zr–Hf, Fe–Ti–Zr, Fe–Ti–Hf) або двома перехідними металами другої половини  $3d$ -ряду і одним IVB-металом (TM1–TM2–IVB: Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf). Для ізотермічних перерізів таких систем, що відображають метастабільні фазові перетворення за участю переохолодженої рідини і граничних твердих розчинів при 800 К, властива наявність тільки однофазних і двофазних полів.

Другий тип систем утворений металами, з яких дві пари демонструють сильну взаємодію, а метали третьої пари, з менш інтенсивною взаємодією, різняться за структурним типом граничних твердих розчинів. Прикладами таких систем можуть стати системи TM1–TM2–IVB: Fe–Ni–Ti, Fe–Ni–Zr, Fe–Ni–Hf, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf. Для ізотермічних перерізів таких систем характерна наявність, окрім одно- і двофазних полів, трифазного поля, утвореного рідиною і двома граничними твердими розчинами з різною кристалічною структурою.

На рисунку 105, *a* показні результати розрахунку метастабільної фазової діаграми при температурі 800 К для трикомпонентної системи **Cu–Zr–Hf**, яка утворена одним перехідним металом другої половини  $3d$ -ряду (міддю) і двома IVB-металами. Ця діаграма характеризується наявністю однофазних та двофазних полів з переохолоджених рідких сплавів і твердих розчинів на основі чистих металів. На основі міді утворюється ГЦК-розчин. Між IVB-металами спостерігається безперервна область ОЦК-розчину ( $\beta$ Zr, Hf). На рисунку 105, *a* також показані лінії  $x_0^{L/\Gamma\text{ЦК}}$  і  $x_0^{L/\text{ОЦК}}$ . Прогнозовану концентраційну область аморфізації показано на рисунку 105, *б* низхідним штрихуванням між лініями  $x_0^{L/\Gamma\text{ЦК}}$  і  $x_0^{L/\text{ОЦК}}$ . Отримання аморфних сплавів системи Cu–Zr–Hf загартуванням з рідини можна очікувати в області складів  $x_{\text{Cu}} \approx 0,18 \dots 0,9$  [80].

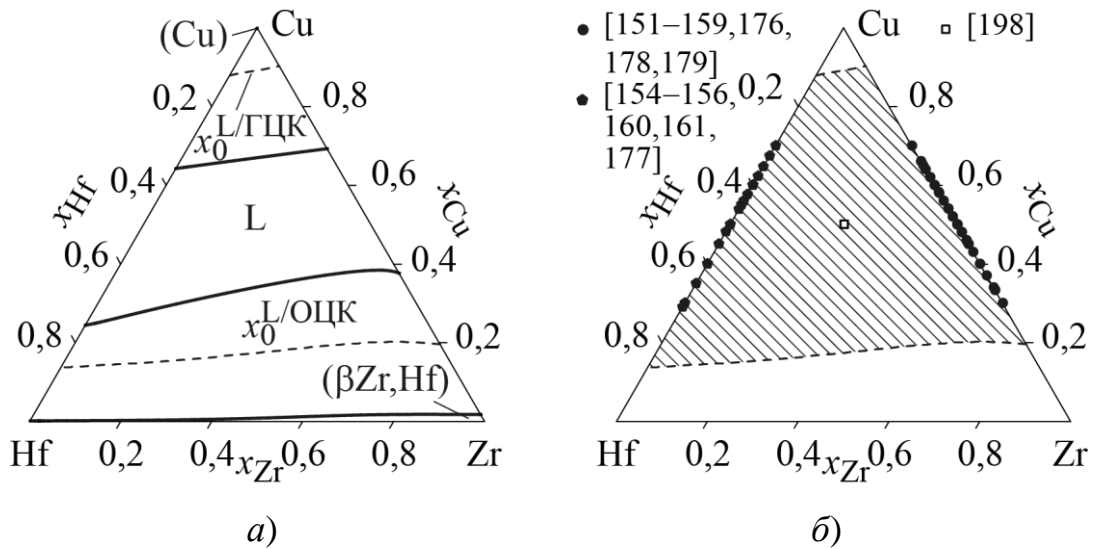


Рисунок 105 – Ізотермічний переріз фазової діаграми метастабільних перетворень в системі при 800 К Cu–Zr–Hf (а) і прогнозована концентраційна область аморфізації рідких сплавів (б). Символами показані відомі з експерименту склади аморфних сплавів

Ізотермічні перерізи метастабільних фазових діаграм, розраховані при 800 К для систем **Ni–Ti–Hf**, **Ni–Zr–Hf** і **Ni–Ti–Zr**, також характеризуються наявністю тільки однофазних і двофазних полів, як це видно з рисунків 106, а, в, д. Між IVB-металами утворюється безперервна область ОЦК-розчину. Також на цих рисунках показано положення відповідних ліній  $x_0^{L/\text{ГЦК}}$  та  $x_0^{L/\text{ОЦК}}$ .

Прогнозовані концентраційні області отримання аморфних сплавів загартуванням з рідкого стану становлять  $x_{\text{Ni}} \approx 0,14 \dots 0,89$  [80] для системи Ni–Ti–Hf (рисунок 106, б), в області складів  $x_{\text{Ni}} \approx 0,12 \dots 0,91$  [80] для системи Ni–Zr–Hf (рисунок 106, г), в області складів  $x_{\text{Ni}} \approx 0,15 \dots 0,84$  [80] для системи Ni–Ti–Zr (рисунок 106, е).

На рисунках 107, а, в, д показані результати розрахунків метастабільних фазових діаграм при 800 К для систем **Cu–Ni–Ti**, **Cu–Ni–Zr**, **Cu–Ni–Hf**. Ці системи утворені двома перехідними металами другої половини 3d-ряду (міддю та нікелем) і одним IVB-металом. Як видно з рисунків 107, а, в, д, визначальну роль на метастабільній фазовій діаграмі також відіграють однофазні

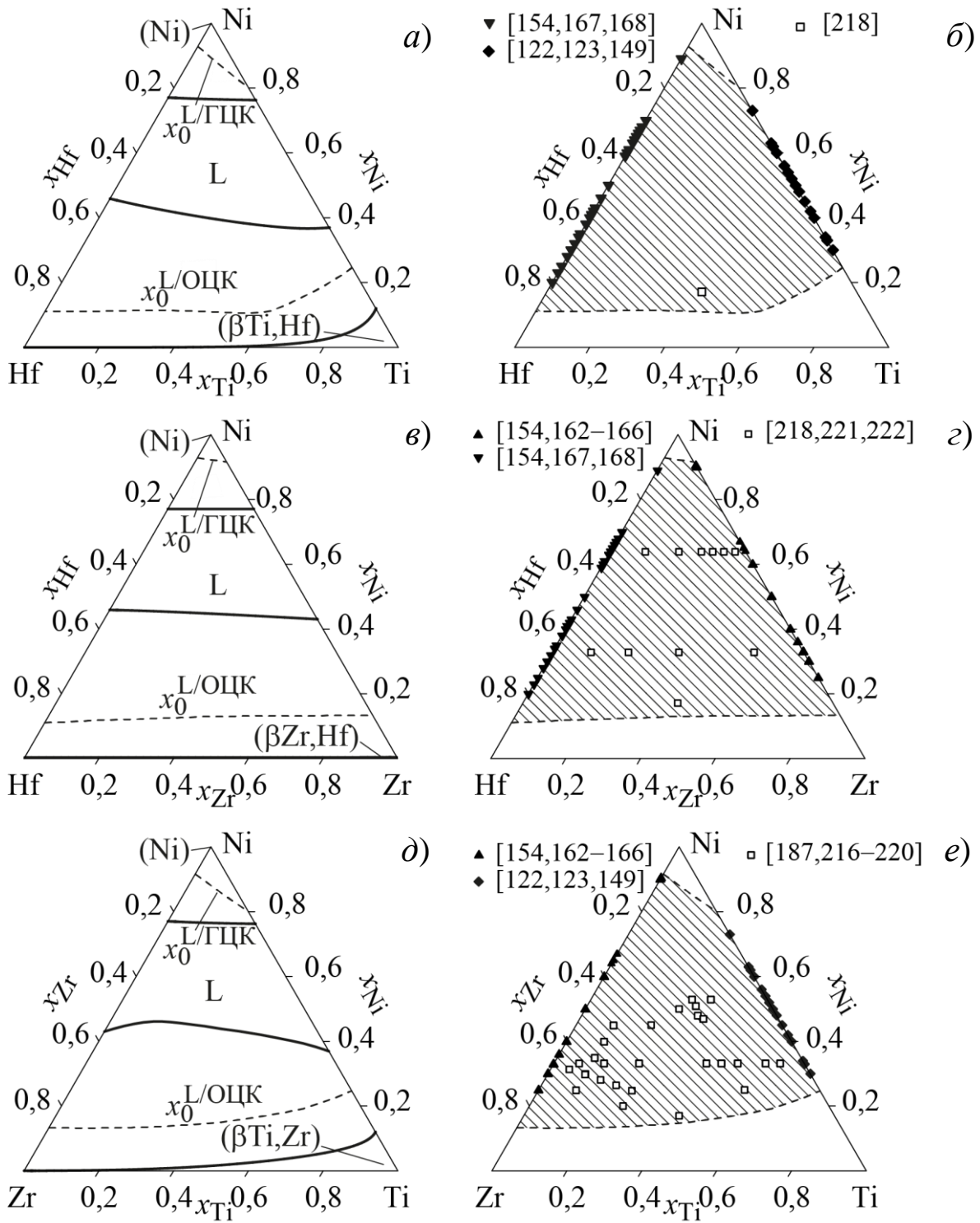


Рисунок 106 – Ізотермічні перерізи діаграм метастабільних фазових перетворень в системах Ni–Ti–Hf (а), Ni–Zr–Hf (в) і Ni–Ti–Zr (д) при 800 К. Прогнозовані концентраційні області аморфізації (показані штриховкою) розплавів Ni–Ti–Hf (б), Ni–Zr–Hf (г) і Ni–Ti–Zr (е). Відомі з експерименту склади аморфних сплавів (показані символами)

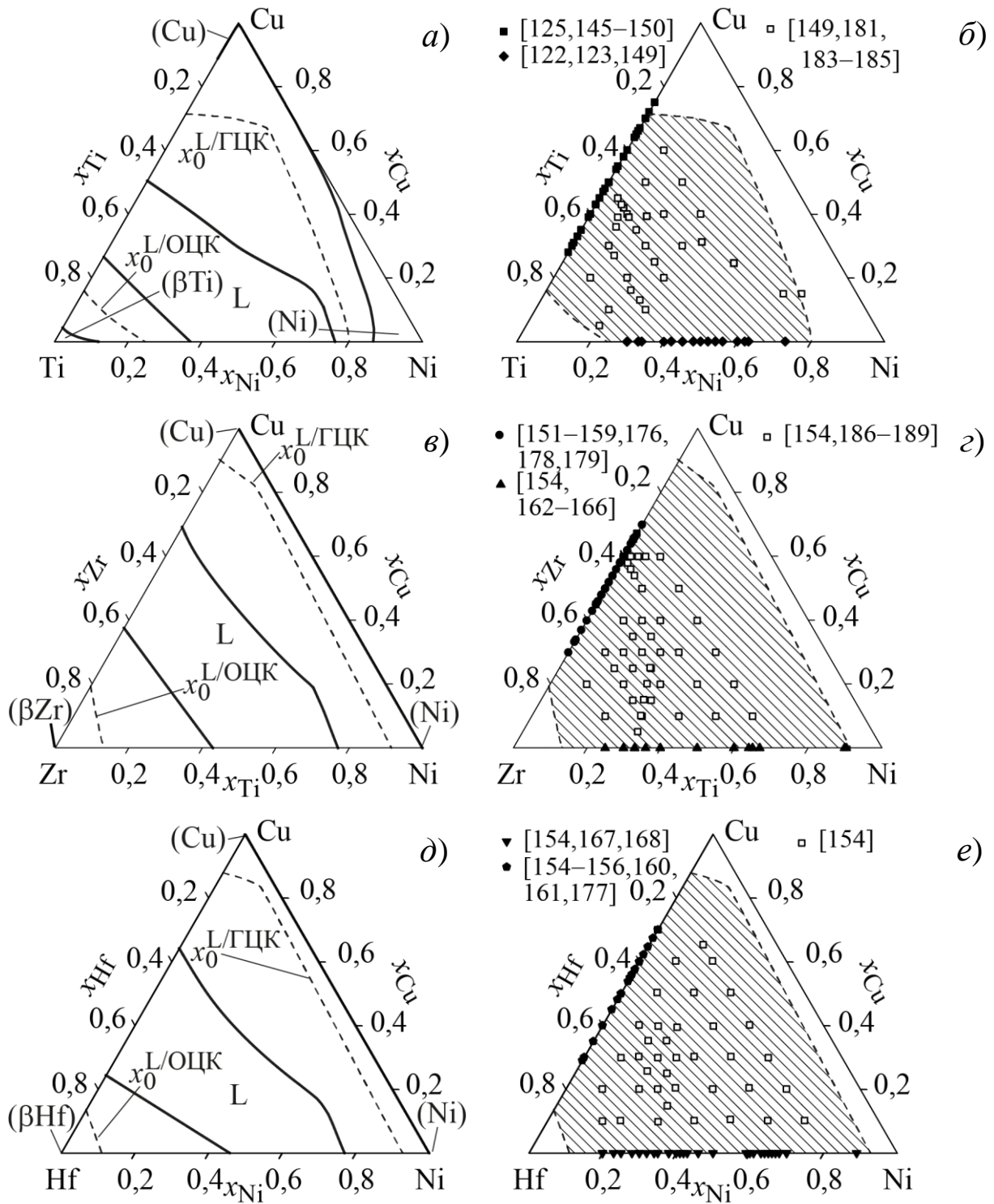


Рисунок 107 – Ізотермічні перерізи метастабільних фазових діаграм систем Cu–Ni–Ti (a), Cu–Ni–Zr (v) і Cu–Ni–Hf (d) при 800 К.

Прогнозовані концентраційні області аморфізації (показані штриховкою) розплавів Cu–Ni–Ti (б), Cu–Ni–Zr (z) і Cu–Ni–Hf (e).

Відомі з експерименту склади аморфних сплавів (показані символами)

(L, (Cu,Ni), ( $\beta$ Ti), ( $\beta$ Zr) та ( $\beta$ Hf)) та відповідні двофазні області. Також на рисунках 107, *a, в, д*, показано положення ліній  $x_0^{L/\Gamma\text{ЦК}}$  (де  $\Gamma\text{ЦК}$  – (Cu,Ni)-фаза) та  $x_0^{L/\text{ОЦК}}$  (де  $\text{ОЦК}$  – ( $\beta$ Ti), ( $\beta$ Zr) та ( $\beta$ Hf) фази). Комбінуванням ліній  $x_0^{L/\Gamma\text{ЦК}}$  та  $x_0^{L/\text{ОЦК}}$  були прогнозовані концентраційні області аморфізації рідких сплавів, показані на рисунках 107, *б, г, е*, низхідним штрихуванням. Вони становлять  $x_{\text{Ti}} \approx 0,18 \dots 0,84$  [233] для системи Cu–Ni–Ti,  $x_{\text{Zr}} \approx 0,11 \dots 0,85$  [233] для системи Cu–Ni–Zr та  $x_{\text{Hf}} \approx 0,07 \dots 0,88$  [233] для системи Cu–Ni–Hf. На даних рисунках символами також показані склади аморфних сплавів, відомі з експерименту.

**Системи Fe–Ti–Zr і Fe–Ti–Hf** відносяться до першого типу, тому на розрахованих для них ізотермічних перерізах присутні тільки однофазні і двофазні поля, рисунки 108, *a* і *в*. Результати проведених нами розрахунків дозволяють прогнозувати концентраційні області аморфізації в області складів  $x_{\text{Fe}} \approx 0,22 \dots 0,67$  [233] для системи Fe–Ti–Zr і в області складів  $x_{\text{Fe}} \approx 0,38 \dots 0,82$  [233] для системи Fe–Ti–Hf, рисунки 108, *б* і *г*.

**Системи Fe–Ni–Ti, Fe–Ni–Zr та Fe–Ni–Hf** утворені двома перехідними металами другої половини 3*d*-ряду (залізом і нікелем) і одним IVB-металом. Нікель і високотемпературна модифікація заліза відносяться до різних структурних типів. Тобто, у відповідності до запропонованої вище класифікації, ці системи відносяться до другого типу, і визначальну роль на ізотермічних перерізах при 800 К відіграють трифазні області L + ( $\alpha$ Fe) + ( $\gamma$ Fe,Ni), як це видно з рисунків 109, *a, в, д*. Також на цьому рисунку показано положення ліній  $x_0^{L/\Gamma\text{ЦК}}$  (де  $\Gamma\text{ЦК}$  – ( $\gamma$ Fe,Ni)-фаза),  $x_0^{L/\text{ОЦК}}$  (де  $\text{ОЦК}$  – ( $\alpha$ Fe), ( $\beta$ Ti), ( $\beta$ Zr) та ( $\beta$ Hf) фази). Склади експериментально одержаних в роботах різних авторів аморфних сплавів позначені на цих рисунках символами. Як видно з цих рисунків, для системи Fe–Ni–Zr концентраційна область аморфізації розплавів експериментально досліджена фрагментарно, а для систем Fe–Ni–Ti та Fe–Ni–Hf не досліджена. Ґрунтуючись на нашому прогнозі, можна

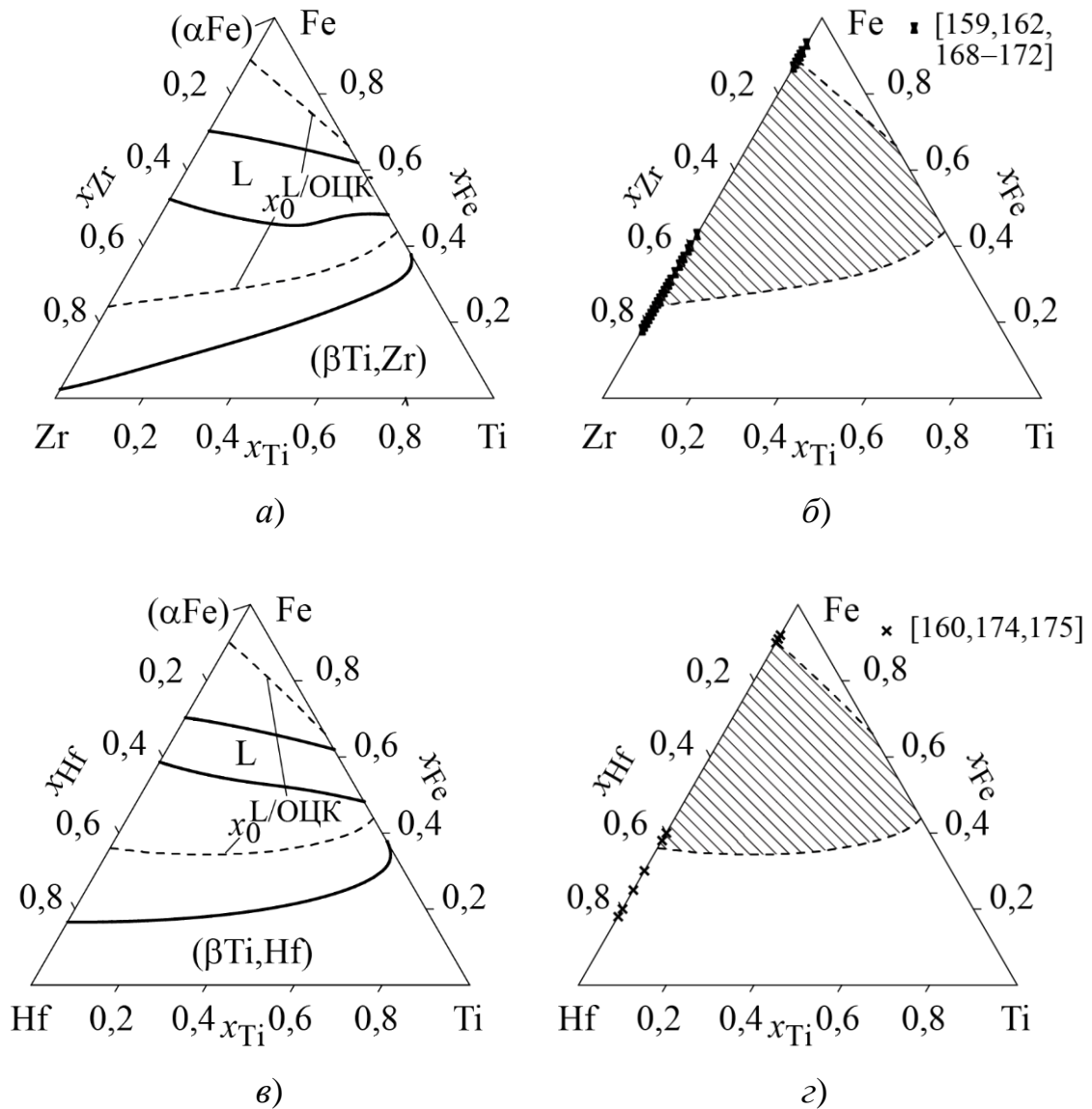


Рисунок 108 – Ізотермічні перерізи діаграм метастабільних фазових перетворень в системах Fe–Ti–Zr (а) і Fe–Ti–Hf (в) при 800 К. Прогнозовані концентраційні області аморфізації (показані штриховкою) розплавів Fe–Ti–Zr (б) і Fe–Ti–Hf (г). Відомі з експерименту склади аморфних сплавів (показані символами)

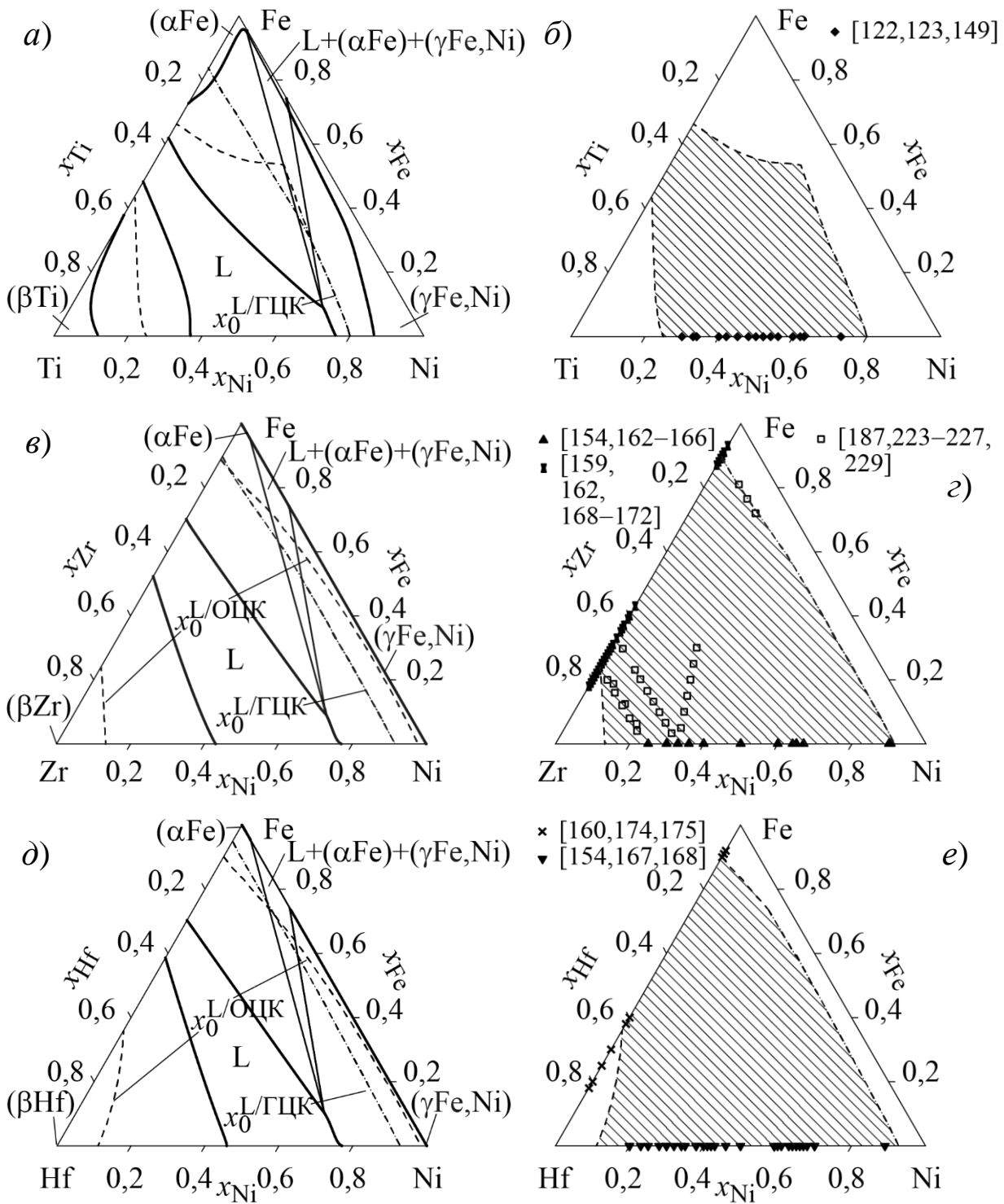


Рисунок 109 – Ізотермічні перерізи діаграм метастабільних фазових перетворень в системах Fe–Ni–Ti (a), Fe–Ni–Zr (c) і Fe–Ni–Hf (e) при 800 К. Прогнозовані концентраційні області аморфізації (показані штриховкою) розплавів Fe–Ni–Ti (b), Fe–Ni–Zr (d) і Fe–Ni–Hf (f). Відомі з експерименту склади аморфних сплавів показані символами

очікувати успішного отримання трикомпонентних аморфних сплавів Fe–Ni–Zr загартуванням з рідини в значно ширших концентраційних областях, ніж відомо з експерименту, а саме в області  $x_{Zr} \approx 0,09 \dots 0,81$  [233], рисунок 109, з). Прогнозована концентраційна область аморфізації рідких сплавів Fe–Ni–Ti (рисунок 109, б) має складну форму, обмежену лінією  $x_0^{L/\Gamma\text{ЦК}}$  з боку сплавів, багатих на титан, і ділянками ліній  $x_0^{L/\Gamma\text{ЦК}}$  та  $x_0^{L/\text{ОЦК}}$  з боку системи залізо–нікель. Наближено цю концентраційну область можна визначити як  $x_{Ti} \approx 0,20 \dots 0,66$  [233]. Для системи Fe–Ni–Hf прогнозована область аморфізації становить  $x_{Hf} \approx 0,08 \dots 0,78$  [233], рисунок 109, е. Слід зауважити, що прогнозовані концентраційні області аморфізації рідких сплавів систем Fe–Ni–Ti і Fe–Ni–Hf задовільно узгоджуються з наявними даними про склади аморфних сплавів у двокомпонентних граничних системах.

На рисунках 110, а, в, д показані результати розрахунку метастабільних ізотермічних перерізів систем **Cu–Fe–IVB–Me** при 800 К [232, 234]. Визначальну роль на цих перерізах належить трикомпонентній області  $L + (\alpha\text{Fe}) + (\text{Cu})$ , яка у випадку систем Cu–Fe–Zr і Cu–Fe–Hf є дотичною до мідно-залізної сторони концентраційного трикутника, а у випадку системи Cu–Fe–Ti відділена від неї двофазною областю  $(\alpha\text{Fe}) + (\text{Cu})$ . Також на рисунках 110, а, в, д показано положення ліній  $x_0^{L/\Gamma\text{ЦК}}$  (де  $\Gamma\text{ЦК}$  –  $(\gamma\text{Fe})$  та  $(\text{Cu})$  фази) і  $x_0^{L/\text{ОЦК}}$  (де  $\text{ОЦК}$  –  $(\alpha\text{Fe})$ ,  $(\beta\text{Ti})$ ,  $(\beta\text{Zr})$ ) або  $(\beta\text{Hf})$  фази). На рисунках 110, б, з, е низхідним штрихуванням показані прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів систем Cu–Fe–IVB–Me, визначені шляхом узагальнення положень ліній  $x_0^{L/\Gamma\text{ЦК}}$  і  $x_0^{L/\text{ОЦК}}$  при 800 К. Прогнозовані області складів становлять  $x_{Ti} \approx 0,18 \dots 0,78$  [233] для системи Cu–Fe–Ti (рисунок 110(7.9), б),  $x_{Zr} \approx 0,08 \dots 0,81$  [233] для системи Cu–Fe–Zr (рисунок 110(7.9), з) і  $x_{Hf} \approx 0,09 \dots 0,78$  [233] для системи Cu–Fe–Hf (рисунок 110, д). Можна відзначити, що всі відомі склади трикомпонентних аморфних сплавів систем Cu–Fe–Ti і Cu–Fe–Zr потрапляють в прогнозовані концентраційні області аморфізації.



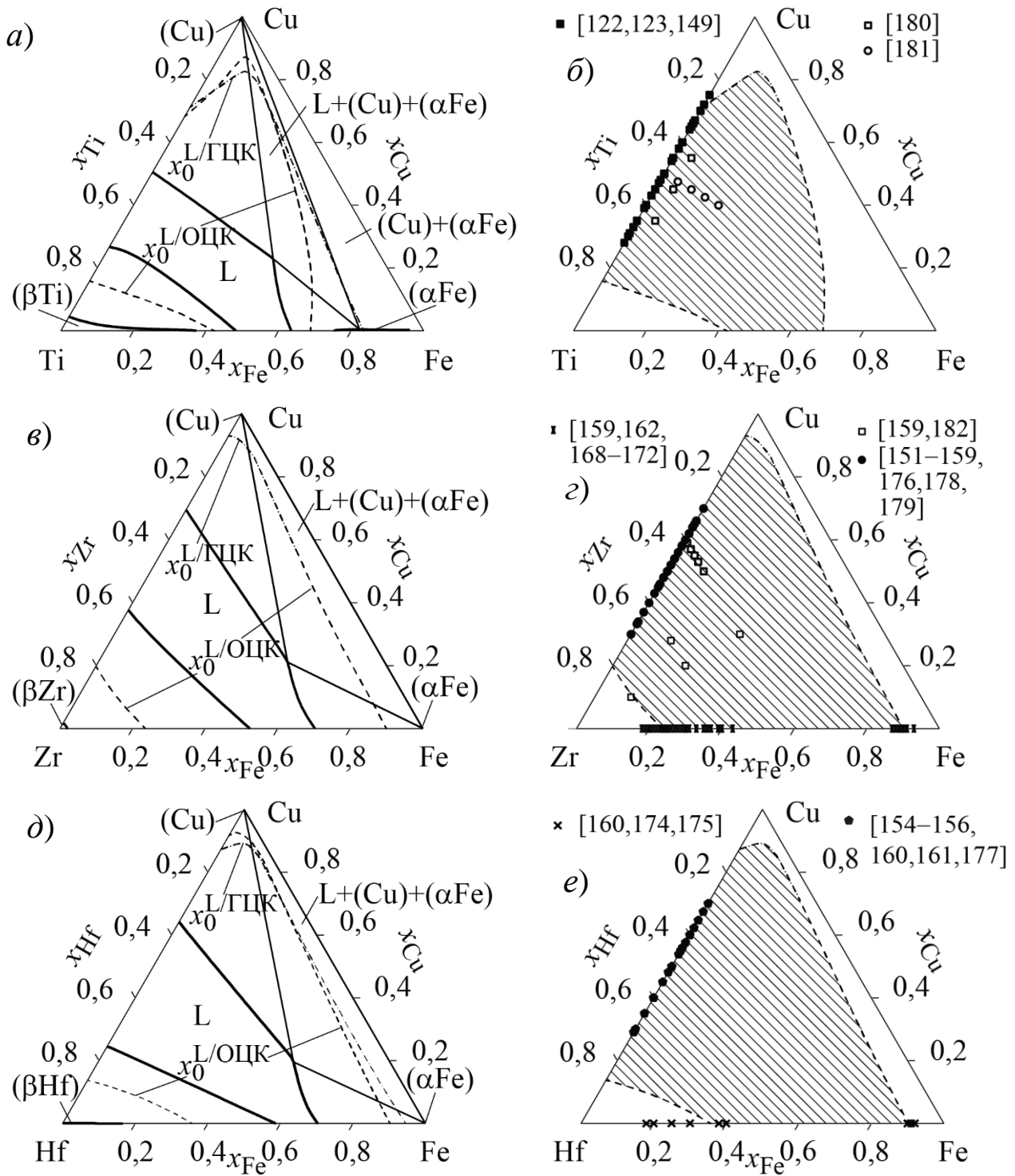


Рисунок 110 – Ізотермічні перерізи метастабільних фазових діаграм систем Cu–Fe–Ti (a), Cu–Fe–Zr (e) і Cu–Fe–Hf (d) при 800 К і прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів Cu–Fe–Ti (б), Cu–Fe–Zr (z) і Cu–Fe–Hf (e) (показані штриховкою).

Відомі з експерименту склади аморфних сплавів показані

СИМВОЛАМИ

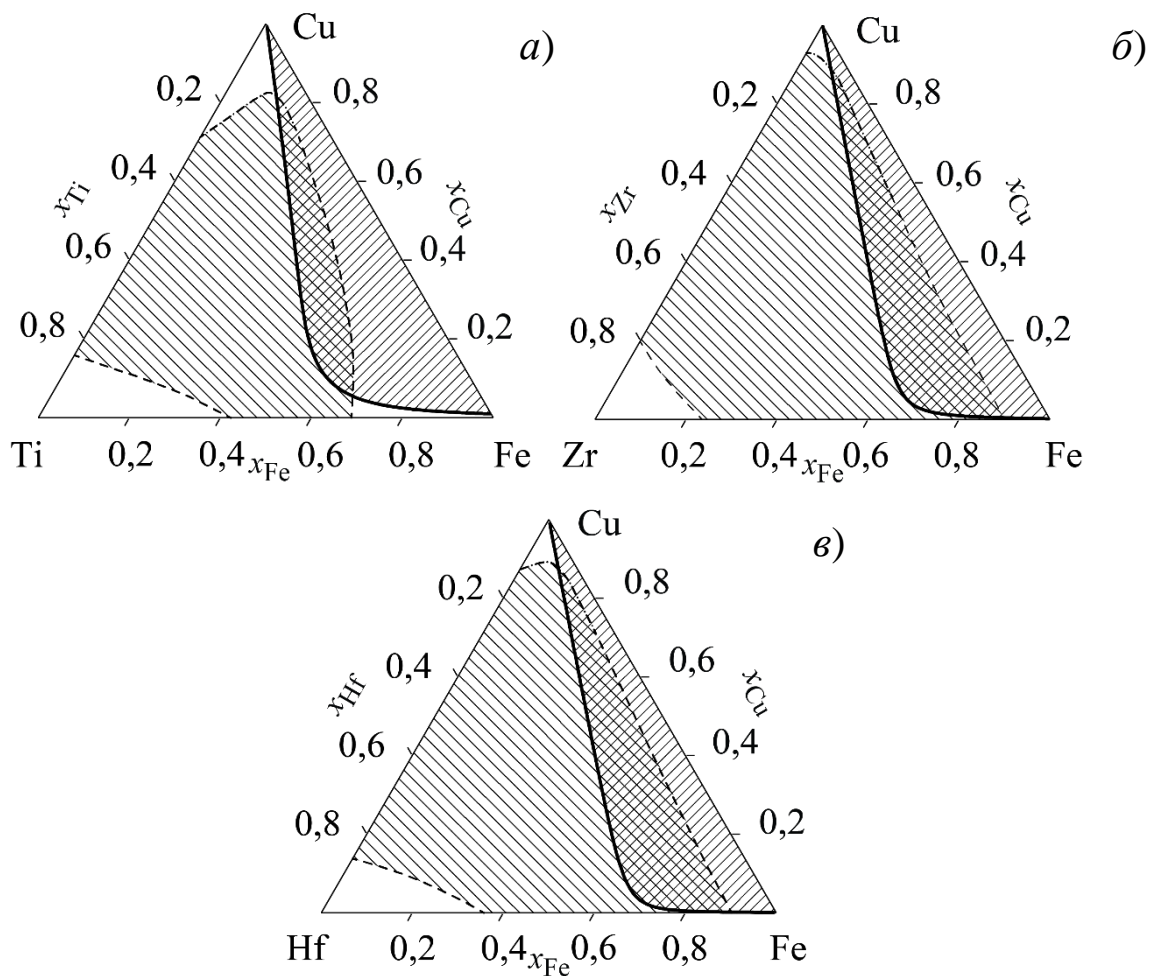


Рисунок 111 – Перетин концентраційні області аморфізації і купола незмішуваності переохолоджених рідких сплавів при 800 К систем: Cu–Fe–Ti (а), Cu–Fe–Zr (б) і Cu–Fe–Hf (в)

На рисунку 111 для кожної із систем Cu–Fe–IVB–Me показано перетин прогнозованої концентраційні області аморфізації з куполом незмішуваності переохолоджених рідких сплавів. Можливий перебіг розшарування переохолоджених розплавів цих систем, багатих на мідь і залізо, обговорювався нами раніше в пункті 3.3.2, а розраховані проєкції куполу незмішуваності були представлені на рисунку 46. Було зазначено, що топологія купола

незмішуваності подібна для всіх розглянутих систем, що пов'язано з подібним характером взаємодії компонентів в них, а максимальний вміст третього компонента в розшарованих розплавах Cu–Fe–Me досягає  $x_{Me} \approx 0,30$ . Концентраційна область незмішуваності переохолоджених розплавів при 800 К обмежена ізотермою  $x^{sep}$  і показана на рисунку 111 висхідним штрихуванням. У цій області аморфізації переохолодженого розплаву передує його розшарування. Тому для сплавів, які попадають в область перекриття обговорюваних областей, можна очікувати формування двофазної аморфної структури. Для даних систем це припущення потребує експериментального підтвердження.

Підбиваючи підсумки представлених в даному підрозділі розрахунків для трикомпонентних систем і результатів їхнього порівняння з відомими складами трикомпонентних аморфних сплавів, необхідно зазначити наступне. В системах Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr концентраційні області аморфізації досліджені детально, а дані про склади двокомпонентних і трикомпонентних аморфних сплавів добре узгоджуються і взаємно доповнюють одне одного. Порівнюючи цю інформацію з результатами прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів трикомпонентних систем Cu–Ti–Zr (рисунок 103, б), Ni–Ti–Zr (рисунок 106, е) Cu–Ni–Ti (рисунок 107, б), Cu–Ni–Zr (рисунок 107, з) і Cu–Ni–Hf (рисунок 107, е) можна відзначити їх однозначну відповідність. Необхідно підкреслити, що зазначена для цих систем відповідність прогнозованих концентраційних областей аморфізації і відомих з експерименту складів аморфних сплавів не є результатом підгонки розрахунків і прийнятих критеріїв до експериментальної інформації. Таким чином, запропонована в [21, 57, 74, 77–80, 82,91] методика прогнозування складів двокомпонентних аморфних сплавів з успіхом поширюється на трикомпонентні сплави. Результати,

одержані для систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr, є тому підтвердженням. Ця методика дозволяє в рамках єдиного підходу узагальнити відомі дані про склади дво- і трикомпонентних сплавів систем і прогнозувати границі концентраційних областей аморфізації із середньою похибкою, що не перевищує 10 % (ат.).

Для систем Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Ti–Hf, Fe–Ni–Zr і Ni–Zr–Hf, в яких інформація про склади аморфних сплавів носить фрагментарний характер, розрахунки прогнозують їх одержання в концентраційних областях, значно ширших, ніж відомо натепер з експерименту, як це видно з відповідних рисунків для цих систем: Cu–Fe–Ti (рисунок 110, б), Cu–Fe–Zr (рисунок 110, з), Cu–Ti–Hf (рисунок 104, б), Fe–Ni–Zr (рисунок 109, з), Ni–Zr–Hf (рисунок 106, з).

Запропонований підхід дозволяє зробити ґрунтовний прогноз концентраційних областей аморфізації для розплавів систем, в яких це явище не досліджене – Cu–Fe–Hf (рисунок 110, е), Fe–Ni–Ti (рисунок 109, б), Fe–Ni–Hf (рисунок 109, е), Fe–Ti–Zr (рисунок 108, б) і Fe–Ti–Hf (рисунок 108, з) або для систем, для яких наявна інформація тільки про одиночні склади аморфних сплавів – Ni–Ti–Hf (рисунок 106, б) і Cu–Zr–Hf (рисунок 105, б).

Таким чином, розглянута методика прогнозування концентраційних областей аморфізації і запропонована база параметрів моделей термодинамічних властивостей фаз можуть бути обґрунтовано використані для поширення запропонованого підходу на системи з більшим числом компонентів. Такими об'єктами для моделювання стали п'ятикомпонентні системи Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf, і граничні чотирикомпонентні системи, що обмежують їх.

## **6.5 Результати прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів чотирикомпонентних систем**

Розпочнемо розгляд результатів розрахунків для чотирикомпонентних систем на прикладі системи **Cu–Ni–Ti–Zr**, яка привертає до себе увагу через те, що, по-перше, є обмежуючою для двох аморфоутворюючих п'ятикомпонентних систем, які розглядаються в даній роботі в якості модельних, і, по-друге, є цікавою як приклад системи, для якої досліджена аморфізація розплавів в кожній з обмежуючих граничних дво- або трикомпонентних систем, і одержані чотирикомпонентні аморфні сплави.

На рисунку 112 показані метастабільні фазові діаграми за участю переохолоджених розплавів системи, розраховані уздовж променевих перерізів  $\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{--Cu}$ ,  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{--Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{--Ti}$  і  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{--Zr}$ . Для кожного випадку з боку чистого металу на діаграмах показаний переріз солідуса і ліквідуса відповідної фази на основі чистого компонента, а також показано положення відповідних ліній  $T_0^{L/\phi}$ . З протилежного боку для перерізів  $\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{--Cu}$  і  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{--Ni}$  показана лінія метастабільного ліквідуса ( $\beta\text{Ti,Zr}$ )-фази, а для перерізів  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{--Ti}$  і  $\text{Cu}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{--Zr}$  – ( $\text{Cu,Ni}$ )-фази. З цього боку перерізів лінії  $T_0^{L/\phi}$  відсутні у зв'язку з тим, що у відповідних трикомпонентних системах еквіатомні сплави потрапляють в прогнозовану концентраційну область аморфізації, як це видно з рисунків 107, *з*, і *б*.

Для кожного з перерізів спостерігається концентраційна область термодинамічної стабільності переохолодженої рідкої фази відносно граничних твердих розчинів. Таким чином, у рамках прийнятих уявлень для розглянутих перерізів прогнозовані області аморфізації розплавів загартуванням складають: переріз  $\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{--Cu}$

$x_{Cu} = 0 \dots 0,85$ , переріз  $Cu_{0,33}Ti_{0,33}Zr_{0,33}-Ni$   $x_{Ni} = 0 \dots 0,83$ , переріз  $Cu_{0,33}Ni_{0,33}Zr_{0,33}-Ti$   $x_{Ti} = 0 \dots 0,74$  і переріз  $Cu_{0,33}Ni_{0,33}Ti_{0,33}-Zr$   $x_{Zr} = 0 \dots 0,77$ . Відповідно до результатів розрахунків, найбільші за протяжністю концентраційні інтервали аморфізації спостерігається для променевих перерізів по концентрації нікелю і міді. Сплав екіатомного складу  $Cu_{0,25}Ni_{0,25}Ti_{0,25}Zr_{0,25}$  (на кожному з перерізів він позначений вертикальною лінією) потрапляє у прогнозований інтервал аморфізації.

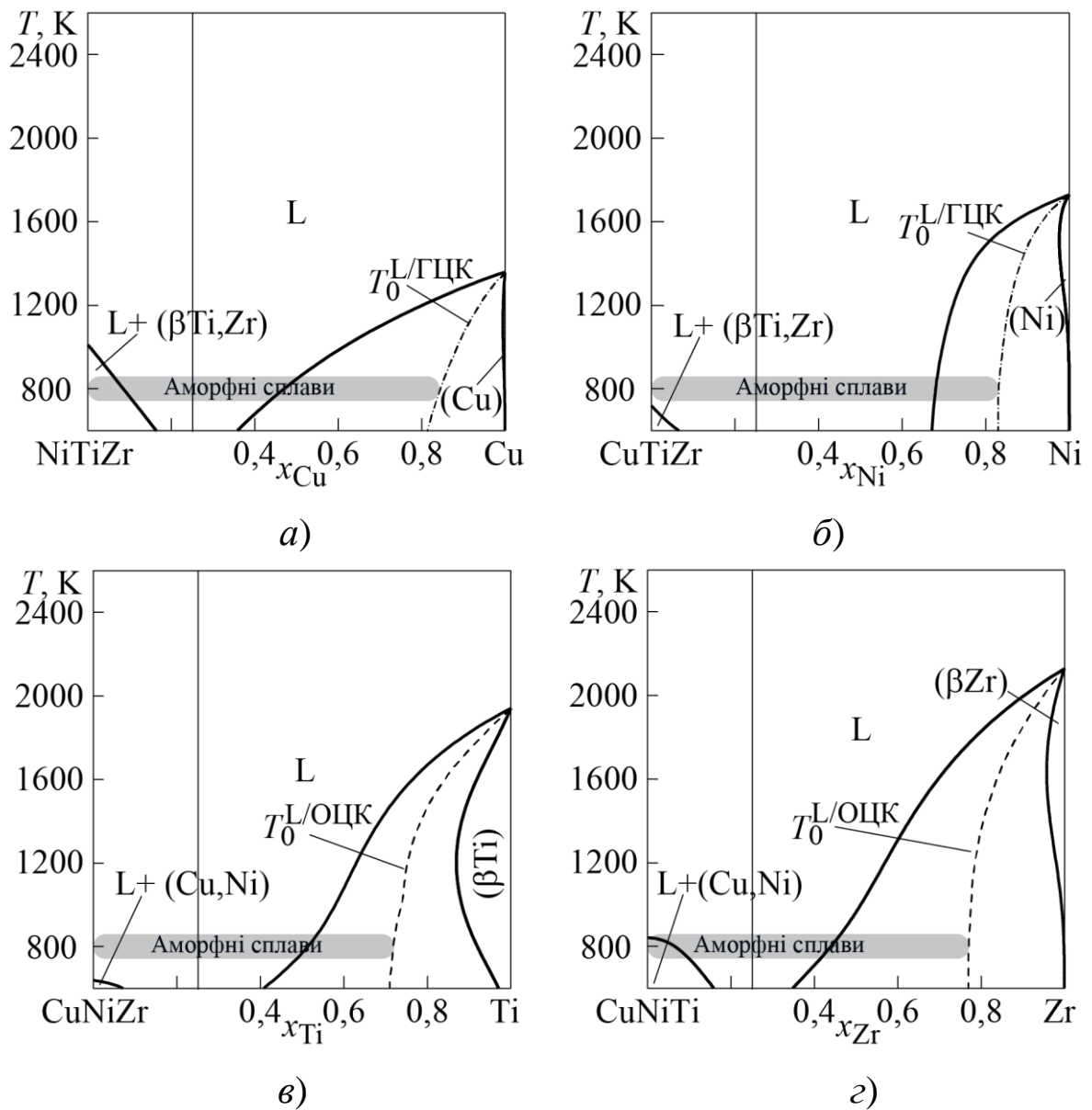


Рисунок 112 – Метастабільні фазові діаграми системи  $Cu-Ni-Ti-Zr$  вздовж перерізів  $Ni_{0,33}Ti_{0,33}Zr_{0,33}-Cu$  (а),  $Cu_{0,33}Ti_{0,33}Zr_{0,33}-Ni$  (б),  $Cu_{0,33}Ni_{0,33}Zr_{0,33}-Ti$  (в) і  $Cu_{0,33}Ni_{0,33}Ti_{0,33}-Zr$  (г)

На рисунку 113 на розгорнутих концентраційних тетраедрах показано прогнозовані області аморфізації для обмежуючих дво- і трикомпонентних систем в чотирикомпонентних **системах Cu–Ni–Ti–Zr та Cu–Ni–Ti–Hf**. На цьому рисунку символами позначені експериментальні склади аморфних сплавів: круглими символами для двокомпонентних систем і трикутними символами для трикомпонентних систем. Як видно з рисунка і як обговорювалось вище, спостерігається задовільна відповідність між експериментальними даними про склади аморфних сплавів в граничних двокомпонентних і трикомпонентних системах та прогнозованими концентраційними областями аморфізації.

На рисунку 114 показано, як прогнозована область аморфізації сплавів систем Cu–Ni–Ti–Zr та Cu–Ni–Ti–Hf розташовується в об'ємі відповідних концентраційних тетраедрів. Проведені розрахунки задовільно узгоджуються зі складами експериментально отриманих аморфних сплавів Cu–Ni–Ti–Zr [235], які показані на рисунку 114 (7.15), *а* кубиками. Задовільна відповідність спостерігається і щодо складів експериментально отриманих аморфних сплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf [236] та [237], які показані на рисунку 114, *б*. Сплави екваіомного складу  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}$  та  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}$  знаходяться практично в центрі прогнозованих концентраційних областей аморфізації.

Як було зазначено вище, система Cu–Ni–Ti–Zr була спеціально обрана нами в якості прикладу ефективного застосування запропонованої методики для багатоконпонентних систем. Проведені для неї розрахунки вдало узагальнюють експериментальну інформацію про склади аморфних сплавів для дво-, три- і чотирикомпонентної систем, а прогнозована концентраційна область аморфізації без будь якої підгонки результатів знаходяться у чіткій відповідності до наявних експериментальних даних.

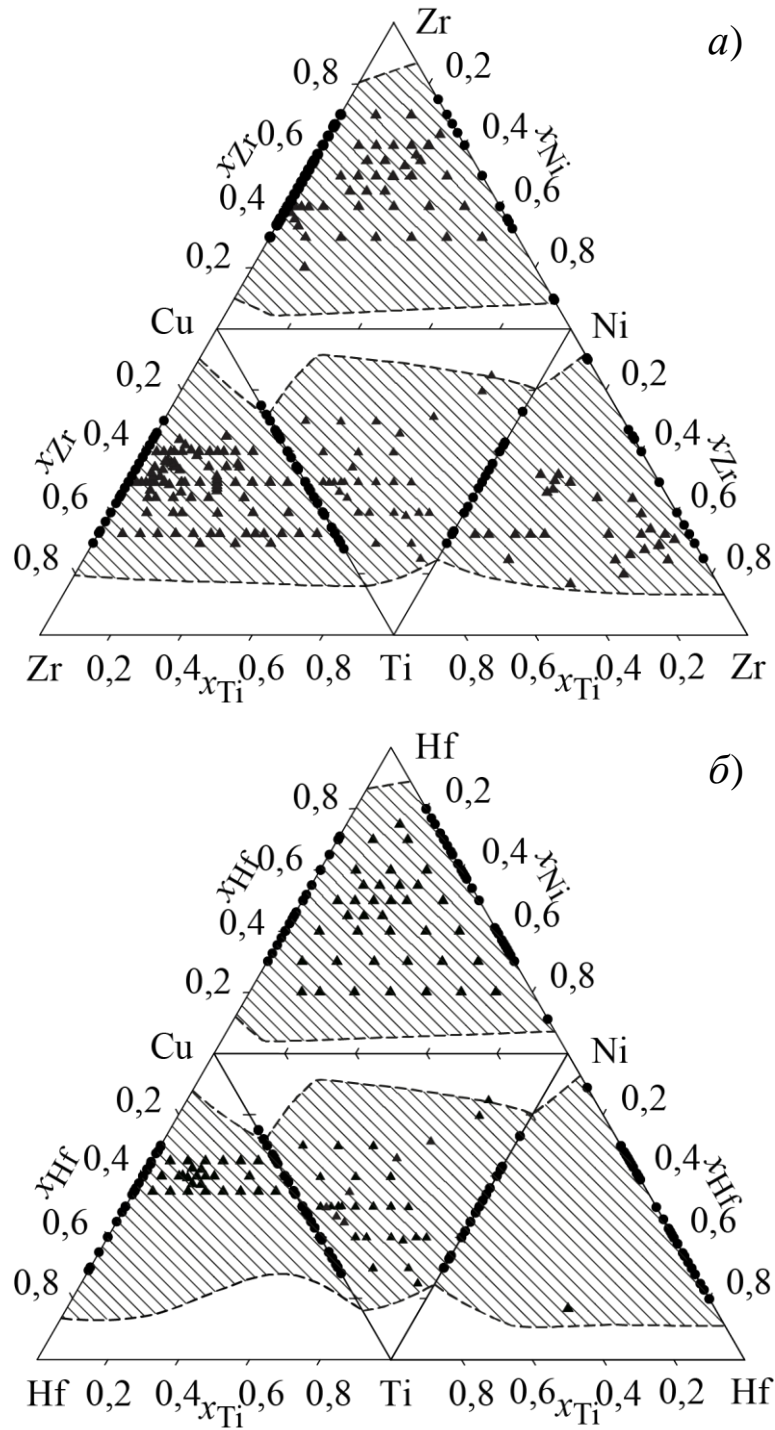


Рисунок 113 – Прогнозовані і експериментальні склади аморфних сплавів граничних чотирьохкомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr (а) і Cu–Ni–Ti–Hf (б)



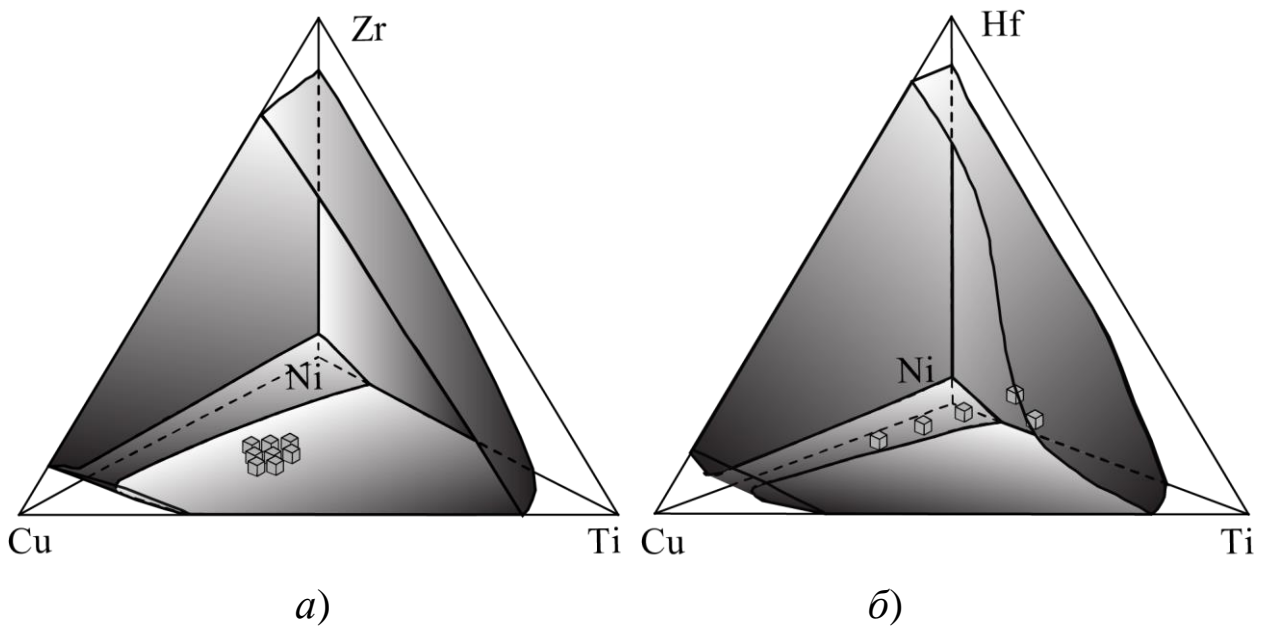


Рисунок 114 – Прогнозовані концентраційні простори аморфізації розплавів і експериментальні склади аморфних сплавів чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr (а) і Cu–Ni–Ti–Hf (б), та експериментальні дані щодо складів аморфних сплавів системи Cu–Ni–Ti–Zr [235] і системи Cu–Ni–Ti–Hf [236] та [237]

Розгляд системи Cu–Ni–Ti–Hf дозволяє зрозуміти, яким чином використання запропонованого підходу дозволяє доповнити обмежені дані про склади аморфних сплавів в ній і визначити в цілому концентраційний простір аморфізації розплавів загартуванням з рідини.

Наступний приклад для **системи Fe–Ni–Ti–Hf** демонструє ефективність даної методики у випадку прогнозування концентраційної області аморфізації в системі, для якої наявна тільки інформація про склади двокомпонентних аморфних сплавів. Ця чотирикомпонентна система входить до складу п'ятикомпонентної системи Cu–Fe–Ni–Ti–Hf. На рисунку 115 показані результати розрахунків вздовж променевих перерізів  $Ni_{0,33}Ti_{0,33}Hf_{0,33}-Fe$ ,  $Fe_{0,33}Ti_{0,33}Hf_{0,33}-Ni$ ,  $Fe_{0,33}Ni_{0,33}Hf_{0,33}-Ti$  і  $Fe_{0,33}Ni_{0,33}Ti_{0,33}-Hf$ . Прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації в кожному з перерізів починаються з відповідного

еквіатомного трикомпонентного сплаву і становлять  $x_{\text{Fe}} = 0 \dots 0,80$  для перерізу  $\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{--Fe}$ ,  $x_{\text{Ni}} = 0 \dots 0,85$  для перерізу  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{--Ni}$ ,  $x_{\text{Ti}} = 0 \dots 0,62$  для перерізу  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{--Ti}$  та  $x_{\text{Hf}} = 0 \dots 0,72$  для перерізу  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{--Hf}$ .

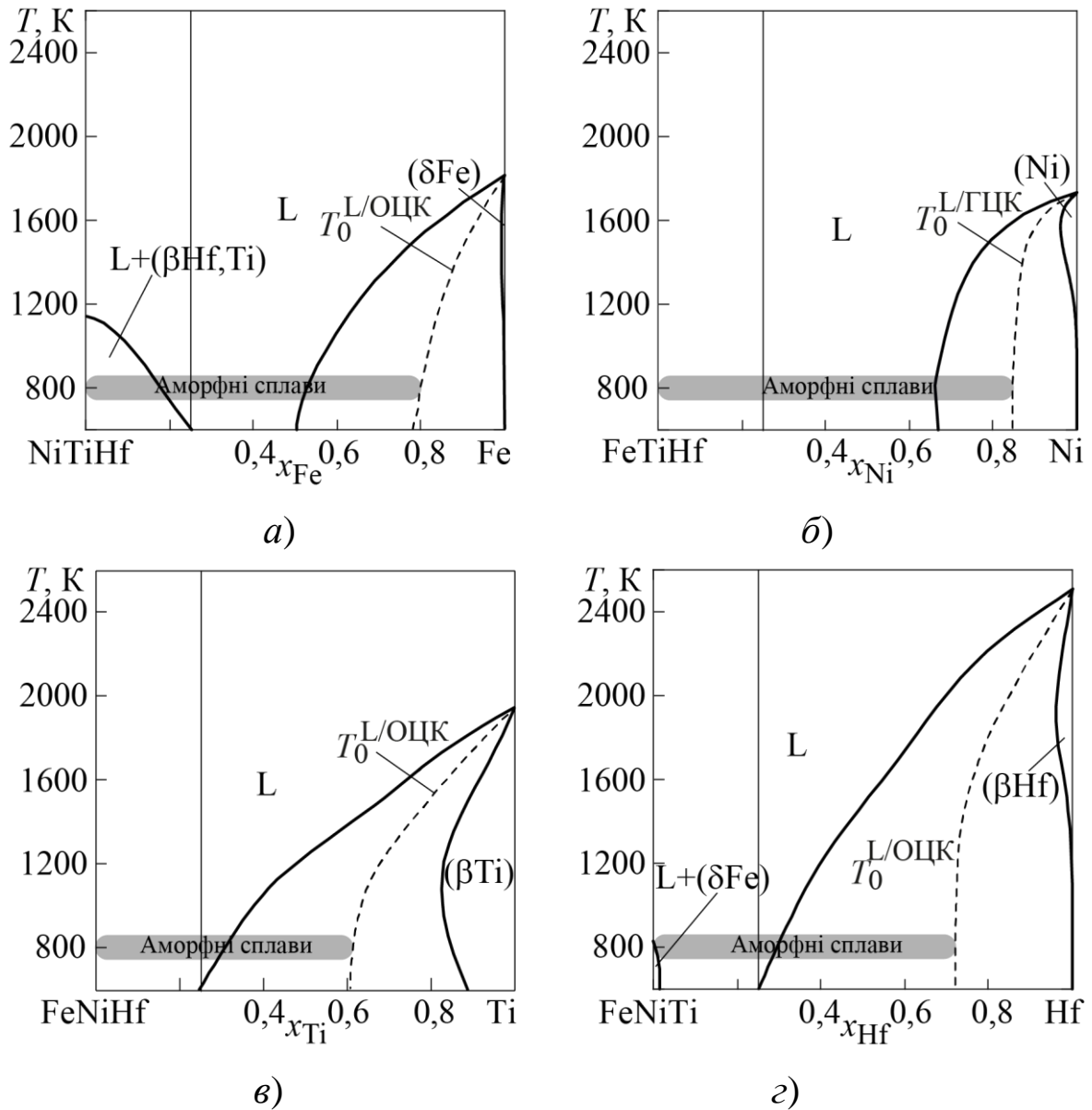


Рисунок 115 – Метастабільні фазові діаграми системи Fe–Ni–Ti–Hf уздовж перерізів  $\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{--Fe}$  (а),  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{--Ni}$  (б),  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{--Ti}$  (в) і  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{--Hf}$  (з) і прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації

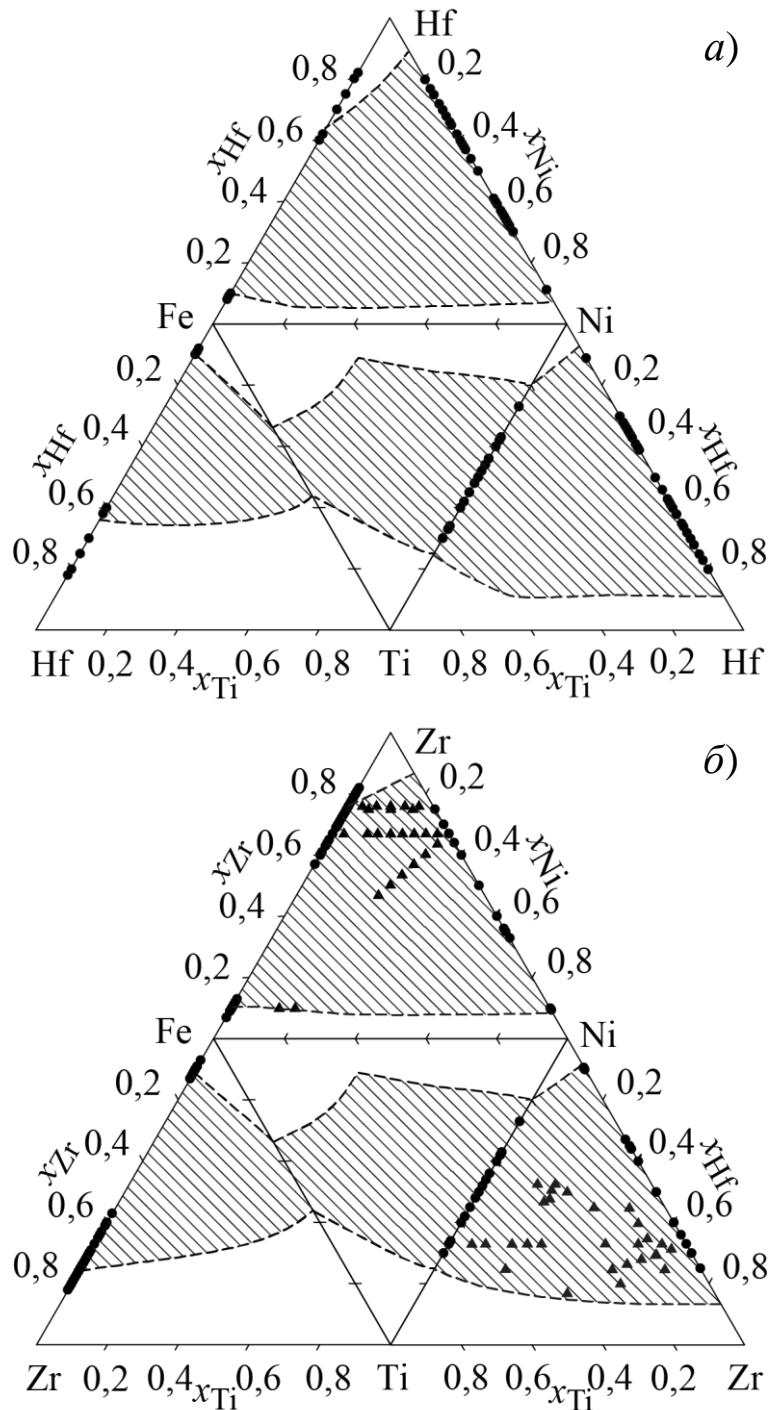


Рисунок 116 – Прогнозовані і експериментальні склади аморфних сплавів граничних систем чотирьохкомпонентних систем Fe–Ni–Ti–Hf (a) і Fe–Ni–Ti–Zr (б)

Рисунок 116, a демонструє відповідність прогнозованої області аморфізації розплавів Fe–Ni–Ti–Hf експериментальним складам двокомпонентних аморфних сплавів, які показані на сторонах концентраційних трикутників круглими символами. Одночасно,

концентраційні області, показані штриховкою, є прогнозованими областями аморфізації відповідних трикомпонентних розплавів, які обмежують концентраційний простір в чотирикомпонентній системі.

Прогнозований концентраційний простір аморфізації розплавів Fe–Ni–Ti–Hf показано в концентраційному тетраедрі на рисунку 117, а. До нього потрапляє одержаний експериментально [238] аморфний сплав еквіатомного складу  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}$ .

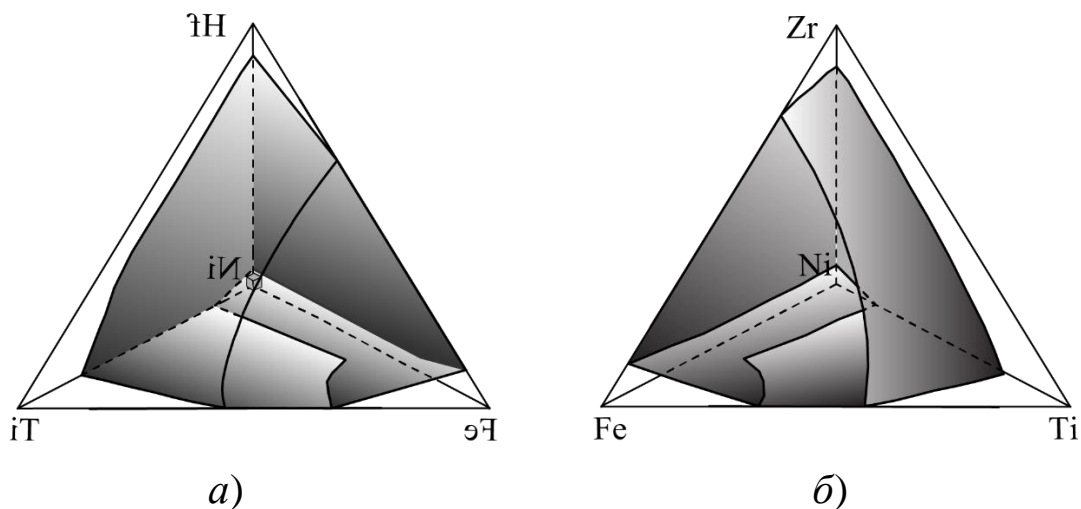


Рисунок 117 – Прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів і експериментальні склади аморфних сплавів чотирикомпонентних систем Fe–Ni–Ti–Hf (а) і Fe–Ni–Ti–Zr (б), та склад аморфного сплаву  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}$  [238]

Для системи **Fe–Ni–Ti–Zr** на рисунку 118 представлені розраховані метастабільні фазові діаграми вздовж перерізів  $\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{–Fe}$ ,  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{–Ni}$ ,  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Zr}_{0,33}\text{–Ti}$  і  $\text{Fe}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{–Zr}$  і прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації рідких сплавів. Рисунок 116, б демонструє відповідність прогнозованої концентроційної області аморфізації розплавів Fe–Ni–Ti–Hf експериментальним складам двокомпонентних і трикомпонентних аморфних сплавів. Прогнозований концентраційний простір аморфізації розплавів Fe–Ni–Ti–Zr показано в концентраційному тетраедрі на рисунку 117, б.

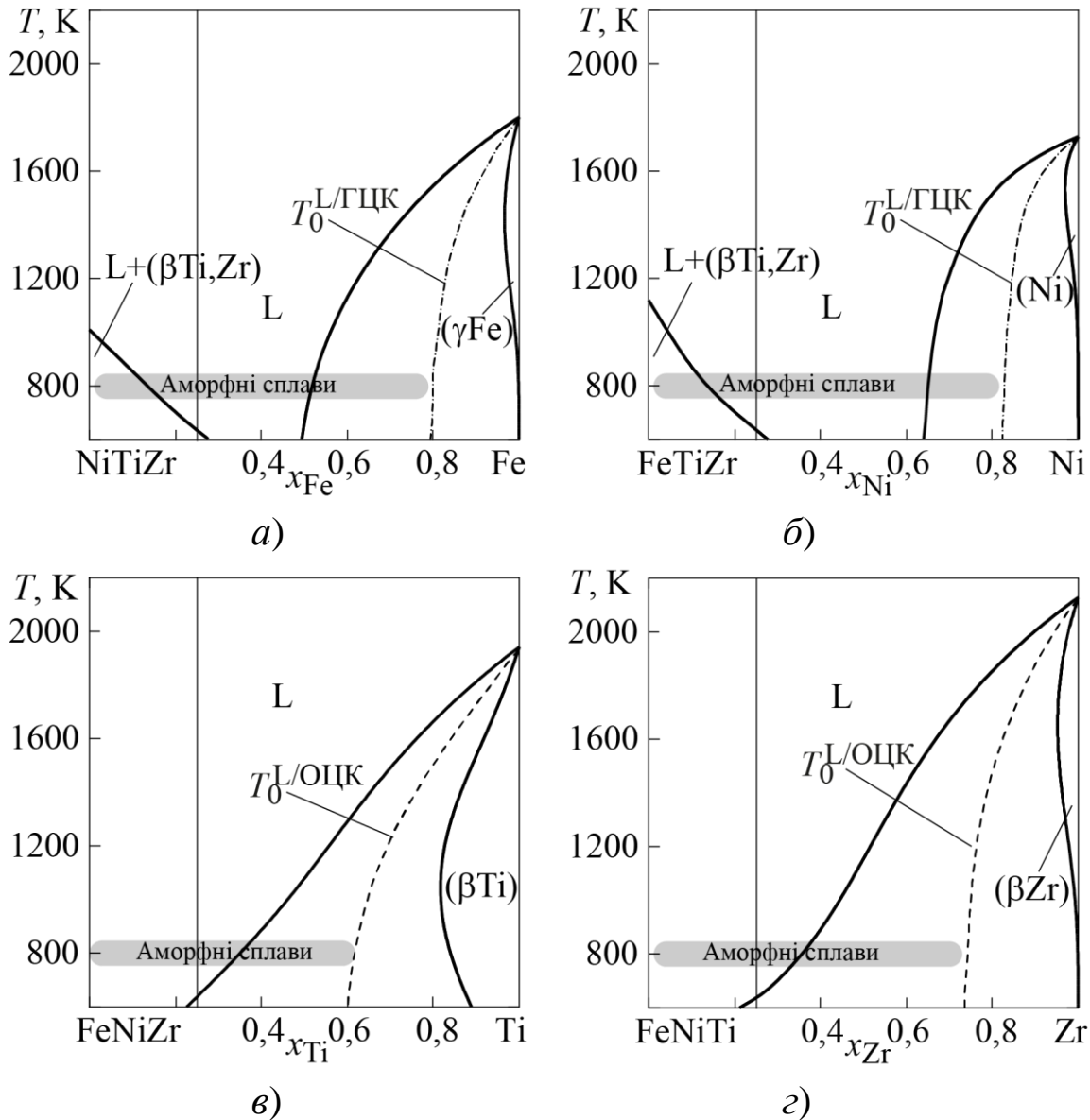


Рисунок 118 – Метастабільні фазові діаграми системи Fe–Ni–Ti–Zr уздовж перерізів  $Ni_{0,33}Ti_{0,33}Zr_{0,33}$ –Fe (а),  $Fe_{0,33}Ti_{0,33}Zr_{0,33}$ –Ni (б),  $Fe_{0,33}Ni_{0,33}Zr_{0,33}$ –Ti (в) і  $Fe_{0,33}Ni_{0,33}Ti_{0,33}$ –Zr (г) і прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації

У таблиці 13 зібрана інформація про прогнозовані інтервали аморфізації вздовж сорока восьми променевих перерізів у дванадцяти чотирикомпонентних системах. Як впливає з результатів розрахунків, у кожній з чотирикомпонентних систем еквіатомний сплав може бути отриманий загартуванням з рідини у аморфному стані.

**Таблиця 13 – Прогнозовані інтервали аморфізації рідких сплавів  
вздовж променевих перерізів чотирикомпонентних систем**

Переріз	Інтервал аморфізації	Переріз	Інтервал аморфізації
Система Cu–Fe–Ni–Ti		Система Cu–Ni–Ti–Hf	
FeNiTi–Cu	$x_{Cu} = 0 \dots 0,78$	NiTiHf–Cu	$x_{Cu} = 0 \dots 0,83$
CuNiTi–Fe	$x_{Fe} = 0 \dots 0,80$	CuTiHf–Ni	$x_{Ni} = 0 \dots 0,85$
CuFeTi–Ni	$x_{Ni} = 0 \dots 0,56$	CuNiHf–Ti	$x_{Ti} = 0 \dots 0,73$
CuFeNi–Ti	$x_{Ti} = 0 \dots 0,77$	CuNiTi–Hf	$x_{Hf} = 0 \dots 0,79$
Система Cu–Fe–Ni–Zr		Система Cu–Ni–Zr–Hf	
FeNiZr–Cu	$x_{Cu} = 0 \dots 0,78$	NiZrHf–Cu	$x_{Cu} = 0 \dots 0,88$
CuNiZr–Fe	$x_{Fe} = 0 \dots 0,72$	CuZrHf–Ni	$x_{Ni} = 0 \dots 0,89$
CuFeZr–Ni	$x_{Ni} = 0 \dots 0,76$	CuNiHf–Zr	$x_{Zr} = 0 \dots 0,77$
CuFeNi–Zr	$x_{Zr} = 0 \dots 0,83$	CuNiZr–Hf	$x_{Hf} = 0 \dots 0,81$
Система Cu–Fe–Ni–Hf		Система Cu–Ti–Zr–Hf	
FeNiHf–Cu	$x_{Cu} = 0 \dots 0,86$	TiZrHf–Cu	$x_{Cu} = 0,19 \dots 0,86$
CuNiHf–Fe	$x_{Fe} = 0 \dots 0,84$	CuZrHf–Ti	$x_{Ti} = 0 \dots 0,40$
CuFeHf–Ni	$x_{Ni} = 0 \dots 0,82$	CuTiHf–Zr	$x_{Zr} = 0 \dots 0,42$
CuFeNi–Hf	$x_{Hf} = 0 \dots 0,83$	CuTiZr–Hf	$x_{Hf} = 0 \dots 0,42$
Система Cu–Fe–Ti–Zr		Система Fe–Ni–Ti–Zr	
FeTiZr–Cu	$x_{Cu} = 0 \dots 0,87$	NiTiZr–Fe	$x_{Fe} = 0 \dots 0,80$
CuTiZr–Fe	$x_{Fe} = 0 \dots 0,81$	FeTiZr–Ni	$x_{Ni} = 0 \dots 0,83$
CuFeZr–Ti	$x_{Ti} = 0 \dots 0,65$	FeNiZr–Ti	$x_{Ti} = 0 \dots 0,62$
CuFeTi–Zr	$x_{Zr} = 0 \dots 0,69$	FeNiTi–Zr	$x_{Zr} = 0 \dots 0,74$
Система Cu–Fe–Ti–Hf		Система Fe–Ni–Ti–Hf	
FeTiHf–Cu	$x_{Cu} = 0 \dots 0,86$	NiTiHf–Fe	$x_{Fe} = 0 \dots 0,80$
CuTiHf–Fe	$x_{Fe} = 0 \dots 0,79$	FeTiHf–Ni	$x_{Ni} = 0 \dots 0,85$
CuFeHf–Ti	$x_{Ti} = 0 \dots 0,49$	FeNiHf–Ti	$x_{Ti} = 0 \dots 0,62$
CuFeTi–Hf	$x_{Hf} = 0 \dots 0,68$	FeNiTi–Hf	$x_{Hf} = 0 \dots 0,72$
Система Cu–Ni–Ti–Zr		Система Ni–Ti–Zr–Hf	
NiTiZr–Cu	$x_{Cu} = 0 \dots 0,85$	TiZrHf–Ni	$x_{Ni} = 0,14 \dots 0,90$
CuTiZr–Ni	$x_{Ni} = 0 \dots 0,83$	NiZrHf–Ti	$x_{Ti} = 0 \dots 0,55$
CuNiZr–Ti	$x_{Ti} = 0 \dots 0,74$	NiTiHf–Zr	$x_{Zr} = 0 \dots 0,61$
CuNiTi–Zr	$x_{Zr} = 0 \dots 0,77$	NiTiZr–Hf	$x_{Hf} = 0 \dots 0,66$

Таким чином, розрахунки метастабільних фазових пертворень між переохолодженою рідиною і граничними твердими розчинами підтверджують відомі склади аморфних сплавів чотирикомпонентних систем Cu–Ni–Ti–Zr, Cu–Ni–Ti–Hf і Fe–Ni–Ti–Hf, а також дозволяють прогнозувати обширні концентраційні області аморфізації розплавів в інших системах.

### **6.6 Результати прогнозування концентраційних областей аморфізації розплавів систем Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf**

На рисунку 119 показані результати розрахунку метастабільних фазових діаграм за участю переохолоджених розплавів уздовж політермічних перерізів п'ятикомпонентної системи **Cu–Ni–Ti–Zr–Hf**, які проходять від чистих компонентів до протилежних чотирикомпонентних еквіатомних сплавів. Виходячи з відносного положення ліній  $T_0^{L/\phi}$ , прогнозовані за результатами розрахунків інтервали аморфізації складають: переріз  $\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Cu}$  –  $x_{\text{Cu}} = 0 \dots 0,85$ ; переріз  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Ni}$  –  $x_{\text{Ni}} = 0 \dots 0,87$ ; переріз  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Ti}$  –  $x_{\text{Ti}} = 0 \dots 0,65$ ; переріз  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Zr}$  –  $x_{\text{Zr}} = 0 \dots 0,69$  і переріз  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{--Hf}$  –  $x_{\text{Hf}} = 0 \dots 0,72$ .

Найбільший за протяжністю інтервал аморфізації спостерігається уздовж перерізів  $\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Cu}$  і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Ni}$ . Протяжність інтервалів аморфізації уздовж перерізів по концентрації IVB-металів виявляється меншою. Можливим поясненням цього є необхідність мати у розплаві досить високу концентрацію нікелю і міді. Для сплавів перерізів  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Ti}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Zr}$  і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{--Hf}$ , які потрапляють у прогнозований інтервал аморфізації, виконується умова  $x_{\text{Cu}} + x_{\text{Ni}} > 0,15$ .

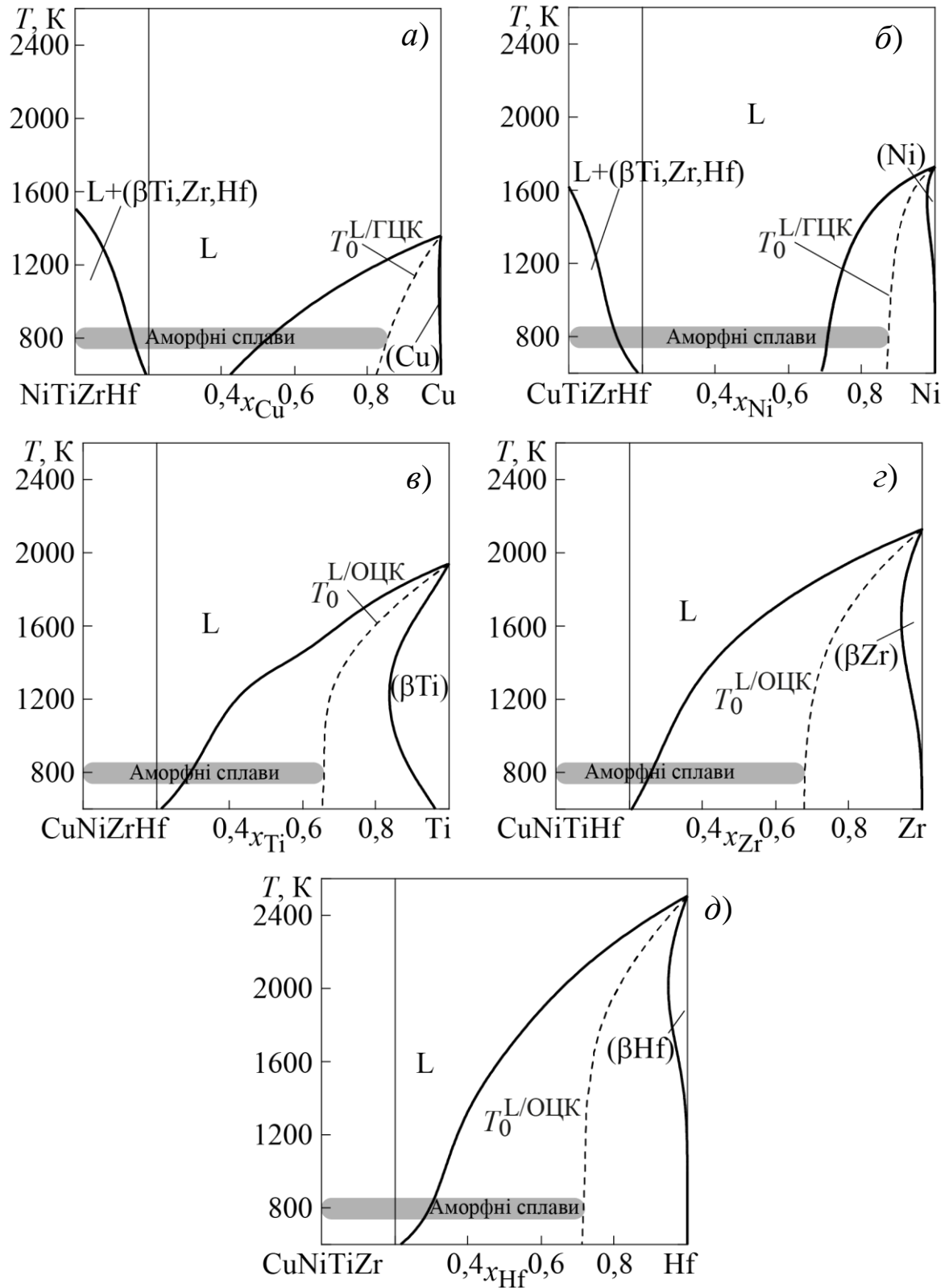


Рисунок 119 – Метастабільні фазові діаграми системи Cu–Ni–Ti–Zr–Hf уздовж перерізів  $\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Cu}$  (a),  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Ni}$  (б),  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Ti}$  (в),  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Zr}$  (г) і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{--Hf}$  (д) і прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації



Склад високоентропійного сплаву  $\text{Cu}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}\text{Hf}_{0,20}$  потрапляє у прогнозовану концентраційну область аморфізації загартуванням з рідини. Тим самим надано підтвердження відомому експериментальному факту про одержання еквіатомного сплаву  $\text{Cu}_{0,20}\text{Hf}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}$  в аморфному стані у вигляді у вигляді аморфних стрічок і прутків діаметром 1, 1,5 і 2 мм [34]. При цьому прогнозовані нами концентраційні інтервали аморфізації виявляються значно ширшими еквіатомного складу.

На рисунку 120 показані результати розрахунку метастабільних фазових діаграм за участю переохолоджених розплавів уздовж політермічних перерізів п'ятикомпонентної системи **Cu–Fe–Ni–Ti–Zr**, що проходять від чистих компонентів до протилежних чотирикомпонентних еквіатомних сплавів. Розрахунки були проведені в інтервалі температур від 600 до 2600 К. Виходячи з відносного положення ліній  $T_0^{L/\phi}$ , прогнозовані інтервали аморфізації складають: переріз  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{--Fe} - x_{\text{Fe}} = 0 \dots 0,69$ ; переріз  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{--Cu} - x_{\text{Cu}} = 0 \dots 0,84$ ; переріз  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{--Ni} - x_{\text{Ni}} = 0 \dots 0,78$ ; переріз  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{--Ti} - x_{\text{Ti}} = 0 \dots 0,71$  і переріз  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{--Zr} - x_{\text{Zr}} = 0 \dots 0,77$ . Найбільший за протяжністю інтервал аморфізації спостерігається уздовж перерізів  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{--Cu}$  і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{--Ni}$ .

Результати розрахунку діаграм метастабільних фазових перетворень і прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації розплавів уздовж перерізів  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Cu}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Fe}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Ni}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Ti}$  і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{--Hf}$ , що з'єднують чисті метали з еквіатомним сплавами в граничних чотирикомпонентних системах п'ятикомпонентної системи **Cu–Fe–Ni–Ti–Hf**, представлені на рисунку 121. Прогнозовані за результатами розрахунків інтервали аморфізації складають: переріз  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Fe} - x_{\text{Fe}} = 0 \dots 0,75$ ; переріз  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{--Cu} - x_{\text{Cu}} = 0 \dots 0,85$ ;

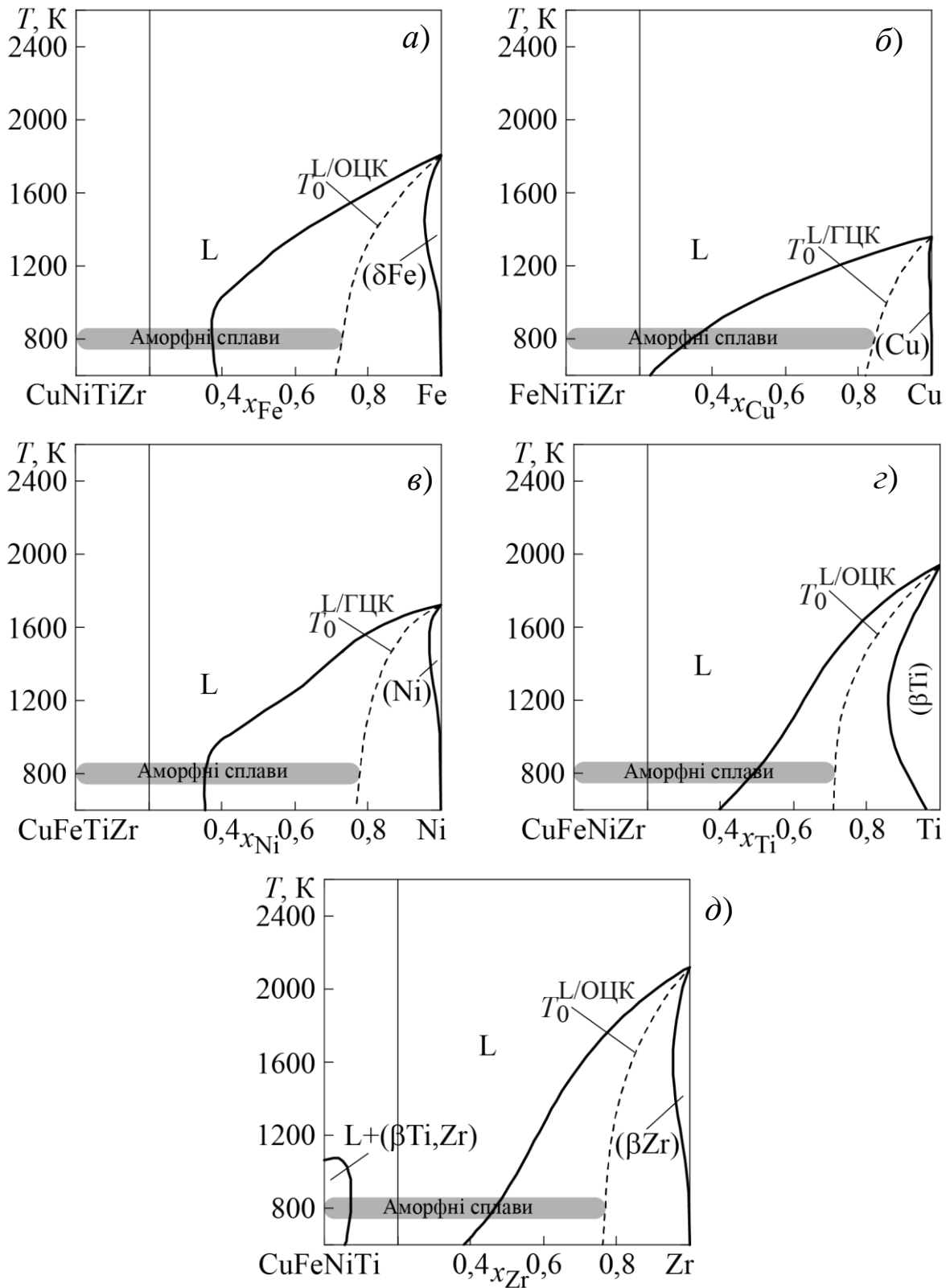


Рисунок 120 – Метастабільні фазові діаграми системи  $\text{Cu-Fe-Ni-Ti-Zr}$  уздовж перерізів  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{-Fe}$  (а),  $\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{-Cu}$  (б),  $\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{-Ni}$  (в),  $\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{-Ti}$  (г) і  $\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{-Zr}$  (д) і прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації

переріз  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Ni}$  –  $x_{\text{Ni}} = 0 \dots 0,80$ ; переріз  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Ti}$  –  $x_{\text{Ti}} = 0 \dots 0,65$  і переріз  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{-Hf}$  –  $x_{\text{Hf}} = 0 \dots 0,77$ . У відповідності до результатів розрахунків, високоентропійні сплави  $\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}$  і  $\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,20}$  потрапляють у прогнозовані концентраційні області аморфізації загартуванням з рідини. В таблиці 14 зібрана інформація про прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації рідких сплавів вздовж променевих перерізів розглянутих п'ятикомпонентних систем. Для кожного з перерізів спостерігається доволі широкий прогнозований інтервал аморфізації.

З результатів, які містяться в таблиці 14, неважко помітити, що найбільші за протяжністю концентраційні інтервали аморфізації в системах  $\text{Cu-Fe-Ni-Ti-Zr}$  і  $\text{Cu-Fe-Ni-Ti-Hf}$  спостерігаються вздовж перерізів  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{-Cu}$  і  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Cu}$  відповідно. Важче пояснити, чому така найбільша протяжність спостерігається саме вздовж променів по концентрації міді. Адже для системи  $\text{Cu-Ni-Ti-Zr-Hf}$  найбільша протяжність концентраційного інтервалу аморфізації була встановлена для променю  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Ni}$  по концентрації нікелю. В роботі [80] цей факт був пов'язаний з тим, що нікель є найбільш сильним акцептором електронів серед металів, що утворюють систему  $\text{Cu-Ni-Ti-Zr-Hf}$ . В системах  $\text{Cu-Fe-Ni-Ti-Zr}$  і  $\text{Cu-Fe-Ni-Ti-Hf}$  він також залишається найбільш сильним акцептором електронів серед металів, що їх утворюють, але прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації вздовж перерізів  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{-Ni}$  і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{-Ni}$  не є переважаючими по протяжності.

Таким чином, проведені розрахунки показали, що реалізована раніше для двокомпонентних систем методика прогнозування концентраційних інтервалів аморфізації розплавів, яка заснована на розрахунку в рамках CALPHAD-методу метастабільних фазових

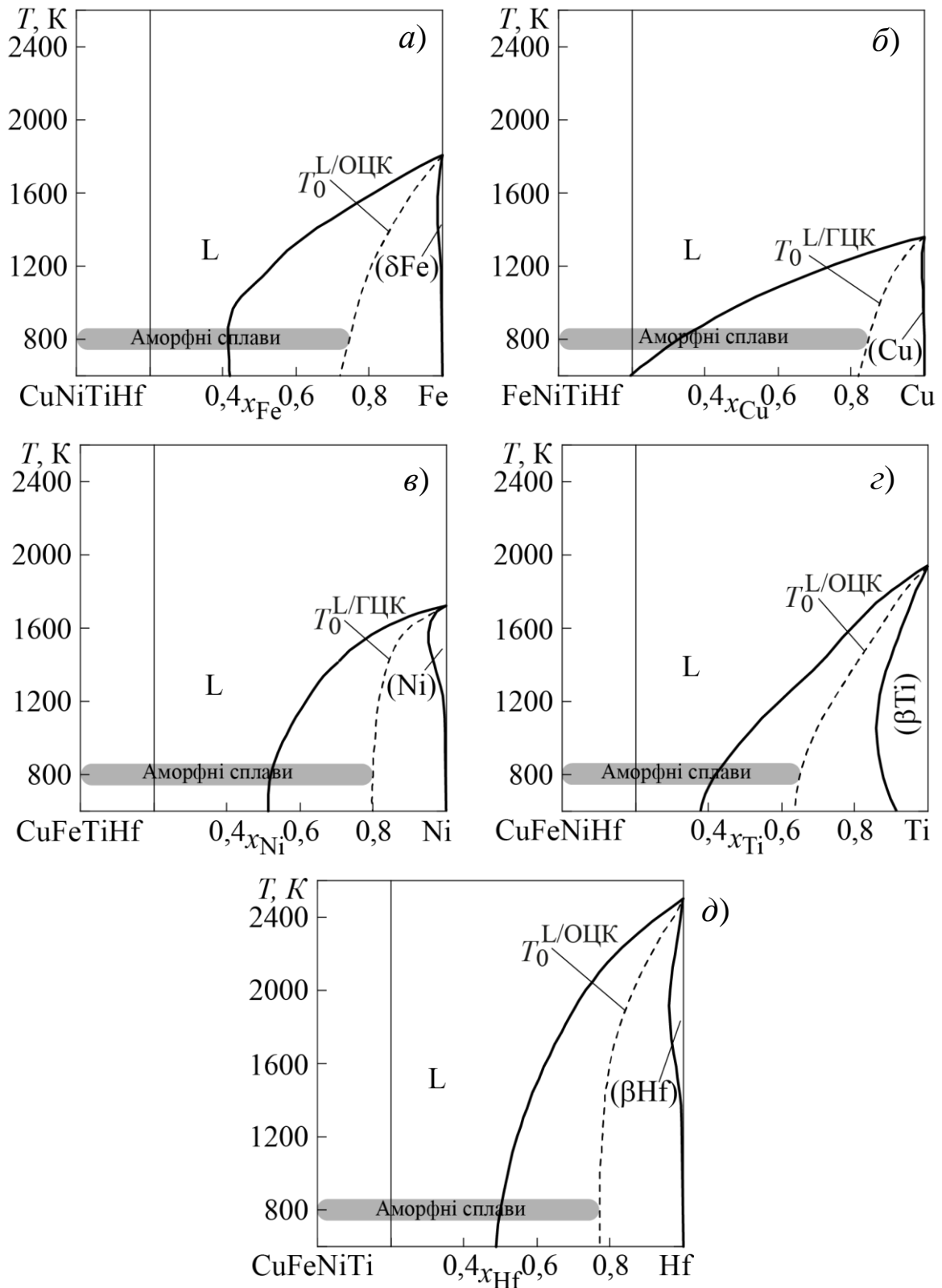


Рисунок 121 – Метастабільні фазові діаграми системи  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Ti}-\text{Hf}$  уздовж перерізів  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}-\text{Fe}$  (а),  $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}-\text{Cu}$  (б),  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}-\text{Ni}$  (в),  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}-\text{Ti}$  (з) і  $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}-\text{Hf}$  (д) і прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації

Таблиця 14 – Прогнозовані концентраційні інтервали аморфізації  
рідких сплавів систем Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf  
і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf

Переріз	Прогнозований концентраційний інтервал
<b>Система Cu–Fe–Ni–Ti–Zr</b>	
FeNiTiZr–Cu	$x_{Cu} = 0 \dots 0,84$
CuNiTiZr–Fe	$x_{Fe} = 0 \dots 0,69$
CuFeTiZr–Ni	$x_{Ni} = 0 \dots 0,78$
CuFeNiZr–Ti	$x_{Ti} = 0 \dots 0,71$
CuFeNiTi–Zr	$x_{Zr} = 0 \dots 0,77$
<b>Система Cu–Fe–Ni–Ti–Hf</b>	
FeNiTiHf–Cu	$x_{Cu} = 0 \dots 0,85$
CuNiTiHf–Fe	$x_{Fe} = 0 \dots 0,75$
CuFeTiHf–Ni	$x_{Ni} = 0 \dots 0,80$
CuFeNiHf–Ti	$x_{Ti} = 0 \dots 0,65$
CuFeNiTi–Hf	$x_{Hf} = 0 \dots 0,77$
<b>Система Cu–Ni–Ti–Zr–Hf</b>	
NiTiZrHf–Cu	$x_{Cu} = 0 \dots 0,85$
CuTiZrHf–Ni	$x_{Ni} = 0 \dots 0,87$
CuNiZrHf–Ti	$x_{Ti} = 0 \dots 0,65$
CuNiTiHf–Zr	$x_{Zr} = 0 \dots 0,69$
CuNiTiZr–Hf	$x_{Hf} = 0 \dots 0,72$

перетворень між переохолодженими розплавами і граничними твердими розчинами на основі чистих компонентів, може бути з успіхом застосована до трикомпонентних систем, а також до чотири- і п'ятикомпонентних систем. Отримані результати прогнозування задовільно узгоджуються з наявною експериментальною інформацією про склади аморфних сплавів в дво-, три- і багатоконпонентних системах. Результати прогнозування, отримані для систем з різною кількістю компонентів, внутрішньо несуперечливі і задовільно узгоджуються з існуючими концепціями і уявленнями.

Запропоновані бази даних можуть бути використані при пошуку нових складів аморфних сплавів на основі багатоконпонентної системи Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf фахівцями в галузі хімічного і фізичного матеріалознавства. Розроблені моделі температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей фаз можуть бути корисні при визначенні рушійних сил процесів, що перебігають в аморфних сплавах в ході їх подальшої термічної обробки і експлуатації виробів з них.

### **6.7 Фундаментальні фактори, які визначають утворення багатоконпонентних аморфних сплавів**

Для окреслення в рамках термодинамічного підходу фундаментальних факторів, які визначають здатність розплавів до аморфізації швидким загартуванням, необхідно спиратись тільки на цілком достовірні наукові факти, що можуть бути виокремлені, як на рівні експериментальної інформації про термодинамічні властивості аморфоутворюючих розплавів, так і за результатами їхнього надійного моделювання. В даному підрозділі такі факти будуть розглянуті у двох напрямках. Перший напрям охоплює глибину наших знань і уявлень при переході від експериментальних даних і їх емпіричних узагальнень до одержання модельних розрахунків і аналізу їх результатів. Другий напрямок дозволить розглянути варіативність одержаних результатів при збільшенні числа компонентів системи від двох до п'яти.

Первинною інформацією, яка була використана для розгляду питань, поставлених в даній роботі, стали термодинамічні властивості розплавів обмежувачих двокомпонентних і трикомпонентних систем. Термодинамічні функції змішування двокомпонентних рідких сплавів (Fe,Ni,Cu)–(Ti,Zr,Hf) є експериментально дослідженими, і для них відомі сильні від'ємні

відхилення термодинамічних властивостей від ідеальності: ентальпії змішування компонентів демонструють істотні від'ємні значення; термодинамічним активностям компонентів також властиві значні від'ємні відхилення від закону Рауля. Зіставленням ізотерм ентальпій змішування, отриманих при різних температурах, проведеним у відповідних роботах для систем Cu–Ti [21], Cu–Zr [74], Cu–Hf [82], Ni–Ti [52], Ni–Zr [53] і Ni–Hf [52], було показано, що температурна залежність  $\Delta_m H$  полягає у збільшенні абсолютних значень зі зменшенням температури. На збільшення від'ємних відхилень термодинамічних активностей компонентів розплавів від ідеальності зі зниженням температури також вказують результати дослідження термодинамічних активностей компонентів систем Cu–Zr [116] і Ni–Ti [117].

Відповідно до результатів експериментальних досліджень і термодинамічного опису систем, функція  $\Delta_m H$  в розплавах трикомпонентних аморфоутворюючих систем перехідних металів від'ємна або знаковмінна з переважанням від'ємних значень. Такий характер взаємодії компонентів відповідно до сучасних поглядів є характерним для аморфоутворюючих розплавів. Знакозмінний характер  $\Delta_m H$  може бути пов'язаний тільки з різницею знаків в розплавах обмежуючих двокомпонентних систем. Додатні ентальпії змішування в системах Cu–Ni, Cu–Fe є причиною зміни знаку у системах Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr, Cu–Fe–Hf. При цьому склади рідких сплавів, яким властиві додатні значення інтегральної ентальпії змішування, примикають лише до відповідної сторони концентраційного трикутника.

Аналізуючи для розглянутих трикомпонентних систем концентраційний хід функції  $\Delta_m H$  на трикутнику складів можна виокремити системи з домінуючою парною взаємодією і системи з двома сумірними по інтенсивності парними взаємодіями. При наявності домінуючої парної взаємодії більшість ізоентальпійних

ліній на ізотермах інтегральної ентальпії змішування, проходячи через трикутник, замикається на відповідній двокомпонентній системі. Серед розглянутих трикомпонентних систем такими є Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Ni–Hf, Fe–Ni–Ti, Fe–Ni–Zr, Fe–Ni–Hf. Для формування подібної топології функції  $\Delta_m H$  необхідно, щоб ентальпія змішування в домінуючій системі була набагато більш від'ємною, ніж в інших системах. Мінімальне значення функції в двокомпонентній системі з домінуючою парною взаємодією є мінімумом  $\Delta_m H$  в трикомпонентній системі. Домінуюча взаємодія спостерігається в системі, утвореній IVB-металом і металом, який є сильним акцептором електронів. Таким акцептором серед металів, що входять до складу систем, що розглядаються, є нікель.

Залізо і мідь, якім притаманні слабші у порівнянні з нікелем акцепторні властивості, утворюють з IVB-металами системи з сумірними по інтенсивності парними взаємодіями, що призводить до утворення на ізотермах  $\Delta_m H$  систем Cu–Fe–Ti, Cu–Fe–Zr і Cu–Fe–Hf сідловинних точок.

Спільною рисою більшості розглянутих трикомпонентних систем є знаходження мінімуму  $\Delta_m H$  в одній з граничних двокомпонентних систем. Для трикомпонентних систем з домінуючою парною взаємодією глобальний мінімум  $\Delta_m H$  знаходиться у відповідній двокомпонентній системі. Для трикомпонентних систем з двома сумірними по інтенсивності парними взаємодіями він знаходиться в двокомпонентній системі, утвореній IVB-металом з найбільш сильним акцептором із наявних (Fe–Ti для Cu–Fe–Ti, Fe–Zr для Cu–Fe–Zr і, Fe–Hf для Cu–Fe–Hf) або наявним акцептором з найбільш інтенсивним донором валентних електронів (Cu–Zr для Cu–Ti–Zr і Cu–Hf для Cu–Ti–Hf). Серед розглянутих трикомпонентних систем тільки в розплавах систем Fe–Ti–Zr і Ni–Ti–Zr мінімальні значення  $\Delta_m H$  знаходяться в трикомпонентній області.



Таким чином, встановлені в ході експериментальних досліджень особливості зміни інтегральної ентальпії змішування трикомпонентних розплавів, як за абсолютними значеннями, так і за їх концентраційним ходом, вказують на виключно важливу роль парних взаємодій компонентів. Ці парні взаємодії спостерігаються між пізними перехідними металами (Fe, Ni, Cu), які відіграють роль акцепторів електронів, та IVB-металами (Ti, Zr, Hf), яким в таких парах властива роль донорів електронів. Такий характер взаємодії компонентів визначає від'ємні відхилення від закону Рауля для термодинамічних функцій змішування розплавів, сприяє підвищенню їх термодинамічної стабільності і, тим самим, здатності до аморфізації. Безумовно, для точного опису ентальпії змішування переважної більшості трикомпонентних аморфоутворюючих розплавів мають бути враховані параметри потрібної взаємодії компонентів, але не вони, а саме подвійні взаємодії визначають спектр значень даної функції.

Експериментальні дані про температурну залежність термодинамічних властивостей розплавів перехідних металів з числом компонентів більше двох відсутні. Тому основним джерелом інформації про температурну залежність термодинамічних функцій змішування багатоконпонентних розплавів перехідних металів є результати їх моделювання. Велика різниця електронегативностей компонентів, які входять до складу аморфоутворюючих розплавів, і відомі з експерименту значні від'ємні відхилення термодинамічних функцій змішування від ідеальної поведінки дозволяють висловити припущення про можливу локалізацію хімічного зв'язку в розглянутих металічних розплавах і, як наслідок, про виникнення в них структурно-концентраційних неоднорідностей типу хімічної сполуки. Найбільш дієвим інструментом моделювання температурно-концентраційної

залежності термодинамічних властивостей таких розплавів є феноменологічна модель асоційованого розчину.

За результатами моделювання в рамках МАР встановлено, що в усіх розглянутих системах для всіх розрахованих надлишкових термодинамічних функцій змішування характерні від'ємні відхилення від ідеальності, про що свідчать від'ємні значення ентальпії змішування та надлишкових енергії Гіббса і ентропії змішування. Для надлишкової енергії Гіббса змішування трикомпонентних розплавів аморфоутворюючих систем від'ємні значення властиві сплавам на всьому концентраційному трикутнику або в його більшій частині, а мінімуми  $\Delta_m G^{ex}$  знаходяться в одній з граничних двокомпонентних систем. Для енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$  рідких сплавів трикомпонентних аморфоутворюючих систем характерною рисою є положення мінімуму функції всередині концентраційного трикутника. Це пояснюється значним внеском ідеальної складової в енергію Гіббса змішування.

Моделювання в рамках МАР показало, що зі зниженням температури від'ємні значення інтегральної ентальпії змішування  $\Delta_m H$  трикомпонентних розплавів збільшуються за абсолютною величиною. Ця тенденція зберігається в широкому температурному інтервалі, що охоплює існування рівноважних і переохолоджених розплавів. Подібний характер зміни інтегральної ентальпії змішування визначає знак і спектр значень надлишкової теплоємності розплавів  $\Delta C_p^{ex}$ , яка є додатною величиною в усьому інтервалі температур і концентрацій. Для надлишкової енергії Гіббса розплавів  $\Delta_m G^{ex}$  зі зниженням температури спостерігається монотонне зменшення значень. Таким чином, зі зниженням температури внесок  $\Delta_m G^{ex}$  в термодинамічну стабільність розплавів збільшується. При цьому значення енергії Гіббса змішування розплавів  $\Delta_m G$  незначно збільшуються зі зниженням температури. Це є наслідком зменшення за абсолютною величиною від'ємного

внеску ідеальної складової при пониженні температури, яке за темпом переважає збільшення абсолютних значень  $\Delta_m H$ .

Таким чином, як показали розрахунки в рамках МАР, основні особливості концентраційної залежності надлишкових інтегральних термодинамічних функцій змішування трикомпонентних розплавів можуть бути пояснені в термінах переважних парних взаємодій компонентів, а особливості їхньої температурної залежності – підсиленням цих взаємодій при зниженні температури. Для термодинамічних функцій змішування цих розплавів концентраційна і температурна залежності визначаються одночасним впливом надлишкової і ідеальної складових.

Концентраційна залежність термодинамічних властивостей рідких сплавів чотирикомпонентних і п'ятикомпонентних систем була розглянута за результатами розрахунку концентраційного ходу надлишкових термодинамічних функцій змішування вздовж променів, що з'єднують чисті метали з еквіатомними сплавами в протилежних системах. Вздовж всіх променів ізотерми  $\Delta_m G$  досягають мінімуму поблизу відповідного еквіатомного складу. Цей результат спостерігається на фоні різних за величиною, знаком і нюансами концентраційної залежності надлишкових складових  $\Delta_m H$  і  $\Delta_m S^{ex}$ . Очевидно, даний ефект зумовлено компенсацією додатного внеску ентропійної складової в  $\Delta_m G$  від'ємним ентальпійним внеском. Значення  $\Delta_m G$  п'ятикомпонентних сплавів дещо перевищують за абсолютною величиною відповідні значення, властиві чотирикомпонентним сплавам. Очевидною причиною цього є різниця в  $\Delta_m G^{id}$ , характерна для цих систем.

При зниженні температури для розглядуваних розплавів характерним є збільшення абсолютних величин ентальпії змішування і надлишкової ентропії змішування, внаслідок чого від'ємний внесок  $\Delta_m G^{ex}$  зростає за абсолютною величиною на фоні зменшення за абсолютною величиною внеску  $\Delta_m G^{id}$ . Подібна спільна

дія внесків  $\Delta_m G^{id}$  і  $\Delta_m G^{ex}$  в широкому інтервалі температур забезпечує певний рівень термодинамічної стабільності багатокомпонентних аморфоутворюючих розплавів.

Отже, з точки зору термодинаміки багатокомпонентних розплавів, принциповим моментом для утворення аморфних сплавів є наявність в них сильних парних взаємодій, які забезпечують від'ємний внесок надлишкової складової в енергію Гіббса змішування. Для розплавів систем Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf та обмежуваних чотирикомпонентних систем інтенсивна взаємодія різносортих атомів обумовлена парними взаємодіями CuTi, CuZr, CuHf, FeTi, FeZr, FeHf, NiTi, NiZr і NiHf, в результаті дії яких термодинамічні функції змішування демонструють сильні від'ємні відхилення від ідеальності.

Ще один важливий висновок щодо особливостей термодинамічних властивостей багатокомпонентних екіатомних рідких сплавів був зроблений на основі проведеного вперше систематичного розрахунку термодинамічних функцій змішування аморфоутворюючих розплавів з числом компонентів більше двох. Виявилось, що екіатомні розплави три-, чотири- і п'ятикомпонентних систем, якщо і не відповідають за складом точно мінімуму інтегральної енергії Гіббса змішування у системах, то, по меншій мірі, знаходяться близько до відповідних складів, отже їм властиві значення  $\Delta_m G$ , які мало різняться від мінімальних. Таким чином, проведені розрахунки показали, що екіатомним розплавам багатокомпонентних систем, або близьким до них складам, дійсно притаманні термодинамічні властивості, які вказують на їхню найвищу термодинамічну стабільність і пов'язану з нею найвищу схильність до аморфізації загартуванням з рідини.

Проведені розрахунки дозволили дати відповідь на питання про те, в якій мірі для багатокомпонентних аморфоутворюючих розплавів працюють «принцип багатоконпонентності» або

«високоентропійний ефект». На рисунку 122 показана зміна внеску  $\Delta_m G^{id}$  в енергію Гіббса змішування і зміна спектру значень функцій  $\Delta_m G^{ex}$  і  $\Delta_m G$  для еквіатомних рідких сплавів аморфоутворюючих систем з різним числом компонентів при 1873 К. Не дивлячись на те, що розплави аморфоутворюючих систем характеризуються сильною взаємодією компонентів, яка призводить до вагомому внеску  $\Delta_m G^{ex}$

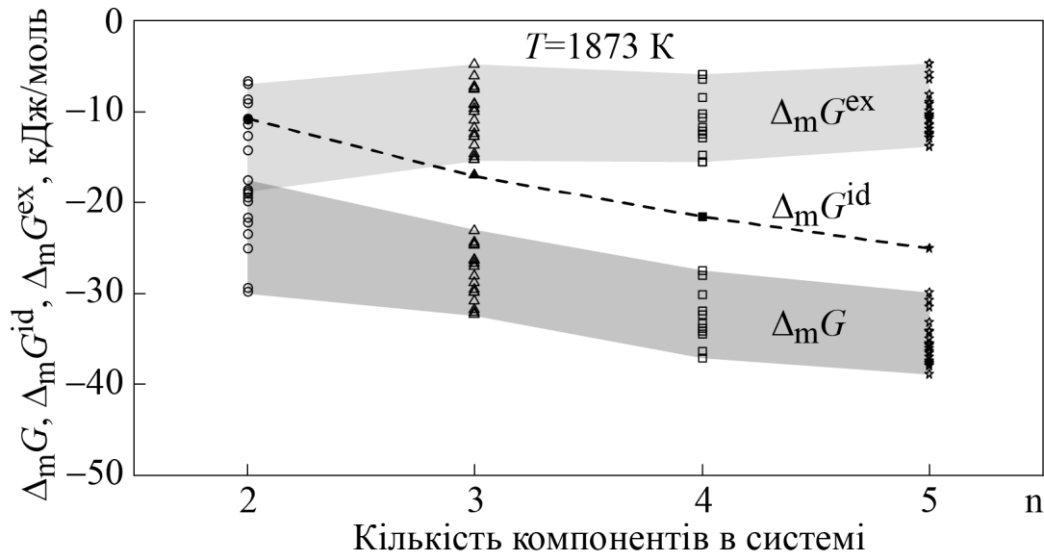


Рисунок 122 – Енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G$  при 1873 К і її ідеальна  $\Delta_m G^{id}$  і надлишкова  $\Delta_m G^{ex}$  складові аморфоутворюючих розплавів еквіатомного складу в системах, утворених різним числом компонентів. Точки на рисунку надані у відповідності до результатів розрахунків, представлених в попередніх розділах.

в енергію Гіббса змішування, сумірні за значеннями внески функцій  $\Delta_m G^{ex}$  і  $\Delta_m G^{id}$  спостерігаються тільки для еквіатомних розплавів двокомпонентних систем. Для еквіатомних розплавів, утворених більшим числом компонентів, внесок  $\Delta_m G^{id}$  переважає за абсолютною величиною. Як результат, зі збільшенням числа компонентів, що утворюють систему, функції  $\Delta_m G^{id}$  і  $\Delta_m G$  змінюються симбатно. Важливо зауважити, що подібна зміна спостерігається як для верхньої, так і для нижньої границь значень  $\Delta_m G$ . Це вказує на

принциповий вплив «високоентропійного ефекту» на термодинамічну стабільність еквіатомних рідких сплавів аморфоутворюючих систем.

Раніше ми вже зазначали, що ідеальна складова ентропії змішування  $\Delta_m S^{id}$  та пов'язана з нею ідеальна складова енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G^{id}$  відіграють важливу роль у формуванні термодинамічної стабільності багатоконпонентних аморфоутворюючих розплавів в широкому інтервалі температур. Узагальнюючи результати розрахунків для систем з різним числом компонентів можна зазначити, що відносний внесок  $\Delta_m G^{id}$  в  $\Delta_m G$  при 1873 К для еквіатомних двокомпонентних сплавів становить 35...60 %, а для еквіатомних сплавів з більшим числом компонентів він складає 50...80%. Зі зниженням температури зменшується абсолютна величина ідеального внеску в енергію Гіббса змішування, і для розглянутих систем відносний внесок  $\Delta_m G^{id}$  зменшується до 20...40 % при 800 К. Це вказує на те, що надлишкова складова енергії Гіббса змішування, пов'язана з взаємодією компонентів розплавів, стає більш вагомим при зниженні температури, і її відносний внесок в термодинамічну стабільність стає максимальним при температурі аморфізації.

Наведені на рисунку 122 величини складових енергії Гіббса змішування багатоконпонентних аморфоутворюючих розплавів вказують на те, що вони є не рівними, але є порівнянними за значеннями. Тому проведення термодинамічного аналізу процесів утворення аморфних сплавів загартуванням з рідини або подальших фазових перетворень за їх участю потребує ретельне врахування кожної з цих складових, в тому числі, беручи до уваги їхні температурні залежності.

Розглянуті вище особливості концентраційної і температурної залежностей термодинамічних функцій змішування багатоконпонентних розплавів аморфоутворюючих систем були

встановлені за результатами розрахунків в рамках МАР. Проте уявлення моделі асоційованого розчину виявляються корисними не тільки для розрахунку термодинамічних властивостей розплавів, але і для розгляду ближнього хімічного порядку в них. Розрахунки в рамках МАР вказують на дві особливості будови аморфоутворюючих розплавів, які є тісно пов'язаними з фізичною картиною взаємодії. По-перше, чим більша інтенсивність взаємодії компонентів в розплаві, і чим більші пов'язані з нею від'ємні відхилення термодинамічних функцій змішування від ідеальної поведінки, тим вищий вміст асоціатів в розплаві і більше частка частинок, залучених в утворення ближнього хімічного порядку в ньому. По-друге, зі зниженням температури від'ємні відхилення від ідеальності збільшуються, число асоціатів в розчині зростає, а ступінь ближнього хімічного порядку за типом хімічної сполуки зростає.

Подібні ідеї якщо і не є строго теоретично обґрунтованими, то, по меншій мірі, виглядають логічними і не суперечать результатам експериментальних досліджень температурної залежності структурно чутливих властивостей і будови рідких металевих сплавів. Більш того, вони виявляються корисними при розгляді такого явища, як аморфізація розплавів загартуванням з рідини. Дійсно, виходячи з міркувань, що структурована рідина буде мати деякі труднощі кінетичного плану при перебудові в структуру однієї або декількох кристалічних фаз в ході швидкого охолодження, легко зрозуміти, що наявність в розплаві асоціатів як елементів ближнього хімічного порядку може сприяти його аморфізації. Також подібні міркування, які приймають до уваги упорядкування на атомному рівні в аморфоутворюючих розплавах і передбачають локалізацію хімічного зв'язку в них, звертають увагу на донорно-акцепторну складову взаємодії компонентів в рідких сплавах.

Концепція донорно-акцепторної взаємодії компонентів може бути корисною для пояснення термодинамічних параметрів сплавоутворення і прогнозування концентраційних областей аморфізації багатокомпонентних рідких сплавів. Ще раз підкреслимо, що для забезпечення високої аморфоутворюючої здатності багатокомпонентні розплави повинні характеризуватися високою термодинамічною стабільністю. Джерелом такої стабільності є інтенсивна хімічна взаємодія компонентів розплаву, яка разом із конфігураційною складовою мають забезпечувати достатні від'ємні значення енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$ . Як видно з рисунку 122, типові значення  $\Delta_m G$  для еквіатомних аморфоутворюючих розплавів складають  $-20 \dots -40$  кДж/моль. Наші розрахунки показали, що такий рівень значень зберігаються в температурному інтервалі існування рівноважних і переохолоджених розплавів. Подібний значний внесок у термодинамічну стабільність аморфоутворюючих розплавів може бути пов'язаний з інтенсивною донорно-акцепторною взаємодією компонентів, в ході якої пізні перехідні метали – залізо, нікель і мідь – з відносно високою електронегативністю є акцепторами електронів, а ранні перехідні метали – титан, цирконій і гафній – зі значно меншою електронегативністю є донорами електронів. Значення електронегативності цих елементів у відповідності до шкали Олреда-Рохова становлять 1,64 для Fe, 1,75 для Ni і Cu, 1,32 для Ti, 1,22 для Zr і 1,23 для Hf [118].

Зрозуміло, що для перебігу інтенсивної взаємодії компонентів і забезпечення необхідної термодинамічної стабільності розплави повинні містити достатню кількість металів, які є акцепторами електронів, і відповідну кількість металів, які є донорами електронів. Такий висновок призводить нас до розуміння необхідності виконання умови про мінімальний необхідний вміст як одних, так і інших. За результатами прогнозування складів аморфних сплавів,



представлених у цій роботі для систем Cu–Fe–Ni–Ti–Zr, Cu–Fe–Ni–Ti–Hf і Cu–Ni–Ti–Zr–Hf та обмежуючих їх систем з меншим числом компонентів, можна сформулювати правило відбору рідких сплавів для аморфізації швидким охолодженням: перспективні склади для отримання аморфних сплавів перехідних металів повинні відповідати одночасному виконанню умов  $x_{\text{Fe}} + x_{\text{Ni}} + x_{\text{Cu}} > 0,25$  і  $x_{\text{Ti}} + x_{\text{Zr}} + x_{\text{Hf}} > 0,15$ . Згідно з цим правилом відбору, загартуванням з розплаву можна отримати багатокомпонентні аморфні сплави перехідних металів, що належать до великого концентраційного простору. Цей критерій відкриває нові можливості для прогнозування концентраційних областей аморфізації в широкому наборі багатокомпонентних систем на основі різних хімічних елементів. Тому подальші експериментальні дослідження багатокомпонентних аморфних сплавів були б корисними для підтвердження наших результатів.

## ПІСЛЯМОВА

В цій монографії ми запропонували читачам великий обсяг інформації про термодинамічні властивості фаз і фазові рівноваги в багатоконпонентних системах перехідних металів. Відправною точкою для викладення стала інформація про обмежуючі двокомпонентні і трикомпонентні системи, яка була узагальнена і поширена на відповідні чотирикомпонентні і п'ятикомпонентні системи. Основою для такого узагальнення став CALPHAD-метод, в рамках якого була розроблена база даних, що поєднує параметри моделей термодинамічних властивостей фаз, визначені за результатами експериментальних досліджень дво- і трикомпонентних систем. По-перше, такий підхід дозволяє генерувати більш достовірну інформацію про термодинамічні властивості багатоконпонентних фаз у порівнянні з роботами, в яких така інформація визначалась за спрощеними уявленнями. По-друге, в рамках такого підходу забезпечується безперервність опису властивостей фази при заміні компонентів або при зміні числа компонентів в ній. Тож зроблені нами висновки про особливості термодинамічних властивостей багатоконпонентних розплавів перехідних металів є більш реалістичними і систематичними у порівнянні з наявними в літературі на теперішній день. А це стосується таких важливих питань, як співвідношення між ідеальним і надлишковим внесками в енергію Гіббса змішування розплавів (тож бо в їхню термодинамічну стабільність) в широкому інтервалі температур, особливості взаємодії компонентів, що визначають надлишковий внесок, а також залежність термодинамічних властивостей від концентрації компонентів.

Вперше одержані систематичні дані з термодинаміки багатоконпонентних розплавів дозволили визначити нові напрями пошуку складів нових високоентропійних кристалічних і аморфних

сплавів у протяжному концентраційному просторі багатокомпонентних систем. В цьому плані встановлені нами вимоги до граничних концентрацій металів, які є донорами і акцепторами електронів в аморфних сплавах, заслуговують на додаткове згадування.

Розраховані для багатокомпонентних систем в рамках CALPHAD-методу рівноважні і метастабільні фазові діаграми ілюструють ефективність розробленої бази даних. Звичайно, інші науковці можуть використати її для розрахунків в рамках інших концепцій і наближень. Разом з тим, представлена в даній роботі або згенерована з використанням бази даних інформація і зроблені на її підставі узагальнення з термодинаміки багатокомпонентних розплавів будуть залишатись актуальними в рамках будь яких концепцій і наближень, адже носять фундаментальний характер.

Автори вдячні читачам, які ознайомились з монографією і зараз читають цю післямову. Ми розумієм специфічність представленої інформації і складність використаних методичних підходів. Разом з тим, ми сподіваємося, що серед читачів є не тільки колеги, які спеціалізуються в фундаментальних питаннях хімічної термодинаміки і фазових рівноваг. На нашу думку, представлена інформація і сформульовані ідеї, особливо в тій частині, яка відноситься до напрямків націленого пошуку перспективних складів сплавів, буде корисною для фахівців, які працюють в галузі хімічного та фізичного матеріалознавства, тонкого металургійного синтезу, теорії металургійних та ливарних процесів. Отримані результати будуть сприяти спрямованому одержанню нових матеріалів із наперед заданим комплексом властивостей і розробці технологій одержання аморфних сплавів, жароміцних сплавів, сплавів з ефектом пам'яті форми, поглиначів водню і високотемпературних припаїв, утворених металами, властивості рідких сплавів яких розглянуті в даній роботі.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 **Cantor, B.** Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I. Chang, P. Knight, A. Vincent // *Mater. Sci. Eng., A.* — 2004. — Vol. 375. — P. 213–218.
- 2 **Yeh, J.-W.** Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, e.a. // *Adv. Eng. Mater.* — 2004. — Vol. 6, No. 5. — P. 299–303.
- 3 **Yeh, J.-W.,** Патент 2002/0159914 A1 USA, МПК C11C1/02; C22C30/00. High-entropy multielement alloys / J.-W. Yeh. — Bacon & Thomas, PLLC [TW]. - No. US 20020133495; заявл. 29.04.2002; опубл. 31.10.2002.: 2002.
- 4 **Yeh, J.-W.** Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys / J.-W. Yeh // *JOM.* — 2013. — Vol. 65, No. 12. — P. 1759–1771.
- 5 **Miracle, D. B.** Exploration and development of high entropy alloys for structural applications / D. B. Miracle, J. D. Miller, O. N. Senkov, e.a. // *Entropy.* — 2014. — Vol. 16, No. 1. — P. 494–525.
- 6 **Otto, F.** Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys / F. Otto, Y. Yang, H. Bei, e.a. // *Acta Mater.* — 2013. — Vol. 61, No. 7. — P. 2628–2638.
- 7 **Miracle, D. B.** A critical review of high entropy alloys and related concepts / D. B. Miracle, O. N. Senkov // *Acta Mater.* — 2017. — Vol. 122. — P. 448–511.
- 8 **Tsai, M.-H.** High-entropy alloys: a critical review / M.-H. Tsai, J.-W. Yeh // *Mater. Res. Lett.* — 2014. — Vol. 2, No. 3. — P. 107–123.
- 9 **Greer, A. L.** Confusion by design / A. L. Greer // *Nature.* — 1993. — Vol. 366, No. 6453. — P. 303–304.
- 10 **Guo, S.** More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase / S. Guo, Q. Hu, C. Ng, e.a. // *Intermetallics.* — 2013. — Vol. 41. — P. 96–103.
- 11 **Yang, X.** Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys / X. Yang, Y. Zhang // *Mater. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 132, No. 2. — P. 233–238.

- 12 **Ye, Y. F.** The generalized thermodynamic rule for phase selection in multicomponent alloys / Y. Ye, Q. Wang, J. Lu, e.a. // *Intermetallics*. — 2015. — Vol. 59. — P. 75–80.
- 13 **Tsai, M.-H.** Incorrect predictions of simple solid solution high entropy alloys: Cause and possible solution / M.-H. Tsai, J.-H. Li, A.-C. Fan, e.a. // *Scr. Mater.* — 2017. — Vol. 127. — P. 6–9.
- 14 **Wieczerzak, K.** Crystalline or amorphous? A critical evaluation of phenomenological phase selection rules / K. Wiecezrak, A. Sharma, C. Hain, e.a. // *Materials & Design*. — 2023. — P. 111994.
- 15 **Takeuchi, A.** Mixing enthalpy of liquid phase calculated by Miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys / A. Takeuchi, A. Inoue // *Intermetallics*. — 2010. — Vol. 18, No. 9. — P. 1779–1789.
- 16 **Guo, S.** Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase / S. Guo, C. T. Liu // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* — 2011. — Vol. 21, No. 6. — P. 433–446.
- 17 **Takeuchi, A.** Alloy designs of high-entropy crystalline and bulk glassy alloys by evaluating mixing enthalpy and delta parameter for quinary to decimal equi-atomic alloys / A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, e.a. // *Mater. Trans.* — 2014. — Vol. 55, No. 1. — P. 165–170.
- 18 **Saunders, N.** CALPHAD (Caluculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide / N. Saunders, A.P. Miodownik. — Oxford: Pergamon Press, 1998. — 496 p.
- 19 **Raghavan, R.** Analysis of phase formation in multi-component alloys / R. Raghavan, K.H. Kumar, B. Murty // *J. All. Compd.* — 2012. — Vol. 544. — P. 152–158.
- 20 **Agraval, P. G.** Thermodynamic properties of iron melts with titanium, zirconium, and hafnium / P. Agraval, L. Dreval, M. Turchanin // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2017. — Vol. 55, No. 11–12. — P. 707–716.
- 21 **Turchanin, M. A.** Thermodynamics of liquid alloys and metastable phase transformations in the copper-titanium system / M. Turchanin, P. Agraval, A. Fesenko, e.a. // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2005. — Vol. 44, No. 5–6. — P. 259–270.

- 22 **Murty, B. S.** High-entropy alloys / B. Murty, J.-W. Yeh, S. Ranganathan // Mater. Res. Lett. — 2014. — Vol. 2, No. 3. — P. 107–123.
- 23 **Zhang, Y.** Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, e.a. // Prog. Mater. Sci. — 2014. — Vol. 61. — P. 1–93.
- 24 **Senkov, O. N.** Microstructure and properties of a refractory NbCrMo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>TiZr alloy / O. Senkov, C. Woodward // Mater. Sci. Eng., A. — 2011. — Vol. 529. — P. 311–320.
- 25 **Tong, C.-J.** Microstructure characterization of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements / C.-J. Tong, Y.-L. Chen, J.-W. Yeh, e.a. // Metall. Mater. Trans. A. — 2005. — Vol. 36, No. 4. — P. 881–893.
- 26 **Wang, X. F.** Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi<sub>x</sub> alloys / X. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, e.a. // Intermetallics. — 2007. — Vol. 15, No. 3. — P. 357–362.
- 27 **Senkov, O. N.** Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications / O. Senkov, J. Miller, D. Miracle, e.a. // CALPHAD. — 2015. — Vol. 50. — P. 32–48.
- 28 **Li, C.** Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys / C. Li, J. Li, M. Zhao, e.a. // J. All. Compd. — 2009. — Vol. 475, No. 1. — P. 752–757.
- 29 **Park, N.** Recrystallization behavior of CoCrCuFeNi high-entropy alloy / N. Park, I. Watanabe, D. Terada, e.a. // Metall. Mater. Trans. A. — 2015. — Vol. 46, No. 4. — P. 1481–1487.
- 30 **Yeh, J.-W.** Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements / J.-W. Yeh, S.-J. Lin, T.-S. Chin, e.a. // Metall. Mater. Trans. A. — 2004. — Vol. 35, No. 8. — P. 2533–2536.
- 31 **Lin, C.-M.** Equilibrium phase of high-entropy FeCoNiCrCu<sub>0.5</sub> alloy at elevated temperature / C.-M. Lin, H.-L. Tsai // J. All. Compd. — 2010. — Vol. 489, No. 1. — P. 30–35.
- 32 **Lin, C.-M.** Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu<sub>0.5</sub>CoCrFeNi alloy / C.-M. Lin, H.-L. Tsai, H.-Y. Bor // Intermetallics. — 2010. — Vol. 18, No. 6. — P. 1244–1250.

- 33 **Yan, P.X.** Metastable phase separation and crystalline orientation feature of electromagnetic levitation processed CoCrCuFeNi high entropy alloy / P. Yan, J. Chang, W. Wang, e.a. // *Acta Mater.* — 2024. — P. 119778.
- 34 **Ma, L.** Bulk glass formation of Ti–Zr–Hf–Cu–M (M=Fe, Co, Ni) alloys / L. Ma, L. Wang, T. Zhang, e.a. // *Mater. Trans.* — 2002. — Vol. 43, No. 2. — P. 277–280.
- 35 **Desre, P. J.** On the effect of the number of components on glass-forming ability of alloys from the liquid state: Application to the new generation of multicomponent bulk glasses / P. J. Desre // *Mater. Trans., JIM.* — 1997. — Vol. 38, No. 7. — P. 583–588.
- 36 **Dinsdale, A. T.** SGTE data for pure elements / A. T. Dinsdale // *CALPHAD.* — 1991. — Vol. 15, No. 4. — P. 317–425.
- 37 **Inden, G.** Determination of chemical and magnetic interchange energies in bcc alloys. III. Application to ferromagnetic alloys / G. Inden // *Z. Metallkd.* — 1977. — Vol. 68. — P. 529–534.
- 38 **Hillert, M.** A model for alloying effects in ferromagnetic metals / M. Hillert, M. Jarl // *CALPHAD.* — 1978. — Vol. 2. — P. 227–238.
- 39 **Guillermet, A. F.** The representation of thermodynamic properties at high pressures / A.F. Guillermet, P. Gustafson, M. Hillert // *J Phys. Chem. Solids* — 1985. — Vol. 46, No. 12. — P. 1427–1429.
- 40 **Turchanin, M. A.** Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper–iron system / M. A. Turchanin, P. G. Agraval, I. V. Nikolaenko // *J. Phase Equilibria.* — 2003. — Vol. 24, No. 4. — P. 307–319.
- 41 **Turchanin, M. A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3 d-metals. III. Copper-chromium system / M. Turchanin // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2006. — Vol. 45. — P. 457–467.
- 42 **Turchanin, M. A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3 d-metals. IV. Copper-manganese system / M. Turchanin, P. Agraval, A. Abdulov // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2006. — Vol. 45. — P. 569–581.
- 43 **Turchanin, M. A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3 d-metals. II. The copper-vanadium system /

- M. Turchanin // Powder Metall. Met. Ceram. — 2006. — Vol. 45. — P. 272–278.
- 44 **Muggianu, Y. M.** Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth–gallium–tin at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial excess functions of mixing / Y. M. Muggianu, M. Gambino, J. P. Bros // J. Chimie Phys. — 1975. — Vol. 72, No. 1. — P. 83–88.
- 45 **Пригожин, И.** Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей. — Новосибирск: Наука, 1966. — 510 с.
- 46 **Sommer, F.** Calorimetric investigations of liquid alkaline earth metal alloys / F. Sommer, J. Lee, B. Predel // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1983. — Vol. 87, No. 9. — P. 792–797.
- 47 **Schmid, R.** A thermodynamic study on an associated solution model for liquid alloys / R. Schmid, Y.A. Chang // CALPHAD. — 1985. — Vol. 9, No. 4. — P. 363–382.
- 48 **Морачевский, А. Г.** Анализ поведения функции избыточной стабильности на основе модели идеального ассоциированного раствора. Система  $A_1+B_1+A_1B_m$  / А. Морачевский, А. Мокриевич, Е. Майорова // Журнал общей химии. — 1989. — Т. 59, № 6. — С. 1209–1214.
- 49 **Турчанин, М. А.** О применении теории идеального ассоциированного раствора для описания температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов / М. А. Турчанин, И. В. Белоколенко, П. Г. Агравал // Расплавы. — 2001. — № 1. — С. 58–69.
- 50 **Turchanin, A. A.** Thermodynamics of undercooled liquid and amorphous binary metallic alloys / A. A. Turchanin, M. A. Turchanin, P. G. Agraval // J. Metastable Nanocryst. Mater. — 2001. — Vol. 10. — P. 481–486.
- 51 **Turchanin, M. A.** Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. III. Cu–Ti–Zr system / M. Turchanin, T. Y. Velikanova, P. Agraval, e.a. // Powder Metall. Met. Ceram. — 2008. — Vol. 47, No. 9–10. — P. 586–606.
- 52 **Turchanin, M. A.** Calorimetric Investigation of the Mixing Enthalpy of Liquid Hf–Ni–Ti Alloys and Thermodynamic Properties and Chemical Ordering in Quaternary Liquid Cu–Hf–Ni–Ti Alloys /



- M. Turchanin, P. Agraval, L. Dreval, e.a. // J. Phase Equilib. Diffus. — 2020. — Vol. 41. — P. 469–490.
- 53 **Turchanin, M. A.** Thermodynamics and Chemical Ordering of Liquid Cu–Hf–Ni–Ti–Zr Alloys / M. Turchanin, P. Agraval, L. Dreval, A. Vodopyanova // J. Phase Equilib. Diffus. — 2021. — Vol. 42, No. 5. — P. 623–646.
- 54 **Turchanin, M. A.** Interaction of Components in Glass-Forming Melts of Iron and Nickel with Titanium, Zirconium, and Hafnium II. Temperature–Concentration Dependence of Thermodynamic Mixing Functions of Liquid Alloys / M. Turchanin, L. Dreval, P. Agraval, V. Korsun, A. Vodopyanova // Powder Metall. Met. Ceramics. — 2022. — Vol. 60, No. 11–12. — P. 727–737.
- 55 **Agraval, P. G.** Interaction of components in Cu–Fe glass-forming melts with titanium, zirconium, and hafnium. II. Temperature–concentration dependence of thermodynamic mixing functions / P. Agraval, L. Dreval, M. Turchanin // Powder Metall. Met. Ceram. — 2017. — Vol. 56, No. 5–6. — P. 323–332.
- 56 **Turchanin, M. A.** Temperature–composition dependence of thermodynamic mixing functions of liquid alloys of copper with rare-earth metals / M. Turchanin // Powder Metall. Met. Ceram. — 2011. — Vol. 50, No. 7–8. — P. 512–527.
- 57 **Турчанин, М. А.** Термодинаміка жидких сплавів міді с переходними металлами : Автореф. дис. д-ра хим. наук: 02.00.04. / М. А. Турчанин — Киев. ун-т. им. Тараса Шевченко, 2007. — 37 с.
- 58 **Турчанин, М. А.** Термодинаміка жидких сплавів заліза с цирконієм / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, А. Р. Абдулов // Расплавы. — 2006. — № 6. — С. 25–29.
- 59 **Coelho, G. C.** Thermodynamic calculations for Nb-containing high-speed steels and white-cast-iron alloys / G. Coelho, J. Golczewski, H. Fischmeister // Metall. Mater. Trans. A. — 2003. — Vol. 34, No. 9. — P. 1749–1758.
- 60 **Liu, X. J.** Thermodynamic database on microsolders and copper-based alloy systems / X. Liu, I. Ohnuma, C. Wang, e.a. // J. Electronic Materials. — 2003. — Vol. 32, No. 11. — P. 1265–1272.

- 61 **Dupin, N.** A thermodynamic database for Ni-base superalloys / N. Dupin, B. Sundman // *Scand. J. Metall.* — 2001. — Vol. 30, No. 3. — P. 184–192.
- 62 **Cui, S.** Thermodynamic modeling of the quaternary Al–Cu–Mg–Si system / S. Cui, I.-H. Jung // *CALPHAD.* — 2017. — Vol. 57. — P. 1–27.
- 63 **Turchanin, M. A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3 d-metals. V. Copper-cobalt system / M. Turchanin, P. Agraval // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2007. — Vol. 46. — P. 77–89.
- 64 **Турчанін, М. А.** Звіт про науково-дослідницьку роботу Д-07-2015 “Термодинамічне дослідження багатоконпонентних розплавів перехідних металів для створення кристалічних та аморфних високоентропійних сплавів. (заключний) / М. А. Турчанін, П. Г. Агравал, Т. Я. Великанова, и др. — Краматорськ : ДДМА, 2017. — 332 с.
- 65 **Lee, B. J.** Revision of thermodynamic descriptions of the Fe–Cr & Fe–Ni liquid phases / B.-J. Lee // *CALPHAD.* — 1993. — Vol. 17, No. 3. — P. 251–268.
- 66 **Oikawa, K.** Direct evidence of magnetically induced phase separation in the fcc phase and thermodynamic calculations of phase equilibria of the Co–Cr system / K. Oikawa, G.-W. Qin, T. Ikeshoji, e.a. // *Acta Mater.* — 2002. — Vol. 50, No. 9. — P. 2223–2232.
- 67 **Lee, B.-J.** On the stability of Cr carbides / B.-J. Lee // *CALPHAD.* — 1992. — Vol. 16, No. 2. — P. 121–149.
- 68 **Dreval, L. A.** Thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Ni system / L. A. Dreval, M. A. Turchanin, P. G. Agraval // *J. All. Compd.* — 2014. — Vol. 587. — P. 533–543.
- 69 **Turchanin, M. A.** Mixing enthalpies of liquid alloys and thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Co system / M. Turchanin, L. Dreval, A. Abdulov, e.a. // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2011. — Vol. 50, No. 1–2. — P. 98–116.
- 70 **Dreval, L. A.** Cu–Fe–Co system: Verification of the high-temperature phase equilibria and thermodynamic modeling of the low-temperature phase relations involving ordered phase / L. Dreval, M. Turchanin,

- P. Agraval, e.a. // Powder Metall. Met. Ceram. — 2018. — Vol. 56. — P. 546–555.
- 71 **Guillermet, F.** Assessment of the thermodynamic properties of the Ni–Co system / F. Guillermet // Z. Metallkd. — 1987. — Vol. 78, № 9. — P. 639–647.
- 72 **Turchanin, M. A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. VI. Copper–nickel system / M. A. Turchanin, P. G. Agraval // Powder Metall. Met. Ceram. — 2007. — Vol. 46, No. 9–10. — P. 467–477.
- 73 **Turchanin, M. A.** Mixing enthalpies of liquid alloys and thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Ni system / M. A. Turchanin, T. Y. Velikanova, L. A. Dreval', e.a. // Powder Metall. Met. Ceram. — 2009. — Vol. 48, No. 11–12. — P. 672–692.
- 74 **Turchanin, M. A.** Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. II. Cu–Zr and Ti–Zr systems / M. Turchanin, P. Agraval, A. Abdulov // Powder Metall. Met. Ceram. — 2008. — Vol. 47, No. 7–8. — P. 428.
- 75 **Bittermann, H.** Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron-hafnium-titanium (B–Hf–Ti) / H. Bittermann, P. Rogl // J. Phase Equilibria. — 1997. — Vol. 18, No. 1. — P. 24–47.
- 76 **Bittermann, H.** Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system C–Hf–Zr (Carbon-Zirconium-Hafnium) / H. Bittermann, P. Rogl // J. Phase Equilibria. — 2002. — Vol. 23, No. 3. — P. 218–235.
- 77 **Agraval, P.** Thermodynamic assessment of the glass-forming Fe–(Ti, Zr, Hf) systems / P.G. Agraval, M. Turchanin, L.A. Dreval // XVIII Intern. Scientific Conf. New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng., Czestochowa, Poland, 31 May -2 June, 2017. — 2017. — P. 47–52.
- 78 **Агравал, П. Г.** Термодинамическое моделирование стабильных и метастабильных фазовых превращений в системе Ni–Ti / П. Г. Агравал, А. Р. Абдулов, Л. А. Древаль и др. // Вестник ДГМА. — 2011. — № 4(25). — С. 6–13.
- 79 **Турчанин, М. А.** Расчет метастабильных фазовых равновесий с участием переохлажденной жидкости и оценка

- концентрационных интервалов аморфизации расплавов систем (Co, Ni, Cu)–IVA–металл / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал // Фізико–хімія конденсованих систем і міжфазних границь: Збірник наукових праць. — К. : Видавничо–поліграфічний центр „Київський університет”, 2003. — С. 134–141.
- 80 **Turchanin, M. A.** Prediction of glass formation composition ranges for multicomponent melts in the framework of the CALPHAD method / M. A. Turchanin, P. G. Agraval, T. Y. Velikanova, e.a. // Powder Metall. Met. Ceram. — 2018. — Vol. 57–70, No. 1–2.
- 81 **Turchanin, M. A.** Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system. I. Cu–Ti system / M. Turchanin, P. Agraval, A. Abdulov // Powder Metall. Met. Ceram. — 2008. — Vol. 47, No. 5–6. — P. 344–360.
- 82 **Turchanin, M. A.** Thermodynamic assessment of the copper–hafnium system / M. Turchanin, P. Agraval // Powder Metall. Met. Ceram. — 2008. — Vol. 47, No. 3–4. — P. 223–233.
- 83 **Turchanin, M. A.** Mixing enthalpies of melts and thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Cr system / M. Turchanin, A. Bondar, L. Dreval, e.a. // Powder Metall. Met. Ceram. — 2014. — Vol. 53. — P. 70–90.
- 84 **Liu, X. J.** Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu–Cr–Nb and Cu–Cr–Co systems / X. Liu, Z. Jiang, C. Wang, e.a. // J. All. Compd. — 2009. — Vol. 478, No. 1. — P. 287–296.
- 85 **Curiotto, S.** Thermodynamics and mechanism of demixing in undercooled Cu–Co–Ni alloys / S. Curiotto, L. Battezzati, E. Johnson, e.a. // Acta Mater. — 2007. — Vol. 55, № 19. — P. 6642–6650.
- 86 **Yang, S.** Assessment of Co–Cr–Ni ternary system by CALPHAD technique / S. Yang, M. Jiang, H. Li, e.a. // Rare Metals. — 2012. — Vol. 31. — P. 75–80.
- 87 **Турчанин, М. А.** Звіт з науково–дослідної роботи Д – 04 – 2019 Експериментальні та теоретичні закономірності термодинаміки розплавів багатоконпонентних аморфоутворюючих систем перехідних металів (заклучний) / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, Л. А. Древаль, Г. О. Водоп’янова, В. А. Корсун, А. С. Підченко. — Краматорськ: ДДМА, 2021. — 313 с.

- 88 **Турчанин, М. А.** Термодинамические свойства многокомпонентных аморфообразующих жидких сплавов / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, А. А. Водопьянова // Укр. Хім. Журн. — 2018. — Т. 84, № 5. — С. 34–49.
- 89 **Zhu, W. J.** Experimental study and thermodynamic assessment of the Cu–Ni–Ti system / W. Zhu, L. Duarte, C. Leinenbach // CALPHAD. — 2014. — Vol. 47. — P. 9–22.
- 90 **Турчанін, М. А.** Термодинамічні властивості аморфоутворюючих трикомпонентних рідких сплавів (Fe,Co,Ni,Cu)–Ti–Zr. II. Температурно-концентраційна залежність термодинамічних функцій змішування і хімічне впорядкування в рідких сплавах / М. А. Турчанін, П. Г. Агравал, Г. О. Водоп'янова, та ін. // Прийнята до публ. Порош. металлургия. — 2023. — № 11/12.
- 91 **Turchanin, M. A.** Thermodynamic assessment of the glass-forming Cu–Ti–Hf system / M. Turchanin, P. Agraval, G. Vodopyanova // Powder Metall. Met. Ceram. — 2023. — Vol. 61, № 11. — P. 708–726.
- 92 **Turchanin, M. A.** Calorimetric research on the heat of formation of liquid alloys of copper with group IIIA and group IVA metals / M. Turchanin // Powder Metall. Met. Ceram. — 1997. — Vol. 36, No. 5–6. — P. 253–263.
- 93 **Turchanin, M. A.** Enthalpies of formation of liquid copper alloys with 3d transition metals / M. A. Turchanin // Rus. Metal. (Metally). — 1998. — No. 4. — P. 29–38.
- 94 **Турчанин, М. А.** Теплоты образования жидких сплавов никеля с IVA-металлами / М. А. Турчанин, И. В. Белоколенко, П. Г. Агравал // Расплавы. — 2001. — № 3. — С. 53–60.
- 95 **Турчанин, М. А.** Энтальпии смешения жидких сплавов титана, циркония и гафния с кобальтом / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал // Расплавы. — 2002. — С. С. 8–16.
- 96 **Турчанін, М. А.** Термодинамічні властивості аморфоутворюючих трикомпонентних рідких сплавів (Fe,Co,Ni,Cu)–Ti–Zr. I. Ентальпії змішування рідких сплавів / М. А. Турчанін, П. Г. Агравал, Г. О. Водоп'янова, та ін. // Порош. металлургия. — 2023. — № 9/10. — С. 147–159.

- 97 **Turchanin, M. A.** Cohesive energy, properties, and formation energy of transition metal alloys / M. A. Turchanin, P. Agraval // Powder Metall. Met. Ceram. — 2008. — Vol. 47. — P. 26–39.
- 98 **Agraval, P.** Assessed phase diagrams of the glass forming Co–Zr and Ni–Zr systems / P. Agraval, M. Turchanin, L. Dreval // Proceedings of 17th Int. Conf. RaDMI. — 2017. — P. 313–317.
- 99 **Wang, T.** Experimental study and reassessment of the Ni–Hf binary system / T. Wang, Z. Jin, J.-C. Zhao // Z. Metallkd. — 2001. — Vol. 92, No. 5. — P. 441–446.
- 100 **Турчанин, М. А.** Энтальпии образования жидких сплавов меди с титаном, цирконием и гафнием / М. А. Турчанин, Г. Б. Билык // Металлы. — 1998. — № 2. — С. 14–19.
- 101 **Турчанин, М. А.** Энтальпии образования жидких сплавов меди с титаном и цирконием / М. А. Турчанин, С. В. Порохня // Порошк. металлургия. — 1995. — № 5. — С. 29–32.
- 102 **Судацова, В. С.** Энтальпии смешения жидких двойных сплавов меди с иттрием и цирконием / В. С. Судацова, Г. И. Баталин, А. В. Калмыков, и др. // Изв. вузов Цвет. Мет. — 1983. — № 6. — С. 107–108.
- 103 **Sommer, F.** Thermodynamic investigation of liquid and glassy copper – zirconium alloys / F. Sommer, D.K. Choi // Z. Metallkd. — 1989. — Vol. 80. — P. 263–269.
- 104 **Witusiewicz, V.** Thermodynamics of Liquid Cu–Si and Cu–Zr Alloys / V. Witusiewicz, I. Arpshofen, F. Sommer // Z. Metallkd. — 1997. — Vol. 88, No. 11. — P. 866–872.
- 105 **Yamaguchi, K.** Thermodynamic investigation of the Cu–Zr system / K. Yamaguchi, Y.-C. Song, T. Yoshida, e.a. // J. All. Compd. — 2008. — Vol. 452, No. 1. — P. 73–79.
- 106 **Kleppa, O. J.** Thermochemistry of alloys of transition metals: Part III. Copper-silver, -titanium, -zirconium and -hafnium at 1373 K / O. J. Kleppa, S. Watanabe // Met. Trans. B. — 1982. — Vol. 13, No. 1–4. — P. 391–401.
- 107 **Березуцкий, В. В.** Энтальпии смешения в расплавах меди с гафнием / В. В. Березуцкий // Порошк. металлургия. — 2001. — № 7–8. — С. 85–88.

- 108 **Lueck, R.** Calorimetric determination of the enthalpies of formation of liquid Ni–Ti alloys / R. Lueck, I. Arpshofen, B. Predel, e.a. // *Thermochim. Acta.* — 1988. — Vol. 131. — P. 171–181.
- 109 **Thiedemann, U.** Temperature dependence of the mixing enthalpy of liquid Ti–Ni and Fe–Ti–Ni alloys / U. Thiedemann, M. Rösner-Kuhn, K. Drewes, e.a. // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1999. — Vol. 250. — P. 329–335.
- 110 **Сидоров, О. Ю.** Парциальные и интегральные энтальпии образования жидких сплавов циркония с никелем / О. Ю. Сидоров, Ю. О. Есин, П. В. Гельд // *Расплавы.* — 1988. — № 3. — С. 9–11.
- 111 **Roesner-Kuhn, M.** Temperature dependence of the mixing enthalpy and excess heat capacity in the liquid system nickel–zirconium / M. Roesner-Kuhn, J. Qin, K. Schaefer, e.a. // *Int. J. Thermophysics.* — 1996. — Vol. 17, No. 4. — P. 959–966.
- 112 **Witusiewicz, V. T.** Enthalpy of Mixing of Liquid Ni-Zr and Cu-Ni-Zr Alloys / V.T. Witusiewicz, F. Sommer // *Metall. Trans. B.* — 2000. — Vol. 31, No. 4. — P. 277–284.
- 113 **Selhaoui, N.** Enthalpies of formation of some solid hafnium nickel compounds and of the Ni-Rich HfNi liquid by direct reaction calorimetry / N. Selhaoui, J.-C. Gachon, J. Hertz // *Metall. Mater. Trans. B.* — 1992. — Vol. 23, No. 6. — P. 815–819.
- 114 **Sudavtsova, V. V.** Thermodynamic properties of Ni–Hf melts / V.V. Sudavtsova, N.V. Podoprigora, M.A. Shevchenko // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2010. — Vol. 49, No. 7–8. — P. 478–483.
- 115 **Turchanin, A. A.** Enthalpies of formation of liquid and amorphous Zr–Cu alloys / A. A. Turchanin, I. A. Tomilin, M. A. Turchanin, e.a. // *J. Non-Crystalline Solids.* — 1999. — Vol. 250–252. — P. 582–585.
- 116 **Зайцев, А. И.** Термодинамические свойства расплавов и фазовые равновесия в системе Cu–Zr / А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, Ю. П. Алексеева и др. // *Неорганические материалы.* — 2003. — Т. 39, № 8. — С. 954–963.
- 117 **German, R. M.** The High Temperature Thermodynamic Properties of Ni-Ti Alloys / R. M. German, G. R. S. Pierre // *Metall. Trans.* — 1972. — Vol. 3, No. 11. — P. 2919–2823.

- 118 **Huheey, J. E.** Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity / J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, O. K. Medhi. — Pearson Education India, 2006.
- 119 **Zhou, S. H.** Calorimetric study of liquid and undercooled liquid Al–Ni–Zr alloys / S. H. Zhou, F. Sommer // *J. Non-Crystalline Solids*. — 1999. — Vol. 250. — P. 572–576.
- 120 **Turchanin, M.A.** Modeling of the temperature-concentration dependence of thermodynamic properties and metastable phase equilibria in the binary Ni-(Ti, Zr, Hf) systems / M. Turchanin, P. Agraval, A. Turchanin // 6th International School-Conference “Phase Diagrams in Materials Science”, Kiev, Ukraine, 2001. — P. 39.
- 121 **Bormann, R.** Application of the CALPHAD method for the prediction of amorphous phase formation / R. Bormann, F. Gärtner, K. Zöltzer // *J. Less Common Metals*. — 1988. — Vol. 145. — P. 19–29.
- 122 **Bormann, R.** Determination of the Thermodynamic Functions and Calculation of Phase Diagrams for Metastable Phases / R. Bormann, K. Zoelter // *Phys. Stat. Sol. (a)*. — 1992. — Vol. 131. — P. 691–705.
- 123 **Bormann, R.** Thermodynamics of undercooled liquids and its application to amorphous phase formation / R. Bormann // *Mater. Sci. Eng., A*. — 1994. — Vol. 178, No. 1–2. — P. 55–60.
- 124 **Turchanin, A. A.** Enthalpies of formation of liquid, amorphous, and crystalline phases in the Ni-Zr system / A. A. Turchanin, I. A. Tomilin, M. A. Turchanin, e.a. // *Rus. J. Phys. Chemistry A*. — 1999. — Vol. 73, No. 11. — P. 1717–1723.
- 125 **Colinet, C.** Enthalpies of formation of Ti-Cu intermetallic and amorphous phases / C. Colinet, A. Pasturel, K. Buschow // *J. All. Compd.* — 1997. — Vol. 247, No. 1. — P. 15–19.
- 126 **Bormann, R.** Determination of the free energy of equilibrium and metastable phases in the Cu–Zr system / R. Bormann, F. Gärtner, F. Haider // *Mater. Sci. Eng.* — 1988. — Vol. 97. — P. 79–81.
- 127 **Турчанин, А. А.** Определение энтальпий образования аморфных фаз методом калориметрии растворения / А. А. Турчанин, А. А. Зубков, И. А. Томилин // *Изв. вузов. Черн. металлургия*. — 1997. — № 3. — С. 3–7.
- 128 **Turchanin, A. A.** Thermodynamic functions of liquid and amorphous phases in Zr–Cu and Zr–Ni systems / A. A. Turchanin,



- M. A. Turchanin, I. A. Tomilin // Proceedings of the Tenth International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials RQ-10. — Bangalore, India: 1999. — P. 96–97.
- 129 **Zhou, S. H.** Phase stability for the Cu–Zr system: First-principles, experiments and solution-based modeling / S. Zhou, R. Napolitano // *Acta Mater.* — 2010. — Vol. 58, No. 6. — P. 2186–2196.
- 130 **Zhou, S. H.** Thermodynamic properties of liquid, undercooled liquid and amorphous Al–Cu–Zr and Al–Cu–Ni–Zr alloys / S. Zhou, J. Schmid, F. Sommer // *Thermochim. Acta.* — 1999. — Vol. 339, No. 1. — P. 1–9.
- 131 **Zhou, S. H.** Thermodynamic properties of liquid, undercooled liquid and amorphous Al–Cu–La–Ni alloys / S. Zhou, F. Sommer // *J. Alloys Compd.* — 1999. — Vol. 292, No. 1–2. — P. 156–161.
- 132 **Pan, J.** Enhanced plasticity by phase separation in CuZrAl bulk metallic glass with micro-addition of Fe / J. Pan, L. Liu, K.C. Chan // *Scr. Mater.* — 2009. — Vol. 60, No. 9. — P. 822–825.
- 133 **Pan, J.** The effect of microalloying on mechanical properties in CuZrAl bulk metallic glass / J. Pan, K.C. Chan, Q. Chen, e.a. // *J. Alloys Compd.* — 2010. — Vol. 504. — P. S74–S77.
- 134 **Louzguine-Luzgin, D. V.** Effect of Fe on the glass-forming ability, structure and devitrification behavior of Zr–Cu–Al bulk glass-forming alloys / D. V. Louzguine-Luzgin, G. Xie, Q. Zhang, e.a. // *Philosophical Magazine.* — 2010. — Vol. 90, No. 14. — P. 1955–1968.
- 135 **Nagase, T.** Multi-scale crystalline Cu globule dispersed Fe-based metallic glass formation by multi-step liquid phase separation / T. Nagase, A. Yokoyama, Y. Umakoshi // *J. Alloys Compd.* — 2010. — Vol. 494, No. 1–2. — P. 295–300.
- 136 **Kim, D. H.** Phase separation in metallic glasses / D. H. Kim, W. t. Kim, E. S. Park, e.a. // *Prog. Mater. Sci.* — 2013. — Vol. 58, No. 8. — P. 1103–1172.
- 137 **Liu, N.** Rapid solidification and liquid-phase separation of undercooled CoCrCuFexNi high-entropy alloys / N. Liu, P. Wu, P. Zhou, e.a. // *Intermetallics.* — 2016. — Vol. 72. — P. 44–52.
- 138 **Wang, W. I.** Liquid phase separation and rapid dendritic growth of high-entropy CoCrCuFeNi alloy / W. Wang, L. Hu, S. Luo, e.a. // *Intermetallics.* — 2016. — Vol. 77. — P. 41–45.

- 139 **Wu, P. H.** Microstructures and liquid phase separation in multicomponent CoCrCuFeNi high entropy alloys / P. Wu, N. Liu, P. Zhou, e.a. // Mater. Sci. Technology. — 2016. — Vol. 32, No. 6. — P. 576–580.
- 140 **Singh, A. K.** On the formation of disordered solid solutions in multicomponent alloys / A.K. Singh, A. Subramaniam // J. All. Compd. — 2014. — Vol. 587. — P. 113–119.
- 141 **Schwarz, R. B.** The use of thermodynamic models in the prediction of the glass-forming range of binary alloys / R.B. Schwarz, P. Nash, D. Turnbull // J. Mater. Research. — 1987. — Vol. 2, No. 04. — P. 456–460.
- 142 **Saunders, N.** Free Energy Criteria for Glass Forming Alloys / N. Saunders, A. P. Miodownik // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chemie. — 1983. — Vol. 87, No. 9. — P. 830–834.
- 143 **Mondal, K.** On the parameters to assess the glass forming ability of liquids / K. Mondal, B. Murty // J. Non-Cryst. Solids. — 2005. — Vol. 351, No. 16–17. — P. 1366–1371.
- 144 **Chattopadhyay, C.** Critical evaluation of glass forming ability criteria / C. Chattopadhyay, K. Satish Idury, J. Bhatt, e.a. // Mater. Sci. Technology. — 2016. — Vol. 32, No. 4. — P. 380–400.
- 145 **Sakata, M.** Chemical short-range order in liquid and amorphous 66:34 copper–titanium alloys / M. Sakata, N. Cowlam, H. A. Davies // J. Phys. F: Metal Physics. — 1981. — Vol. 11, No. 7. — P. L157–L162.
- 146 **Hwang, Ch.-H.** Electrical resistivity and crystallization of amorphous Cu–Ti alloys / C.-H. Hwang, Y.-J. Ryeom, K. Cho // J. Less Common Metals. — 1982. — Vol. 86. — P. 187–194.
- 147 **Buschow, K. H. J.** Effect of short-range ordering on the thermal stability of amorphous titanium–copper alloys / K. H. J. Buschow // Scr. Metall. — 1983. — Vol. 17, No. 9. — P. 1135–1139.
- 148 **Reeve, J.** Glass forming ability studies in the copper–titanium system / J. Reeve, G. P. Gregan, H. A. Davies — 1984.
- 149 **Aoki, K.** Proc. Inst. Meet. on Advanced Materials / K. Aoki, T. Masumoto // Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA. — 1989. — Vol. 3. — P. 393–398.
- 150 **Woychik, C. G.** Solidification structures in melt-spun and pulsed laser-quenched copper-titanium alloys / C. G. Woychik,

- D. H. Lowndes, T. B. Massalski // *Acta Metall.* — 1985. — Vol. 33, No. 10. — P. 1861–1871.
- 151 **Buschow, K. H. J.** Thermal stability of amorphous Zr–Cu alloys / K.H.J. Buschow // *J. Appl. Physics.* — 1981. — Vol. 52. — P. 3319–3323.
- 152 **Altounian, Z.** Crystallization characteristics of Cu–Zr metallic glasses from Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> to Cu<sub>25</sub>Zr<sub>75</sub> / Z. Altounian, T. Guo-hua, J. Strom-Olsen // *J. Appl. Phys.* — 1982. — Vol. 53, No. 7. — P. 4755–4760.
- 153 **Kneller, E.** The Alloy System Copper–Zirconium. Part II. Crystallization of the Glasses from Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> to Cu<sub>26</sub>Zr<sub>74</sub> / E. Kneller, Y. Khan, U. Gorres // *Z. Metallkd.* — 1986. — Vol. 77. — P. 152–163.
- 154 **Zhang, T.** Amorphous (Ti, Zr, Hf)–Ni–Cu ternary alloys with a wide supercooled liquid region / T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto // *Mater. Sci. Eng., A.* — 1994. — Vol. 181. — P. 1423–1426.
- 155 **Inoue, A.** High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu–Zr–Ti and Cu–Hf–Ti ternary systems / A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, e.a. // *Acta Mater.* — 2001. — Vol. 49. — P. 2645–2652.
- 156 **Inoue, A.** Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu–Zr and Cu–Hf binary glassy alloy rods / A. Inoue, W. Zhang // *Mater. Trans.* — 2004. — Vol. 45, No. 2. — P. 584–587.
- 157 **Nagase, T.** Phase stability of amorphous and crystalline phases in melt-spun Zr<sub>66.7</sub>Cu<sub>33.3</sub> alloy under electron irradiation / T. Nagase, Y. Umakoshi // *Scr. Mater.* — 2003. — Vol. 48, No. 9. — P. 1237–1242.
- 158 **Lu, B. F.** Correlation between mechanical behavior and glass forming ability of Zr–Cu metallic glasses / B. Lu, J. Li, L. Kong, Y. Zhou // *Intermetallics.* — 2011. — Vol. 19, No. 7. — P. 1032–1035.
- 159 **Sun, X.** Microstructure formation and electrical resistivity behavior of rapidly solidified Cu–Fe–Zr immiscible alloys / X. Sun, J. He, B. Chen, e.a. // *J. Mater. Sci. Technology.* — 2020. — Vol. 44. — P. 201–208.
- 160 **Buschow, K. H. J.** Thermal stability of amorphous alloys / K. H. J. Buschow, N. M. Beekmans // *Solid State Commun.* — 1980. — Vol. 35, No. 3. — P. 233–236.

- 161 **Ristic, R.** Properties and atomic structure of amorphous early transition metals / R. Ristić, E. Babić, D. Pajić, e.a. // *J. All. Compd.* — 2010. — Vol. 504. — P. S194–S197.
- 162 **Altounian, Z.** Crystallization characteristics of late transition metal-Zr glasses around the composition  $M_{90}Zr_{10}$  / Z. Altounian, E. Batalla, J. Strom-Olsen // *J. Appl. Phys.* — 1986. — Vol. 59, No. 7. — P. 2364–2367.
- 163 **Russev, K.** Viscous flow behaviour of  $Ni_xZr_{100-x}$  metallic glasses from  $Ni_{30}Zr_{70}$  to  $Ni_{64}Zr_{36}$  / K. Russev, F. Sommer, P. Duhaj, e.a. // *J. Mater. Sci.* — 1992. — Vol. 27, No. 13. — P. 3565–3569.
- 164 **Gavrichev, K. S.** The absolute entropy of  $Ni_{0.667}Zr_{0.333}$  and  $Ni_{0.333}Zr_{0.667}$  amorphous alloys / K. Gavrichev, L. Golushina, V. Gorbunov, e.a. // *J. Phys.: Condensed Matter.* — 2004. — Vol. 16, No. 12. — P. 1995.
- 165 **Louzguine-Luzgin, D. V.** Glass-forming ability and crystallization behavior of some binary and ternary Ni-based glassy alloys / D. V. Louzguine-Luzgin, L.V. Louzguina-Luzgina, G. Xie, e.a. // *J. All. Compd.* — 2008. — Vol. 460, No. 1. — P. 409–413.
- 166 **Liu, X. J.** Local atomic structures in Zr–Ni metallic glasses / X. Liu, X. Hui, G. Chen, e.a. // *Phys. Lett. A.* — 2009. — Vol. 373, No. 29. — P. 2488–2493.
- 167 **Buschow, K. H. J.** Formation, decomposition, and electrical transport properties of amorphous Hf–Ni and Hf–Co alloys / K. H. J. Buschow, N. M. Beekmans // *J. Appl. Phys.* — 1979. — Vol. 50, No. 10. — P. 6348–6352.
- 168 **Buschow, K. H. J.** Influence of short-range order on the thermal stability in amorphous Hf–Ni alloys / K. Buschow // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1984. — Vol. 68, No. 1. — P. 43–51.
- 169 **Buschow, K. H. J.** Short-range order and thermal stability in amorphous alloys / K. Buschow // *J. Phys. F: Metal Physics.* — 1984. — Vol. 14, No. 3. — P. 593.
- 170 **From, M.** Thermoelectric power of Fe–Zr and Co–Zr metallic glasses / M. From, W. Muir // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 33, No. 6. — P. 3736.
- 171 **Krebs, H.-U.** Comparison of sputtered, solid-state-reacted and melt-spun Zr–Fe alloys / H.-U. Krebs // *J. Less Common Metals.* — 1988. — Vol. 145. — P. 97–103.

- 172 **Liu, X. D.** Structural evolution of Fe<sub>33</sub>Zr<sub>67</sub> and Fe<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> metallic glasses / X. D. Liu, X. B. Liu, Z. Altounian // *J. Non-Crystalline Solids*. — 2005. — Vol. 351, No. 6. — P. 604–611.
- 173 **Buschow, K. H. J.** Note on the formation, crystallization and electrical resistivity of amorphous hafnium-iron alloys / K. H. J. Buschow, N. M. Beekmans // *J. Less-Common Metals*. — 1980. — Vol. 72, No. 1. — P. 141–145.
- 174 **Ryan, D. H.** Magnetic properties of iron-rich Fe–Hf glasses / D. H. Ryan, J. M. D. Coey, J. O. Ström-Olsen // *J. Magn. Magn. Mat.* — 1987. — Vol. 67. — P. 148–154.
- 175 **Pajic, D.** Evolution of magnetism in Hf–Fe metallic glasses / D. Pajić, Ž. Marohnić, DJuro Drobac, K. Zadro, R. Ristić, E. Babić // *J. All. Compd.* — 2012. — Vol. 536. — P. S370–S373.
- 176 **Xu, D.** Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series – Cu<sub>100-x</sub>Zr<sub>x</sub> ( $x = 34, 36, 38.2, 40$  at. %) and mechanical properties of bulk Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> glass / D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, e.a. // *Acta Mater.* — 2004. — Vol. 52. — P. 2621–2624.
- 177 **Duan, G.** High copper content bulk glass formation in bimetallic Cu–Hf system / G. Duan, D. Xu, W.L. Johnson // *Metall. Mater. Trans. A*. — 2005. — Vol. 36, No. 2. — P. 455–458.
- 178 **Eckert, J.** High strength ductile Cu-base metallic glass / J. Eckert, J. Das, K. Kim, e.a. // *Intermetallics*. — 2006. — Vol. 14, No. 8. — P. 876–881.
- 179 **Lee, S.-W.** Crystallization-induced plasticity of Cu–Zr containing bulk amorphous alloys / S.-W. Lee, M.-Y. Huh, E. Fleury, e.a. // *Acta Mater.* — 2006. — Vol. 54, No. 2. — P. 349–355.
- 180 **Dunlap, R. A.** Properties of as-quenched and hydrogenated Cu–Fe–Ti alloys / R.A. Dunlap, G. Stroink, Z.M. Stadnik, e.a. // *Mater. Sci. Eng.* — 1988. — Vol. 99, No. 1. — P. 543–546.
- 181 **Alisova, S. P.** Phase constitution of the TiCu–TiNi–TiCo (TiFe) systems in the equilibrium and metastable states / S. P. Alisova, N. V. Lutskaya, P.B. Budberg, e. a. // *Izv. Ross. Akad. Nauk. Metally*. — 1993. — No. 3. — P. 222–229.
- 182 **Taniwaki, M.** Local structure and stability of amorphous Cu-Fe-Zr alloys / M. Taniwaki, E. Hatta, M. Maeda // *Mater. Sci. Eng.* — 1988. — Vol. 99, No. 1. — P. 285–288.

- 183 **Fukunaga, T.** Short range structure of  $(\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60})_x-(\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60})_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ternary metallic glasses studied by neutron diffraction / T. Fukunaga, K. Suzuki, U. Mizutani // J. Non-Cryst. Solids. — 1992. — Vol. 150, No. 1–3. — P. 10–14.
- 184 **Wu, X. F.** Bulk metallic glass formation in a ternary Ti–Cu–Ni alloy system / X. F. Wu, Z. Y. Suo, Y. Si, e.a. // J. All. Compd. — 2008. — Vol. 452, No. 2. — P. 268–272.
- 185 **Wang, Y.-L.** Ti (Zr)-Cu-Ni bulk metallic glasses with optimal glass-forming ability and their compressive properties / Y.-L. Wang, J. Xu // Metall. Mater. Trans. A. — 2008. — Vol. 39, No. 12. — P. 2990.
- 186 **Lasocka, M.** The thermal stability of Cu–Zr–M glasses and its dependence on the average enthalpy of atomization / M. Lasocka, M. Harmelin, J. Bigot // Proc. 5th Int. Conf. Rapidly Quenched Met., Würzburg: Vol. 1. — Würzburg: Elsevier Science Publishers B.V., 1985. — P. 353–356.
- 187 **Yamada, Y.** Electronic structure of  $(\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{67})_{1-x}\text{X}_x$  (X=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Cu) ternary metallic glasses studied by low temperature specific heat measurements / Y. Yamada, Y. Itoh, U. Mizutani // Mater. Sci. Eng. — 1988. — Vol. 99, No. 1–2. — P. 289–293.
- 188 **Yang, H.** Glass formation in the ternary Zr–Zr<sub>2</sub>Cu–Zr<sub>2</sub>Ni system / H. Yang, J. Wang, Y. Li // J. Non-Cryst. Solids. — 2006. — Vol. 352, No. 8. — P. 832–836.
- 189 **Fujita, K.** Effects of loading rates, notch root radius and specimen thickness on fracture toughness in bulk metallic glasses / K. Fujita, A. Okamoto, N. Nishiyama, e.a. // J. All. Compd. — 2007. — Vol. 434. — P. 22–27.
- 190 **Baxi, H.** Measurement and interpretation of glass transition temperature T<sub>g</sub> in a number of metallic systems / H. Baxi, T. Massalski // Mater. Sci. Eng. — 1988. — Vol. 97. — P. 291–296.
- 191 **Чеботников, В. Н.** Структура и свойства сплавов разреза  $\text{Ti}^2\text{Cu}-\text{Zr}_2\text{Cu}$  системы Ti–Zr–Cu в аморфном и кристаллическом состояниях / В. Н. Чеботников, В. В. Молоканов // Изв. АН СССР Неорган. матер. — 1990. — Т. 26, № 5. — С. 960–964.

- 192 **Ковнеристый, Ю. К.** Объемная аморфизация сплавов интерметаллидосодержащей системы Ti–Cu–Zr / Ю. К. Ковнеристый, А. Г. Пашковская // Аморф. (стеклообраз.) Мет. Матер. — М.: РАН. Ин-т Металлургии, 1992. — С. 153–157.
- 193 **Amiya, K.** Mechanical strength and thermal stability of Ti-based amorphous alloys with large glass-forming ability / K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue, e.a. // Mater. Sci. Eng., A. — 1994. — Vol. 179. — P. 692–696.
- 194 **Concustell, A.** Thermal characterization of Cu<sub>60</sub>Zr<sub>x</sub>Ti<sub>40-x</sub> metallic glasses (x= 15, 20, 22, 25, 30) / A. Concustell, M. Zielinska, Á. Révész, e.a. // Intermetallics. — 2004. — Vol. 12, No. 10–11. — P. 1063–1067.
- 195 **Men, H.** Glass-forming ability and mechanical properties of Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50-x</sub>Ti<sub>x</sub> alloys / H. Men, S. J. Pang, T. Zhang // Mater. Sci. Eng., A. — 2005. — Vol. 408, No. 1. — P. 326–329.
- 196 **Zhang, Q.** Formation of high strength in-situ bulk metallic glass composite with enhanced plasticity in Cu<sub>50</sub>Zr<sub>47.5</sub>Ti<sub>2.5</sub> alloy / Q. Zhang, H. Zhang, Z. Zhu, e.a. // Mater. Trans. — 2005. — Vol. 46, No. 3. — P. 730–733.
- 197 **Dai, C.-L.** A new composition zone of bulk metallic glass formation in the Cu–Zr–Ti ternary system and its correlation with the eutectic reaction / C.-L. Dai, H. Guo, Y. Li, J. Xu // J. Non-Cryst. Solids. — 2008. — Vol. 354, No. 31. — P. 3659–3665.
- 198 **Basu, J.** Glass forming ability and stability: Ternary Cu bearing Ti, Zr, Hf alloys / J. Basu, S. Ranganathan // Intermetallics. — 2009. — Vol. 17, № 3. — P. 128–135.
- 199 **Pauly, S.** Phase formation and thermal stability in Cu–Zr–Ti (Al) metallic glasses / S. Pauly, J. Das, N. Mattern, e.a. // Intermetallics. — 2009. — Vol. 17, No. 6. — P. 453–462.
- 200 **Kailath, A. J.** The effect of Sn addition on the crystallization and thermal stability of Cu–Zr–Ti metallic glasses / A. J. Kailath, S. Mandal // J. All. Compd. — 2012. — Vol. 537. — P. 275–279.
- 201 **Cai, A. H.** Structural and thermal sensitivity of Cu–Zr–Ti amorphous alloys to tension / A. Cai, X. Xiong, Y. Liu, e.a. // Science China Physics, Mechanics and Astronomy. — 2013. — Vol. 56, No. 8. — P. 1606–1610.

- 202 **Vincent, S.** Corrosion characterization on melt spun Cu<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub> metallic glass: An experimental case study / S. Vincent, A. Khan, B. Murty, e.a. // J. Non-Cryst. Solids. — 2013. — Vol. 379. — P. 48–53.
- 203 **Đurišin, J.** Atomic structure of Cu–Zr–Ti metallic glasses subjected to high temperature annealing / J. Đurišin, D. Balga, K. Saksli, e.a. // J. All. Compd. — 2014. — Vol. 608. — P. 241–246.
- 204 **Zhang, Q. S.** Formation of bulk metallic glass in situ composites in Cu<sub>50</sub>Zr<sub>45</sub>Ti<sub>5</sub> alloy / Q. Zhang, W. Zhang, G. Xie, e.a. // J. All. Compd. — 2007. — Vol. 431, No. 1–2. — P. 236–240.
- 205 **Kuo, Y. K.** Measurement of low-temperature transport properties of Cu-based Cu–Zr–Ti bulk metallic glass / Y. Kuo, K. Sivakumar, C. Su, e.a. // Phys. Rev. B, Cond. Matter. — 2006. — Vol. 74, No. 1. — P. 014208.
- 206 **Wang, Q.** Cu–Zr–Al (Ti) bulk metallic glasses: Cluster selection rules and glass formation / Q. Wang, J. Qiang, J. Xia, e.a. // Intermetallics. — 2007. — Vol. 15, No. 5–6. — P. 711–715.
- 207 **Cao, H.** Synthesis of copper-rich amorphous alloys by computational thermodynamics / H. Cao, Y. Pan, L. Ding, e.a. // Acta Mater. — 2008. — Vol. 56, No. 9. — P. 2032–2036.
- 208 **Dai, C.-L.** Cu- Zr- Ti ternary bulk metallic glasses correlated with (L→Cu<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub>+Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>) univariant eutectic reaction / C.-L. Dai, J.-W. Deng, Z.-X. Zhang, e.a. // J. Mater. Res. — 2008. — Vol. 23, No. 5. — P. 1249–1257.
- 209 **Pauly, S.** Effect of Titanium on Microstructure and Mechanical Properties of Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50-x</sub>Ti<sub>x</sub> (2.5 ≤ x ≤ 7.5) Glass Matrix Composites / S. Pauly, J. Das, C. Duhamel, e.a. // Metall. Mater. Trans. A. — 2008. — Vol. 39, No. 8. — P. 1868–1873.
- 210 **Pan, Y.** Novel bulkier copper-rich ternary metallic glasses from computational thermodynamics / Y. Pan, H. Cao, L. Ding, e.a. // J. Non-Cryst. Solids. — 2010. — Vol. 356, No. 41–42. — P. 2168–2171.
- 211 **Pan, U.** Composition design and mechanical properties of ternary Cu–Zr–Ti bulk metallic glasses / Y. Pan, Y. Zeng, L. Jing, e.a. // Mater. Des. — 2014. — Vol. 55. — P. 773–777.
- 212 **Kim, B. J.** Microstructure evolution during solidification of Cu–Zr–Ti alloy forming B2 phase particles embedded in a glassy matrix /



- B. J. Kim, Y. S. Yun, W. T. Kim, e.a. // *Met. Mater. Int.* — 2018. — Vol. 24, No. 5. — P. 926–933.
- 213 **Hermana, G. N.** Phase equilibria of the Cu–Zr–Ti ternary system at 703°C and the thermodynamic assessment and metallic glass region prediction of the Cu–Zr–Ti ternary system / G. N. Hermana, H.-M. Hsiao, P.-C. Kuo, e.a. // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2021. — Vol. 551. — P. 120387.
- 214 **Figuerua, I. A.** Formation of Cu–Hf–Ti bulk metallic glasses / I. Figuerua, H. Davies, I. Todd // *J. All. Compd.* — 2007. — Vol. 434. — P. 164–166.
- 215 **Choi-Yim, H.** Amorphous alloys in the Cu–Hf–Ti system / H. Choi-Yim, R. Conner // *J. All. Compd.* — 2008. — Vol. 459, № 1. — P. 160–162.
- 216 **Молоканов, В. В.** Структура и свойства сплавов разреза  $Ti_2Ni-Zr_2Ni$  системы Ti–Ni–Zr в аморфном и кристаллическом состояниях / В. В. Молоканов, В. Н. Чеботников, Ю. К. Ковнеристый // *Неорганические материалы.* — 1989. — Т. 25, № 1. — С. 61–65.
- 217 **Murty, B. S.** Nanocrystalline icosahedral phase formation in melt spun Ti–Zr–Ni alloys / B. Murty, W.T. Kim, D.H. Kim, e.a. // *Mater. Trans.* — 2001. — Vol. 42, No. 2. — P. 372–375.
- 218 **Basu, J.** Glass-forming ability and stability of ternary Ni-early transition metal (Ti/Zr/Hf) alloys / J. Basu, S. Ranganathan // *Acta Mater.* — 2006. — Vol. 54, No. 14. — P. 3637–3646.
- 219 **Liu, X. J.** Thermodynamic calculation and experimental investigation of glass formation in Zr–Ni–Ti alloy system / X. J. Liu, X. D. Hui, G. L. Cheng // *Intermetallics.* — 2008. — Vol. 16. — P. 262–266.
- 220 **Kornfield, J. A.** Annual Report and Continuation Request: T. 202003NSF / J. A. Kornfield MRSEC, California Institute of Technology, 2003.
- 221 **Freitag, J. M.** Transport properties of isostructural Ni–Zr–Hf metallic glasses / J. Freitag, H. Guo, Z. Altounian // *Mater. Sci. Eng., A.* — 1997. — Vol. 226. — P. 1042–1044.
- 222 **Hara, S.** Hydrogen solution properties in a series of amorphous Zr–Hf–Ni alloys at elevated temperatures / S. Hara, H.-X. Huang,

- M. Ishitsuka, e.a. // J. All. Compd. — 2008. — Vol. 458, No. 1–2. — P. 307–312.
- 223 **Mizutani, U.** Electron transport properties of ternary metallic glasses  $(\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{67})_{1-x}\text{X}_x$  (X= Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co and Cu): the magnetic effect on the electron transport properties / U. Mizutani, C. Mishima, T. Goto // J. Phys.: Condensed Matter. — 1989. — Vol. 1, No. 10. — P. 1831.
- 224 **Altounian, Z.** Effects of spin fluctuations on the resistivity of metallic glasses / Z. Altounian, S. Dantu, M. Dikeakos // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 49, No. 13. — P. 8621.
- 225 **Hamed, F.** Spin fluctuations in metallic glasses  $\text{Zr}_{75}(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})_{25}$  at ambient and higher pressures / F. Hamed, F. Razavi, S. Bose, e.a. // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 52, No. 13. — P. 9674.
- 226 **Dey, G. K.** Crystallization of ternary Zr-based glasses—Kinetics and microstructure / G. Dey, R. Savalia, E. Baburaj, e.a. // J. Mater. Res. — 1998. — Vol. 13, No. 2. — P. 504–517.
- 227 **Shirokawa, K.** Electrical resistance of Fe-Zr and Fe–Ni–Zr amorphous alloys under hydrostatic pressure / K. Shirakawa, K. Fukamichi, T. Kaneko, e.a. // Phys. Lett. A. — 1983. — Vol. 97, No. 5. — P. 213–216.
- 228 **Noh, T.-H.** Enthalpy relaxation and Curie temperature behavior in Fe–(Ni, Co)–Zr amorphous alloys / T.-H. Noh, A. Inoue, H. Fujimori, e.a. // J. Non-Cryst. Solids. — 1993. — Vol. 152, No. 2–3. — P. 212–218.
- 229 **Kanomata, T.** Heat capacity of metallic glasses Fe–Ni–Zr, Co–Cr–Zr, Pd–Si and Ni–Si–B / T. Kanomata, H. Endo, M. Kuboki, e.a. // Mater. Sci. Eng., A. — 1994. — Vol. 179. — P. 351–354.
- 230 **Wang, Q.** Bulk metallic glass formation in Cu–Zr–Ti ternary system / Q. Wang, J. Qiang, Y. Wang, e.a. // J. Non-Cryst. Solids. — 2007. — Vol. 353, No. 32. — P. 3425–3428.
- 231 **Agraval, P. G.** Thermodynamic assessment of the Ni–Zr system / P. G. Agraval, M. A. Turchanin, I. S. Aliev // XIV Intern. Scientific Conf. New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng., Czestochowa, Poland, 6-7 June, 2013. Ser. Monografie Nr 31. — 2013. — Vol. 1. — P. 149–152.

- 232 **Агравал, П. Г.** Термодинаміка і фазові перетворення в багатокомпонентних аморфоутворюючих системах перехідних металів : Автореф. дис. д-ра хім. наук 02.00.04. / Агравал П. Г. Київ, Інст. проблем. матер. ім. І. М. Францевича НАНУ, 2021 — 48 с.
- 233 **Agraval, P.** Application of CALPHAD Method for Predicting of Concentration Range of Amorphization of Transition Metals Melts / P. Agraval, M. Turchanin, L. Dreval, A. Vodopyanova // Defect Diffus. Forum. — 2024. — Vol. 431. — P. 35–45.
- 234 **Agraval, P. G.** 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 / P. Agraval, L. Dreval, M. Turchanin // Powder Metall. Met. Ceram. — 2017. — Vol. 56, No. 7–8. — P. 463–472.
- 235 **Yang, Y. J.** A new way of designing bulk metallic glasses in Cu–Ti–Zr–Ni system / Y. J. Yang, D. W. Xing, C. P. Li, e.a. // Mater. Sci. Eng., A. — 2007. — Vol. 448, No. 1–2. — P. 15–19.
- 236 **Meng, X. L.** Cu content and annealing temperature dependence of martensitic transformation of  $\text{Ti}_{36}\text{Ni}_{49-x}\text{Hf}_{15}\text{Cu}_x$  melt spun ribbons / X. Meng, Y. Fu, W. Cai, e.a. // Intermetallics. — 2009. — Vol. 17, No. 12. — P. 1078–1084.
- 237 **Resnina, N.** Influence of the dynamic crystallization conditions on the martensitic transformation in the  $\text{Ti}_{40.7}\text{Hf}_{9.5}\text{Ni}_{39.8}\text{Cu}_{10}$  shape memory alloy / N. Resnina, S. Belyaev, A. Shelyakov // International J. Mater. Res. — 2009. — Vol. 100, No. 3. — P. 356–358.
- 238 **Ye, Y. F.** The general effect of atomic size misfit on glass formation in conventional and high-entropy alloys / Y. Ye, X. Liu, S. Wang, e.a. // Intermetallics. — 2016. — Vol. 78. — P. 30–41.

*Наукове видання*

**Турчанін Михайло Анатолійович,  
Агравал Павло Гянович,  
Водоп'янова Ганна Олександрівна,  
Древаль Лія Олександрівна**

**ТЕРМОДИНАМІКА  
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗПЛАВІВ ПЕРЕХІДНИХ  
МЕТАЛІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ  
КРИСТАЛІЧНИХ ТА АМОРФНИХ СПЛАВІВ**

**Монографія**

Редактор О. Л. Катюха

Формат 60 x 84/16. Ум. друк. арк. 20,23.  
Тираж 300 пр. Зам. № 5

Видавець Донбаська державна машинобудівна академія  
84333, м. Краматорськ, вул. Академічна, 72.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 1633 від 24.12.2003

**Виготівник –**