

# Thermodynamic Analysis of Dissolution in Titanium Alloys Based on the Miedema Model

Massoud Hossaini Balam, Majid Tavoosi\*  and Golam Reza Gordani

Material Science and Advanced Material Department, Malek-Ashtar University of Technology, Iran

\* Corresponding author, Email: ma.tavoosi@mut.ac.ir

## ABSTRACT

**Introduction and Objectives:** The aim of this research is to implement the Miedema model in the thermodynamic analysis of dissolution in titanium-based alloys.


**Materials and Methods:** In this regard, various components of the enthalpy of dissolution, including chemical enthalpy, elastic enthalpy, and structural enthalpy, along with the component related to the entropy of the state, were investigated for several binary titanium-transition elements alloys, and the  $\Omega$  characteristic, which is a component consisting of the enthalpy of dissolution, entropy of the state, and average melting temperature, was introduced.

**Results:** The results showed that the use of thermodynamic analyses relying on the  $\Omega$  characteristic is well able to predict the solubility range in titanium-based alloys containing transition elements. It was found that the solubility range in titanium-based alloys occurs when the component  $\Omega \leq 1$ .

**Conclusion:** Finally, the proposed component was implemented for the ternary Ti-Zr-Cu alloys. It was found that the component with  $\Omega \leq 1$  is capable of well predicting the dissolution behavior in the studied alloy.

**Keywords:** Miedema model, Enthalpy, Entropy, Ti- based alloys.

# تحلیل ترمودینامیکی انحلال در آلیاژهای بر پایه تیتانیم بر مبنای مدل میدما

مسعود حسینی بالام، مجید طاووسی\*  و غلامرضا گردانی

مجتمع دانشگاهی علم مواد و مواد پیشرفته، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران  
\* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: [ma.tavoosi@mut.ac.ir](mailto:ma.tavoosi@mut.ac.ir)

## چکیده

**مقدمه و اهداف:** هدف از این تحقیق، پیاده‌سازی مدل میدما در تحلیل ترمودینامیکی انحلال در آلیاژهای بر پایه تیتانیم می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** در این رابطه، مؤلفه‌های مختلف آنتالپی انحلال شامل آنتالپی شیمیایی، آنتالپی الاستیک و آنتالپی ساختاری بر مبنای مدل میدما در کنار مؤلفه مربوط به انتروپی وضعیتی در مورد چندین آلیاژ دو جزئی تیتانیم-عناصر انتقالی مورد بررسی واقع شد و مشخصه  $\Omega$  که یک مؤلفه متشکل از آنتالپی انحلال، انتروپی وضعیتی و دمای ذوب میانگین می‌باشد، معرفی شد.

**یافته‌ها:** نتایج حاصل نشان داد که استفاده از تحلیل‌های ترمودینامیکی با تکیه بر مشخصه  $\Omega$  به خوبی قادر به پیش‌بینی محدوده انحلال‌پذیری در آلیاژهای بر پایه تیتانیم شامل عناصر انتقالی می‌باشد. مشخص شد که انحلال در آلیاژهای بر پایه تیتانیم وقتی اتفاق می‌افتد که  $\Omega \leq 1$  باشد.

**نتیجه‌گیری:** در نهایت نیز مؤلفه پیشنهادی در مورد آلیاژهای سه جزئی Ti-Zr-Cu با مقادیر مختلف  $\Omega$  پیاده‌سازی شد و نتایج حاصل با نتایج حاصل از آزمون‌های واقعی در محیط آزمایشگاه، راستی‌آزمایی گردید. مشخص شد که مقدار مؤلفه  $\Omega \leq 1$  به خوبی قادر به پیش‌بینی رفتار انحلال در آلیاژ مورد مطالعه است.

**واژه‌های کلیدی:** مدل میدما، آنتالپی، انتروپی، آلیاژهای پایه تیتانیم.

## ۱- مقدمه

آلیاژهای بر پایه تیتانیوم از مزایای استحکام ویژه بالا و مقاومت بالا در برابر خوردگی برخوردارند و به طور گسترده به عنوان مواد مهندسی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۵-۱). در دهه اخیر مشخص شده است که ساختارهای ویژه از این آلیاژها در مقایسه با آلیاژهای معمول، از خواص مکانیکی، شکل پذیری و مقاومت در برابر خوردگی بهتری برخوردار هستند؛ بنابراین، اخیراً توجه ویژه‌ای به گسترش آلیاژهای بر پایه تیتانیوم و ساختارهای ویژه شده و تحقیقات علمی زیادی در این زمینه در حال انجام است (۶-۱۱). البته، توسعه آلیاژهای جدید و ساختارهای ویژه، مستلزم کسب اطلاع از پایداری فازهای مختلف و ارزیابی ترمودینامیکی انحلال بوده، این امر می‌تواند در طراحی آلیاژهای جدید کمک‌کننده باشد (۱۲ و ۱۳).

به‌طور کلی، روش‌های نظری برای ارزیابی ترمودینامیکی رفتار انحلال آلیاژها به دو دسته شامل روش‌های مبتنی بر اصول اولیه (۱۴ و ۱۵) و روش‌های تجربی یا نیمه تجربی طبقه‌بندی می‌شود (۱۶ و ۱۷). روش‌های مبتنی بر اصول اولیه در درجه اول بر اساس نظریه تابعی چگالی بنا شده‌اند و از بسط‌های مختلف تابع موج یا پتانسیل‌های همبستگی برای تجزیه و تحلیل خواص مختلف مواد با محاسبه ساختار الکترونیکی و انرژی کل آن‌ها استفاده می‌کنند. در این ارتباط، چندین نرم‌افزار مختلف شامل CASTEP، VASP، ABINIT و PWSCF توسعه یافته که می‌تواند در پیش‌بینی رفتار آلیاژهای مختلف مؤثر باشد (۶). اگرچه فرایندهای محاسبه این روش‌ها پیچیده هستند و به مدل‌های ساده‌شده وابسته‌اند که می‌توانند به طور قابل توجهی بر دقت تأثیر بگذارند، اما اساس فیزیکی آن‌ها قابل اعتماد است.

علاوه بر این، رویکردهای تجربی یا نیمه تجربی، مانند مدل اتم تعبیه‌شده<sup>۱</sup> (۱۸) و نظریه میدما<sup>۲</sup> (۱۶)، از مجموعه‌ای از مشخصه‌ها به عنوان نقطه شروع استفاده می‌کنند و این مشخصه‌ها را با مقایسه نتایج محاسباتی با داده‌های تجربی اصلاح می‌کنند. مدل میدما، از جمله بهترین مدل‌های نظری مؤثر برای پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی سیستم‌های آلیاژ دوتایی محسوب می‌شود

(۱۶ و ۱۷). این مدل عمدتاً برای پیش‌بینی آنتالپی تشکیل آلیاژهای دوتایی، به مشخصه‌های فیزیکی اساسی عناصر از جمله الکترونگاتیویته، حجم اتمی و چگالی الکترون، متکی است (۱۶)؛ بنابراین، این مدل دقت پیش‌بینی بالاتری نسبت به سایر مدل‌ها ارائه می‌دهد. علاوه بر این، مدل میدما نتایج رضایت‌بخشی را در پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی آلیاژهای دوتایی Mg-RE (۱۹) و (۲۰) و Al-RE (۲۱ و ۲۲) نشان داده است.

با وجود تمایل گسترده به تحلیل رفتار آلیاژهای فلزی از طریق مدل‌های مختلف، بررسی‌های جدی در مورد استفاده از مدل میدما برای تخمین رفتار ترمودینامیکی انحلال در سیستم‌های بر پایه تیتانیوم-عناصر انتقالی<sup>۳</sup> انجام نشده است. در این رابطه در تحقیق حاضر سعی بر این بود تا در ابتدا به پیاده‌سازی مدل میدما در آلیاژهای دوجزئی بر پایه تیتانیوم پرداخته شده و نتایج حاصل با نمودارهای تعادل فازي هر کدام از آلیاژها، مطابقت داده شود. در نهایت نیز تلاش شد تا مدل پیشنهادی در مورد آلیاژهای سه‌جزئی نیز پیاده‌سازی شود و نتایج حاصل مورد بررسی و راستی‌آزمایی قرار گیرد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- محاسبات تئوری انحلال بر مبنای مدل میدما

تحلیل ساختاری ترکیب‌های آلیاژی و تغییرات ساختاری با تغییر ترکیب، با محاسبه تغییرات انرژی آزاد گیبس سیستم و تعیین پایدارترین حالت ممکن (منفی‌ترین مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس) امکان‌پذیر است. به‌طور کلی تغییرات انرژی آزاد گیبس در اثر انحلال برای یک آلیاژ مطابق رابطه (۱) محاسبه می‌گردد (۱۸):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

که در آن  $\Delta H$  و  $\Delta S$ ، به ترتیب تغییرات آنتالپی و تغییرات انتروپی انحلال است. محاسبه مقدار تغییرات انتروپی انحلال، با در نظر گرفتن یک آلیاژ به صورت یک محلول کاملاً تصادفی با تعیین تغییرات انتروپی وضعیتی انحلال در مورد یک سامانه چندجزئی شامل اجزای A، B، C و ... به صورت رابطه (۲) قابل محاسبه است. در هر حال، این یک فرض ساده‌کننده است و در محاسبات

$$\Delta H_{AB}^{\text{chem}} = \frac{x_A^2 \cdot f_B^A \cdot \Delta H_{\text{AinB}}^0 + x_B^2 \cdot f_A^B \cdot \Delta H_{\text{BinA}}^0}{x_A + x_B} \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{AinB}} = \frac{2V_A^{2/3} \left[ -P(\Delta\Phi^*)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - R \right]}{\left[ (n_{ws})_A^{-1/3} + (n_{ws})_B^{-1/3} \right]} \quad (5)$$

$$f_j^i = c_i \left[ 1 + k(c_i \cdot c_j)^2 \right] \quad (6)$$

$$c_j = \frac{x_j \cdot V_j^{2/3}}{\left( x_j \cdot V_j^{2/3} + x_i \cdot V_i^{2/3} \right)} \quad (7)$$

که در این روابط  $V$ ،  $\Phi^*$  و  $n_{ws}$  به ترتیب حجم مولی، تابع کار و دانسیته الکترونی است. پارامترهای  $R$ ،  $P$  و  $Q$  نیز ثوابتی هستند که با توجه به نوع آلیاژ مقادیر متفاوتی به خود می‌گیرند. مقدار ثابت  $k$  نیز برای سامانه‌های با نظم کوتاه‌برد برابر با پنج و برای سامانه‌هایی با نظم دور برد معادل هشت در نظر گرفته می‌شود. مقادیر مربوط به پارامترهای  $V$ ،  $\Phi^*$  و  $n_{ws}$  در مورد عناصر مختلف در مرجع (۸) ارائه شده است که می‌تواند در محاسبه  $\Delta H^{\text{chem}}$  کارآمد باشد. مقدار  $Q/P$  در گروه‌های آلیاژی مختلف ثابت و برابر ۹/۴ است. مقدار  $P$  نیز برای آلیاژهای شامل دو فلز انتقالی معادل ۱۴/۱، در مورد آلیاژهای شامل دو فلز غیرانتقالی معادل ۱۰/۶ و برای آلیاژهای دوجزئی شامل فلز انتقالی- غیرانتقالی معادل ۱۲/۳ در نظر گرفته می‌شود (۱۶).

عبارت دوم یا تغییرات آنتالپی الاستیک ( $\Delta H^{\text{elastic}}$ )، به انرژی الاستیکی مربوط است که با وارد شدن اتم حل‌شونده با اندازه اتمی متفاوت به سامانه تحمیل می‌شود. تغییرات آنتالپی الاستیک (که به دلیل عدم تطابق اندازه اتمی در آلیاژ ایجاد می‌شود)، وابستگی بسیاری به مدول حجیم فلز حل‌شونده، مدول حجیم فلز زمینه و تفاوت حجم اتمی دو عنصر حلال و حل‌شونده دارد. برای تخمین مقدار این تغییرات آنتالپی، از نظریه الاستیک پیوسته به پیروی از اشلیبی<sup>۴</sup> استفاده می‌شود و مشخص شده است که مدول حجیم حل‌شونده ( $K_A$ ) و مدول برشی ماده میزبان ( $G_B$ )، همراه با اندازه اتم‌های حل‌شونده و حلال، تغییرات آنتالپی عدم تطابق را تعیین می‌کنند (۱۷). براین مبنی، رابطه (۸)، در محاسبه

از دیگر مؤلفه‌های انتروپی شامل انتروپی ارتعاشی و الکترونی صرف‌نظر شده است:

$$\Delta S = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C + \dots) \quad (2)$$

در این رابطه،  $R$  ثابت جهانی گازها و  $x_A$  و  $x_B$  و  $x_C$  کسر اتمی اجزاء است (۱۰).

در کنار تغییرات انتروپی انحلال، مؤلفه تغییرات آنتالپی نیز باید محاسبه گردد تا شرایط پایداری فازی در سیستم ترکیبی به صورت دقیق قابل پیش‌بینی باشد. با توجه به هزینه‌بر بودن اندازه‌گیری‌های مبتنی بر آنالیز حرارتی، در این مورد استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی متداول‌تر است. یکی از بهترین و قابل اعتمادترین مدل‌های ترمودینامیکی در مبحث انحلال، مدل ترمودینامیکی میدما می‌باشد (رابطه ۳). بر مبنای این مدل، در تعیین مقدار تغییرات آنتالپی انحلال سه مؤلفه، شامل تغییرات آنتالپی شیمیایی، آنتالپی الاستیک و آنتالپی ساختاری دخیل می‌باشند. بدین معنی که مجموع این سه مؤلفه رفتار یک آلیاژ را از دید تعادل ترمودینامیک مشخص می‌نمایند (۱۶ و ۱۷):

$$\Delta H^{\text{sol}} = \Delta H^{\text{chem}} + \Delta H^{\text{elastic}} + \Delta H^{\text{struct}} \quad (3)$$

که در آن  $\Delta H^{\text{chem}}$ ،  $\Delta H^{\text{elastic}}$  و  $\Delta H^{\text{struct}}$  به ترتیب با نام‌های تغییرات آنتالپی انحلال شیمیایی، الاستیک و ساختاری شناخته می‌شوند.

تغییرات آنتالپی شیمیایی ( $\Delta H^{\text{chem}}$ )، به‌عنوان مهم‌ترین مؤلفه آنتالپی در مباحث تئوری مطرح است و نشان از قدرت پیوندی بین اجزاء دارد. این مؤلفه می‌تواند معرف تمایل اتم‌های آلیاژی در ایجاد پیوند باشد به‌گونه‌ای که منفی بودن مقدار این آنتالپی، نشان از تمایل بالای اجزای سازنده به برقراری پیوندهای شیمیایی (ایجاد محلول جامد و یا ترکیبات بین فلزی) دارد و این در حالی است که مثبت بودن این مقدار، می‌تواند به معنی عدم تمایل به انحلال اجزاء داشته باشد. البته توجه تنها به این مؤلفه، به هیچ عنوان نمی‌تواند به صورت قطعی بیان‌کننده برهمکنش نهایی اجزاء باشد. مقدار این تغییرات آنتالپی ( $\Delta H^{\text{chem}}$ )، برای انحلال دو عنصر A و B با استفاده از روابط (۴) الی (۷) قابل محاسبه است (۱۶ و ۱۷):

تقریبی مقدار تغییرات آنتالپی الاستیک قابل استفاده می‌باشد:

$$\Delta H^{\text{elastic}}(A \text{ in } B) = \frac{2K_A G_B (W_A - W_B)^2}{4G_B W_A + 3K_B W_B} \quad (8)$$

در این رابطه، از حرف  $W$  به جای  $V$  برای حجم استفاده شده تا نشان دهد که در انجام محاسبات، لازم است از حجم‌های اصلاح شده پس از انحلال  $A$  در  $B$  به صورت رابطه (۹) استفاده شود:

$$W_A = V_A + \Delta V_A = V_A + \alpha \frac{(\varphi_A - \varphi_B)}{n_{ws}^A} \quad (9)$$

وقتی  $\varphi_B < \varphi_A$  باشد، اندازه اتم  $A$  حل شده به دلیل انتقال الکترون از  $B$  به  $A$  افزایش می‌یابد (۱۷). از سوی دیگر، با همین انتقال از دیواره حفره  $B$  به اتم  $A$ ، اندازه حفره نیز به اندازه  $(\Delta V_B)$  منفی است) افزایش می‌یابد، یعنی در این مورد:

$$W_B = V_B + \Delta V_B = V_B + \alpha \frac{(\varphi_A - \varphi_B)}{n_{ws}^B} \quad (10)$$

در کنار مؤلفه تغییرات آنتالپی شیمیایی و الاستیک در محاسبات مربوط به تغییرات آنتالپی انحلال محلول‌های جامد، مؤلفه تغییرات آنتالپی ساختاری ( $\Delta H^{\text{struct}}$ ) نیز مطرح می‌باشد که مربوط به ساختار کریستالی است و در مورد آلیاژهای دوتایی شامل عناصر واسطه دارای اهمیت می‌باشد. با تغییر تعداد متوسط الکترون‌های ظرفیتی در آلیاژی شامل دو عنصر واسطه، نوع ساختار کریستالی نیز دستخوش تغییر قرار می‌گیرد. نوع ساختارهای کریستالی قابل حصول در این آلیاژها می‌تواند FCC، BCC و یا HCP باشد. مطالعه‌های تئوری نشان می‌دهد که این مؤلفه رابطه مستقیمی با تعداد متوسط الکترون‌های ظرفیتی موجود در تراز ظرفیت آلیاژ دارد. در این رابطه لازم است متوسط الکترون‌های ظرفیتی هر آلیاژ به صورت مجزا محاسبه شده و براساس مقادیر موجود در مراجع، مقدار تغییرات آنتالپی ساختاری هر ترکیب محاسبه می‌شود (۱۶ و ۱۷).

در هر حال، محاسبات مربوط به گروه‌های ترکیبی چندجزئی بسیار پیچیده‌تر از سیستم‌های دوجزئی است. آنچه محاسبات ترمودینامیکی تشکیل محلول جامد در آلیاژهای دوجزئی و چندجزئی را متفاوت می‌گرداند، جزء  $\Delta H^{\text{chem}}$  است. با توجه به

این‌که با افزایش تعداد اجزای تشکیل دهنده آلیاژ، دقت محاسبات کاهش می‌یابد، در بیش‌تر مدل‌های ارائه شده در این رابطه، تنها آنتالپی انحلال در سامانه‌های سه‌جزئی مد نظر قرار گرفته است. در تمامی این مدل‌ها سعی گردیده، با استفاده از آنتالپی انحلال آلیاژهای دوجزئی، نزدیک‌ترین عدد به آنتالپی تشکیل واقعی به دست آید. به این معنی که در این مدل‌ها به نحوی تلاش شده تا آنتالپی انحلال آلیاژهای چندجزئی به صورت حاصل جمع آنتالپی انحلال اجزاء به صورت دو به دو محاسبه شود. به عنوان نمونه‌ای از این مدل‌ها می‌توان به معادله توسعه یافته مدیما (رابطه ۱۱)، جهت تعیین گرمای انحلال گروه ترکیبی سه‌جزئی به صورت زیر اشاره نمود (۱۶):

$$\Delta H^{ABC} = \Delta H_{A \text{ in } B}^C + \Delta H_{B \text{ in } C}^A + \Delta H_{A \text{ in } C}^B \quad (11)$$

در محلی که  $\Delta H^{ABC}$ ، تغییرات آنتالپی انحلال گروه ترکیبی سه‌جزئی بوده،  $\Delta H_{A \text{ in } B}^C$ ، تغییرات آنتالپی انحلال جزء  $A$  در  $B$  با صرف نظر کردن از عنصر  $C$  می‌باشد. البته در این زمینه تلاش‌های بسیار زیادی توسط ژانگ و همکاران (۱۷)، برای طراحی یک نرم‌افزار کاربردی به نام نرم‌افزار محاسباتی میدما<sup>۵</sup> صورت گرفته که استفاده از آن می‌تواند به نتایج دقیق‌تر و قابل اعتمادتری منجر شود.

## ۲-۲- آزمایش‌های تجربی

همان‌گونه که بیان شد، در این تحقیق رفتار ترمودینامیکی انحلال در آلیاژهای دوجزئی تیتانیوم-عناصر انتقالی (عناصر انتقالی: وانادیم، کروم، منگنز، آهن، کبالت، نیکل، مس، ایتیریم، زیرکیم و نیوبوم)، با استفاده از تئوری میدما دنبال شد. در نهایت نیز نتایج حاصل در مورد آلیاژهای سه‌جزئی Ti-Zr-Cu پیاده‌سازی گردید. به منظور راستی‌آزمایی نتایج حاصل از تحلیل‌های ترمودینامیکی، تلاش شد تا چند نمونه از آلیاژهای سه‌جزئی یادشده نیز تهیه شود و نتایج حاصل با تحلیل‌های تئوری، مقایسه گردد. به منظور تهیه قطعات حجیم از آلیاژهای سه‌جزئی Ti-Zr-Cu با ترکیب‌های ارائه شده در جدول (۱)، از عناصر زیرکیم، مس و تیتانیوم با خلوص بالا (بیش از ۹۹/۵ درصد)، به عنوان مواد اولیه استفاده

### جدول ۱- ترکیب اسمی از آلیاژهای سه جزئی مورد

#### مطالعه در این تحقیق

نمونه	درصد اتمی (%)		
	تیتانیوم	زیرکنیم	مس
S.N.=1	۵۰	۳۷/۵	۱۲/۵
S.N.=2	۵۰	۲۵	۲۵
S.N.=3	۵۰	۱۲/۵	۳۷/۵

مطالعه، آنتالپی شیمیایی مربوط به گروه‌های ترکیبی تیتانیوم-ایتریم، تیتانیوم-زیرکنیم، تیتانیوم-نیوبیوم و تیتانیوم-وانادیم مثبت و در مورد گروه‌های دیگر ترکیبی منفی است. مشاهده می‌شود که مقادیر محاسبه شده در گروه‌های ترکیبی مورد مطالعه از حداکثر مقدار  $33 \text{ kJ/mol}$  - برای سیستم تیتانیوم-نیکل تا  $18 \text{ kJ/mol} +$  برای سیستم تیتانیوم-ایتریم گسترده است. این موضوع نشان از استحکام پیوندی بالای عنصر نیکل با تیتانیوم و عدم تمایل پیوندی عنصر ایتریم با تیتانیوم دارد.

علاوه بر آنتالپی شیمیایی انحلال، مقادیر آنتالپی الاستیک مربوط به گروه‌های مختلف ترکیبی برپایه تیتانیوم مورد مطالعه در این تحقیق با استفاده از روابط (۸) الی (۱۰)، محاسبه و مقادیر حاصل در شکل (۲) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در مورد تمامی گروه‌های ترکیبی، مقدار آنتالپی الاستیک مثبت (از حدود صفر تا  $15 \text{ kJ/mol}$ ) است و این بدان معنی است که انحلال عناصر مختلف با شعاع اتمی متفاوت از تیتانیوم، باعث افزایش آنتالپی انحلال سیستم خواهد شد. در این میان، نیوبیوم با کمترین اختلاف شعاع اتمی با تیتانیوم، کمترین مقدار آنتالپی الاستیک و ایتریم با بیشترین اختلاف اتمی با تیتانیوم، بیشترین مقدار آنتالپی الاستیک را به سیستم تحمیل می‌کند.

شکل (۳)، تغییرات آنتالپی ساختاری محاسبه شده در مورد گروه‌های ترکیبی مختلف مورد مطالعه در این تحقیق را با تغییر درصد مولی تیتانیوم نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مقدار آنتالپی ساختاری در حدود ۵ الی  $17$  کیلوژول بر مول متغیر است. آنتالپی ساختاری اکثر سیستم‌های مورد مطالعه (به غیر از نیوبیوم که مثبت است و زیرکنیم که معادل صفر است)، با تغییر ترکیب منفی است و این نشان می‌دهد اثر این مؤلفه در ایجاد محلول جامد می‌تواند مثبت باشد. در هر حال، با توجه به تغییرات متوسط الکترون‌های ظرفیت با تغییر ترکیب شیمیایی، تغییرات این مشخصه با ترکیب بسیار پیچیده‌تر از دو مؤلفه دیگر آنتالپی انحلال است (۱۷).

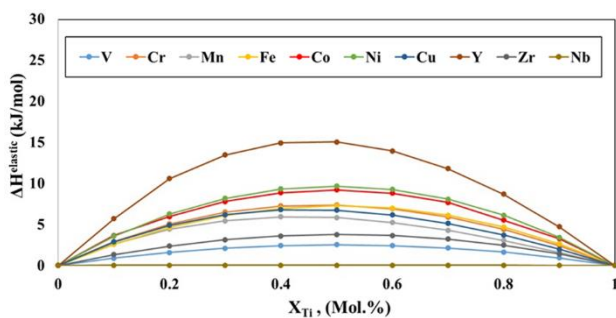
همان‌گونه که بیان شد، هر کدام از این مؤلفه‌ها، به خودی خود نمی‌توانند در تشخیص رفتار آلیاژ مؤثر باشند و لازم است تا به

شد. در این رابطه، از ذوب قوسی تحت اتمسفر کنترل شده استفاده شد و به منظور همگنی شیمیایی، هر شمش سه بار تحت ذوب مجدد قرار گرفت. در نهایت نیز نمونه‌های میله‌ای شکل با قطر ۲ میلی‌متر و طول ۳۰ میلی‌متر، با استفاده از روش ریخته‌گری تزریقی<sup>۶</sup> در قالب مسی آب‌گرد تهیه شد.

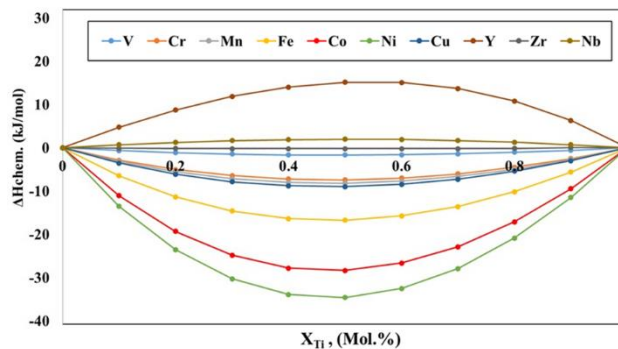
آزمون‌های پراش‌سنجی پرتوی ایکس<sup>۷</sup>، با استفاده از دستگاه مدل X'Pert Pro MPD، ساخت شرکت Panalytical هلند انجام شد. تیوب پرتو ایکس مورد استفاده از نوع مسی با طول موج  $0.03 \text{ \AA}$  و ولتاژ کاری  $40 \text{ kV}$ ، جریان  $25 \text{ mA}$  و اندازه گام  $0.03$  درجه انتخاب شد. ویژگی‌های ریزساختاری و ریخت‌شناسی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۸</sup> (FEI-NOVA, FESEM) بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

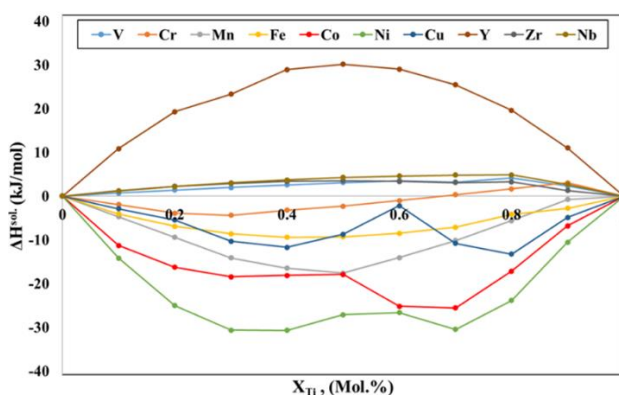
در راستای تحلیل ترمودینامیک انحلال در آلیاژهای دوجزئی برپایه تیتانیوم، در ابتدا تلاش شد تا آنتالپی شیمیایی مربوط به آلیاژهای منتخب زمینه تیتانیوم شامل عناصر انتقالی وانادیم، کروم، منگنز، آهن، کبالت، نیکل، مس، ایتریم، زیرکنیم و نیوبیوم، بر مبنای مدل میدما، محاسبه شود. در این رابطه، مؤلفه شیمیایی آنتالپی انحلال در مورد گروه‌های ترکیبی مختلف با استفاده از روابط (۴) الی (۷) محاسبه و نتایج حاصل در شکل (۱) آورده شده است. نکته جالب توجه در این شکل، تفاوت بسیار زیاد آنتالپی شیمیایی آلیاژهای مختلف می‌باشد که این موضوع نشان از تفاوت رفتاری قابل توجه آلیاژها دارد. در میان آلیاژهای مورد



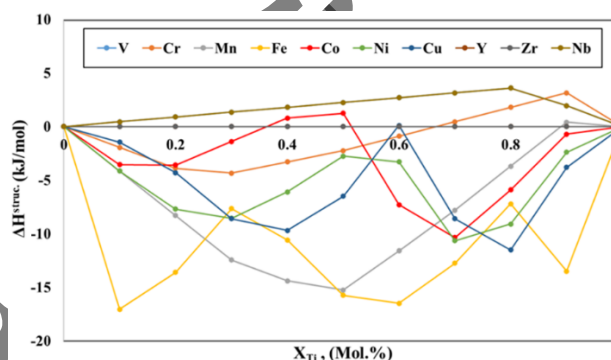
شکل ۲- نمودار تغییرات آنتالپی الاستیک انحلال با ترکیب شیمیایی مربوط به ترکیبات دوجزئی حاوی تیتانیوم مورد مطالعه در این تحقیق.



شکل ۱- نمودار تغییرات آنتالپی شیمیایی انحلال با ترکیب شیمیایی مربوط به ترکیبات دوجزئی حاوی تیتانیوم مورد مطالعه در این تحقیق.



شکل ۴- نمودار تغییرات آنتالپی انحلال کلی با ترکیب شیمیایی مربوط به ترکیبات دوجزئی حاوی تیتانیوم مورد مطالعه در این تحقیق.



شکل ۳- نمودار تغییرات آنتالپی انحلال ساختاری با ترکیب شیمیایی مربوط به ترکیبات دوجزئی حاوی تیتانیوم مورد مطالعه در این تحقیق.

نمودارهای تعادل فاز، در حالت کلی می‌توان گفت، در صورتی که دو جزء A و B به عنوان اجزای سازنده یک آلیاژ، در ترکیب وارد شوند، بسته به تقابل سه مؤلفه آنتالپی بادشده، می‌توانند در سه گروه رفتاری کلی تقسیم‌بندی شوند:

**الف- آنتالپی انحلال مثبت بزرگ:** مقدار آنتالپی انحلال مثبت بزرگ مشابه آن‌چه در مورد گروه ترکیبی تیتانیوم- ایتیریم در شکل (۴) قابل مشاهده است، نشان از عدم تمایل به انحلال اجزاء در یکدیگر دارد. به عبارت دیگر، انتظار بر این است که در این گروه از ترکیبات، جدایش فازی شدید رخ دهد. این موضوع خود را با شکل‌گیری واکنش‌های یوتکتیک در نمودارهای تعادل فاز نشان می‌دهد. این حالت در مورد گروه آلیاژی تیتانیوم- ایتیریم مورد مطالعه در این تحقیق، قابل اثبات است (۲۳).

هر سه مؤلفه دقت کافی صورت پذیرد تا در نهایت رفتار آلیاژ قابل پیش‌بینی باشد. پس از بررسی و محاسبه مؤلفه‌های مختلف تأثیرگذار در آنتالپی انحلال سیستم‌های دوجزئی بر پایه تیتانیوم، نمودار تغییرات آنتالپی انحلال کلی سیستم‌های مورد مطالعه (محاسبه‌شده با استفاده از رابطه ۳) با تغییر ترکیب در شکل (۴) نشان داده شده است. با استناد بر مطالب ارائه‌شده در مورد مؤلفه‌های مختلف آنتالپی و مقایسه آن‌ها با تغییرات آنتالپی انحلال، می‌توان گفت، نقش هر کدام از مؤلفه‌های آنتالپی در تعیین ساختار نهایی سیستم آلیاژی بسیار مهم و اساسی است. البته این نکته نیز دارای اهمیت است که میزان اثربخشی هر مؤلفه در ساختار نهایی، ممکن است از یک گروه ترکیبی تا گروه ترکیبی دیگر متفاوت باشد.

با توجه به محاسبات تئوری انجام گرفته و مقایسه با

ب- آنتالپی انحلال منفی بزرگ: مقدار آنتالپی انحلال منفی بزرگ، مشابه گروه‌های ترکیبی شامل عناصر انتقالی نیکل، منگنز، کبالت، آهن، کروم و مس در شکل (۴)، نشان از قدرت پیوندی بسیار بالای بین اجزای سازنده و تمایل بسیار زیادی به تشکیل ترکیبات بین فلزی (واکنش‌های پریتکتیک) دارد. در این مورد نیز تشکیل ترکیبات بین فلزی مختلف در نمودارهای تعادل فازی آلیاژهای مورد بررسی، دلیلی بر این ادعا است (۲۳).

ج- آنتالپی انحلال نزدیک به صفر: نزدیک بودن مقدار آنتالپی انحلال به عدد صفر، به معنی قدرت پیوندی مشابه A-A، B-B و A-B در گروه ترکیبی منتخب دارد و مشابه آن‌چه در قوانین انحلال هیوم-روتاری مطرح است، می‌تواند زمینه‌ساز انحلال کامل اجزای در یکدیگر باشد. این موضوع در مورد گروه‌های ترکیبی تیتانیم-وانادیم، تیتانیم-زیرکنیم و تیتانیم-نیوبیوم در شکل (۴) و مطابقت آن با نمودارهای تعادل فازی گروه‌های ترکیبی منتخب در مراجع قابل اثبات است (۲۳).

در هر حال، بررسی دقیق انحلال‌پذیری، بدون در نظر گرفتن مؤلفه انتروپی انحلال، غیرقابل قبول است. در این رابطه، مقادیر مربوط به تغییرات انرژی آزاد گیبس انحلال (رابطه ۱) نیز در گروه‌های ترکیبی مورد بررسی، محاسبه و رسم گردید. بدیهی است که مثبت بودن مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس نشان از عدم تمایل به واکنش میان اجزاء داشته و می‌تواند مبین عدم تمایل به انحلال باشد. این در حالی است که منفی بودن گرمای واکنش، نشان از تمایل به انحلال و به عبارتی واکنش میان اجزاء دارد. البته باید توجه داشت که این تمایل به واکنش هم می‌تواند به معنی تشکیل محلول جامد باشد و هم می‌تواند مبین تشکیل ترکیب‌های بین فلزی باشد. حال سؤال اینجا است که چه مرزی می‌توان برای تشکیل محلول جامد و یا ترکیب‌های بین فلزی قائل شد؟ به عبارتی محدوده انحلال‌پذیری ترکیب‌های منتخب چطور قابل تعیین است؟ در پاسخ به این سؤال می‌توان گفت، محدوده‌های انحلال‌پذیری در نمودارهای تعادلی فازی، باید به صورت همزمان با در نظر گرفتن نقش مؤلفه‌های آنتالپی و انتروپی با هم مدنظر قرار گیرد. بدین معنی که توازن میان مؤلفه آنتالپی و انتروپی است

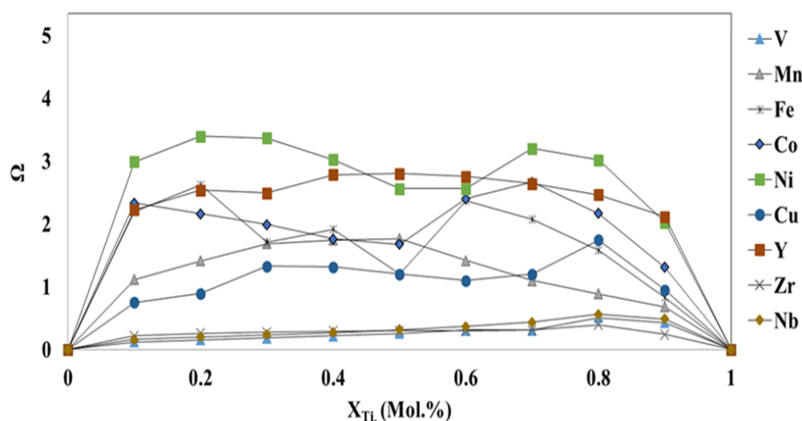
که توانایی یک آلیاژ در ایجاد محلول جامد را مشخص می‌کند. در این ارتباط، در این تحقیق، مؤلفه  $\Omega$  به صورت رابطه (۱۲) به‌عنوان مبنای انحلال‌پذیری مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است که این مؤلفه، به‌عنوان یکی از مؤلفه‌های تأثیرگذار در طراحی آلیاژهای انتروی بالا با توانایی بالای تشکیل محلول جامد در آلیاژهای چندجزئی قبلاً توسط محققین مختلف مورد استفاده قرار گرفته است (۲۴).

$$\Omega = \frac{\Delta H}{T_m |\Delta S|} \quad (12)$$

در محلی که  $\Delta H$ ، مؤلفه آنتالپی انحلال کلی،  $\Delta S$  مؤلفه انتروپی وضعیتی و  $T_m$  مؤلفه دمای ذوب متوسط می‌باشد که با استفاده از رابطه (۱۳) قابل محاسبه است:

$$T_m = \sum x_i T_{mi} \quad (13)$$

درواقع، این مؤلفه برخلاف تغییرات انرژی آزاد گیبس، به‌خوبی قادر است نقش مؤلفه‌های آنتالپی و انتروپی در تشکیل محلول جامد را جدا کند. در این رابطه، مقدار مؤلفه  $\Omega$  در مورد گروه‌های ترکیبی مورد مطالعه در این تحقیق، محاسبه و نتایج حاصل در شکل (۵) خلاصه شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، مؤلفه  $\Omega$  در مورد گروه‌های ترکیبی تیتانیم-وانادیم، تیتانیم-زیرکنیم و تیتانیم-نیوبیوم، در مقادیر کمتر از یک قرار داشته است. این در حالی است که مقدار این مشخصه در مورد دیگر سیستم‌های آلیاژی بالاتر از مقدار یک قرار دارد. مشخصه  $\Omega$  کوچک‌تر از یک می‌تواند نشان‌دهنده نقش برجسته انتروپی انحلال در تعیین ساختار نهایی و مقدار  $\Omega$  بزرگ‌تر از یک، بیان‌گر نقش مؤلفه آنتالپی انحلال در تعیین ساختار نهایی است. براین مبنی، مؤلفه  $\Omega$ ، به‌عنوان مؤلفه تعیین‌کننده انحلال‌پذیری در نظر گرفته می‌شود؛ به‌گونه‌ای که اگر مقدار این مؤلفه کمتر از یک باشد، نشان از انحلال کامل اجزاء در یکدیگر دارد. در این رابطه، توجه به نمودارهای تعادل فازی ترکیب‌های دوجزئی مورد بررسی می‌تواند در درک بهتر موضوع بسیار کارآمد باشد. بررسی نمودارهای تعادل فازی نشان می‌دهد که گروه‌های ترکیبی تیتانیم-وانادیم، تیتانیم-زیرکنیم و تیتانیم-نیوبیوم در حالت جامد انحلال کامل دارند. در حالی که نمودارهای تعادل فاز



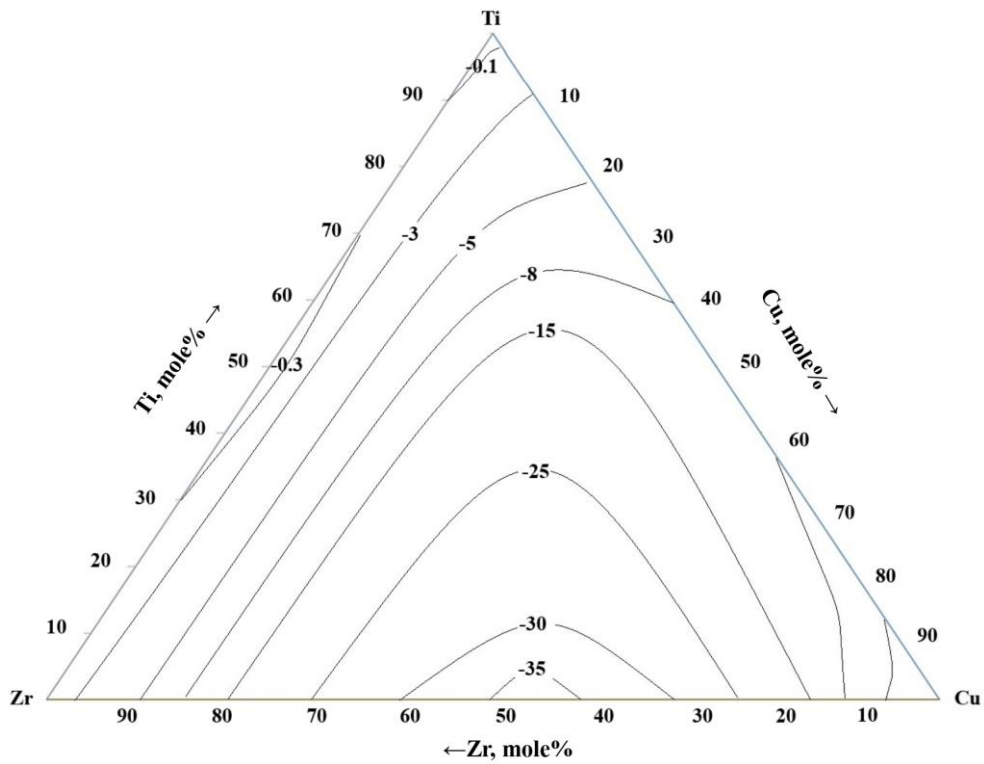
شکل ۵- نمودار تغییرات مؤلفه  $\Omega$  با ترکیب شیمیایی مربوط به ترکیبات دوجزئی حاوی تیتانیوم مورد مطالعه در این تحقیق.

نمودار تغییرات مؤلفه  $\Omega$  مربوط به این گروه ترکیبی در شکل (۷) آورده شده است. با در نظر گرفتن مقدار  $\Omega$  کمتر از یک به عنوان محدوده انحلال کامل اجزاء، مؤلفه یادشده به خوبی توانسته، محدوده انحلال پذیری اجزای آلیاژ (منطقه هاشورخورده) را پیش بینی نماید.

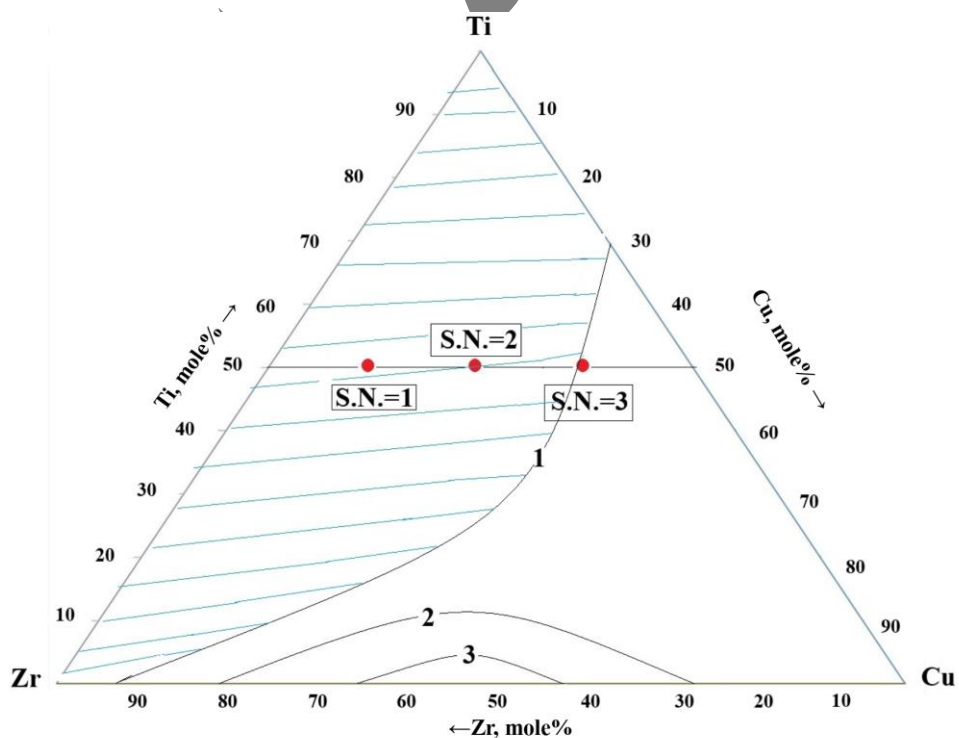
به منظور اثبات دقت بالای مؤلفه منتخب در تشخیص رفتار انحلالی اجزاء، سه نمونه با ترکیب ارائه شده در جدول (۱) و مشخص شده روی نمودار ارائه شده در شکل (۷)، با استفاده از فرایند ریخته گری تزریقی در قالب مسی آب گرد تهیه شد. دلیل انتخاب روش غیرتعادلی ریخته گری تزریقی در تهیه نمونه های مورد بررسی، تحلیل دقیق ساختار ناشی از انجماد و نزدیک نقطه ذوب بوده است. این نکته با توجه به انتخاب دمای متوسط ذوب به عنوان دمای محاسباتی در رابطه (۱۳) قابل درک است. الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به این سه ترکیب منتخب در شکل (۸) آورده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های اول و دوم که به ترتیب حاوی ۱۲/۵ و ۲۵ درصد اتمی از عنصر مس می باشد، تنها شامل پیک های مربوط به فاز محلول جامد بوده، نشانی از تشکیل فازهای بین فلزی در آنها وجود ندارد. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ارائه شده در شکل (۹-الف) نیز وجود دندریتهایی از محلول جامد تک فاز در ساختار را اثبات می کند. تشکیل محلول جامد تک فاز در مورد این ترکیب های آلیاژی، با

گروه های ترکیبی تیتانیوم- آهن، تیتانیوم- منگنز، تیتانیوم- مس، تیتانیوم- کبالت و تیتانیوم- نیکل متشکل از انواع مختلف ترکیب های بین فلزی است. در مورد گروه ترکیبی تیتانیوم- اینتریم نیز نمودار تعادل فازی نشان از عدم انحلال در حالت جامد دارد که دلیل آن آنتالپی انحلال بسیار مثبت این عنصر در تیتانیوم است. این موضوع به خوبی با توجه به شکل (۴)، قابل درک است. البته توجه به این نکته ضروری است که در محاسبه مؤلفه  $\Omega$ ، از مدل میدما بهره گرفته شد است. در هر حال، در ارائه این مدل ترمودینامیکی، مؤلفه های ساده کننده بسیار مدنظر قرار گرفته که می تواند در قابلیت اعتماد مؤلفه یادشده تأثیرگذار باشد.

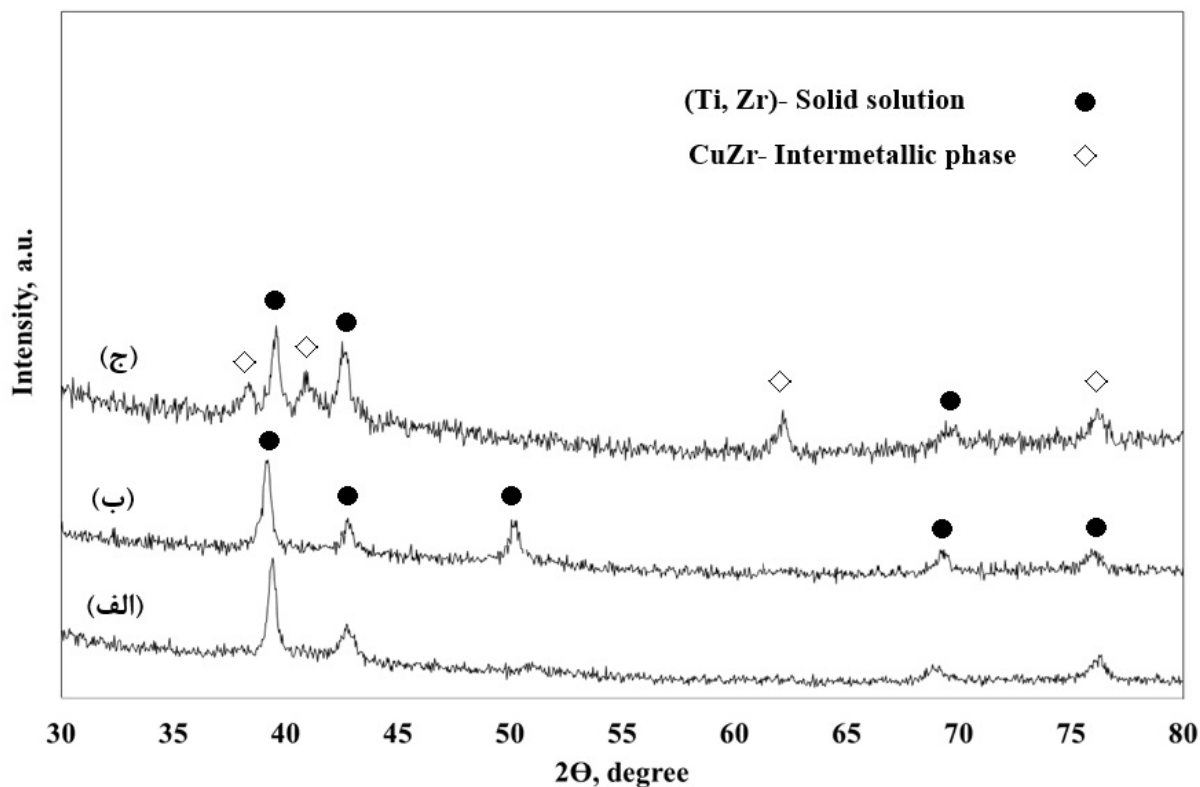
در راستای اثبات این ادعا، تلاش شد تا این مؤلفه در مورد یک گروه آلیاژی سه جزئی منتخب نیز مورد راستی آزمایی قرار گیرد. در این رابطه، گروه ترکیبی تیتانیوم- زیرکونیم- مس انتخاب شد. لازم به توجه است که این گروه ترکیبی کاملاً تصادفی انتخاب شده و نتایج این راستی آزمایی تا انجام مطالعات آزمایشگاهی دقیق در دیگر آلیاژها، تنها در مورد این گروه ترکیبی قابل استناد است. نمودار تغییرات آنتالپی انحلال اجزاء مربوط به این گروه ترکیبی در شکل (۶) قابل مشاهده می باشد. همان گونه که ملاحظه می گردد، مقدار تغییرات آنتالپی انحلال اجزاء در این گروه ترکیبی در تمامی نقاط ترکیبی منفی بوده، نشان از قدرت پیوندی مناسب اجزاء با یکدیگر دارد. البته، این نمودار در تعیین انحلال پذیری اجزاء در یکدیگر کارآمد نیست. در این ارتباط،



شکل ۶- نمودار تغییرات آنالپی انحلال کلی با ترکیب شیمیایی مربوط به گروه ترکیبی تیتانیم- زیرکنیم- مس.



شکل ۷- نمودار تغییرات مؤلفه  $\Omega$  با ترکیب شیمیایی مربوط به گروه ترکیبی تیتانیم- زیرکنیم- مس (نقاط نشان داده شده در این شکل، ترکیب‌های ارائه شده در جدول ۱ می‌باشد).

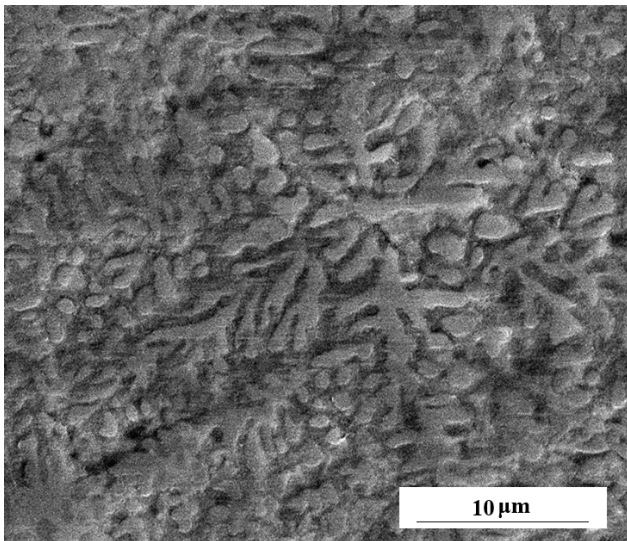


شکل ۸- الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به ترکیب‌های ارائه شده در جدول (۱)، پس از انجام ریخته‌گری تریقی در قالب مسی آب‌گرد، الف) S.N.=1، ب) S.N.=2 و ج) S.N.=3.

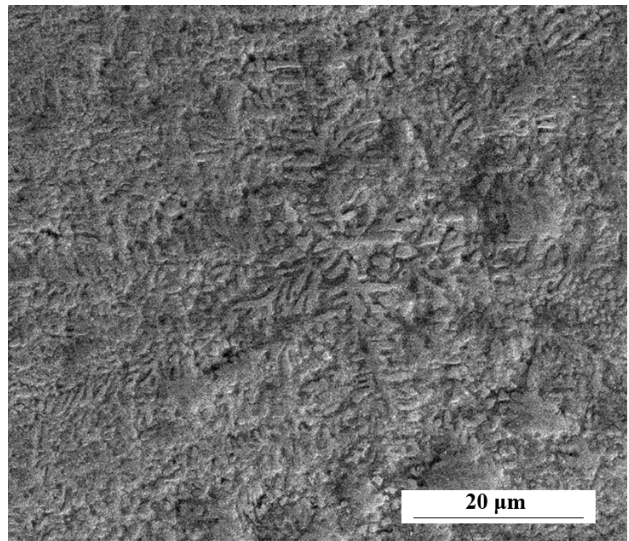
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تلاش شد تا مدل میدما در تحلیل ترمودینامیکی انحلال در آلیاژهای برپایه تیتانیم پیاده‌سازی شود. در این رابطه، مؤلفه‌های مختلف آنتالپی انحلال در کنار مؤلفه مربوط به انتروپی وضعیتی در مورد چندین آلیاژ دوجزئی تیتانیم- عناصر انتقالی، مورد بررسی واقع شد و مشخصه  $\Omega$  که یک مؤلفه چندگانه ترمودینامیکی است، تعریف شد. نتایج حاصل نشان داد که استفاده از تحلیل‌های ترمودینامیکی با تکیه بر مشخصه  $\Omega$  به‌خوبی قادر به پیش‌بینی محدوده انحلال‌پذیری در آلیاژهای برپایه تیتانیم شامل عناصر انتقالی می‌باشد. مشخص شد که محدوده انحلال در آلیاژهای برپایه تیتانیم با در نظر گرفتن مقدار مؤلفه  $\Omega \leq 1$  قابل تعیین است. این موضوع در مورد آلیاژهای دوجزئی تیتانیم- وانادیم، تیتانیم- زیرکیم و تیتانیم- نیوبوم، با استناد بر نمودارهای تعادل فازی و در مورد آلیاژهای سه‌جزئی تیتانیم- زیرکیم- مس با انجام آزمون‌های تجربی اثبات گردید.

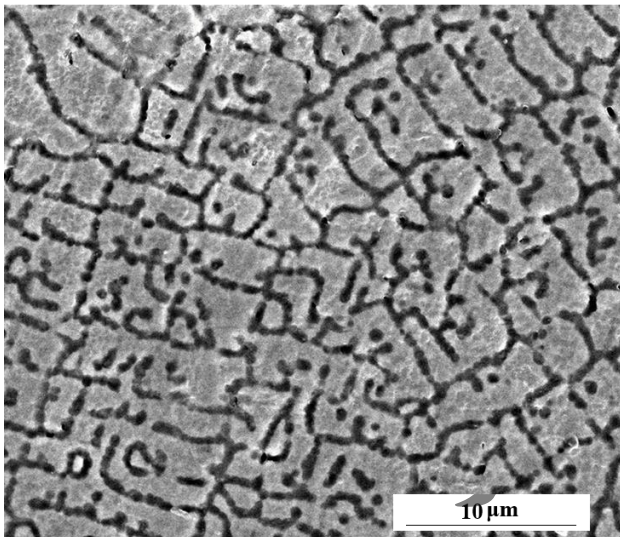
توجه به مؤلفه  $\Omega$  قابل تحلیل است. همانگونه که در شکل (۷) مشخص شده است، نمونه‌های شماره یک و دو انتخابی، دارای مقادیر  $\Omega$  کمتر از یک می‌باشند که مبین شکل‌گیری فاز محلول جامد است. مطابق شکل (۸-ج)، با افزایش غلظت عنصر مس و افزایش مؤلفه  $\Omega$  به مقادیر بالاتر از یک، پیک‌های مربوط به ترکیب بین‌فلزی CuZr در الگوهای پراش ظاهر شده است (۲۵). تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از این نمونه در شکل (۹-ب)، نیز تاییدکننده تشکیل ساختار دوفازی در این نمونه است. این موضوع به‌صورت کامل در تایید نتایج حاصل از بررسی‌های ترمودینامیکی مورد بررسی در این تحقیق می‌باشد. جالب توجه است که این موضوع در تایید نتایج ارائه شده در مورد گروه ترکیبی تیتانیم- زیرکیم- مس در گزارش هرمانا و همکاران (۲۶)، می‌باشد. این محقق نیز تشکیل فاز بین‌فلزی CuZr در نزدیک دمای ذوب در آلیاژ مورد بررسی را تایید می‌کند.



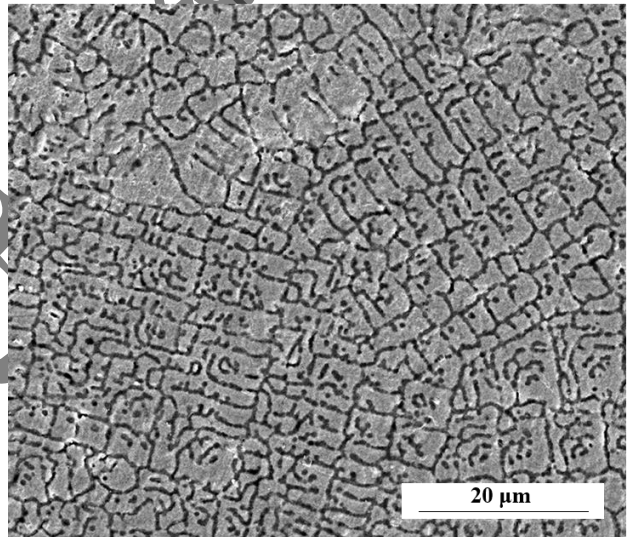
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۹- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مربوط به ترکیب‌های ارائه‌شده در جدول (۱)، پس از انجام ریخته‌گری تزریقی در قالب مسی آب‌گرد، الف، ب (S.N.=1، ج، د) S.N.=3.

شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

### سهام نویسندگان

مسعود حسینی بالام: جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها و نوشتن مقاله. مجید طاووسی: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، مدیریت منابع، راهنمایی پروژه. غلامرضا گردانی: اعتبارسنجی نتایج.

### تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

### تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص،

1. embedded atom model (EMA)
2. Miedema's model
3. titanium-transition metal (Ti-TM)
4. Eshelby

5. Miedema calculator
6. injection molding
7. X-ray diffraction (XRD)
8. field emission scanning electron microscopy (FESEM)

## مراجع

1. Bai L, Ding Z, Zhang H, Cui C. Glass-forming ability and corrosion behavior of Ti-based amorphous Alloy Ti-Zr-Si-Fe. *Materials* 2022;15: 7229. <https://doi.org/10.3390/ma15207229>
2. Jin ZS, Yang YJ, Zhang ZP, Ma XZ, Lv JW, Wang FL, et al. Effect of Hf substitution Cu on glass-forming ability, mechanical properties and corrosion resistance of Ni-free Zr-Ti-Cu-Al bulk metallic glasses. *J Alloy Compd.* 2019;806:668-675. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.240>
3. Shan F, Sun T, Song W, Peng C, Sun H, Gong J, et al. A bridge from metallic glasses to medium-entropy alloys in Ti-Cu-Zr-Pd-Co system: Design, microstructure, and deformation-induced-martensitic transformation. *J Non-Cryst Solid.* 2022;587:121608. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121608>
4. Lee SY, Lee HJ, Baek JH, Park SS, Lee JG. Microstructural and corrosion properties of Ti-to-Zr dissimilar alloy joints brazed with a Zr-Ti-Cu-Ni amorphous filler alloy. *Metals* 2021;11:192. <https://doi.org/10.3390/met11020192>
5. Yue X, Hu R, Qi J, He Y, Meng Q, Wei F, et al. Fabrication and degradation properties of nanoporous copper with tunable pores by dealloying amorphous Ti-Cu alloys with minor co addition. *J Mater Eng Perform.* 2021;30:1759-1767. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05491-z>
6. Malykhin SV, Kondratenko VV, Kopylets IA, Tolmachova GN, Surovitsky SV, et al. Structure and mechanical properties of quasicrystalline and 2/1 approximant phases in Ti-Zr-Ni coatings. *Mater Chem Phys.* 2024;316:129073. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129073>
7. Chen C, Zhao R, Inoue A, Yin B, Kong F, Zhang F, et al. Formation ability, phase decomposition and mechanical properties of  $Ti_{39}Zr_{39}Ni_{20}Ag_2$  and  $Ti_{39}Zr_{39}Ni_{20}Cu_2$  bulk icosahedral quasicrystalline alloys. *J All Comp.* 2025;1010:177357. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177357>
8. Malykhin SV, Minenkov AA, Kopylets IA, Kondratenko VV, Khadzhay Y, Vovk RV, et al. Structure and electrical conductivity of Ti-Zr-Ni films of quasicrystalline and related crystalline phases. *J All Comp.* 2023;965:171386. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171386>
9. Lee SH, Kim J. Structure and hydrogen absorption properties of  $Ti_{53}Zr_{27}Ni_{20}$  (Pd,V) quasicrystals. *Int J Hyd Ener.* 2018;43:19130-19140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.141>
10. Molokanov V, Chebotnikov V. Quasicrystals and amorphous alloys in Ti-Zr-Ni system: Glass forming ability, structure and properties. *J Non-Cryst Solids* 1990;117:789-792. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90646-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90646-4)
11. Kim W, Gibbons P, Kelton K. A new 1/1 crystal approximant to the stable Ti-Zr-Ni icosahedral quasicrystal. *Philos Mag Lett.* 1997;76:199-206. <https://doi.org/10.1080/095008397179165>
12. Malykhin SV, Kondratenko VV, Zubarev EN, Kopylets IA, Konotopsky IE, Fedchenko AV, et al. X-ray diffraction study of substructure and phase transformation in quasicrystals of Ti-Zr-Ni system. *Mater Chem Phys.* 2025;344:131174. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.131174>
13. Sitnikov NN, Greshnyakova SV, Zaletova IA, Shelyakov AV. Features of the formation of the crystalline phase in rapidly quenched amorphous crystalline ribbons of  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  alloy depending on energy input during electropulse treatment. *Phys Atom Nuclei.* 2025;24:11852. <https://doi.org/10.1134/S1063778825090698>
14. Chou KC. A general solution model for predicting ternary thermodynamic properties. *Calphad* 1995;5: 19-24. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(95\)00029-E](https://doi.org/10.1016/0364-5916(95)00029-E)
15. Luo Q, Zhai C, Sun DK, Chen W, Li Q. Interpolation and extrapolation with the CALPHAD method. *J Mater Sci Technol.* 2019;35:2115-2120. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.016>
16. Miedema AR. Theory of alloy phase formation. Metallurgical Society of AIME. New York; 1980.
17. Zhang RF, Zhang SH, He ZJ, Jing J, Sheng SH. Miedema calculator: a thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema's theory. *Comput Phys Commun.* 2016;209:58-69. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.08.013>
18. Luo Q, Li Q, Zhang JY, Chou KC. Comparison of Muggianu model, Toop model and General solution model for predicting the thermodynamic properties of Mg-Al-Zn system. *Calphad* 2015;51:366-371. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.01.073>
19. Huang W, Yan H. Calculation of thermodynamic

