

Научная статья

УДК 669.017.165:544.3

doi: 10.17223/24135542/40/17

Термодинамический анализ соединений системы Ti–Al–Zr: применение модели Миедемы для прогнозирования свойств

**Иван Вячеславович Амеличкин¹, Наталья Ивановна Каракчиева²,
Анатолий Анатольевич Клопотов³, Виктор Иванович Сачков⁴,
Юрий Афанасьевич Абзаев⁵**

^{1, 2, 4} Томский государственный университет, Томск, Россия

^{3, 5} Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

¹ amelichkinivan@gmail.com

² karakchieva@mail.tsu.ru

³ klopotovaa@tsuab.ru

⁴ vicsachkov@outlook.com

⁵ abzaev2010@yandex.ru

Аннотация. В условиях растущих требований к материалам для работы в высокотемпературных и агрессивных средах интерметаллические соединения на основе Ti–Al привлекают внимание благодаря высокой удельной прочности, жесткости, термо- и коррозионной стойкости. Их применение ограничено низкой пластичностью при комнатной температуре. Одним из перспективных путей улучшения свойств является легирование цирконием (Zr), что способно оптимизировать фазовый состав и микроструктуру сплавов системы Ti–Al–Zr, повышая их жаропрочность и пластичность. Для целенаправленного проектирования таких материалов ключевое значение имеет понимание термодинамической стабильности и фазовых равновесий. В работе проведен термодинамический анализ интерметаллических соединений в системе Ti–Al–Zr с использованием полуэмпирической модели Миедемы. Модель, основанная на различиях в электроотрицательности и электронной плотности на границах ячеек Вигнера–Зейтца, позволила рассчитать энталпии образования для фаз в бинарных подсистемах (Ti–Al, Ti–Zr, Al–Zr) и гипотетических тернарных соединений. Использование общепринятых параметров модели, адаптированных для взаимодействий переходных и непереходных металлов, обеспечило количественную оценку термодинамической стабильности фаз. Полученные данные дают фундаментальную основу для понимания фазообразования в системе Ti–Al–Zr и могут быть использованы при разработке и оптимизации высокотемпературных материалов для аэрокосмической, энергетической и других высокотехнологичных отраслей.

Ключевые слова: термодинамика, модель Миедемы, система Ti–Al–Zr, интерметаллиды, энталпия образования

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2025-0010.

Для цитирования: Амеличкин И.В., Каракчиева Н.И., Клопотов А.А., Сачков В.И., Абзаев Ю.А. Термодинамический анализ соединений системы Ti-Al-Zr: применение модели Миедемы для прогнозирования свойств // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 164–172. doi: 10.17223/24135542/40/17

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/17

Thermodynamic analysis of compounds in the Ti–Al–Zr system: application of Miedema's model for property prediction

Ivan V. Amelichkin¹, Natalia I. Karakchieva², Anatoliy A. Klopotov³,
Viktor I. Sachkov⁴, Yurij A. Abzaev⁵

^{1, 2, 4} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

^{3, 5} Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russian Federation

¹ amelichkinivan@gmail.com

² karakchieva@mail.tsu.ru

³ klopotovaa@tsuab.ru

⁴ vicsachkov@outlook.com

⁵ abzaev2010@yandex.ru

Abstract. Under increasingly stringent demands on materials operating in high-temperature and aggressive environments, intermetallic compounds based on titanium and aluminum (Ti–Al) are of significant interest due to their high specific strength, stiffness, excellent corrosion and oxidation resistance, and ability to retain mechanical properties at elevated temperatures. Their industrial application, however, remains limited by poor ductility and brittleness at ambient and low temperatures. Alloying with zirconium (Zr) represents a promising strategy to overcome these drawbacks, as Zr addition can favorably modify the phase composition and microstructure of Ti–Al–Zr alloys, thereby enhancing both ductility and high-temperature strength.

A fundamental understanding of phase equilibria and thermodynamic stability in such multicomponent systems is essential for rational alloy design. Traditional experimental investigations are extremely time-consuming and costly; therefore, computational modeling and thermodynamic calculations have become indispensable tools. This study focuses on the thermodynamic analysis of intermetallic compounds in the Ti–Al–Zr system using the semi-empirical Miedema model. This approach, based on differences in electronegativity and electron density at the Wigner–Seitz cell boundaries of constituent elements, enables efficient estimation of formation enthalpies for both binary and multicomponent compounds.

Formation enthalpies were calculated for various potentially stable phases in the binary subsystems (Ti–Al, Ti–Zr, Al–Zr) as well as for hypothetical ternary compounds. Standard Miedema model parameters—adjusted for interactions between transition and non-transition metals—were employed to obtain quantitative data on thermodynamic stability. The results provide valuable fundamental insights into phase formation and stability in the complex Ti–Al–Zr system, thereby supporting the further development and optimization of high-performance materials for aerospace, energy, and other advanced industrial applications.

Keywords: thermodynamics, Miedema's model, Ti–Al–Zr system, intermetallics, enthalpy of formation

Acknowledgments: This research was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No FSWM-2025-0010.

For citation: Amelichkin, I.V., Karakchieva, N.I., Klopotov, A.A., Sachkov, V.I., Abzaev, Yu.A. Thermodynamic analysis of compounds in the Ti-Al-Zr system: application of Miedema's model for property prediction. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry, 2025, 40, 164–172. doi: 10.17223/24135542/40/17

Введение

Развитие материалов с улучшенными свойствами для эксплуатации при высоких температурах и в агрессивных средах – ключевая задача современного материаловедения. Интерметаллические соединения на основе Ti–Al привлекают внимание благодаря низкой плотности, высокой удельной прочности, устойчивости к ползучести и окислению при повышенных температурах. Однако их применение ограничено низкой пластичностью и склонностью к хрупкому разрушению при комнатной температуре [1]. Одним из эффективных путей улучшения свойств является легирование, в частности введение в систему Ti–Al циркония (Zr). Цирконий способен стабилизировать определенные фазы и влиять на микроструктуру, улучшая механические характеристики сплавов [2]. Понимание термодинамических закономерностей фазообразования в таких многокомпонентных системах необходимо для целенаправленного проектирования материалов. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в сложных системах требует значительных ресурсов, поэтому термодинамическое моделирование становится важным инструментом прогнозирования свойств и оптимизации составов.

Среди полуэмпирических подходов особое место занимает модель Миедемы, позволяющая оценивать энталпии образования бинарных и многокомпонентных соединений на основе таких атомных параметров, как электроотрицательность и электронная плотность на границе ячеек Вигнера–Зейтца. Простота и предсказательная способность модели делают ее ценным средством для предварительной оценки стабильности фаз и сокращения объема экспериментальных работ [3–5]. В данной работе проведен термодинамический анализ системы Ti–Al–Zr с использованием модели Миедемы. Цель исследования – прогнозирование энталпий образования возможных интерметаллических фаз. Полученные данные призваны углубить понимание фазообразования и стабильности в системе Ti–Al–Zr и способствовать разработке перспективных высокотемпературных материалов.

Теоретические основы модели Миедемы

Расчеты энталпии образования интерметаллических соединений в данной работе выполнялись с использованием полуэмпирической модели Миедемы (Miedema's model), которая является широко признанным и эффективным инструментом для прогнозирования термодинамических свойств сплавов.

Модель основывается на концепции взаимодействия электронов различных атомных сортов при формировании химической связи. Основная идея заключается в том, что энталпия образования ΔH соединения возникает в результате двух основных вкладов: отрицательного, связанного с выравниванием различий в электроотрицательностях элементов (эффект переноса заряда), и положительного, обусловленного перераспределением электронной плотности на границах ячеек Вигнера–Зейтца (эффект деформации).

Согласно модели Миедемы, энталпия образования бинарного сплава A_xB_y может быть выражена следующим образом [6, 7, 8]:

$$\Delta H = f(c_A, c_B) \cdot P \cdot [-(\Delta\phi^*)^2 + (Q/P)(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - R/P], \quad (1)$$

где $f(c_A, c_B)$ – функция от концентраций компонентов c_A и c_B , учитывающая степень контакта между разнородными атомами; $\Delta\phi^*$ – разница в электроотрицательностях элементов А и В по шкале Миедемы, которая отражает тенденцию к переносу заряда (этот член всегда дает отрицательный вклад в энталпии, способствуя стабилизации соединения); $\Delta n_{ws}^{1/3}$ – разница в кубическом корне из электронной плотности на границе ячеек Вигнера–Зейтца для чистых элементов А и В (этот член всегда дает положительный вклад, связанный с энергией, необходимой для сглаживания разницы в электронной плотности); P, Q, R – эмпирические параметры, характерные для различных типов систем (например, для переходных металлов, переходных металлов с непереходными и т.д.; эти параметры калибруются на основе экспериментальных данных). Константа P принимает значения 14,2 и 10,7 в зависимости от металла: является он переходным или непереходным. Также значение P/Q принимается равным $9,4 \text{ эВ}^2/(\text{единица плотности})^{2/3}$. Параметр R появляется как дополнительное слагаемое для энталпии для переходных и непереходных металлов.

Концентрации рассчитываются как

$$c_A = X_A^s [1 + \beta (X_A^s X_B^s)^2], \quad (2)$$

$$c_B = X_B^s [1 + \beta (X_A^s X_B^s)^2] \quad (3)$$

Значения коэффициента β , равные 0, 5 и 8, соответствуют твердым растворам, аморфным металлическим сплавам (металлическим стеклам) и интерметаллическим соединениям соответственно. Величины X_A^s и X_B^s представляют собой долю поверхности контакта атомов В с атомами А и определяются следующим образом:

$$X_A^s = \frac{X_A V_A^{2/3}}{X_A V_A^{2/3} + X_B V_B^{2/3}} \quad (4)$$

$$X_B^s = \frac{X_B V_B^{2/3}}{X_A V_A^{2/3} + X_B V_B^{2/3}} \quad (5)$$

Для многокомпонентных систем модель Миедемы расширяется путем суммирования вкладов от всех бинарных взаимодействий. Энталпия образования для тернарного соединения $A_xB_yC_z$ может быть аппроксимирована как сумма взвешенных бинарных энталпий образования:

$$\Delta H_{ABC} = \frac{x\Delta H_{AB} + y\Delta H_{BC} + z\Delta H_{AC}}{x + y + z}. \quad (6)$$

В этом уравнении x, y, z – стехиометрические коэффициенты компонентов А, В, С соответственно, а ΔH_{AB} , ΔH_{BC} , ΔH_{AC} – энталпии образования соответствующих бинарных соединений, рассчитанные по формуле Миедемы. Более точные подходы для тернарных систем учитывают специфические взаимодействия или используют модифицированные формы уравнения. В рамках данного исследования для простоты и оценки первого приближения будет использован подход, основанный на линейной комбинации бинарных взаимодействий.

Энергия Гиббса (ΔG) является ключевой термодинамической величиной, определяющей стабильность фаз. В тройных системах энергия Гиббса может быть рассчитана с использованием следующего основного термодинамического соотношения:

$$\Delta G_{ABC} = \Delta H_{ABC} - T\Delta S_{ABC}, \quad (7)$$

где ΔS_{ABC} – энтропия смешения трехкомпонентных систем, Дж/К; T – температура, К.

В рамках модели Миедемы для тройных систем энтропия смешения часто оценивается с использованием конфигурационной энтропии, которая учитывает различные способы расположения атомов в сплаве. Для тройной системы, состоящей из компонентов А, В и С, конфигурационная энтропия смешения ΔS_{ABC} может быть рассчитана по формуле идеального раствора:

$$\Delta S_{ABC} = -R(c_A \ln A + c_B \ln B + c_C \ln C), \quad (8)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Ключевые параметры модели Миедемы для чистых элементов Ti, Al и Zr, необходимые для расчетов, представлены в табл. 1 [4].

Таблица 1

Ключевые параметры модели Миедемы для Ti, Al и Zr

Элемент	$\Delta\varphi^*$, В	n_{ws}	V , см ³ /моль
Ti	3,80	3,51	10,58
Al	4,20	2,70	10,00
Zr	3,45	2,80	14,00

Результаты

На основании приведенных формул были рассчитаны энталпии бинарных систем Ti–Al, Ti–Zr, Al–Zr. Расчеты проводились в диапазоне концентраций от 0 до 1 с шагом 0,01. Результаты расчетов представлены в виде графиков, на которых по оси абсцисс отложена концентрация одного из компонентов в бинарной системе, а по оси ординат – величина энталпии (рис. 1) [9].

Знак и величина химической энталпии позволяют сделать вывод о типе фазы, которая может образоваться: $\Delta H > 0$ – компоненты плохо смешиваются, что может привести к разделению фаз или образованию эвтектической смеси; $\Delta H \approx 0$ указывает на возможность образования твердого раствора, где компоненты хорошо совместимы; $\Delta H >> 0$ свидетельствует о сильном химическом взаимодействии, что благоприятствует образованию интерметаллических

соединений. Практически на всех графиках черная кривая (интерметаллическое соединение) проявляет более глубокий минимум по сравнению с красной (твердый раствор). Это указывает на то, что энталпия образования интерметаллида более сильно отрицательна, чем у твердого раствора, и, следовательно, с термодинамической точки зрения образование интерметаллида при данных концентрациях энергетически более выгодно. Красная кривая часто имеет менее выраженную «впадину» и располагается выше черной, что говорит о большей энергии системы при формировании простого твердого раствора по сравнению с образованием упорядоченных интерметаллидных фаз. Наиболее глубокий минимум энталпии приходится на определенную стехиометрию (часто около 0,5 мольной доли, т.е. 50:50), где интерметаллид наиболее стабилен. Такой минимум свидетельствует, что именно при данном соотношении атомов система достигает максимальной энергетической выгоды.

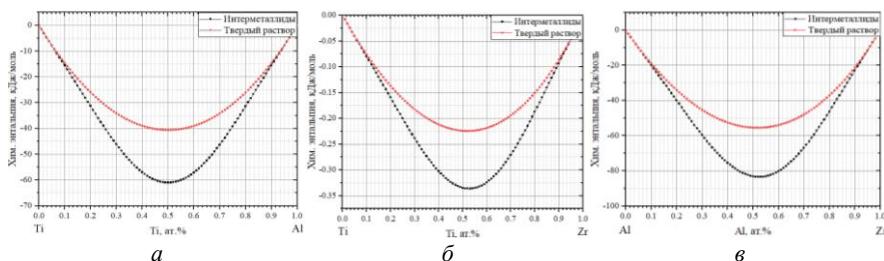


Рис. 1. Энталпия бинарных систем Ti–Al–Zr

На основании полуэмпирической модели Миедама были проведены термодинамические расчеты соединений в системе Ti–Al–Zr. Расчеты проводились для 5 116 соединений при температуре 1 150°C. Диапазон изменения концентраций – от 0 до 1 с шагом 0,01. На основании проведенных расчетов был построен график тройной системы Ti–Al–Zr (рис. 2).

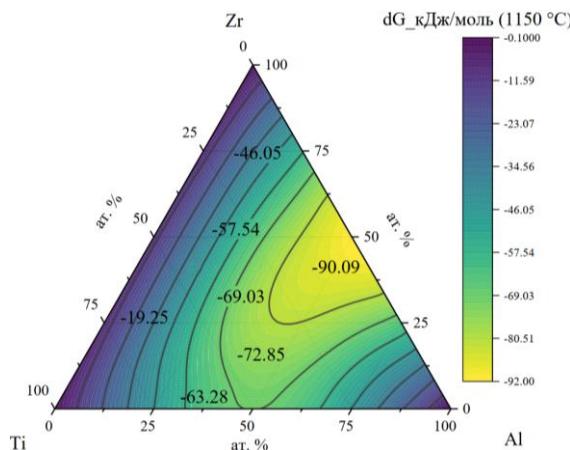


Рис. 2. Энергия Гиббса системы Ti–Al–Zr при 1 150°C

Свободная энергия Гиббса для всех соединений в системе Ti–Al–Zr является отрицательной. Это указывает на то, что образование всех соединений в данной тройной системе теоретически возможно. Как можно видеть, существуют различные зоны относительно изменения свободной энергии Гиббса. Максимальная термодинамическая движущая сила проявляется в углах треугольника, где концентрация Ti, Al, Zr превышает 90%.

Также можно заметить, что минимальная движущая сила составляет примерно –90 кДж/моль с мольной долей Zr, близкой к 0.5. При увеличении содержания Ti движущая сила уменьшается.

Выводы

В работе выполнен термодинамический анализ интерметаллических соединений в системе Ti–Al–Zr с использованием полуэмпирической модели Миедемы. Рассчитаны энталпии образования бинарных и потенциальных тернарных фаз, что позволило оценить их термодинамическую стабильность. Наиболее отрицательные значения энталпий указывают на высокую стабильность определенных стехиометрических составов и их склонность к образованию. Показано, что модель Миедемы эффективно прогнозирует термодинамические свойства в сложных металлических системах, служа надежным инструментом для предварительного отбора перспективных фаз. Полученные данные имеют практическое значение: они позволяют целенаправленно подбирать составы сплавов Ti–Al–Zr с улучшенной жаропрочностью, пластичностью и стабильностью при высоких температурах. Исследование способствует как углублению фундаментального понимания фазообразования в системе Ti–Al–Zr, так и рациональному проектированию новых материалов при минимальных экспериментальных затратах. Дальнейшие шаги включают экспериментальную верификацию результатов и учет температурной зависимости свойств.

Список источников

1. Огородов Д.В., Попов Д.А., Трапезников А.В. Способы получения лигатуры Al–Zr (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 13–20. doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-2-2
2. Мурадян Г.Н., Долуханян С.К., Алексанян А.Г. Закономерности и механизм формирования алюминидов в системе TiH₂–ZrH₂–Al в гидридном цикле // Химическая физика. 2019. № 38 (1). С. 38–48. doi: 10.1134/S0207401X19010102
3. Mousavi M.S., Abbasi R., Kashani-Bozorg S.F. A thermodynamic approach to predict formation enthalpies of ternary systems based on miedema's model // Metallurgical and Materials Transactions A. 2016. Vol. 47. P. 3761–3770.
4. Miedema A.R., De Chatel P.F., De Boer F.R. Cohesion in alloys–fundamentals of a semi-empirical model // Physica B + C. 1980. Vol. 100 (1). P. 1–28.
5. Miedema A.R., Niessen A.K. The enthalpy of solution for solid binary alloys of two 4d-transition metals // Calphad. 1983. Vol. 7 (1). P. 27–36.
6. Plata F.J.C. Thermodynamic analysis and microstructural evolution of the W–Mo–Ni–C system produced by mechanical alloying // Physica B: Condensed Matter. 2022. Vol. 644. Art. 414126.

7. Lopez J.M., Alonso J.A. The Atomic Size-Mismatch Contribution to the Enthalpy of Formation of Concentrated Substitutional Metallic Solid Solutions // *Physica Status Solidi (a)*. 1984. Vol. 85 (2). P. 423–428.
8. Bakker H., Zhou G.F., Yang H. Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys // *Progress in Materials Science*. 1995. Vol. 39 (3). P. 159–241.
9. Alsaedi A.K. Estimation of the functions of some iron-based ternary systems within Miedema model and comparison with experiment // *Results in Physics*. 2020. Vol. 16. Art. 102969.

References

1. Ogorodov, D.V.; Popov D.A.; Trapeznikov A.V. Sposoby Polucheniya Ligatury Al-Zr (Obzor) [Methods of obtaining Al-Zr ligature (overview)]. *Trudy VIAM*. 2015, 11, 2. doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-2-2.
2. Muradyan G.N.; Doluhanyan S. K.; Aleksanyan A.G. Zakonomernosti i mekhanizm formirovaniya alyuminidov v sisteme TiH₂-ZrH₂-Al v gidridnom cikle [Regularities and mechanism of aluminide formation in the system TiH₂-ZrH₂-Al in the hydride cycle]. *Himicheskaya fizika*. 2019, 38, 1, 38-48. doi:10.1134/S0207401X19010102.
3. Mousavi M.S.; Abbasi R.; Kashani-Bozorg S.F. A thermodynamic approach to predict formation enthalpies of ternary systems based on miedema's model. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2016, 47, 3761-3770.
4. Miedema A.R.; De Chatel P.F.; De Boer F.R. Cohesion in alloys—fundamentals of a semi-empirical model. *Physica B + C*. 1980, 100, 1, 1-28.
5. Miedema A.R.; Niessen A.K. The enthalpy of solution for solid binary alloys of two 4d-transition metals. *Calphad*. 1983, 7, 1, 27-36.
6. Plata F.J.C. Thermodynamic analysis and microstructural evolution of the W-Mo-Ni-C system produced by mechanical alloying. *Physica B: Condensed Matter*. 2022, 644, 414126.
7. Lopez J.M.; Alonso J.A. The Atomic Size-Mismatch Contribution to the Enthalpy of Formation of Concentrated Substitutional Metallic Solid Solutions. *Physica Status Solidi (a)*. 1984, 85(2), 423-428.
8. Bakker H.; Zhou G.F.; Yang H. Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys. *Progress in Materials Science*. 1995, 39, 3, 159-241.
9. Alsaedi A.K. Estimation of the functions of some iron-based ternary systems within Miedema model and comparison with experiment. *Results in Physics*. 2020, 16, 102969.

Сведения об авторах:

Амеличкин Иван Вячеславович – младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: amelichkinivan@gmail.com

Каракchieva Наталья Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

Клопотов Анатолий Анатольевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общего материаловедения и технологии композиционных материалов Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: klopotova@tsuab.ru

Сачков Виктор Иванович – доктор химических наук, заведующий лабораторией химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: vicsachkov@outlook.com

Абзаев Юрий Афанасьевич – доктор физико-математических наук, профессор, директор Материаловедческого центра коллективного пользования Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Amelichkin Ivan V. – Junior Research Fellow at the Laboratory of Chemical Technologies at Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: amelichkinivan@gmail.com

Karakchieva Natalia I. – PhD, Senior Researcher at the Laboratory of Chemical Technologies at Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

Klopotov Anatolii A. – Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, Head of the Department of General Materials Science and Technology of Composite Materials, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Sachkov Viktor I. – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Chemical Technologies Laboratory Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: vicsachkov@outlook.com

Abzaev Yurij A. – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor, Director of the Materials Science Center for Collective Use, Material Research Centre for Collective Use, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 18.05.2025; принята к публикации 03.12.2025

The article was submitted 18.05.2025; accepted for publication 03.12.2025