

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

ВОДОП'ЯНОВА ГАННА ОЛЕКСАНДРІВНА

544.3:544.23:546.56'74'82'832

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ
АМОРФООУТВОРЮЮЧОЇ СИСТЕМИ Cu–Ni–Ti–Hf**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Донбаській державній машинобудівній академії

Науковий керівник доктор хімічних наук, професор
Турчанін Михайло Анатолійович,
Донбаська державна машинобудівна академія, професор
кафедри технології та обладнання ливарного виробництва,
проректор з наукової роботи, управління розвитком та
міжнародних зв'язків

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Бондар Анатолій Адольфович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
завідувач відділу

кандидат хімічних наук, доцент
Усенко Наталія Ігорівна,
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка МОН України,
доцент кафедри фізичної хімії

Захист відбудеться « 21 » лютого 2019 року о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03142, м. Київ – 142, вул.Кржижановського, 3

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ – 142, вул.Кржижановського, 3

Автореферат розісланий « 15 » лютого 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02,
доктор хімічних наук

О. В. Дуднік

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток фізичної хімії стимулюється необхідністю вдосконалення технології одержання вже відомих матеріалів і створення нових речовин, які мають комплекс спеціальних властивостей. Протягом останніх десятирічь об'єктом уваги з боку матеріалознавців є аморфні і об'ємні аморфні металічні матеріали на основі перехідних металів. Аморфні сплави (АС) отримують загартуванням розплавів при високих швидкостях охолодження $10^5 - 10^6$ К/с. Об'ємні аморфні металічні матеріали – це відносно новий клас матеріалів, які можуть бути отримані при низьких швидкостях охолодження $10^{-1} - 10^2$ К/с. Для аморфних сплавів є характерним комплекс унікальних фізичних (надпровідність, феромагнетизм), хімічних (корозійна стійкість) і механічних (міцність, пластичність) властивостей. Розвиток нових матеріалів цього класу є перспективним, але діапазон досліджуваних систем та складів обмежений, внаслідок відсутності систематичних експериментальних та теоретичних досліджень.

Науковою основою для розробки технологій одержання нових аморфних матеріалів є дані про термодинамічні властивості відповідних розплавів у широкому інтервалі температур і концентрацій. На сьогоднішній день через відсутність інформації про термодинамічні властивості рівноважних і переохолоджених розплавів у відповідних системах неможливо провести співставлення термодинамічної стабільності фаз, які конкурують у ході процесу аморфізації. Тому, неможливо дати точний кількісний опис феномена й визначити фактори, які на нього впливають. Необхідно підкреслити важливу роль термодинамічного підходу при аналізі об'ємної аморфізації розплавів, коли вплив кінетичних характеристик на хід процесу не такий великий. Сучасні літературні дані свідчать про те, що розплави системи Cu–Ni–Ti–Hf є перспективними для теоретичного моделювання процесів аморфоутворення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертації є складовою частиною науково-дослідних робіт, які проводилися у лабораторії фізико-хімічних властивостей металевих розплавів Донбаської державної машинобудівної академії (ДДМА) та фінансувалися за рахунок коштів державного бюджету: Д-02-2012 «Термодинамічне дослідження взаємодії компонентів розплавів аморфоутворюючих систем та розвиток фундаментальних принципів створення аморфних сплавів» (2012–2014 рр., номер державної реєстрації 0112U001245); Д-07-2015 «Термодинамічне дослідження багатоконпонентних розплавів перехідних металів для створення кристалічних та аморфних високоентропійних сплавів» (2015–2017 рр., номер державної реєстрації 0115U003181) і роботи Дк-07-14 «Багатоконпонентні розплави для створення високоентропійних сплавів: термодинамічні властивості, фазові рівноваги, фундаментальні принципи розробки» (2014–2019 рр., номер державної реєстрації 0112U006709).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – одержати експериментальні дані та провести теоретичний аналіз термодинамічних властивостей рідких сплавів чотириконтонентної системи Cu–Ni–Ti–Hf та розплавів граничних триконтонентних систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf, провести термодинамічне моделювання фазових перетворень за їх участю і прогнозувати

концентраційні області їх аморфізації.

Для досягнення мети було розв'язано ряд задач, основними з яких були:

- дослідити методом калориметрії концентраційні залежності ентальпій утворення рідких сплавів систем Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf за температури 1873 K;
- моделювати температурно-концентраційну залежність термодинамічних властивостей розплавів систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf та Cu–Ni–Ti–Hf в рамках моделі ідеального асоційованого розчину (МІАР);
- здійснити аналіз характеру температурно-концентраційної залежності термодинамічних функцій змішування розплавів систем;
- моделювати ступень ближнього хімічного порядку в розглянутих розплавах і здійснити аналіз його впливу на процес утворення аморфних сплавів;
- розробити термодинамічний опис трикомпонентної аморфоутворюючої системи Cu–Ti–Hf на основі оптимізації даних про термодинамічні властивості фаз і фазові рівноваги, розрахунок діаграми стану системи;
- моделювати метастабільні фазові перетворення за участю переохолоджених три- і чотирикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf та теоретична оцінка концентраційної області утворення швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів (ОАС).

Об'єкти дослідження – сплави чотирикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Hf, та граничних трикомпонентних систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf.

Предмет дослідження – термодинамічні властивості рідкої та кристалічних фаз, що входять до складу чотирикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Hf; закономірності їх зміни в широких інтервалах концентрацій і температур; рівноважні і метастабільні фазові перетвореннями за їх участю.

Методи дослідження – високотемпературна ізопериболічна калориметрія задля експериментального визначення ентальпії утворення рідких сплавів; модель ідеального асоційованого розчину (МІАР) для теоретичного визначення температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів і аналізу параметрів атомного упорядкування в них; CALPHAD-метод для теоретичних досліджень рівноважних та метастабільних фазових перетворень за участю розплавів.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

- вперше досліджена ентальпія змішування рідких сплавів трикомпонентних систем Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf за температури 1873 K і показано, що між компонентами розплавів відбувається інтенсивна хімічна взаємодія, яка виражається в переважно від'ємних значеннях парціальних ентальпій змішування титану та гафнію і інтегральної ентальпії змішування;
- вперше на основі аналізу ізотерм інтегральної ентальпії змішування розплавів Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf показано, що в розглянутих системах визначну роль відіграють подвійні взаємодії, в яких роль акцептора електронів виконує перехідний метал другої половини 3d-ряду (Cu або Ni), а роль донора електронів – на IVB-метал (Ti або Hf);
- вперше в рамках МІАР в широкому температурному інтервалі розраховані термодинамічні функції змішування три- і чотирикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf і показано, що властиві їм переважно від'ємні відхилення від

ідеальності збільшуються за абсолютною величиною зі зниженням температури до температури склування;

– вперше в рамках МІАР для три- і чотирикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf оцінено ступінь ближнього хімічного порядку як сумарний вміст асоціатів в них; з використанням емпіричного правила прогнозовані концентраційні області одержання аморфних сплавів методом загартування;

– вперше в рамках CALPHAD-методу виконано термодинамічний опис потрійної системи Cu–Ti–Hf, і за результатами розрахунків побудовано ізотермічні перетини, політермічні перерізи, проекції поверхонь ліквідусу та солідусу діаграми стану системи та її реакційну схему;

– вперше в рамках CALPHAD-методу проведено моделювання метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених три- і чотирикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf, на підставі таких розрахунків коректно інтерпретовані відомі з експерименту концентраційні області утворення багатокомпонентних швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів та прогнозовані відповідні концентраційні області для недосліджених систем.

Практична цінність. Одержані вперше експериментальні дані по термодинамічних властивостях розплавів суттєво доповнюють існуючу інформацію щодо термодинаміки багатокомпонентних сплавів аморфоутворюючих систем і надають розуміння зміни характеристик хімічного зв'язку в них, поповнюють бази термодинамічних даних і довідникові матеріали. Отримані в роботі наукові результати можуть бути використані широким колом фахівців в галузях фізичної хімії, хімічного та фізичного матеріалознавства, тонкого металургійного синтезу, теорії металургійних та ливарних процесів. Прогнозовані концентраційні області аморфізації складають підґрунтя для спрямованого одержання аморфних сплавів і виробів з них.

Особистий внесок здобувача. Формулювання мети та основних завдань роботи, обговорення результатів експериментальних досліджень і термодинамічного моделювання, а також обговорення результатів розрахунків фазових перетворень в рамках CALPHAD-методу виконані спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Турчаніним М. А.

Аналіз літературних даних про термодинамічні властивості фаз, фазові рівноваги і схильність розплавів чотирикомпонентної та граничних бінарних та трикомпонентних систем до аморфізації, а також основна частина досліджень і обробки первинних калориметричних даних виконані автором роботи самостійно. Розробка моделей асоційованого розчину і розрахунки за ними, а також розрахунки в рамках CALPHAD-методу були здійснені разом з к.х.н., доц. Агравалом П. Г.

Апробація результатів дисертації. Основні результати були повідомлені на таких міжнародних конференціях: XVI International Conference «New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering» (Czestochowa, Poland, 28–29 May, 2015); V Міжнародна науково-технічна конференція Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві (Краматорськ, Україна, 21–25 вересня 2015р.); XVIII International Conference «New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering» (Czestochowa, Poland, 31 May – 2 Jun, 2017); VI Міжнародна

науково-технічна конференція Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві (Краматорськ, Україна, 25–28 вересня 2017 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 7 статей у наукових журналах та 6 тез доповідей.

Структура й обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел із 139 найменувань і чотирьох додатків. Матеріали дисертації викладені на 254 сторінках, нараховують 77 рисунків та 27 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та задачі досліджень, охарактеризовані наукова новизна та практична цінність роботи.

У першому розділі здійснено аналіз літературних даних про термодинамічні функції змішування розплавів і утворення кристалічних фаз та фазові перетворення у системі Cu–Ni–Ti–Hf і відповідних граничних потрійних та подвійних системах; наведена інформація про склади і температури кристалізації аморфних сплавів, одержаних методами спінінгування і лиття в мідну форму. Показано, що термодинамічні властивості розплавів систем Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf не досліджені; фазові рівноваги в цих системах досліджені не в повній мірі, а їх термодинамічні описи відсутні; в системах Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf одержані трикомпонентні аморфні сплави у вигляді тонких стрічок, а в системах Cu–Ni–Ti і Cu–Ti–Hf – об'ємні аморфні сплави; розплави системи Cu–Ni–Ti–Hf є перспективними для теоретичного моделювання процесів аморфоутворення.

У другому розділі наведено опис високотемпературного ізоперіболічного калориметра, створеного на базі високотемпературної вакуумної печі СШВЛ в лабораторії фізико-хімічних властивостей металевих розплавів Донбаської державної машинобудівної академії. Методика проведення експерименту полягала в послідовному введенні в розплав добавок металів та калібрувальних речовин, термостатованих за стандартних умов, і фіксуванні відповідних кривих теплообміну, пов'язаних з нагріванням та розчиненням зразків. Коефіцієнт теплообміну та парціальні ентальпії змішування металів розраховували за площею калориметричних піків.

Дослідження парціальної ентальпії змішування титану та гафнію в потрійних розплавах здійснювали уздовж концентраційних перерізів з постійним відношенням двох інших компонентів при температурі 1873 К. Ступінь простого полінома, що адекватно описує концентраційну залежність парціальної ентальпії, визначали за допомогою критерію Фішера при 95% довірчій ймовірності. Розрахунок інтегральної ентальпії змішування уздовж досліджуваних перерізів здійснювали інтегруванням рівняння Гіббса-Дюгема, а її опис на концентраційному трикутнику проводили з використанням виразу Муджіану-Редліха-Кістера.

При проведенні калориметричних експериментів були використані електролітичні Cu і Ni (99,99 мас. %), йодидні Hf і Ti (99,94 мас. %), W марки А–2 (99,96 мас. %) як речовина для калібровки калориметра. В якості контейнерів для

розплавів слугували тиглі зі стабілізованого діоксиду цирконію діаметром 20 мм і об'ємом 5 мл. Зразки металів були виготовлені у формі близькій до циліндрів висотою 5–10 мм і діаметром 0,5–2,0 мм. Всі експерименти були проведені в атмосфері спектрально-чистого аргону (99,997 об.%).

Також у даному розділі наведено загальний підхід до опису і моделювання температурно-концентраційної залежності надлишкових термодинамічних функцій змішування багатокомпонентних розплавів в рамках моделі ідеального асоційованого розчину (MIAR).

В третьому розділі подані результати дослідження ентальпій змішування розплавів систем Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf та Ni–Ti–Hf. Дослідження парціальної ентальпії змішування Hf $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ в рідких сплавах системи Cu–Ni–Hf виконували за температури 1873 К уздовж перерізів з постійним відношенням $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3, 1, 1/3$, стартуючи з двокомпонентних розплавів. Згідно з даними експериментальних досліджень (показані на рисунках символами) функція $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ демонструє від'ємні значення (рис. 1), які свідчать про сильну міжчастинкову взаємодію компонентів рідких сплавів. Уздовж всіх перерізів зі збільшенням концентрації Hf значення функції зменшуються за абсолютною величиною. Зі зростанням вмісту Ni в розплавах (переріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1/3$) парціальна ентальпія Hf наближається до величин, властивих двокомпонентним розплавом Ni–Hf.

Парціальні ентальпії змішування Ti $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}$ і Hf $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ в рідких сплавах системи Cu–Ti–Hf уздовж перерізів $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Hf}} = 3/1$ і $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 3/1$ відповідно показані на рис.2. Згідно результатам калориметричного дослідження, функція $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ є від'ємною, що вказує на сильну взаємодію Hf з компонентами розплавів Cu–Ti–Hf. Уздовж дослідженого перерізу функція $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ демонструє монотонне зменшення від'ємних відхилень від ідеальності зі зростанням вмісту Hf

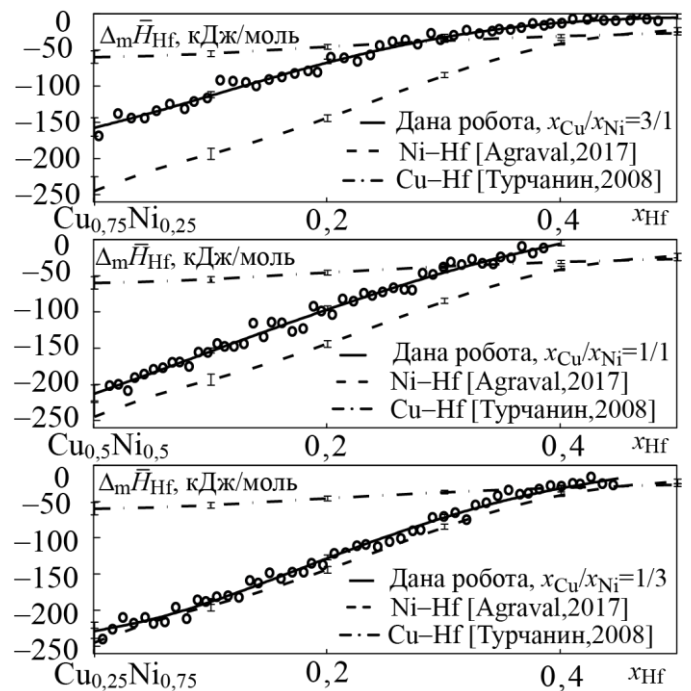


Рис.1 – Ізотерми функцій $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ рідких сплавів систем Cu–Ni–Hf, Cu–Hf та Ni–Hf при 1873 К

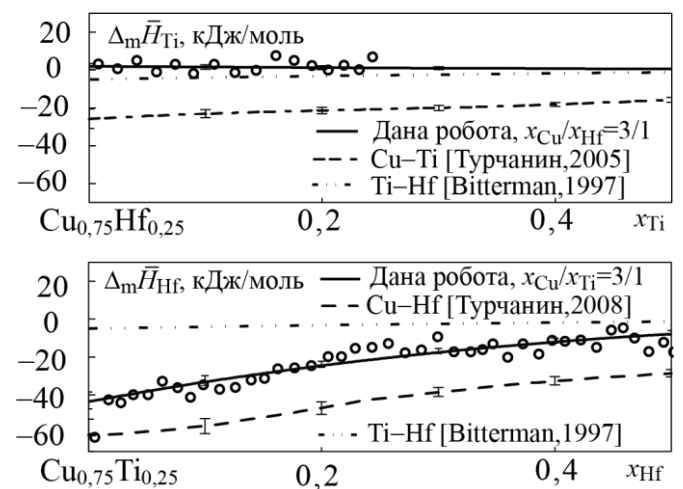


Рис.2 – Ізотерми функцій $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ti}}$ і $\Delta_m \bar{H}_{\text{Hf}}$ рідких сплавів систем Cu–Ti–Hf, Cu–Ti, Cu–Hf та Ti–Hf при 1873 К

в розплаві. Функція $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ демонструє незначні (близькі до нульових в межах похибки вимірювання) додатні значення.

В системі Ni–Ti–Hf парціальна ентальпія змішування Ti $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ була досліджена уздовж перерізу $x_{Ni}/x_{Hf} = 3/1$, а парціальна ентальпія Hf $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ – уздовж перерізу $x_{Ni}/x_{Ti} = 3/1$, рис.3. Функції $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ і $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ мають переважно від’ємні значення, що вказує на сильну міжчастинкову взаємодію компонентів.

У роботі з використанням даних про ентальпії змішування розплавів граничних подвійних систем вперше були одержані інтегральні ентальпії змішування $\Delta_m H$ розплавів Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf та Ni–Ti–Hf, ізотерми яких за 1873 K представлені у вигляді набору ізоентальпійних ліній на рис. 4 (б–г) суцільними лініями. Як видно з рисунку, для функції $\Delta_m H$ розплавів зазначених вище систем характерні переважно від’ємні значення на концентраційному трикутнику. Мінімальні значення функції, які вказують на інтенсивну взаємодію компонентів, пов’язані із граничними системами Cu–Hf (для системи Cu–Ti–Hf) і Ni–Hf (для систем Cu–Ni–Hf та Ni–Ti–Hf). Додатні значення властиві для вузької концентраційної області, пов’язаної з двокомпонентною системою Cu–Ni (система Cu–Ni–Hf).

Таким чином, експериментальні дані про ентальпії змішування компонентів розплавів трикомпонентних систем Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf та Ni–Ti–Hf вказують на сильну міжчастинкову взаємодію в них, що характерно для аморфоутворюючих систем. Інтегральна ентальпія змішування в розплавах аморфоутворюючих систем від’ємна або знакозмінна з переважанням від’ємних значень. Мінімуми $\Delta_m H$ трикомпонентних розплавів зміщені в бік однієї з двокомпонентних систем, утвореної найбільш сильним акцептором (перехідний метал другої половини 3d-ряду) і найбільш інтенсивним донором електронів (IVB-метал). Це вказує на виключно важливу роль парних взаємодій компонентів потрійних розплавах.

У четвертому розділі в рамках моделі ідеального асоційованого розчину описані термодинамічні функції змішування рідких сплавів систем Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf (рис. 4, а–в), а для системи Cu–Ni–Ti надано новий опис, (рис. 4, г). У табл. 1 наведені параметри МІАР для трикомпонентних і граничних двокомпонентних систем. Результати розрахунку ентальпії змішування $\Delta_m H$ потрійних розплавів Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf в рамках МІАР представлені на рис. 4 штриховими лініями. Як видно з рисунку, результати моделювання ентальпії змішування в рамках МІАР задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Результати розрахунків показали, що задовільний опис експериментальних даних про інтегральну ентальпію змішування трикомпонентних розплавів може бути досягнутий без використання потрійних асоціатів.

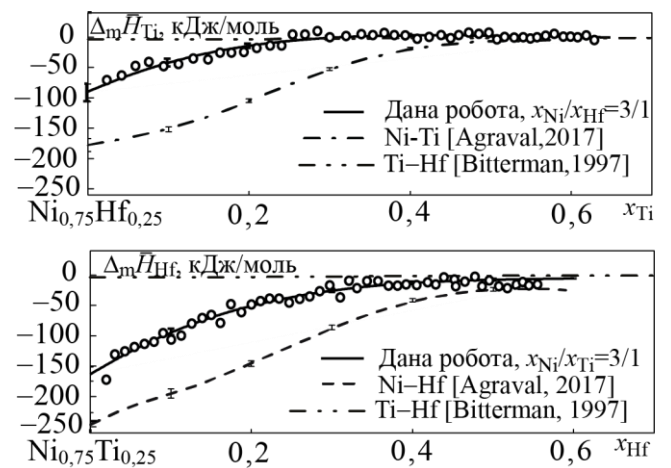


Рис.3 – Ізотерми функцій $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ і $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ рідких сплавів систем Ni–Ti–Hf, Ni–Ti, Ni–Hf і Ti–Hf при 1873 K

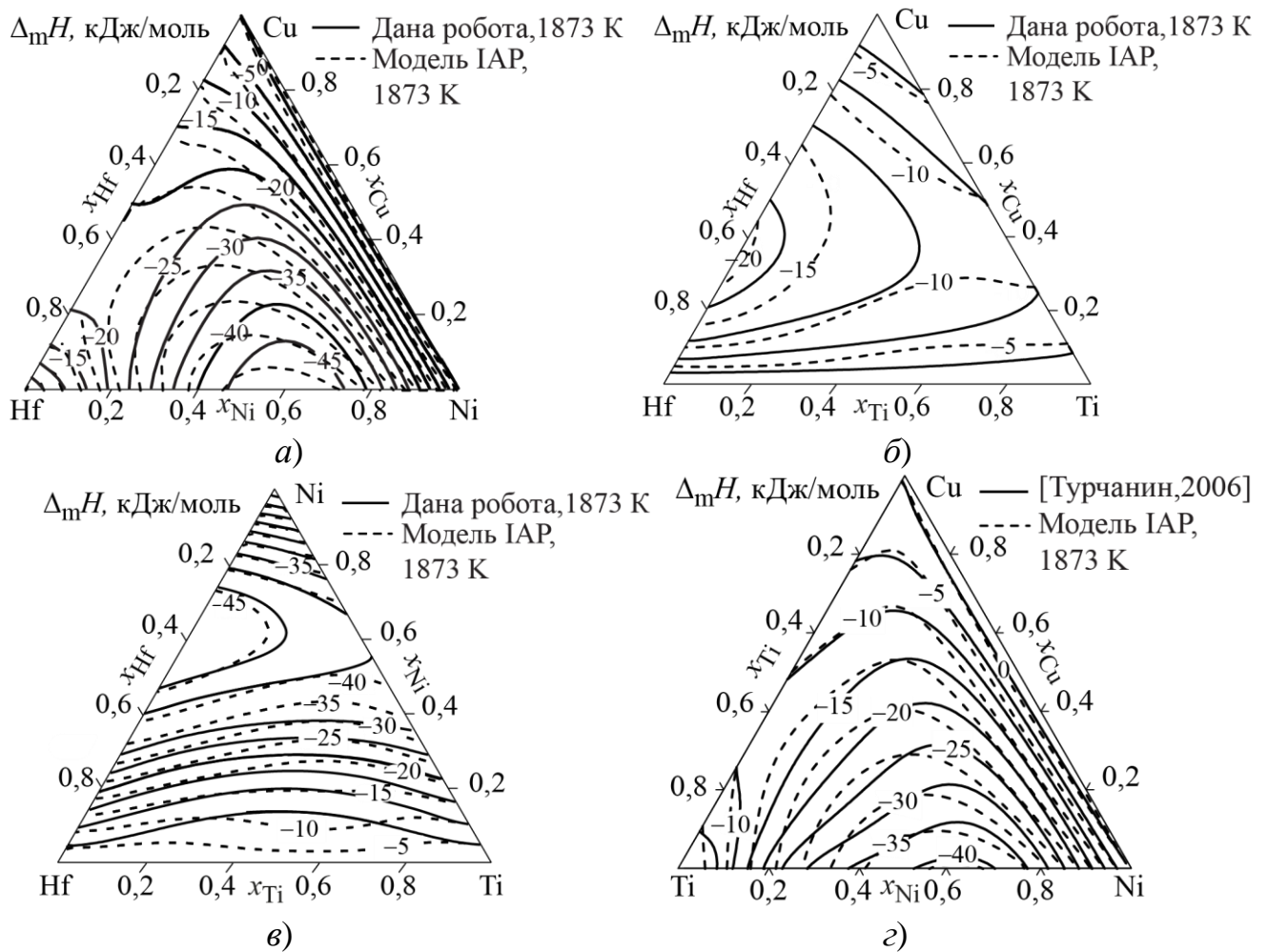


Рис. 4 – Ентальпія змішування (кДж/моль) розплавів систем: а) Cu–Ni–Hf; б) Cu–Ti–Hf; в) Ni–Ti–Hf; г) Cu–Ni–Ti

Табл.1 – Параметри моделей, що описують термодинамічні властивості рідких сплавів аморфоутворюючих систем

Параметри МІАР				
Система	Склад асоціата	$\Delta_{as}H_n$ (кДж/моль)	$\Delta_{as}S_n$ (Дж/(моль·К))	Джерело
Cu–Ti	CuTi	-29,5	-10	[Турчанин,2008]
	CuTi ₂	-67,5	-23,7	
Cu–Hf	CuHf	-60,5	-20,2	[Турчанин,2008]
	CuHf ₃	-127,2	-46	
Ni–Ti	Ni ₃ Ti	-207,3	-71,17	[Агравал, 2011]
	NiTi	-98,568	-24,16	
Ni–Hf	Ni ₃ Hf	-282,6	-127,2	[Турчанин,2003]
	NiHf	-133,8	-53,9	
Параметри математичних моделей: ${}^iL_{A-B}$, A_A , A_B , A_C , (Дж/моль)				
Cu–Ni		${}^0L_{Cu-Ni} = 14259 + 0,45T$		[Турчанин,2007]
Ti–Hf		${}^0L_{Hf-Ti} = -4993,5 - 7,10316T$		[Bitterman,1997]
Cu–Ni–Ti		$A_{Cu} = A_{Ni} = A_{Ti} = 0$		Дана робота
Cu–Ni–Hf		$A_{Cu} = A_{Ni} = A_{Hf} = 0$		Дана робота
Cu–Ti–Hf		$A_{Cu} = A_{Ti} = A_{Hf} = 0$		Дана робота
Ni–Ti–Hf		$A_{Ni} = -203605; A_{Ti} = 450669; A_{Hf} = -850000$		Дана робота

В рамках даної моделі з подвійними асоціатами були розраховані ентальпія, надлишкова енергія Гіббса, ентропія, а також енергія Гіббса змішування розплавів аморфоутворюючих систем Cu–Ni–(Ti, Hf), Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf при 1873 К, які показані на рис. 5. У всіх розглянутих системах для всіх розрахованих надлишкових термодинамічних функцій змішування в більшій частині концентраційного трикутника характерні від'ємні відхилення від ідеальності. Про це свідчать від'ємні ентальпії змішування компонентів, від'ємні значення надлишкової енергії Гіббса змішування, від'ємні значення надлишкової ентропії змішування. Додатні відхилення термодинамічних властивостей від ідеальності характерні тільки для сплавів, що належать до вузьких концентраційних областей, які межують з бінарною системою Cu–Ni. В решті концентраційних областей інтенсивні парні взаємодії призводять до результуючих від'ємних відхилень термодинамічних функцій змішування від ідеальності.

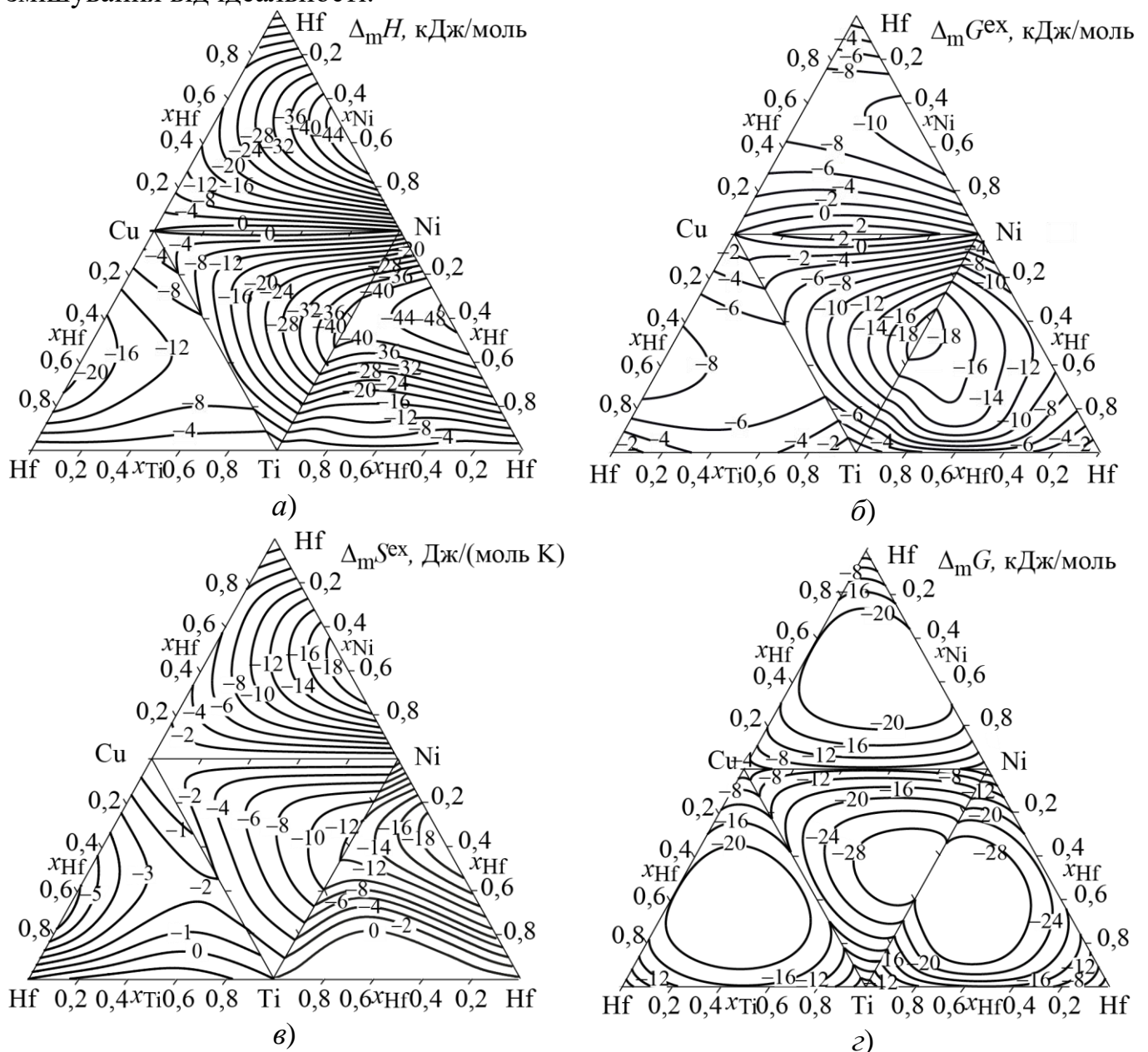


Рис. 5 – Ентальпія $\Delta_m H$ (а), надлишкова енергія Гіббса $\Delta_m G^{ex}$ (б) і ентропія $\Delta_m S^{ex}$ (в), а також енергія Гіббса $\Delta_m G$ (г) змішування розплавів аморфоутворюючих систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf при 1873 К

Енергія Гіббса змішування для всіх розглянутих систем, як впливає з рис.5, досягає мінімальних значень в трикомпонентній області. Це є наслідком суперпозиції від'ємних значень надлишкової енергії Гіббса змішування і від'ємних значень ідеальної складової енергії Гіббса змішування чотирикомпонентного розплаву, яка при еквіатомному складі і 1873 К для трикомпонентної системи дорівнює $-17,1$ кДж/моль.

Модель асоційованого розчину була використана для прогнозування температурної залежності термодинамічних функцій змішування розплавів. Розрахунки були проведені в припущенні, що параметри моделі не залежать від температури. Від'ємні значення інтегральних ентальпії $\Delta_m H$ і енергії Гіббса $\Delta_m G^{ex}$ змішування збільшуються за абсолютною величиною зі зниженням температури. Ця тенденція зберігається в широкій температурній області, що включає інтервал існування рівноважних і переохолоджених розплавів. Зі зниженням температури відбувається зростання ступеня ближнього хімічного порядку в розплавах. Про це свідчить зростання абсолютних значень від'ємної надлишкової ентропії змішування $\Delta_m S^{ex}$. В рамках МІАР зменшення функції $\Delta_m S^{ex}$ зі зниженням температури може бути інтерпретовано як збільшення кількості асоційованих частинок (зростання вмісту асоціатів) при охолодженні розплавів.

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 тетраедра і в обмежуючих двокомпонентних системах на його ребрах. Для розуміння того, як поведуться термодинамічні функції змішування всередині концентраційного тетраедра Cu–Ni–Ti–Hf, були розраховані їх значення уздовж променів $Ni_{0,33}Ti_{0,33}Hf_{0,33}$ –Cu, $Cu_{0,33}Ti_{0,33}Hf_{0,33}$ –Ni, $Cu_{0,33}Ni_{0,33}Hf_{0,33}$ –Ti і $Cu_{0,33}Ni_{0,33}Ti_{0,33}$ –Hf. Результати цих розрахунків представлені на рис. 6, де в кожній з його частин, що відповідає окремому променю, вертикальною лінією показаний склад чотирикомпонентного еквіатомного сплаву.

Для еквіатомного чотирикомпонентного сплаву спостерігається максимальне значення ідеальної складової ентропії змішування $\Delta_m S^{id} = 11,5$ Дж/(моль·К) і мінімальне значення вкладу ідеальної складової в енергію Гіббса змішування, яке за 1873 К складає $\Delta_m G^{id} = -21,6$ кДж/моль. Значення надлишкових термодинамічних функцій змішування для цього сплаву становлять: $\Delta_m H = -27,5$ 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). Зіставляючи одержані значення, можна відзначити, що внесок $\Delta_m G^{id}$ за 1873 К для чотирикомпонентного еквіатомного розплаву $Cu_{0,25}Ni_{0,25}Ti_{0,25}Hf_{0,25}$ становить 60% від значень $\Delta_m G$. Концентраційний хід надлишкових термодинамічних функцій змішування уздовж променів істотно відрізняється. Збільшення вмісту Cu уздовж променю $Ni_{0,33}Ti_{0,33}Hf_{0,33}$ –Cu призводить до практично лінійної зміни $\Delta_m G^{ex}$: чим більше Cu, тим менший за абсолютною величиною надлишковий внесок. В цьому для даної системи проявляється роль Cu як слабого акцептора електронів. Найбільш помітний вплив на концентраційний хід надлишкових термодинамічних властивостей надає зміна вмісту Ni уздовж променю $Cu_{0,33}Ti_{0,33}Hf_{0,33}$ –Ni, вказуючи тим самим на те, що він в даній системі виконує помітну роль найбільш активного акцептора електронів.

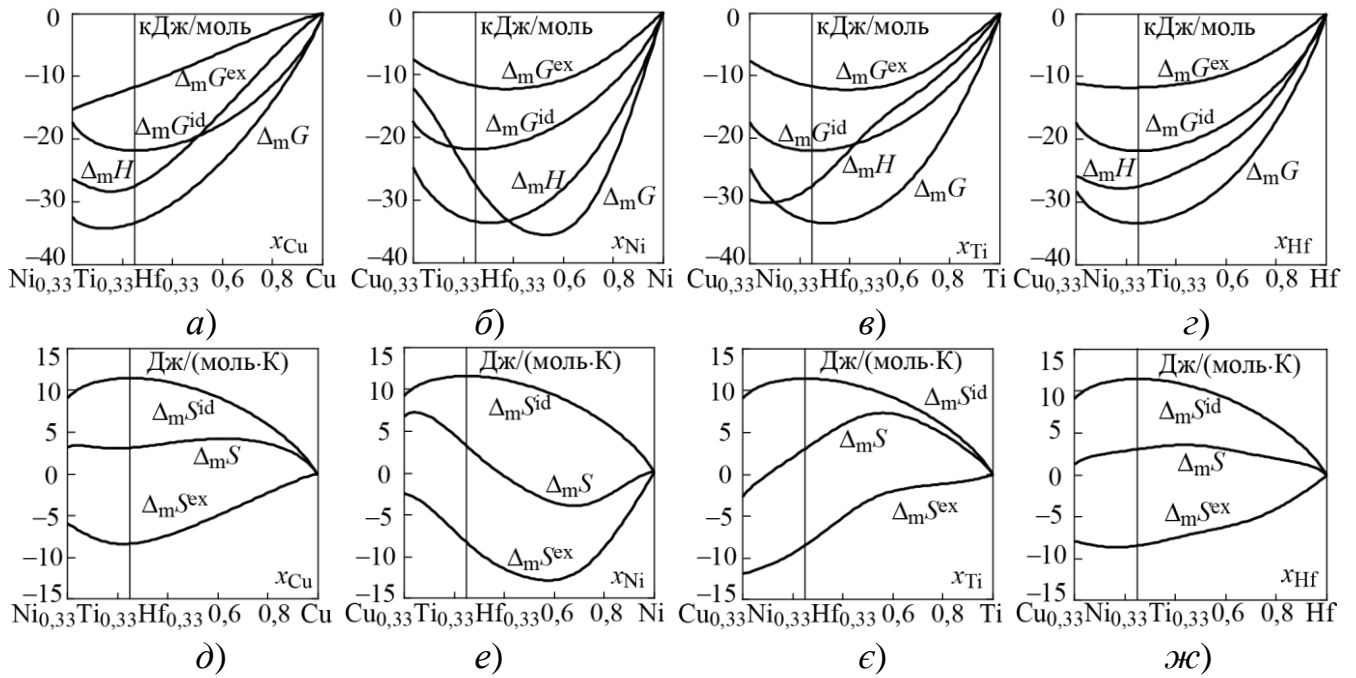


Рис. 6 – Термодинамічні функції змішування розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf розраховані за 1873 К

Модель асоційованого розчину була використана для оцінки ступеня ближнього хімічного порядку в металевих розплавах. В якості величини, що характеризує кількість частинок, які беруть участь у формуванні ближнього хімічного порядку в розплавах, була використана сумарна молярна частка асоціатів Σx_{as} , розрахована в рамках формалізму моделі. Чим більша ця сума, тим більший ступінь ближнього хімічного порядку в розплаві. Такі уявлення були використані для прогнозування концентраційного інтервалу аморфізації відповідно до емпіричного правила [Турчанин, 2001]: аморфізація загартуванням з рідини перебігає успішно для розплавів, сумарна молярна частка асоціатів Σx_{as} в яких за температур близьких до температури склування (~ 800 К) перевищує 0,3.

Склад асоційованого розчину для трикомпонентних розплавів був розрахований за температури 800 К з використанням параметрів, наведених у табл. 1. На рис. 7 показані ізотерми $\Sigma x_{as} = 0,3$ разом із експериментальною інформацією про склади аморфних сплавів у системах Cu–Hf–Ni, Cu–Ni–Ti, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf. Як можна побачити на рис. 7, а, б, для систем Cu–Hf–Ni і Cu–Ni–Ti спостерігається не тільки якісний, але й кількісний збіг результатів прогнозу і експерименту.

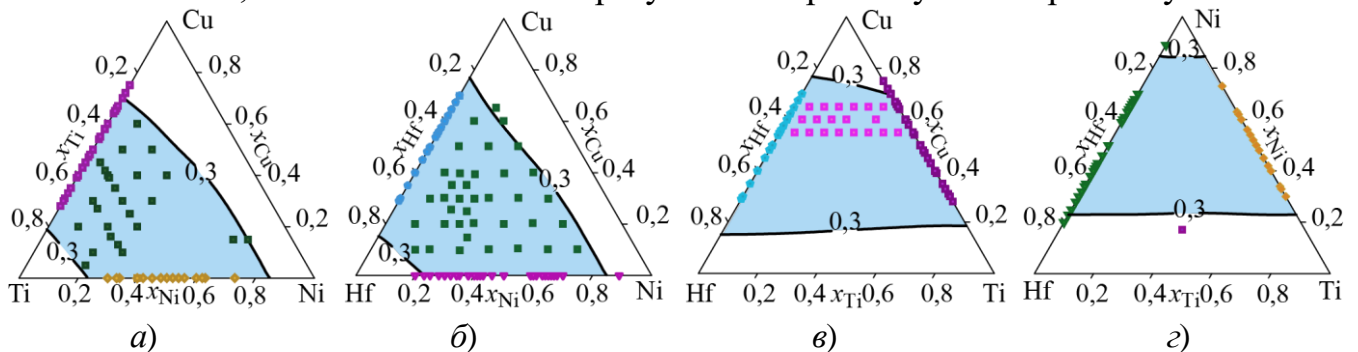


Рис. 7 – Розраховані за $T = 800$ К ізоконцентрати сумарної частки асоціатів в розплаві $\Sigma x_{as} = 0,3$ (суцільні лінії) і літературні дані про склади аморфних сплавів (різні символи) систем: а) Cu–Ni–Ti; б) Cu–Hf–Ni; в) Cu–Ni–Ti; г) Ni–Ti–Hf

На рис. 7, в, з показані прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів для систем Cu–Ti–Hf і Ni–Ti–Hf, склади аморфних сплавів яких вивчені недостатньо докладно. На рис. 8 показано, як прогнозована область аморфізації розташовується в концентраційному тетраедрі. Результати проведених розрахунків узгоджуються зі складами експериментально отриманих аморфних сплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf [Meng, 2009; Resnina, 2009], які показані на рис. 8 квадратними символами.

З рис. 8 видно, що еквіатомний сплав $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}$ опиняється

практично в центрі прогнозованої області аморфізації. Згідно з розрахунками, виконаними у відповідності до розробленої бази параметрів (табл. 1), сумарний вміст асоціатів у відповідному розчині становить $\Sigma x_{\text{as}} = 0,874$. Еквіатомні сплави аморфоутворюючих систем (три- і чотирикомпонентні) і близькі до них композиції проявляють найвищу схильність до аморфізації, що підтверджується як результатами розрахунку їх термодинамічних функцій змішування, так і результатами аналізу ступеня ближнього хімічного впорядкування в них.

У п'ятому розділі в рамках CALPHAD-методу було виконано термодинамічний опис потрійної системи Cu–Ti–Hf та проведено моделювання метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів в системі Cu–Ni–Ti–Hf. Термодинамічний опис трикомпонентної системи Cu–Ti–Hf ґрунтується на виконаних раніше термодинамічних описах двокомпонентних систем Cu–Ti [Турчанин, 2008], Cu–Hf [Турчанин, 2008] і Ti–Hf [Bittermann, 1997], одержаних в даній роботі результатах калориметричного дослідження ентальпії змішування розплавів за температури 1873 К, досліджень ізотермічних перетинів системи за температур 973 та 1073 К [Liu, 2018] і даних про температуру ліквідуса окремих сплавів, досліджених у [Figueroa, 2007, Rontó, 2012, 2013].

Отримані параметри моделей термодинамічних властивостей фаз системи Cu–Ti–Hf були використані для розрахунку координат чотирифазних неваріантних рівноваг, ізотермічних і політермічних розрізів системи. Проекція поверхні ліквідуса діаграми стану, та збільшені її ділянки показані на рис. 9, а. На ній присутні області первинної кристалізації фаз (Cu), $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, Cu_8Hf_3 , Cu_5Hf , Cu_2Ti , Cu_4Ti , Cu_4Ti_3 , Cu_2Ti_3 , CuTi , α , β , γ ($\text{Cu}(\text{Ti},\text{Hf})_2$). Серед них домінують області $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, CuTi , β - та γ -фази, які займають переважну більшість площі концентраційного трикутника. Відповідно до результатів розрахунку, трикомпонентна рідка фаза бере участь в одинадцяти чотирифазних неваріантних реакціях, що перебігають в температурному інтервалі 1138–1541 К. Сім неваріантних чотирифазних реакцій з E_1 до E_2 перебігають в інтервалі температур, що не перевищує 50 К. У відповідній концентраційній області на монотермічних кривих присутні екстремуми, рис.9, а.

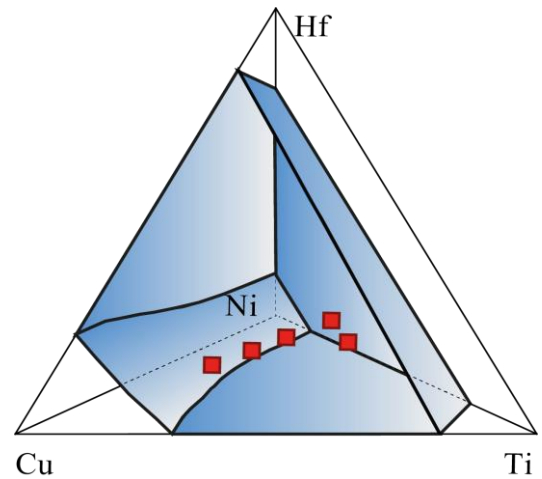


Рис. 8 – Прогнозовані і експериментальні концентраційні області аморфізації розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf

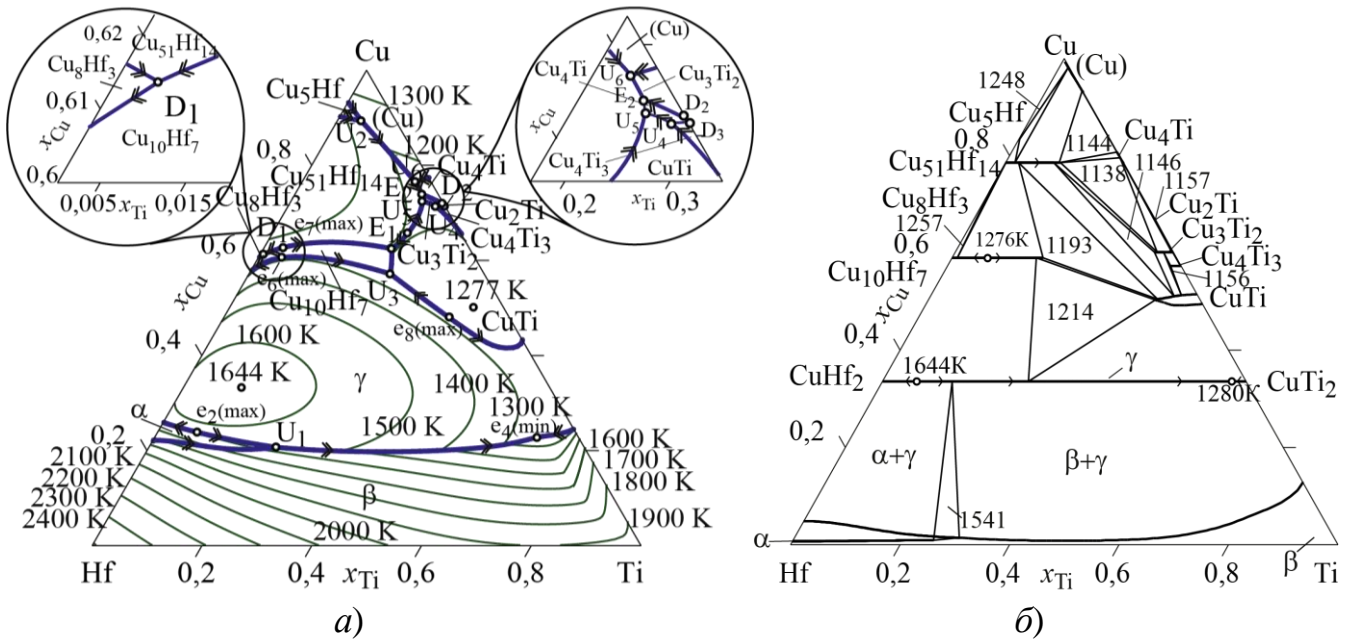


Рис. 9 – Розраховані проєкції поверхонь ліквідуса (а) і солідуса (б) системи Cu–Ti–Hf

Згідно з розрахунками, температура в евтектичній точці E_2 1138 K є мінімальною температурою ліквідуса в потрійній системі.

Розрахована відповідно до отриманої моделі проєкція поверхні солідуса діаграми стану показана на рис. 9, б. На ньому стрілками показаний напрямок зниження температури. Відповідно до результатів розрахунку, на проєкції солідуса спостерігаються області існування гомогенних фаз $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$, Cu_2Ti , Cu_4Ti_3 CuTi та безперервні області гомогенності γ -, α - та β -фаз. Температура 1276 K є максимальною температурою існування для $\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$ -фази. Для γ -фази температури 1644 K та 1280 K обмежують температурну область її існування на солідусі. Для фази CuTi температура плавлення підвищується від 1251 K в двокомпонентній системі до 1277 K у потрійній. Так як α -фаза в системі Cu–Hf знаходиться у рівновазі з рідиною, то вона наявна на солідусі потрійної системи.

В рамках термодинамічного підходу концентраційна область аморфізації розплавів системи може бути прогнозована на основі зіставлення термодинамічної стабільності переохолодженої рідини і конкуруючих кристалічних фаз. В основу підходу покладено уявлення про аморфний сплав як про переохоложену до температури склування рідину, яка знаходиться в метастабільному стані.

За умов придушення кристалізації проміжних фаз при швидкому охолодженні розплавів концентраційні області аморфізації можуть бути визначені шляхом розрахунків концентраційних границь метастабільних фазових перетворень між переохолодженими розплавами та граничними твердими розчинами на основі компонентів системи. Як відомо з літератури, в результаті подібних розрахунків для аморфоутворюючих систем можуть бути визначені області відносної термодинамічної стабільності переохолоджених розплавів, при цьому відносне положення метастабільних ліній ліквідуса за температури склування визначає концентраційну область одержання об'ємних аморфних сплавів, а відносне положення відповідних ліній T_0 визначає концентраційну область одержання швидкозагартованих аморфних сплавів.

В даній роботі вперше розроблена база даних параметрів моделей термодинамічних властивостей рідких та твердих розчинів для розрахунку діаграм метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf. Ця база даних містить в собі параметри моделей енергії Гіббса розплавів і твердих розчинів на основі чистих компонентів системи. З її використанням були розраховані діаграми метастабільних фазових перетворень. Приклад таких розрахунків для двох розрізів систем Cu–Ti–Hf з $x_{Ti}/x_{Hf} = 8/2$ і $x_{Ti}/x_{Hf} = 2/8$ представлений на рис. 10, з якого видно, що для переохолоджених трикомпонентних розплавів системи Cu–Ti–Hf спостерігаються концентраційні області відносної термодинамічної стабільності в порівнянні з твердими розчинами на основі чистих компонентів. На рисунку також показані штрихові лінії $T_0^{L/(Cu)}$ і $T_0^{L/(OЦК)}$ (де ОЦК це $(\beta Ti, \beta Hf)$). Результати подібних розрахунків, виконаних на всьому концентраційному трикутнику системи Cu–Ti–Hf, показані на рис. 11. Видно, що прогнозовані концентраційні області задовільно узгоджуються з відомими з літератури складами швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів. При цьому, відповідно до результатів прогнозу, можна очікувати їх отримання в значно ширших концентраційних областях, ніж відомо з літератури.

Також були розраховані діаграми метастабільних перетворень і прогнозовані концентраційні області аморфоутворення для інших трикомпонентних систем. Вони узагальнені на рис. 12, на якому символами показані відомі з літератури склади двокомпонентних і трикомпонентних аморфних сплавів. Як видно з рис. 12, результати розрахунків задовільно узгоджуються зі складами аморфних сплавів в потрійних системах Cu–Ni–Ti і Cu–Ni–Hf, для яких явище аморфізації досліджено найбільш детально. Для системи Ni–Ti–Hf, ґрунтуючись на прогнозі, можна очікувати отримання аморфних сплавів швидким загартуванням в концентраційній області $0,15 < x_{Ni} < 0,90$, а об'ємних аморфних сплавів – в області складів $0,4 < x_{Ni} < 0,76$.

Розроблена база даних була використана для розрахунку діаграм метастабільних фазових перетворень уздовж променів $Ni_{0,33}Ti_{0,33}Hf_{0,33}$ –Cu, $Cu_{0,33}Ti_{0,33}Hf_{0,33}$ –Ni, $Cu_{0,33}Ni_{0,33}Hf_{0,33}$ –Ti і $Cu_{0,33}Ni_{0,33}Ti_{0,33}$ –Hf в системі Cu–Ni–Ti–Hf. Результати цих розрахунків представлені на рис. 13.

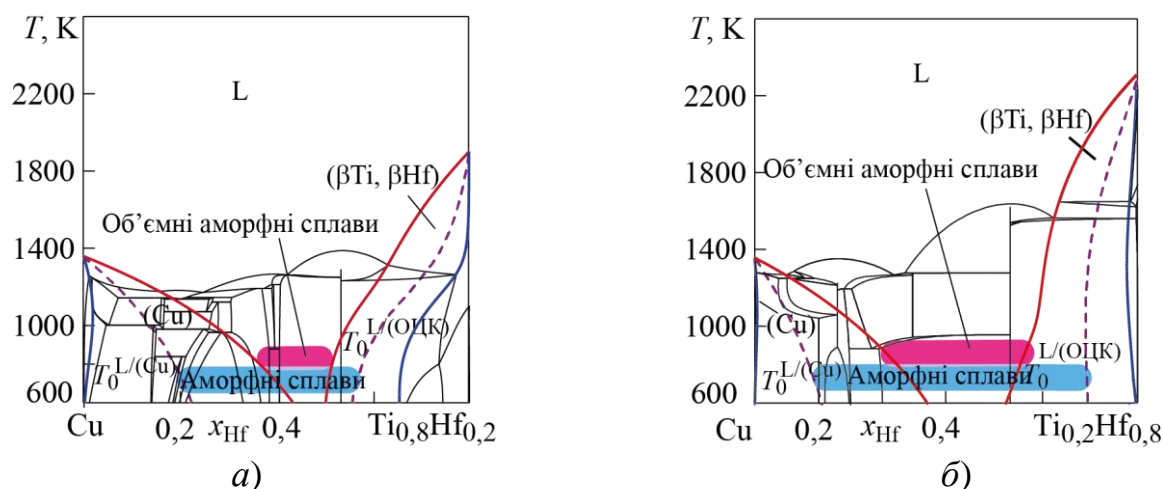


Рис. 10 – Політермічні розрізи діаграми метастабільних станів у системі Cu–Ti–Hf уздовж $x_{Ti}/x_{Hf} = 8/2$ (а), $x_{Ti}/x_{Hf} = 2/8$ (б), а також, прогнозовані інтервали утворення швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів

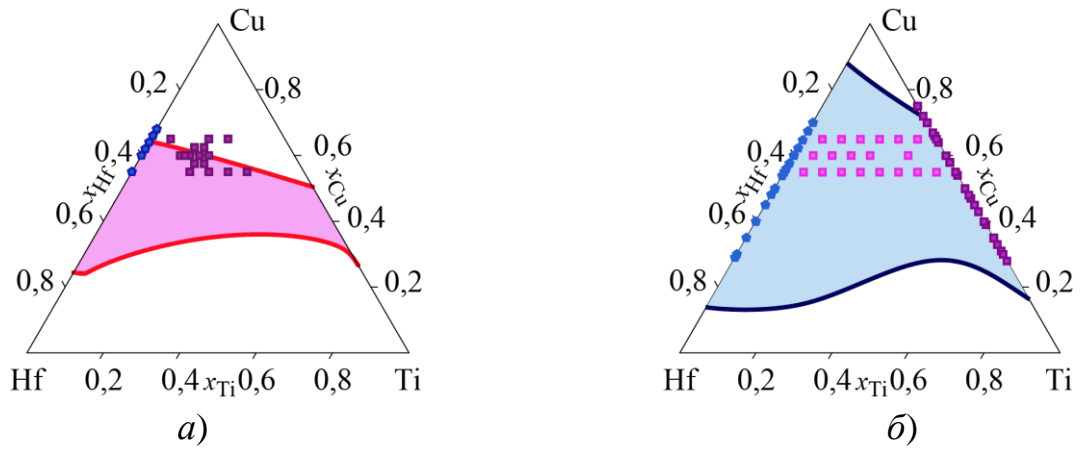


Рис. 11 – Експериментально встановлені склади (зображені символами) і прогнозовані концентраційні області (обмежені лініями) отримання об’ємних (а) і швидко загартованих (б) аморфних сплавів в системі Cu–Ti–Hf

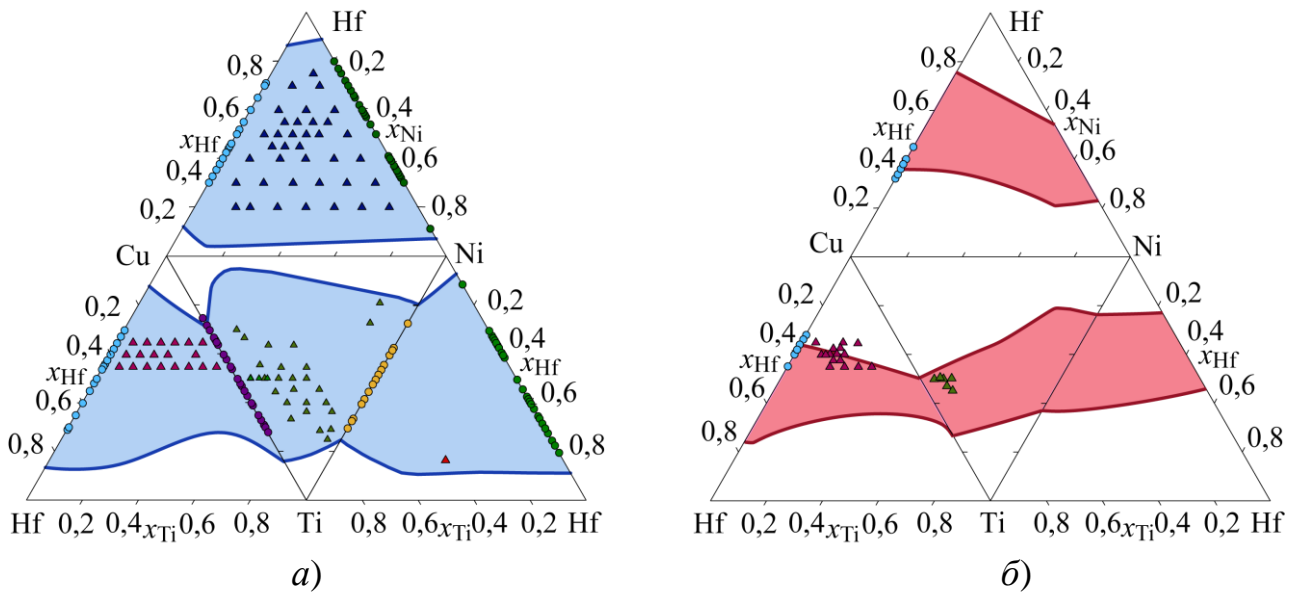


Рис.12 – Прогнозовані і експериментальні склади швидкозагартованих і об’ємних аморфних сплавів граничних систем чотирьохкомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Hf

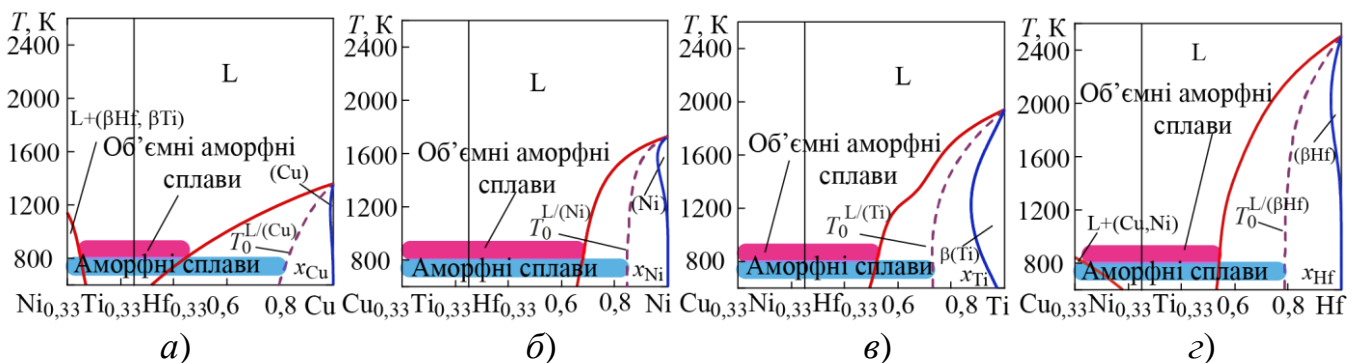


Рис.13 – Політермічні розрізи діаграми метастабільних станів у системі Cu–Ni–Ti–Hf уздовж променів $Ni_{0,33}Ti_{0,33}Hf_{0,33}-Cu$ (а), $Cu_{0,33}Ti_{0,33}Hf_{0,33}-Ni$ (б), $Cu_{0,33}Ni_{0,33}Hf_{0,33}-Ti$ (в) і $Cu_{0,33}Ni_{0,33}Ti_{0,33}-Hf$ (г)

Найбільший за протяжністю концентраційний інтервал аморфізації спостерігається для променя $\text{Cu}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{-Ni}$. Еквіатомний сплав $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}$ потрапляє у прогнозований інтервал аморфізації.

На рис. 14 показано, як прогнозована область аморфізації розташовується в концентраційному тетраедрі. Результати прогнозування задовільно узгоджуються з експериментальними складами чотирьохкомпонентних швидкозагартованих аморфних сплавів, які були отримані в [Meng,2009] та [Resnina,2009] і показані на рис.14, *a* квадратними символами. На сьогоднішній день інформація про одержання об'ємних аморфних сплавів системи Cu-Ni-Ti-Hf в літературі відсутня. Згідно з результатами прогнозу рис.14, *б*, їх утворення можна очікувати в широкій концентраційній області, в яку потрапляє і еквіатомний сплав $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}$.

На рис. 15 зіставлені концентраційні області аморфізації, що були прогнозовані за двома методами: в рамках МІАР і за результатами розрахунку границь метастабільних фазових перетворень за участю переохолодженої рідини в рамках CALPHAD-методу. Як було показано раніше на рисунках 7 та 12, кожен з методів дозволяє коректно інтерпретувати відомі з літератури склади аморфних сплавів. У відповідності до рис. 15 також спостерігається задовільна узгодженість між концентраційними областями аморфізації, прогнозованими за цими двома методами. Загальне співпадіння результатів прогнозування для трикомпонентних систем становить 80%.

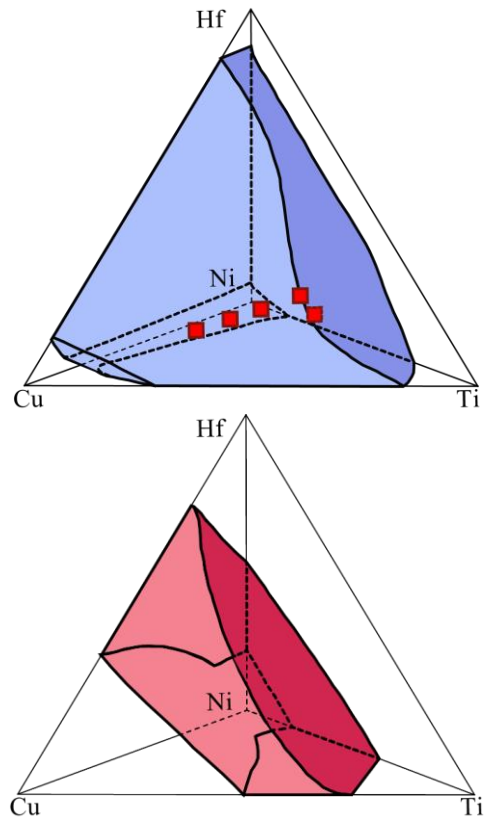


Рис.14 – Прогнозовані області аморфізації розплавів швидкозагартованих (*a*) і об'ємних (*б*) аморфних розплавів системи Cu-Ni-Ti-Hf і склади аморфних сплавів, відомі з експерименту

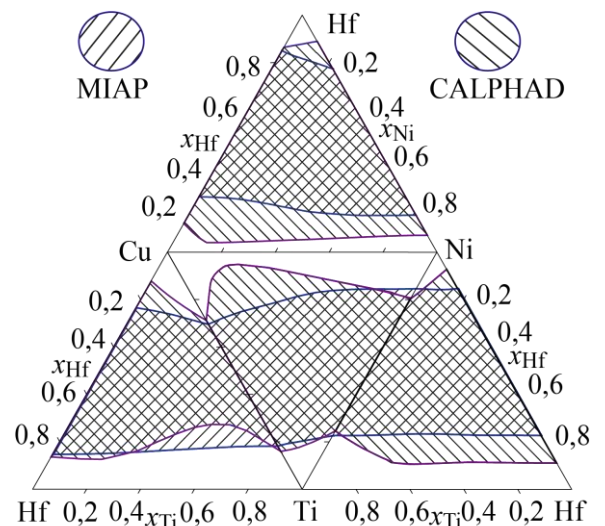


Рис. 15 – Прогнозовані концентраційні області аморфізації трикомпонентних розплавів чотирьохкомпонентної системи Cu-Ni-Ti-Hf , одержані в результаті розрахунків за двома методами

ВИСНОВКИ

1. Методом високотемпературної ізопериболічної калориметрії за температури 1873 К вперше отримані ентальпії змішування розплавів систем Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf. Показано, що парціальні ентальпії змішування титану та гафнію приймають від’ємні значення. Інтегральна ентальпія змішування розплавів проявляє переважно від’ємні значення. Отримані дані вказують на сильну міжчастинкову взаємодію між компонентами в розплавах, в якій роль акцепторів електронів грають купрум та нікель, а донорів – титан та гафній. Мінімуми інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ зміщені в одну з двокомпонентних систем, що вказує на переважну роль парних взаємодій в потрійних розплавах.

2. В рамках моделі асоційованого розчину описані термодинамічні функції змішування розплавів трикомпонентних систем Cu–Ni–Hf, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf, а для системи Cu–Ni–Ti надано новий опис. Встановлено, що для кількісного опису термодинамічних властивостей потрійних систем взято до уваги параметри утворення асоціатів в граничних бінарних системах. Для надлишкових термодинамічних функцій змішування переважають від’ємні відхилення від ідеальної поведінки, значення яких збільшуються за абсолютною величиною зі зниженням температури. Від’ємні значення надлишкової енергії Гіббса змішування $\Delta_m G^{ex}$ вказують на стабілізацію рідкої фази при її утворенні з чистих компонентів. Від’ємні значення надлишкової ентропії змішування розплавів $\Delta_m S^{ex}$ вказують на упорядкування в розплавах і утворення ближнього хімічного порядку в них. Зміщення мінімальних значень енергії Гіббса змішування $\Delta_m G$ в область потрійних сплавів вказує на вагомий внесок ідеальної складової енергії Гіббса в термодинамічну стабільність рідкої фази.

3. Розроблена база самоузгоджених параметрів для розрахунку термодинамічних функцій змішування чотирикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Hf і розраховані їх значення уздовж променів, що з’єднують чисті метали з еквіатомними сплавами в протилежних трикомпонентних системах і для еквіатомного сплаву CuNiTiHf. Показано, що уздовж всіх променів ізотерми $\Delta_m G$ досягають мінімуму поблизу еквіатомного складу. Внесок ідеальної складової енергії Гіббса складає 50–70% від енергії Гіббса змішування.

4. Розраховано склад асоційованого розчину та оцінено ступінь ближнього хімічного порядку як сумарної мольної частки асоціатів Σx_{as} в розплавах аморфоутворюючих трикомпонентних Cu–Ni–Hf, Cu–Ni–Ti, Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf та чотирикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Hf. Показано, що ступінь ближнього хімічного порядку збільшується зі зниженням температури розплавів. З використанням емпіричного правила ($\Sigma x_{as} > 0,3$) інтерпретовано відомі концентраційні області аморфізації розплавів Cu–Ni–Ti та Cu–Ni–Hf і прогнозовані області аморфізації розплавів Cu–Ti–Hf, Ni–Ti–Hf та Cu–Ni–Ti–Hf.

5. В рамках CALPHAD-методу вперше розроблено термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf, який враховує області гомогенності сполук Cu_5Hf , $Cu_{51}Hf_{14}$, $Cu_{10}Hf_7$, Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 в подвійних і потрійній системах і утворення безперервного твердого розчину $Cu(Ti,Hf)_2$, – γ -фази. За результатами розрахунків побудовано ізотермічні перетини, політермічні перерізи, проєкції поверхонь ліквідуса та солідуса діаграми стану системи та її реакційну схему. Встановлено, що рідка фаза системи бере участь в одинадцяти чотирифазних нонваріантних реакціях, що перебігають в температурному

інтервалі 1138–1541 К.

6. Для спрямованого пошуку складів аморфних сплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf в рамках CALPHAD-методу вперше розроблена база даних параметрів моделей термодинамічних властивостей рідких та твердих розчинів і розраховані діаграми метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів. Показано, що в дво-, три- та чотирикомпонентних розплавах існують широкі концентраційні області термодинамічної стабільності розплавів відносно граничних твердих розчинів на основі чистих компонентів. Прогнозовані концентраційної області утворення аморфних та об'ємних аморфних сплавів. Показано, що еквіатомний сплав CuNiTiHf потрапляє в прогнозовану концентраційну область об'ємної аморфізації.

Основні результати дисертаційної роботи представлені в публікаціях:

1. Agraval P. G. Investigation of the components interaction in the liquid glass forming Cu–Ni–Hf alloys / P. G. Agraval, M. A. Turchanin, L. A. Dreval, **A. A. Solianova**, e.a. // New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng. – 2015. – Series Monografie Nr.48, Vol. 1 – P. 53–58 (*персональний внесок дисертанта: проведення калориметричних досліджень ентальпій змішування розплавів, розрахунок параметрів моделі, що описує концентраційну залежність термодинамічних функцій змішування*).

2. Agraval P. Mixing enthalpy of liquid Cu–Hf–Ni alloys at 1873 K / P. Agraval, M. Turchanin, L. Dreval, **A. Vodopyanova** // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Т. 128, №. 3. – P. 1753–1763 (*персональний внесок дисертанта: проведення калориметричних досліджень ентальпій змішування розплавів, розрахунок параметрів моделі, що описує концентраційну залежність інтегральної ентальпії змішування*).

3. **Vodopyanova Anna** Investigation of the components interaction in the liquid glass-forming Ni–Ti–Hf alloys / **Anna Vodopyanova**, Liya Dreval, Pavel Agraval, Mikhail Turchanin // New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng.– 2017. – Series Monografie Nr.68, Vol. 1– P. 88–91 (*персональний внесок дисертанта: проведення калориметричних досліджень парціальних ентальпій змішування компонентів, розрахунок параметрів моделі, що описує концентраційну залежність термодинамічних функцій змішування*).

4. Турчанін М. А. Термодинамічне моделювання фазових рівноваг в системі Cu–Hf–Ti / Турчанін М. А., Агравал П. Г., **Водоп'янова Г.О.** // Современные проблемы физического материаловедения. Труды Института пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ. Серия “Физико-химические основы технологии порошковых материалов”. – Киев, 2017. – №26 – С. 236–241 (*персональний внесок дисертанта: аналіз експериментальних даних щодо фазових перетворень в системі, розрахунки параметрів термодинамічних моделей фаз в рамках CALPHAD-методу і елементів діаграми стану*).

5. 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. Ya. Velikanova and **A. A. Vodopyanova** // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2018. – Vol. 57, Nos. 1–2– P.57–70 (*персональний внесок дисертанта: розробка бази параметрів термодинамічних властивостей розчинних фаз, аналіз результатів розрахунків метастабільних фазових перетворень, визначення меж концентраційних інтервалів аморфізації розплавів*).

6. Agraval P. G. Mixing Enthalpies of Liquid Cu–Hf–Ti Alloys by High-Temperature

Calorimetry / P. G. Agraval, M. A. Turchanin, **A. A. Vodopyanova** and L.A. Dreval // Powder Metallurgy and Metal Ceramics –2018. – Vol. 59, Nos. 5–6 – P.121–127 (*персональний внесок дисертанта: проведення калориметричних досліджень ентальпій змішування розплавів, проаналізовано концентраційну залежність ентальпій змішування розплавів системи*).

7 Турчанин М. А. Термодинамические свойства многокомпонентных аморфообразующих жидких сплавов / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, **А. А. Водопьянова** // Укр. Хім. Жур. –2018. – Т.84, № 5 – С. 34–49 (*персональний внесок дисертанта: розраховано термодинамічні функції змішування багатоконпонентних рідких сплавів*).

8. Agraval P. G. Investigation of the components interaction in the liquid glass forming Cu–Ni–Hf alloys / Agraval P. G., Turchanin M. A., Dreval L. A., **Solianova A. A.**, e.a. // XVI Intern. Scientific Conf. New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng., Czestochowa, Poland, 28-29 May, 2015.– Series Monografie Nr. 48, Vol. 1 – P. 53–58.

9. Агравал П.Г. Экспериментальное изучение термодинамических свойств жидких сплавов системы Cu–Ni–Hf / Агравал П.Г., Древаль Л. А, **Солянова А.А.**, Жижченко С. С., Турчанин М. А. // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: материалы V международной научно-технической конференции, 21–25 сентября 2015 г. – Краматорск: ДГМА, 2015. – С. 17–18.

10. **Vodopyanova Anna**. Investigation of the components interaction in the liquid glass-forming Ni–Ti–Hf alloys / **Anna Vodopyanova**, Liya Dreval, Pavel Agraval, Mikhail Turchanin // XVIII Intern. Scientific Conf. New techn. achiev. in metallurgy, mat. eng. prod. eng., Czestochowa, Poland, 31 May –2 Jun, 2017.– Series Monografie Nr. 68, Vol. 1 – P.88–91.

11. **Водопьянова А. А.** Прогнозирование концентрационной области аморфизации жидких расплавов системы Cu–Ni–Ti–Hf / **Водопьянова А. А.**, Агравал П. Г., Турчанин М. А. // Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві: матеріали VI Міжнародної науково-технічної конференції, 25–28 вересня 2017 р. / за заг. ред. А. М. Фесенка, М. А. Турчанина. – Краматорськ: ДДМА, 2017. – С. 35–36.

12. **Водопьянова А. А.** Экспериментальное изучение термодинамических свойств жидких сплавов системы Cu–Ti–Hf / **Водопьянова А. А.**, Агравал П. Г., Турчанин М. А. // Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві: матеріали VI Міжнародної науково-технічної конференції, 25–28 вересня 2017 р. / за заг. ред. А. М. Фесенка, М. А. Турчанина. – Краматорськ: ДДМА, 2017. – С. 37–38.

13. **Водопьянова А. А.** Термодинамические свойства жидких сплавов систем Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf) / **Водопьянова А. А.**, Агравал П. Г., Турчанин М. А., Древаль Л. А // Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві: матеріали VI Міжнародної науково-технічної конференції, 25–28 вересня 2017 р. / за заг. ред. А. М. Фесенка, М. А. Турчанина. – Краматорськ: ДДМА, 2017. – С. 39–40.

АНОТАЦІЯ

Водоп'янова Г.О. Термодинамічні властивості розплавів аморфоутворюючої системи Cu–Ni–Ti–Hf. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2019.

Дисертація присвячена вивченню термодинамічних властивостей розплавів аморфоутворюючої чотирикомпонентної системи Cu–Ni–Ti–Hf та моделюванню фазових рівноваг з участю переохолодженої рідини. Вперше методом високотемпературної калориметрії при температурі 1873 К були досліджені парціальні ентальпії титану та гафнію. В рамках моделі асоційованого розчину були розраховані термодинамічні функції змішування три- та чотирикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf. За допомогою емпіричного правила були прогнозовані концентраційні області аморфізації методом загартування.

В рамках CALPHAD-методу вперше виконано термодинамічний опис системи Cu–Ti–Hf, а також розроблено базу даних параметрів моделей термодинамічних властивостей розчинних фаз системи Cu–Ni–Ti–Hf. Проведено моделювання метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених три- та чотирикомпонентних розплавів системи Cu–Ni–Ti–Hf.

Ключові слова: термодинамічні властивості фаз, сплави на основі купруму, нікелю, титану, та гафнію, високотемпературна калориметрія, ентальпії змішування, фазові рівноваги, металічні розплави, модель асоційованого розчину, аморфні сплави, об'ємні аморфні сплави

АННОТАЦИЯ

Водопьянова А.А. Термодинамические свойства расплавов аморфообразующей системы Cu–Ni–Ti–Hf. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2019.

Диссертация посвящена изучению термодинамических свойств расплавов аморфообразующей четырехкомпонентной системы Cu–Ni–Ti–Hf и моделированию фазовых равновесий с участием переохлажденной жидкости. Впервые методом високотемпературной калориметрии при температуре 1873 К были исследованы парциальные энтальпии титана и гафния. В рамках модели ассоциированного раствора были рассчитаны термодинамические функции смешения три- и четырехкомпонентных расплавов системы Cu–Ni–Ti–Hf. С помощью эмпирического правила были спрогнозированы концентрационные области аморфизации методом закалки.

В рамках CALPHAD-метода впервые выполнено термодинамическое описание системы Cu–Ti–Hf, а также разработана база данных параметров моделей термодинамических свойств растворных фаз системы Cu–Ni–Ti–Hf. Проведено моделирование метастабільных фазовых превращений при участии переохлажденных три- и четырёхкомпонентных расплавов системы Cu–Ni–Ti–Hf.

Ключевые слова: термодинамические свойства фаз, сплавы на основе меди, никеля, титана, и гафния, високотемпературная калориметрия, энтальпии смешения, фазовые равновесия, металлические расплавы, модель ассоциированного раствора, аморфные сплавы, объемные аморфные сплавы.

SUMMARY

Vodopyanova A.A. Thermodynamic properties of melts of the Cu–Ni–Ti–Hf glass-forming system. – Manuscript.

The PhD thesis for a scientific degree of the candidate of science on chemistry, specialty 02.00.04 – physical chemistry. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is aimed to study the thermodynamic properties of the melts of the glass-forming four-component Cu–Ni–Ti–Hf system and modeling of phase transformations. As the main research methods were used: the high-temperature isoperibolic calorimetry for the experimental determination of the mixing enthalpy of liquid alloys, the model of the ideal associate solution for the theoretical study of the temperature-concentration dependence of mixing thermodynamic properties of the melts and the parameters of atomic ordering in them; the CALPHAD-method for modeling of equilibrium and metastable phase transformations with participation of the melts.

The partial enthalpies of mixing of titanium and hafnium have been investigated for the first time at a temperature of 1873 K by calorimetric method along the cross sections with a constant ratio of components in the corresponding concentration intervals: the Cu–Ni–Hf system at $x_{\text{Hf}} = 0\text{--}0,45$ for sections $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 3$ and $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1/3$; $x_{\text{Hf}} = 0\text{--}0,40$ for section $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ni}} = 1$; Cu–Ti–Hf system at $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,25$ for section $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Hf}} = 3/1$, $x_{\text{Hf}} = 0\text{--}0,5$ for section $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 3/1$; Ni–Ti–Hf system at $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,64$ for section $x_{\text{Ni}}/x_{\text{Hf}} = 3/1$ and $x_{\text{Hf}} = 0\text{--}0,57$ for section $x_{\text{Ni}}/x_{\text{Ti}} = 3/1$. It was shown that partial enthalpies of mixing titanium and hafnium in the studied concentration ranges are predominantly negative. The integral enthalpy of mixing of ternary melts also show mainly negative values, which indicate an intensive chemical interaction between the components of the melts.

The experimental data on the mixing enthalpies have become the basis for finding the parameters of the associated solution model. Thermodynamic functions of mixing and parameters of chemical short-range order of three- and four-component melts of the Cu–Ni–Ti–Hf system were calculated in the framework of the model in the wide temperature interval for the first time. The composition ranges of amorphisation of liquid alloys by melt quenching were predicted using the empirical rule: $0,25 < x_{\text{Ti}} < 0,81$ for the Cu–Ni–Ti system, $0,20 < x_{\text{Hf}} < 0,80$ for the Cu–Hf–Ni system, $0,17 < x_{\text{Cu}} < 0,73$ for the Cu–Ti–Hf system, $0,24 < x_{\text{Ni}} < 0,85$ for the Ni–Ti–Hf system, $x_{\text{Cu}} = 0\text{--}0,642$ for the section $\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{--Cu}$, $x_{\text{Ni}} = 0\text{--}0,762$ for the section $\text{Cu}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{--Ni}$, $x_{\text{Ti}} = 0\text{--}0,687$ for the section $\text{Cu}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{--Ti}$ and $x_{\text{Hf}} = 0\text{--}0,719$ for the section $\text{Cu}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{--Hf}$.

In the framework of the CALPHAD-method, the thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Hf system was performed for the first time. The isothermal and polythermal sections, projections of liquidus and solidus surfaces of the phase diagram of the system and its reaction scheme were constructed as a result of the calculations. In the framework of the CALPHAD-method the database of model parameters of thermodynamic properties of solution phases of the Cu–Ni–Ti–Hf system was developed for the first time. The modeling of metastable phase transformations with the participation of supercooled three- and four-component melts of the Cu–Ni–Ti–Hf system was carried out. The concentration regions of the formation of multicomponent amorphous and bulk amorphous alloys were correctly interpreted for the previously investigated systems and also were predicted for unexplored systems on the base of such calculations.

The obtained scientific results are useful for a wide range of scientists in the fields of physical chemistry, chemical and physical materials science, synthesis of alloys, the theory of metallurgical and foundry processes. The predicted concentration regions of

amorphisation form a basis for the directed search for new amorphous alloys.

Keywords: thermodynamic properties of phases, copper, nickel, titanium, and hafnium alloys, high-temperature calorimetry, mixing enthalpies, phase equilibria, metallic melts, model of associated solution, amorphous alloys, bulk amorphous alloys

Підписано до друку 08.01.2019 р. Формат 60x90/16
Ум. друк. арк. 0,9 Обл.-вид. арк. 0,9
Тираж 100 прим. Замовлення № 6

Видавець і виготівник
Донбаська державна машинобудівна академія
84313, м. Краматорськ, вул. Академічна, 72.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК №1633 від 24.12.2003