

УДК 669.715

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПЛАВОВ  
БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ Al–Hf**© 2021 г. И. О. Гилев<sup>а</sup>, \*, А. Б. Шубин<sup>а</sup>, П. В. Котенков<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: i.o.gilev@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.07.2020 г.

После доработки 07.10.2020 г.

Принята к публикации 16.10.2020 г.

Изучены термодинамические характеристики расплавов системы алюминий–гафний.

Проведен анализ известных ( $\Delta_f H_{298}^0$ ) и расчет неизвестных ( $(S_{298}^0)$ ,  $(H_{298}^0 - H_0^0)$ ,  $C_p(T)$  и  $C_p(\text{liq})$ ) термодинамических свойств конгруэнтно плавящихся соединений  $\text{Al}_3\text{Hf}$ ,  $\text{Al}_2\text{Hf}$ ,  $\text{AlHf}$  и  $\text{Al}_2\text{Hf}_3$ . Значения стандартных энтальпий образования интерметаллидов были заимствованы из литературы, где были рассчитаны на основе полуэмпирической модели Миедема, и составили  $-142.4$ ,  $-134.1$ ,  $-100.6$ ,  $-225$  кДж/моль для каждого из интерметаллидов, соответственно. Результаты анализа и расчетов были использованы при термодинамическом моделировании (ТМ) расплавов системы Al–Hf. В качестве расчетного инструмента при ТМ применялся программный комплекс “TERRA”. При моделировании состава и термодинамических характеристик расплавов в качестве расчетной была использована модель идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ). На основе данной модели была изучена термодинамика жидких растворов в системе алюминий–гафний. Моделирование проводилось в исходной среде аргона при общем давлении  $10^5$  Па. Исследована область температур и составов, соответствующая жидкому состоянию данной системы 2100–2300 К. Сопоставление полученных результатов с результатами моделирования в приближении идеального раствора, позволило определить избыточные интегральные термодинамические характеристики расплавов данной системы (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса). Показано, что энтальпии смешения закономерно уменьшаются по абсолютному значению с ростом температуры. Найденные значения сравнивались с известными данными интегральных энтальпий смешения для расплавов алюминия с другими переходными элементами III–IV группы (Sc, Ti, Zr). Установлено, что образование жидких сплавов систем Al–Hf, Al–Sc, Al–Ti и Al–Zr сопровождается значительным выделением тепла. Экстремальное значение интегральной энтальпии смешения сплава Al–Hf находится на одном уровне с той же величиной для сплава Al–Ti и по модулю не превышает  $-32$  кДж/моль. Компоненты систем Al–Sc и Al–Zr проявляют склонность к более сильному взаимодействию,  $\Delta H_{\text{mix}}$  достигает значения  $-45$  кДж/моль. Использованная при ТМ модель ИРПВ позволила адекватно описать термодинамические свойства расплава алюминий–гафний.

*Ключевые слова:* термодинамическое моделирование, избыточные термодинамические функции, расплав, алюминий, гафний, переходные металлы, ассоциаты, интерметаллиды

DOI: 10.31857/S0235010621010035

**ВВЕДЕНИЕ**

Последнее десятилетие большое внимание уделяется изучению влияния переходных металлов (ПМ) на структуру и свойства алюминиевых сплавов. Малые добавки

переходных элементов III–IV группы, таких как Sc, Hf, Ti и Zr, способны улучшить физические и механические свойства алюминия и его соединений [1–5]. Например, выделение большой объемной доли вторичных алюминидов ( $\text{Al}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Al}_3\text{Hf}$ ,  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ), при термообработке или деформации, обеспечивает повышение прочности материалов и сдерживание процессов рекристаллизации при их нагревании [6, 7]. Получение двух- и многокомпонентных алюминиевых сплавов требует знания комплекса их физико-химических свойств.

Термодинамические характеристики бинарных систем Al–ПМ в твердом состоянии достаточно широко изучены [8–10], тогда как в жидком – практически не исследованы. В ряде работ имеются данные по сплавам отдельных составов [10–12], но в большинстве случаев присутствует систематическое расхождение для различных методов измерения, что обуславливает необходимость проведения критической оценки термохимических свойств фаз и термодинамических характеристик расплавов систем Al–ПМ.

Настоящая работа посвящена изучению термодинамики жидких растворов Al–Hf во всей области составов на основе модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ), частного случая модели ассоциированных растворов Пригожина и Дефея. В качестве расчетного инструмента моделирования использовался программный комплекс “Тегга”, содержащий в своей базе данных термодинамические свойства для наиболее распространенных веществ в виде полиномов, описывающих температурную зависимость приведенной энергии Гиббса.

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Согласно диаграмме состояния в системе Al–Hf образуется семь интерметаллидов:  $\text{Al}_3\text{Hf}$ ,  $\text{Al}_2\text{Hf}$ ,  $\text{Al}_3\text{Hf}_2$ ,  $\text{AlHf}$ ,  $\text{Al}_3\text{Hf}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{Hf}_3$ ,  $\text{AlHf}_2$ , при этом только  $\text{Al}_3\text{Hf}$ ,  $\text{Al}_2\text{Hf}$ ,  $\text{AlHf}$  и  $\text{Al}_2\text{Hf}_3$  плавятся конгруэнтно [13]. В связи с тем, что моделирование проводилось для температур превышающих температуру плавления, соединения, плавящиеся инконгруэнтно, не учитывались.

Для определения полного комплекса термохимических характеристик системы Al–Hf, предварительно был произведен расчет термодинамических свойств индивидуальных веществ и продуктов их взаимодействия: стандартная энтальпия образования при 298.15 К ( $\Delta_f H_{298}^0$ ); стандартная энтропия при 298.15 К ( $S_{298}^0$ ); изменение энтальпии при нагреве вещества от 0 до 298.15 К ( $H_{298}^0 - H_0^0$ ); температура разложения вещества ( $T_{\text{ф. п}}$ ); энтальпия разложения вещества ( $\Delta H_{\text{ф. п}}$ ); зависимость удельной теплоемкости от температуры ( $C_p(T)$ ) при постоянном давлении 0.1 МПа; а так же  $C_p(\text{liq})$  при  $T > T_{\text{ф. п}}$ .

Описанный набор данных для металлического алюминия и гафния имеется в базе данных программного комплекса Тегга и совпадает с общепринятыми справочными значениями. Для определения термодинамических характеристик интерметаллидов, образующихся в системе Al–Hf, были приняты значения  $\Delta_f H_{298}^0$ , рассчитанные в работе [14] на основе полуэмпирической модели Миедема. Несмотря на приближенность применяемой авторами методики, значения интегральных теплот образования ряда соединений в достаточной степени согласуются с данными, экспериментально полученными в трудах Мешеля и Клеппа [15] методом калориметрии.

Дальнейшая оценка проводилась при помощи расчетных методик, подробно изложенных в работах [16, 17], в соответствии с которыми:

1) Величина  $S_{298}^0$  может быть представлена как аддитивная сумма энтропий составляющих систему исходных компонентов.

**Таблица 1.** Термодинамические характеристики соединений системы Al–Hf, принятые для расчетов

ИМС	$-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$H_{298}^0 - H_0^0$ , Дж/моль	$T_{ф.п.}$ , К	$\Delta H_{ф.п.}$ , Дж/моль	$C_p(T) = a + by + cy^2 + dy^3 + e \cdot 10^5 T^{-2}$ , $y = T \cdot 10^{-3}$					$C_p(\text{liq})$ при $T > T_{ф.п.}$ , Дж/моль·К
						$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	
Al <sub>3</sub> Hf	142.4	128.61	14721	1863	83394	24.49	219.49	-156.79	37.96	19.57	146.4
Al <sub>2</sub> Hf	134.1	100.26	11090	1923	64040	28.90	135.07	-91.53	21.45	11.49	111.3
AlHf	100.6	71.91	7460	2073	45276	28.27	64.97	-39.75	9.01	5.10	78.0
Al <sub>2</sub> Hf <sub>3</sub>	225	187.38	18750	1863	100718	69.29	165.70	-104.53	25.31	14.11	192.8

2) Для определения значения  $H_{298}^0 - H_0^0$  возможно применение уравнения:

$$H_{298}^0 - H_0^0 = 0.5C_{298p}^0 \cdot 298.15,$$

где  $C_{298p}^0$  – удельная теплоемкость при постоянном давлении для температуры 298.15 К (рассчитывается аддитивно).

3) Оценка  $\Delta H_{ф.п.}$  основана на использовании соотношения:

$$\Delta H_{ф.п.} = T_{ф.п.} \cdot \Delta S_{ф.п.}$$

При этом, для конгруэнтно плавящихся интерметаллидов  $T_{ф.п.}$  соответствует температуре плавления и определяется исходя из фазовой диаграммы, а  $\Delta S_{ф.п.} = \Delta S$  плавления (на один моль соединения) определяется по формуле:

$$\Delta S_{ф.п.} \approx \sum_i N_i \cdot \Delta S_{пл}(Me_i),$$

где  $\Delta S_{пл}(Me_i)$  – изменение энтропии при плавлении 1 моля  $i$ -того металла, входящего в состав соединения;  $N_i$  – число атомов  $i$ -того металла в формуле соединения.

Для определения температурной зависимости удельной теплоемкости применимо правило Нейманна–Коппа. Зависимость  $C_p(T)$  была представлена в виде стандартного полинома:

$$C_p(T) = a + by + cy^2 + dy^3 + e \cdot 10^5 T^{-2}, \quad y = T \cdot 10^{-3}$$

$C_p(\text{liq})$  при  $T > T_{ф.п.}$  рассчитывали по уравнению [16]:

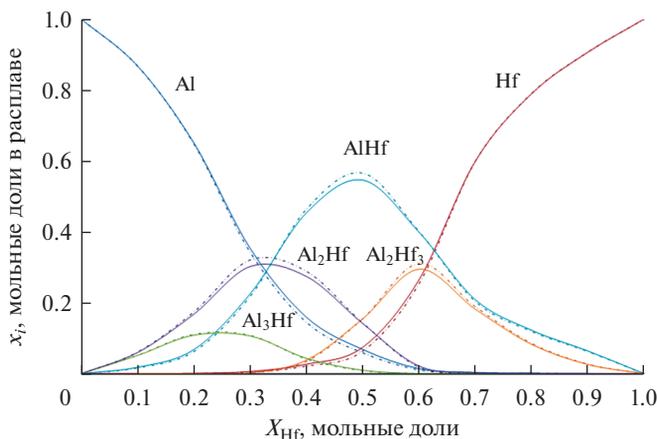
$$C_p(\text{liq}) \approx (C_p(\text{cr}) + (1/4) \cdot \Delta S_{пл}), \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

где  $C_p(\text{cr})$  – удельная теплоемкость кристаллического соединения при температуре плавления.

Термохимические свойства соединений системы Al–Hf, принятые для расчетов, приведены в табл. 1.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

При термодинамическом моделировании была использована модель идеальных растворов продуктов взаимодействия, согласно которой состав ассоциатов, входящих в раствор, тождествен составу реально существующих соединений в соответствии с диаграммой состояния [18]. Сравнивая результаты для модели ИРПВ с результатами



**Рис. 1.** Мольно-долевой состав расплавов гафний–алюминий в модели ИРПВ: при  $T = 2100$  К (штрих-пунктирные линии) и  $T = 2300$  К (сплошные линии).

моделирования в приближении идеального раствора (ИР), можно найти избыточные термодинамические функции расплава.

Моделирование проводилось в исходной среде аргона при общем давлении  $10^5$  Па. Исследовалась область температур и составов, соответствующая жидкому состоянию системы Al–Hf, согласно фазовой диаграмме:  $T = 2100–2300$  К,  $0 \leq x_{\text{Hf}} \leq 1$ , где  $x_{\text{Hf}}$  – исходное содержание гафния в расплаве. При моделировании учитывали термодинамические функции следующих элементов и соединений: газообразных Al,  $\text{Al}_2$ , Hf, Ar, а так же конденсированных Al, Hf,  $\text{Al}_3\text{Hf}$ ,  $\text{Al}_2\text{Hf}$ , AlHf,  $\text{Al}_2\text{Hf}_3$ . В состав идеального раствора были включены только чистые Al и Hf. В модели ИРПВ наряду с Al и Hf в состав раствора были включены ассоциаты, соответствующие соединениям  $\text{Al}_3\text{Hf}$ ,  $\text{Al}_2\text{Hf}$ , AlHf,  $\text{Al}_2\text{Hf}_3$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости составляющих расплавов Al–Hf. Видно, что кривые активностей для алюминия и гафния имеют характерный вид для систем с сильным взаимодействием компонентов. При повышении температуры количество атомов алюминия и гафния в расплаве увеличивается (а значит, растут и активности Al и Hf), тогда как содержание ассоциатов снижается.

Интегральные избыточные энтальпия ( $\Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ ) и энтропия ( $\Delta S_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ ) смешения, были найдены из данных термодинамического моделирования, как разность энтальпии (энтропии) рассчитанной в модели ИРПВ и той же величины, определенной в модели ИР:

$$\Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}} = H_{\text{ИРПВ}} - H_{\text{ИР}}, \quad \Delta S_{\text{инт}}^{\text{изб}} = S_{\text{ИРПВ}} - S_{\text{ИР}}.$$

Интегральная избыточная энергия Гиббса образования сплава была найдена из уравнения:

$$\Delta G_{\text{инт}}^{\text{изб}} = \Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}} - T \Delta S_{\text{инт}}^{\text{изб}}.$$

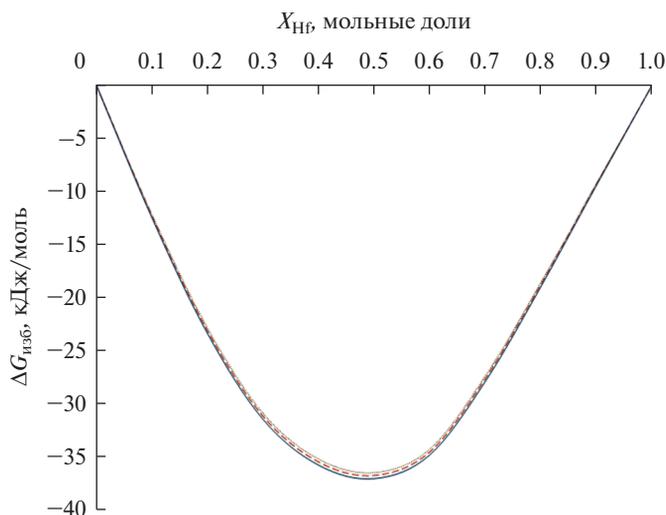
В табл. 2 представлен массив расчетных данных об избыточных функциях исследованной системы при температурах 2100, 2200, 2300 К.

**Таблица 2.** Зависимость избыточных интегральных термодинамических функций от состава и температуры в системе Hf–Al

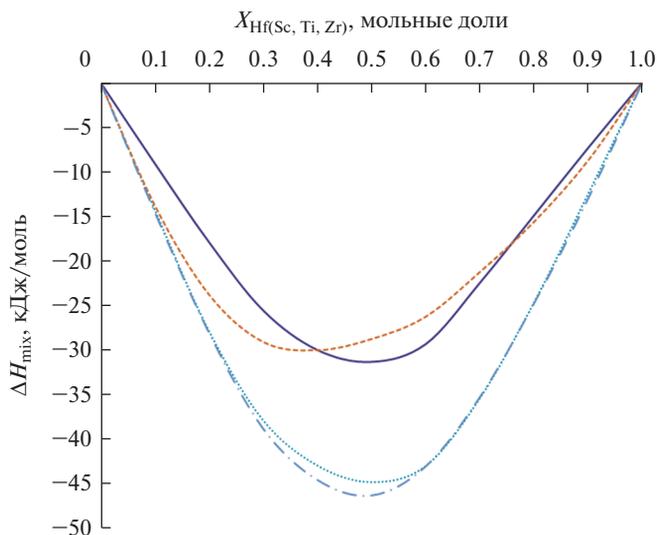
$X_{\text{Hf}}$	2100 К		2200 К		2300 К	
	$-\Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль	$-\Delta G_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль	$-\Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль	$-\Delta G_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль	$-\Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль	$-\Delta G_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль
0.1	9066	12182	8895	12334	8733	12494
0.2	17872	22909	17526	23158	17199	23420
0.3	25526	30959	24994	31229	24495	31523
0.4	29959	35273	29287	35540	28659	35839
0.5	31303	36544	30601	36809	29949	37105
0.6	29318	34328	28688	34582	28103	34863
0.7	22460	27412	22015	27657	21604	27923
0.8	14902	18596	14610	18778	14341	18974
0.9	7338	9226	7194	9320	7060	9419

В соответствии с данными, приведенными в табл. 2, энтальпии смешения закономерно уменьшаются по абсолютному значению с ростом температуры.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости интегральной избыточной энергии Гиббса при различных температурах. Точка  $X_{\text{Hf}} = 0.5$  соответствует составу интерметаллида AlHf. Из зависимости видно, что максимум оказывается незначительно сдвинут в сторону меньшей концентрации гафния. Полученный результат согласуется с данными ТМ (см. рис. 1): содержание ассоциата AlHf в расплаве максимально, а значит и его образование вносит наибольший вклад в энергетику. Из рисунка следует, что температура вносит незначительный вклад в изменение энергии Гиббса, а значит и энтальпии.



**Рис. 2.** Интегральная избыточная энергия Гиббса в системе гафний–алюминий при различных температурах:  $T = 2100$  К (точки),  $T = 2200$  К (пунктирная линия),  $T = 2300$  К (сплошная линия).



**Рис. 3.** Зависимость интегральных энтальпий смешения от концентрации легирующего элемента в расплавах систем: Al–Hf при 2100 К (сплошная линия), Al–Sc при 2073 К (точки), Al–Ti при 2073 К (пунктир), Al–Zr при 2080 К (штрихпунктирная линия).

На рис. 3 представлены расчетные концентрационные зависимости интегральных энтальпий смешения ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) в системах Al–Hf (эта работа), Al–Sc [21], Al–Ti [22] и Al–Zr [23]. Показано, что образование жидких сплавов данных систем сопровождается значительным выделением тепла. При этом экстремальные значения интегральных энтальпий смешения сплавов Al–Hf и Al–Ti находятся на одном уровне, и по модулю не превышают  $-32$  кДж/моль. Тогда как компоненты систем Al–Sc и Al–Zr проявляют склонность к более сильному взаимодействию,  $\Delta H_{\text{mix}}$  достигает значения  $-45$  кДж/моль.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы литературные данные по энтальпиям образования бинарных сплавов Al–Hf. Проведен полуэмпирический расчет ряда термодинамических свойств интерметаллидов в данной системе. Полученные данные были использованы для расчета комплекса термодинамических характеристик жидких сплавов алюминий–гафний в области выше линии ликвидус (2100–2300 К). Показано, что образование жидкого сплава системы Al–Hf сопровождается значительным выделением тепла ( $\Delta H_{\text{mix}} = -31303$  Дж/моль). Кривая концентрационной зависимости интегральной избыточной энергии Гиббса проходит через экстремум при  $X_{\text{Hf}} \approx 0.5$ , что соответствует составу интерметаллида AlHf. Таким образом, использованная при ТМ модель ИРПВ позволила адекватно описать термодинамические свойства расплава алюминий–гафний, тем не менее, требуются уточнения по выбору его составляющих.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A., Eskin D.G. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2015. 25. P. 2817–2826.

2. Захаров В.В. О совместном легировании алюминиевых сплавов скандием и цирконием // *Металловедение и термическая обработка*. 2014. **708**. № 6. С. 3–8.
3. Захаров В.В. О легировании алюминиевых сплавов переходными металлами // *Металловедение и термическая обработка*. 2017. **740**. № 2. С. 3–8.
4. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. nucleation and precipitation strengthening in dilute Al–Ti and Al–Zr alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2007. **38A**. P. 2552–2563.
5. Ghosh G., Asta M. First-principles calculation of structural energetics of Al–TM (TM = Ti, Zr, Hf) intermetallics // *Acta Mater*. 2005. **53**. P. 3225–3252.
6. Popova E., Kotenkov P., Shubin A., Gilev I. // *Met. Mater. Int*. 2019. Published online. <https://doi.org/10.1007/S12540-019-00397-X>
7. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425°C // *Acta Materialia*. 2008. **56**. P. 114–127.
8. Sacciamani G., Riani P., Borzone G. et al. Thermodynamic Measurements and Assessment of the Al–Sc System // *Intermetallics*. 1999. **7**. P. 101–118.
9. Пягай И.Н., Ваховов А.В. Энтальпии образования алюминидов в системе Al–Sc // *Металлы*. 1990. № 5. С. 55–56.
10. Бодряков В.Ю., Замятин В.М., Московских О.П. и др. Энтальпия и теплоемкость многокомпонентных алюминиевых сплавов в твердом и жидком состояниях // *Расплавы*. 1997. № 3. С. 3–9.
11. Ghosh G., van de Walle A., Asta M. First-principles calculations of the structural and thermodynamic properties of bcc, fcc and hcp solid solutions in the Al–TM (TM = Ti, Zr and Hf) systems: A comparison of cluster expansion and supercell methods // *Acta Materialia*. 2008. **56**. № 13. P. 3202–3221.
12. Balducci G., Ciccioli A., Gigli G., Gozzi D., Anselmi-Tamburini U. Thermodynamic study of intermetallic phases in the Hf–Al system // *J. Alloys and Compounds*. 1995. **220**. P. 117–121.
13. Murray J.L., McAlister A.J., Kahan D.J. The Al–Hf (Aluminum–Hafnium) System // *J. Phase Equilibria*. 1998. **19**. P. 376–379.
14. Wang T., Jin Z., Zhao J.-C. // *J. Phase Equilibria*. 2002. **23**. № 5. P. 416–423. <https://doi.org/10.1361/105497102770331361>
15. Meschel S.V., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of 5d aluminides by high-temperature direct synthesis calorimetry // *J. Alloys and Comp.* 1993. **197**. № 1. P. 75–81.
16. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ // *Альтернативный банк данных АСТРА.OWN*. Екатеринбург: УрО РАН. 1997.
17. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: Изд. УрО РАН. 2001.
18. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: Изд-во ЮурГУ. 1999.
19. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю., Куликова Т.В. К вопросу о термодинамических свойствах жидких сплавов алюминия со скандием // *Металлы*. 2008. № 5. С. 9–14.
20. Sheng-chao D., Xiao S., Wen-sheng Y., Han-jie G., Jing G. Determination of thermodynamic properties in full composition range of Ti–Al binary melts based on atom and molecule coexistence theory // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2018. **28**. P. 1256–1264.
21. Fischer E., Colinet C. // *J. Phase Equilib. Diffus*. 2015. **36**. P. 404–413. <https://doi.org/10.1007/S11669-015-0398-Y>

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MELTS IN THE Al–Hf BINARY SYSTEM

I. O. Gilev<sup>1</sup>, A. B. Shubin<sup>1</sup>, P. V. Kotenkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

The thermodynamic properties of aluminum–hafnium melts were studied. The known ( $\Delta_f H_{298}^0$ ) were analyzed and the unknowns ( $(S_{298}^0)$ ,  $(H_{298}^0 - H_0^0)$ ,  $C_p(T)$  и  $C_p(\text{liq})$ ) thermodynamic properties of congruently melting compounds  $\text{Al}_3\text{Hf}$ ,  $\text{Al}_2\text{Hf}$ ,  $\text{AlHf}$  и  $\text{Al}_2\text{Hf}_3$  were calculated. The values of the standard enthalpies of formation for intermetallic compounds were adopted from the literature, where they were calculated using the semiempirical Miedema model, and were equal to –142.4, –134.1, –100.6, –225 kJ/mol for each of the intermetallic compounds, respectively. The analysis and calculations results were used in the thermodynamic modeling (TM) of the Al–Hf melts. The “TERRA” software package was

used as a calculation tool for TM. The model of ideal solutions of interaction products (ISIP) was used as a calculation model in the process of modeling the composition and thermodynamic characteristics of melts. This model was used to study the thermodynamics of liquid solutions in the aluminum-hafnium system. The simulation was carried out in an initial argon atmosphere at a total pressure of  $10^5$  Pa. The range of temperatures and compositions corresponding to the liquid state of this system 2100–2300 K were investigated. A comparison of the results obtained with the results of modeling in the approximation of an ideal solution made it possible to determine the excess integral thermodynamic characteristics (enthalpy, entropy, Gibbs energy) of the Al–Hf melts. It is shown that the absolute value of enthalpies of mixing regularly decreases with increasing the temperature. The found values were compared with the known data on the integral enthalpies of mixing for aluminum melts containing other transition elements of III–IV groups (Sc, Ti, Zr). It was established that the formation of the Al–Hf, Al–Sc, Al–Ti, and Al–Zr liquid alloys is accompanied by a significant heat release. The extreme value of the integral enthalpy of mixing of the Al–Hf alloy is at the same level as the same value for the Al–Ti alloy and does not exceed  $-32$  kJ/mol in modulus. The components of the Al–Sc and Al–Zr systems tend to interact more strongly,  $\Delta H_{\text{mix}}$  reaches a value of  $-45$  kJ/mol. The ISIP model used for TM made it possible to adequately describe the thermodynamic properties of the aluminum-hafnium melt.

*Keywords:* thermodynamic modeling, excess thermodynamic functions, melt, aluminum, hafnium, transition metals, associates, intermetallic compounds

## REFERENCES

1. Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A., Eskin D.G. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2015. **25**. P. 2817–2826.
2. Zaharov V.V. O sovместnom legirovanii alyuminievykh splavov skandiem i cirkoniem [On joint alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium] // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka. 2014. **708**. № 6. P. 3–8. [In Russian].
3. Zaharov V.V. O legirovanii alyuminievykh splavov perekhodnymi metallami [On alloying of aluminum alloys with transition metals] // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka. 2017. **740**. № 2. P. 3–8. [In Russian].
4. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. nucleation and precipitation strengthening in dilute Al–Ti and Al–Zr alloys // Metallurgical and Materials Transactions A. 2007. **38A**. P. 2552–2563.
5. Ghosh G., Asta M. First-principles calculation of structural energetics of Al–TM (TM = Ti, Zr, Hf) intermetallics // Acta Mater. 2005. **53**. P. 3225–3252.
6. Popova, E., Kotenkov, P., Shubin, A., Gilev, I. // Met. Mater. Int. 2019. Published online. <https://doi.org/10.1007/S12540-019-00397-X>
7. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425°C // Acta Materialia. 2008. **56**. P. 114–127.
8. Cacciamani G., Riani P., Borzone G. et al. Thermodynamic Measurements and Assessment of the Al–Sc System // Intermetallics. 1999. **7**. P. 101–118.
9. Pyagaj I.N., Vahobov A.V. Ental'pii obrazovaniya alyuminidov v sisteme Al–Sc [Enthalpies of formation of aluminides in the Al–Sc system] // Metally. 1990. № 5. P. 55–56. [In Russian].
10. Bodryakov V.Yu., Zamyatin V.M., Moskovskikh O.P. et al. Ental'piya i teploemkost' mnogokomponentnykh alyuminievykh splavov v tverdom i zhidkom sostoyaniyah [Enthalpy and heat capacity of multicomponent aluminum alloys in solid and liquid states] // Rasplavy. 1997. № 3. P. 3–9. [In Russian].
11. Ghosh G., van de Walle A., Asta M. First-principles calculations of the structural and thermodynamic properties of bcc, fcc and hcp solid solutions in the Al–TM (TM = Ti, Zr and Hf) systems: A comparison of cluster expansion and supercell methods // Acta Materialia. 2008. **56**. № 13. P. 3202–3221.
12. Balducci G., Ciccioi A., Gigli G., Gozzi D., Anselmi-Tamburini U. Thermodynamic study of intermetallic phases in the Hf–Al system // J. Alloys and Compounds. 1995. **220**. P. 117–121.
13. Murray J.L., McAlister A.J., Kahan D.J. The Al–Hf (Aluminum–Hafnium) System // J. Phase Equilibria. 1998. **19**. P. 376–379.
14. Wang T., Jin Z., Zhao J.-C. // J. Phase Equilibria. 2002. **23**. № 5. P. 416–423. <https://doi.org/10.1361/105497102770331361>
15. Meschel S.V., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of 5d aluminides by high-temperature direct synthesis calorimetry // J. Alloys and Comp. 1993. **197**. № 1. P. 75–81.

16. Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A., Il'inyh N.I. Temperaturnye zavisimosti privedennoj energii Gibbsa nekotoryh neorganicheskikh veshchestv [Temperature dependences of the reduced Gibbs energy of some inorganic substances] // Al'ternativnyj bank dannyh ASTRA.OWN. Yekaterinburg: UrO RAN. 1997. [In Russian].
17. Moiseev G.K., Vatolin N.A. Nekotorye zakonomernosti izmeneniya i metody rascheta termohimicheskikh svoystv neorganicheskikh soedinenij [Some patterns of change and methods for calculating the thermochemical properties of inorganic compounds]. Yekaterinburg: UrO RAN. 2001. [In Russian].
18. Moiseev G.K., Vyatkin G.P. Termodinamicheskoe modelirovanie v neorganicheskikh sistemah [Thermodynamic modeling in inorganic systems]. Chelyabinsk: YUurGU. 1999. [In Russian].
19. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu., Kulikova T.V. K voprosu o termodinamicheskikh svoystvah zhidkikh splavov alyuminiya so skandiem [On the question of thermodynamic properties of liquid alloys of aluminum with scandium] // Metally. 2008. № 5. P. 9–14. [In Russian].
20. Sheng-chao D., Xiao S., Wen-sheng Y., Han-jie G., Jing G.. Determination of thermodynamic properties in full composition range of Ti–Al binary melts based on atom and molecule coexistence theory // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2018. **28**. P. 1256–1264.
21. Fischer E., Colinet C. // J. Phase Equilib. Diffus. 2015. **36**. P. 404–413.  
<https://doi.org/10.1007/S11669-015-0398-Y>