

**Міністерство освіти і науки України
Донбаська державна машинобудівна академія
Асоціація ливарників України
Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України
Донецька державна обласна адміністрація
ПрАТ «Новокраматорський машинобудівний завод»
ПАТ «Енергомашспецсталь»**

ПЕРСПЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ, МАТЕРІАЛИ Й ОБЛАДНАННЯ В ЛИВАРНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

МАТЕРІАЛИ

**IX міжнародної
науково-технічної конференції
25–27 вересня 2023 року**

Краматорськ
ДДМА
2023

Трембач І. О., Гринь О. Г. Обґрунтування можливості використання манганової руди в складі самозахисного порошкового дроту.....	118
Турчанін М. А., Корнієнко К.Є., Великанова Т. Я. Діяльність української комісії з діаграм стану та термодинаміки у 2021–2022 роках.....	120
Турчанін М. А., Агравал П. Г., Древаль Л. О. Фазові діаграми системи Со–Ті.....	122
Турчанін М. А., Корсун В. А., Агравал П. Г., Водоп'янова Г. О., Древаль Л. О. Термодинамічні властивості рідких сплавів трикомпонентної аморфоутворюючої системи Со–Ті–Zr.....	124
Турчанін М. А., Агравал П. Г., Корсун В. А., Водоп'янова Г. О., Сарана К. С., Древаль Л. О. Ентальпії змішування рідких сплавів трикомпонентної аморфоутворюючої системи Со–Ni–Ті при 1873 К	127
Турчанін М. А., Агравал П. Г., Водоп'янова Г. О., Корсун В. А., Древаль Л. О. Температурно-концентраційна залежність термодинамічних властивостей аморфоутворюючих розплавів Со–Cu–Ni–Ті–Zr та Со–Cu–Ni–Ті–Hf.....	129
Турчанін М. А., Агравал П. Г., Водоп'янова Г. О., Корсун В. А., Древаль Л. О. Близній хімічний порядок у розплавах Со–Cu–Ni–Ті–Zr, Со–Cu–Ni–Ті–Hf і прогнозовані концентраційні області їх аморфізації	131
Уткін С. В., Кублій В. З., Бондар А. А., Слепцов С. В. Фазові рівноваги у кобальтовому куті системи Мо–Со–В при субсолідусних температурах	133
Федоров М. М., Дьяченко Ю. Г. Дослідження впливу мікродобавок холоднонабухаючого крохмалю на властивості піщано-бентонітових сумішей для формування «по-сирому»	134
Фесенко А. М., Фесенко М. А. Способи виготовлення чавунних виливків із функціонально-градієнтною структурою	136
Фесенко М. А., Фесенко А. М. Застосування технології модифікувального оброблення розплаву чавуну для отримання потрібної структури й підвищення експлуатаційних властивостей виливків.....	139
Фон Прусс М. А. Вплив комплексного модифікування на нейтралізацію залізовмісних фаз ливарного сплаву AlSi9Cu3 з підвищеним вмістом заліза до 2 % мас.....	141
Хричиков В. Є., Білий О. П., Меньяло О. В., Стовба В. М. Кристалізація та властивості чавуну у виливках.....	143
Царюк Д. В., Прядко Т. В., Носенко В. К., Носенко А. В., Судацова В. С. Енергія міжатомної взаємодії в розплавах систем Mg–Si і Al–Mg–Si.....	145
Царюк Д. В., Прядко Т. В., Носенко В. К., Носенко А. В., Судацова В. С. Термодинамічні властивості і фазові рівноваги у сплавах системи Al–Mg–Ge і подвійних граничних підсистемах.....	147

ЕНТАЛЬПІ ЗМІШУВАННЯ РІДКИХ СПЛАВІВ ТРИКОМПОНЕНТНОЇ АМОРФООТВОРЮЮЧОЇ СИСТЕМИ Co–Ni–Ti ПРИ 1873 К

Турчанін М. А., Агравал П. Г., Корсун В. А.,
Водоп'янова Г. О., Сарана К. С.

(м. Краматорськ, ДДМА), Древаль Л. О. (м. Штутгарт, MSI)

Розплави кобальту з нікелем та титаном є цікавими об'єктами досліджень з огляду на перспективу розробки нових аморфних і жароміцних сплавів. Задля ефективного вирішення завдань прикладного матеріалознавства необхідні дані про їх термодинамічні властивості. У цій доповіді представлені результати високотемпературного калориметричного дослідження ентальпії змішування компонентів системи Co–Ni–Ti при 1873 К. Дані про парціальні ентальпії змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ в рідких сплавах системи Co–Ni–Ti вздовж перерізів $x_{Co}/x_{Ni} = 3$ і $x_{Co}/x_{Ni} = 1/3$ при $x_{Ti} = 0-0,62$ та перерізу $x_{Co}/x_{Ni} = 1$ при $x_{Ti} = 0-0,57$ показано круглими символами на рис. 1, а. Згідно результатам калориметричного дослідження, функція $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ має від'ємні значення, які вказують на сильну міжчастинкову взаємодію компонентів розплавів.

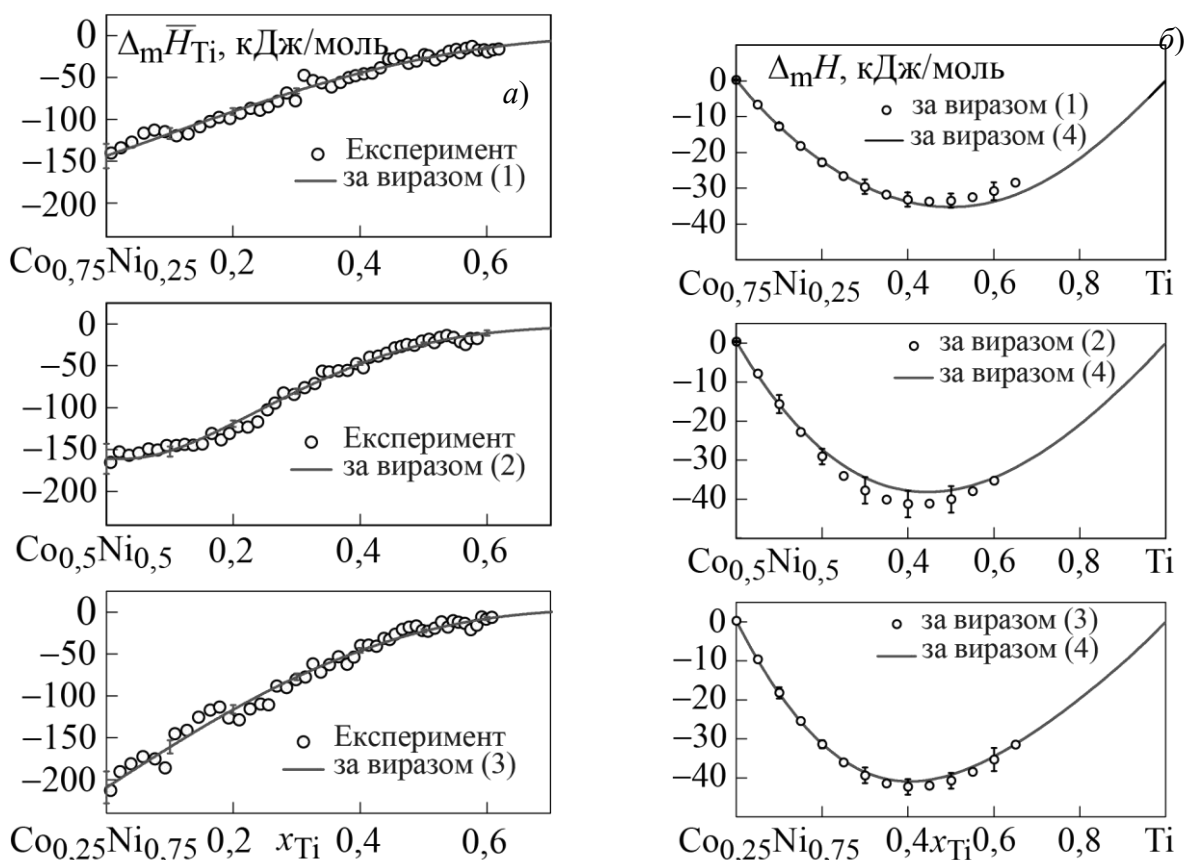


Рис. 1. Парціальна ентальпія змішування титану (а) та інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (б) рідких сплавів системи Co–Ni–Ti при 1873 К, кДж/моль

Концентраційна залежність функції $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ була апроксимована наступними виразами: вздовж перерізу $x_{Co}/x_{Ni} = 3 -$

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2 (-143,7 - 27,4x_{Ti} + 191,3x_{Ti}^2) \text{ кДж/моль}; \quad (1)$$

вздовж перерізу $x_{Co}/x_{Ni} = 1 -$

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2 (-161,2 - 444,6x_{Ti} + 1900,2x_{Ti}^2 - 1500,7x_{Ti}^3) \text{ кДж/моль}; \quad (2)$$

вздовж перерізу $x_{Co}/x_{Ni} = 1/3 -$

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2 (-209,4 + 74,0x_{Ti} + 330,6x_{Ti}^2) \text{ кДж/моль}. \quad (3)$$

Значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів $\Delta_m H$ вздовж перерізів були розраховані інтегруванням рівняння Гіббса-Дюгема. Результати розрахунку $\Delta_m H$ при округлених складах разом з довірчими інтервалами показані символами на рис. 1, б. У всій дослідженій концентраційній області функція $\Delta_m H$ демонструє від'ємні значення.

Для опису концентраційної залежності функції $\Delta_m H$ у всій області складів використані дані, отримані в цій роботі і параметри моделей, що враховують подвійні взаємодії в бінарних системах Co–Ni, Co–Ti та Ni–Ti, відповідно до робіт [1–3]. Оптимізацією параметрів потрійної взаємодії отримано вираз:

$$\begin{aligned} \Delta_m H = & x_{Co}x_{Ni}(1,33) + x_{Co}x_{Ti}(-133,546 + \\ & + 22,711(x_{Co} - x_{Ti}) + 4,656(x_{Co} - x_{Ti})^2 - 29,641(x_{Co} - x_{Ti})^3) + \\ & + x_{Ni}x_{Ti}(-153,707 - 81,825(x_{Ni} - x_{Ti}) + 40,0(x_{Ni} - x_{Ti})^3) + \\ & + x_{Co}x_{Ni}x_{Ti}(16,772x_{Co} - 242,089x_{Ni} - 132,673x_{Ti}) \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (4)$$

Поверхню ізотерми інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів Co–Ni–Ti при 1873 К, розраховану відповідно до (4), показано на рис. 2 у вигляді набору ізоентальпійних ліній. Від'ємні значення функції $\Delta_m H$, переважно обумовлені характером відхилень від ідеальності в системах Co–Ti і Ni–Ti, що вказує на домінуючу роль парних взаємодій CoTi і NiTi в енергетиці утворення рідких сплавів Co–Ni–Ti. Особлива роль в формуванні топології функції $\Delta_m H$ розплавів Co–Ni–Ti, вочевидь, належить парній взаємодії NiTi.

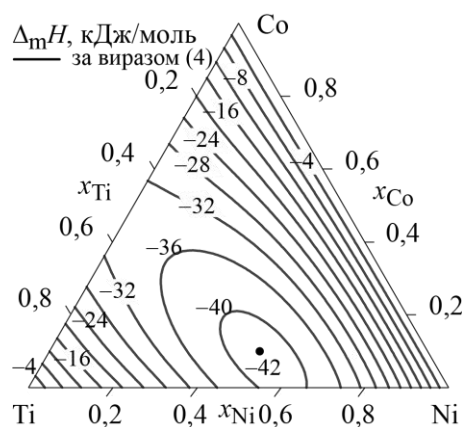


Рис. 2. Інтегральна ентальпія змішування $\Delta_m H$ (кДж/моль) розплавів системи Co–Ni–Ti при 1873 К, розрахована відповідно до (4)

ЛІТЕРАТУРА

1. Guillermet F. *Assessment of the thermodynamic properties of the Ni-Co system* // *Z. Metallkd.* 1987. Vol. 78, No. 9. P. 639–647.
2. Dreval L. A., Agraval P. G., Turchanin M. A. *Calorimetric investigation of the mixing enthalpy of liquid Co–Cu–Ti alloys at 1873 K* // *Phys. Chem. Liq.* 2018. Vol. 56, No. 5. P. 674–684.
3. Agraval P., Dreval L., Turchanin M., e.a. *Enthalpy of mixing of liquid Ni–Ti–Zr alloys at 1873 K* // *J. Chem. Thermodyn.* 2017. Vol. 106. P. 309–316.

ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АМОРФОУТВОРЮЮЧИХ РОЗПЛАВІВ Co–Cu–Ni–Ti–Zr ТА Co–Cu–Ni–Ti–Hf

Турчанін М. А., Агравал П. Г., Водоп'янова Г. О., Корсун В. А.,
(м. Краматорськ, ДДМА), Древаль Л. О. (м. Штутгарт, MSI)

Для встановлення фундаментальних фізико-хімічних факторів, що визначають здатність багатоконцентних розплавів до аморфізації, важливою є інформація про особливості температурно-концентраційної залежності їх термодинамічних властивостей. Для її одержання нами була розроблена термодинамічна база даних, що спирається на параметри взаємодії компонентів в розплавах граничних дво- і трикомпонентних систем [1] і використовує як ефективний засіб розрахунків модель асоційованого розчину (МАР). При цьому, положення МАР гармонійно поєднуються із загальним уявленням про аморфоутворюючі розплави, як про систему частинок, що сильно взаємодіють.

Термодинамічні властивості розплавів аморфоутворюючих систем Co–Cu–Ni–Ti–Zr і Co–Cu–Ni–Ti–Hf і чотирикомпонентних систем, що входять до їх складу, були розраховані нами в інтервалі температур 800–2073 К. На рис. 1 показані результати розрахунків при 1873 К вздовж перерізів, які з'єднують чисті метали з еквіатомними сплавами в граничних чотирикомпонентних системах NiCuTiZr–Co, CoCuTiZr–Ni, CoNiTiZr–Cu, CoNiCuZr–Ti і CoNiCuTi–Zr. Результати розрахунків для еквіатомних розплавів при 800 і 1873 К наведені в табл. 1.



Донбаська державна машинобудівна академія

Кафедра технології і обладнання ливарного виробництва

Лабораторія фізико-хімічних властивостей металічних розплавів



ЕНТАЛЬПІ ЗМІШУВАННЯ РІДКИХ СПЛАВІВ ТРИКОМПОНЕНТНОЇ АМОРФОУТВОРЮЮЧОЇ СИСТЕМИ Co–Ni–Ti ПРИ 1873 К

Турчанін М. А., Агравал П. Г., Корсун В. А., Водоп'янова Г. О.,
Сарана К. С., Древаль Л. О.

E-mail: phch@dgma.donetsk.ua



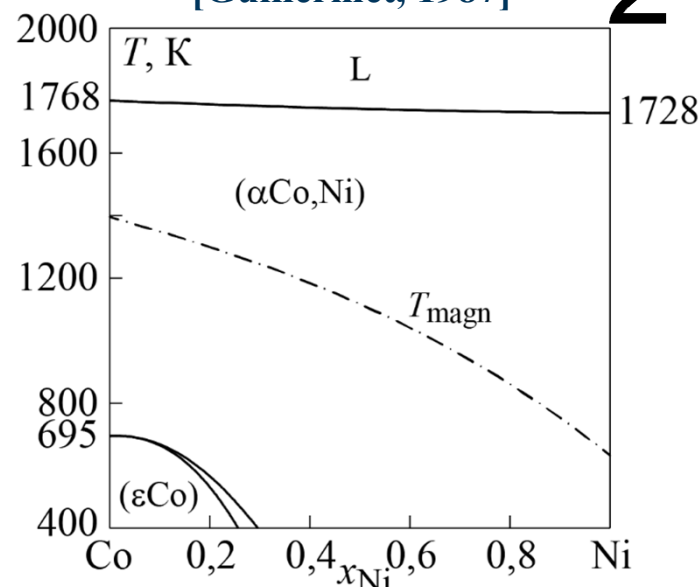
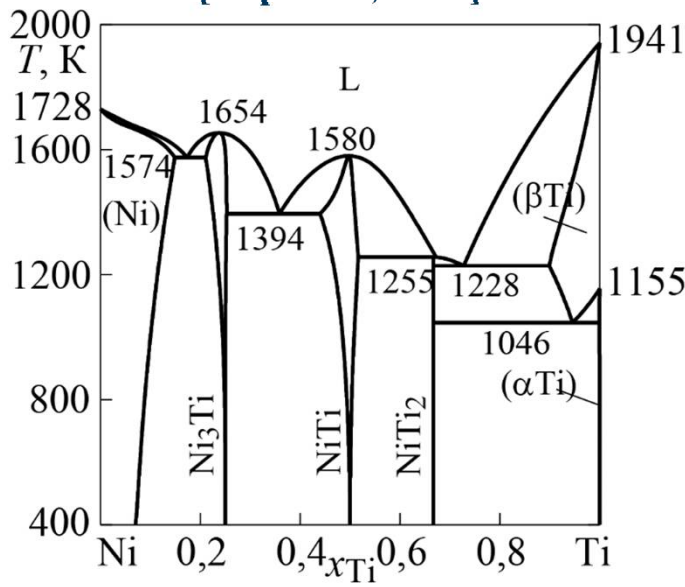
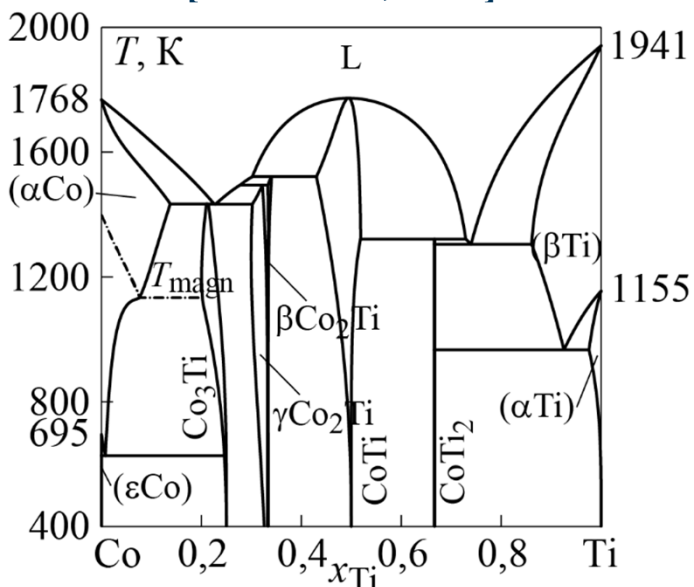
ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМ Co–Ti, Ni–Ti, Co–Ni ТА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ СИСТЕМИ Co–Ni–Ti

2

[Turchanin, 2024]

[Агравал, 2011]

[Guillemet, 1987]



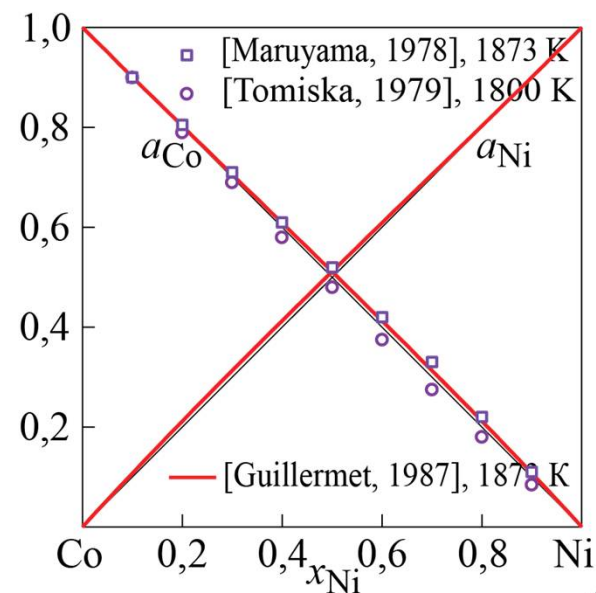
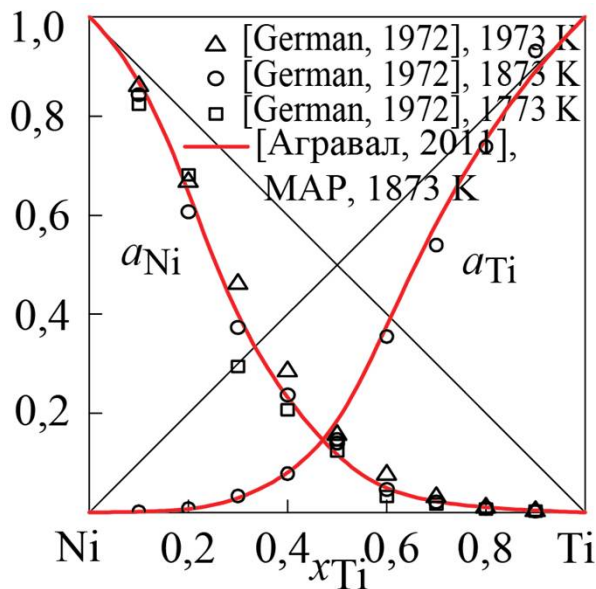
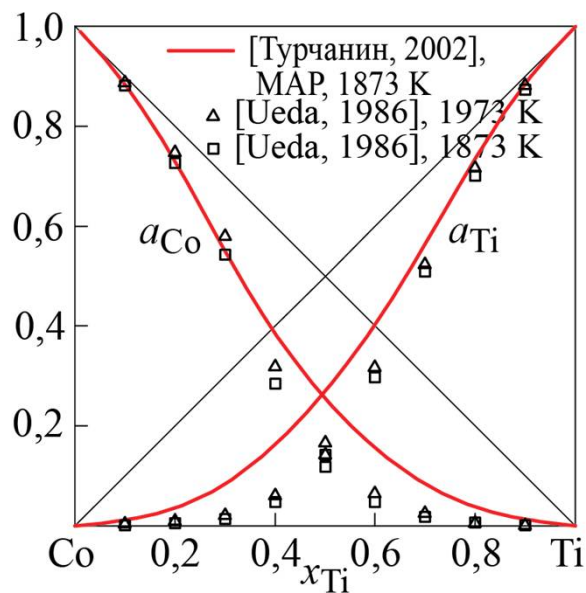
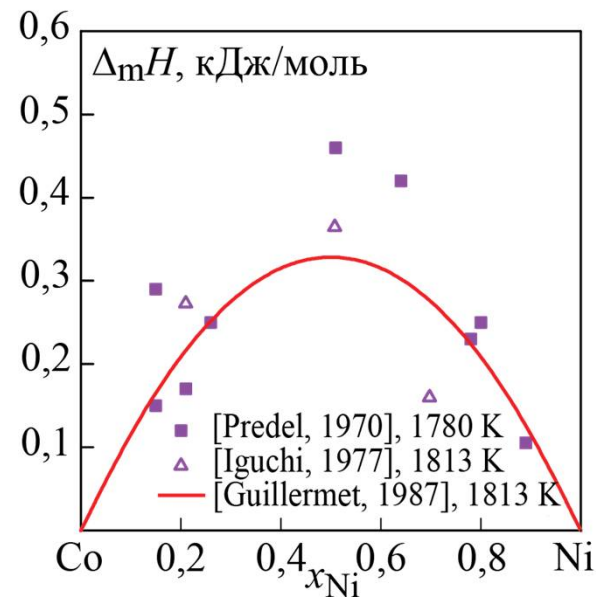
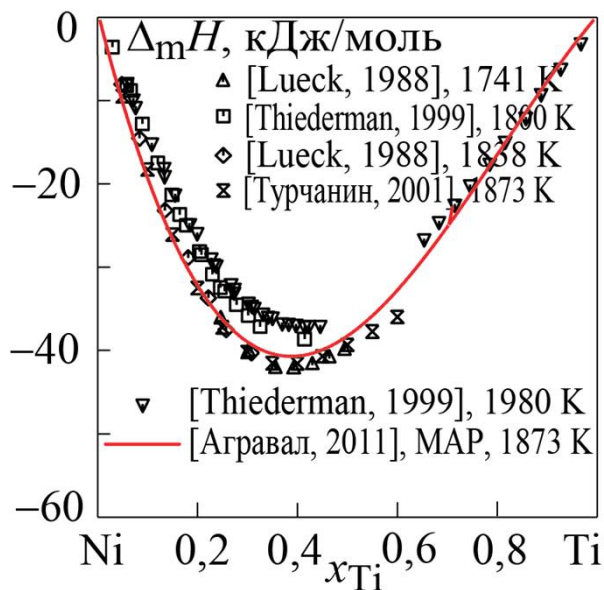
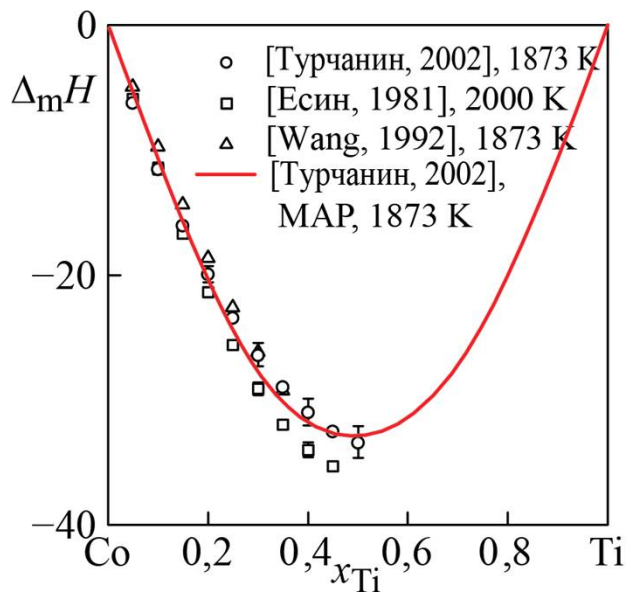
Інформація про роботи, присвячені експериментальному вивченню фазових перетворень в системі Co–Ni–Ti

Посилання	Експериментальні методи	Температурно-концентраційна область
[Kornilov, 1975]	Вимірювання твердості, метод рентгенофазового аналізу (РФА), метод термічного аналізу	Квазібінарний розріз CoTi–NiTi
[Gryzunov, 1980.1983]	Метод дифузійних пар, метод локального рентгеноспектрального аналізу (ЛРСА)	Ізотермічні перетини при 1073, 1173 та 1273 К
[van Loo, 1981]	Метод дифузійних пар, металографія, ЛРСА, РФА	Ізотермічний перетин при 1173 К
[Du, 1993]	Метод дифузійних пар, металографія, ЛРСА, РФА	Ізотермічний перетин при 1123 К
[Riani, 2014]	Металографія, скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), ЛРСА, РФА	Ізотермічний перетин при 1173 К
[Li, 2018]	Метод дифузійних пар, металографія, ЛРСА, РФА	Ізотермічні перетини при 1223 та 1273 К
[Zhou, 2018]	СЕМ, ЛРСА, РФА, ДТА	Проекція ліквідуса, ізотермічний перетин при 1373 К
[Zhou, 2018]	СЕМ, ЛРСА, РФА	Ізотермічний перетин при 1273 К

Термодинамічні властивості розплавів системи Co–Ni–Ti не досліджені



ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ГРАНИЧНИХ ПОДВІЙНИХ СИСТЕМ Co–Ti, Ni–Ti, Co–Ni





МЕТА РОБОТИ

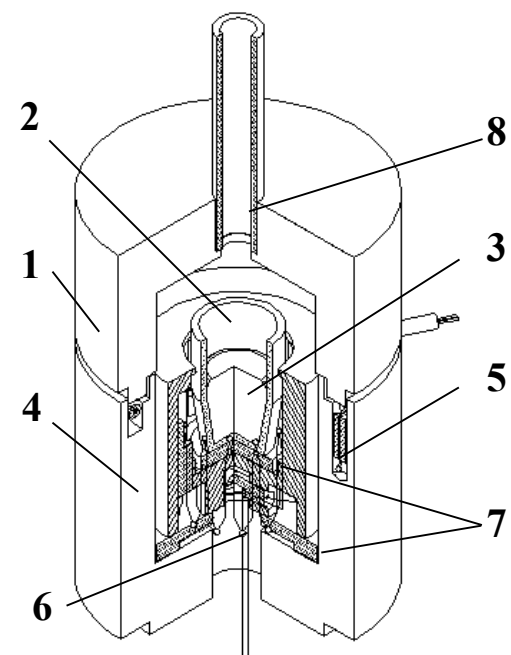
одержати експериментальні дані щодо термодинамічних властивостей рідких сплавів трикомпонентної системи Co–Ni–Ti.

ЗАВДАННЯ РОБОТИ

- дослідити методом калориметрії концентраційну залежність ентальпії утворення рідких сплавів системи Co–Ni–Ti при 1873 К;
- моделювати концентраційну залежність ентальпії змішування рідких сплавів системи Co–Ni–Ti з використанням рівняння Редліха-Кістера-Муджіану;
- проаналізувати характер взаємодії компонентів розплавів системи Co–Ni–Ti.



ІЗОМЕТРИЧНА ПРОЕКЦІЯ ЦЕНТРАЛЬНОЇ ЧАСТИНИ КАЛОРИМЕТРА І МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ЕНТАЛЬПІЙ ЗМІШУВАННЯ

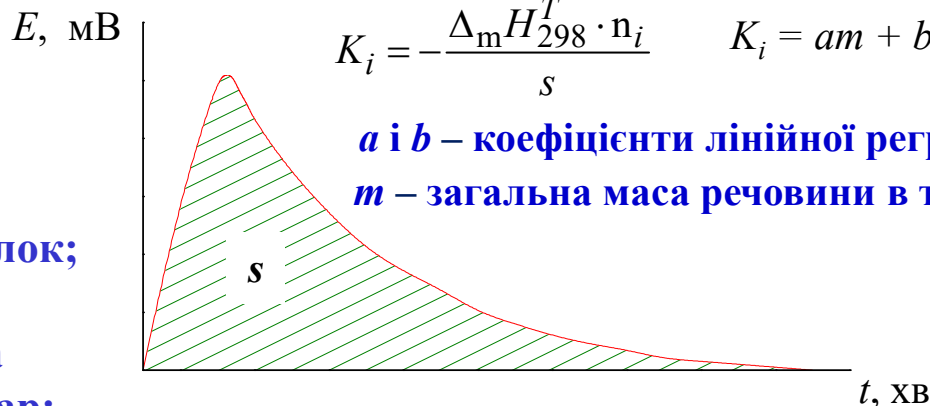


- 1 - калориметрична комірка;
- 2 - тигель;
- 3 - досліджувана речовина;
- 4 - масивний молібденовий блок;
- 5 - термопара;
- 6 - диференціальна батарея термопар;
- 7 - алундові прокладки;
- 8 - трубка скидання.

Розрахунок коефіцієнту теплообміну і залежність K від маси розплаву в тиглі

$$K_i = -\frac{\Delta_m H_{298}^T \cdot n_i}{s} \quad K_i = am + b$$

a і b – коефіцієнти лінійної регресії
 m – загальна маса речовини в тиглі



Формула для розрахунку парціальної ентальпії змішування титану, $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = \Delta H_{298}^T + \frac{K}{n_{Ti}} s$$

ΔH_{298}^T – високотемпературна складова ентальпії рідкого титану;

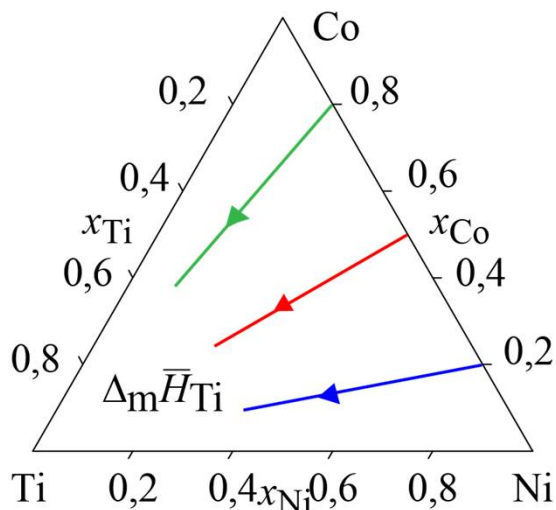
n_{Ti} – число молей титану в добавці

$$\Delta_m \bar{H}_{Ti}(x_{Ti}) = (1 - x_{Ti})^2 \alpha_{Ti}(x_{Ti})$$

Формула для розрахунку інтегральної ентальпії змішування, $\Delta_m H$

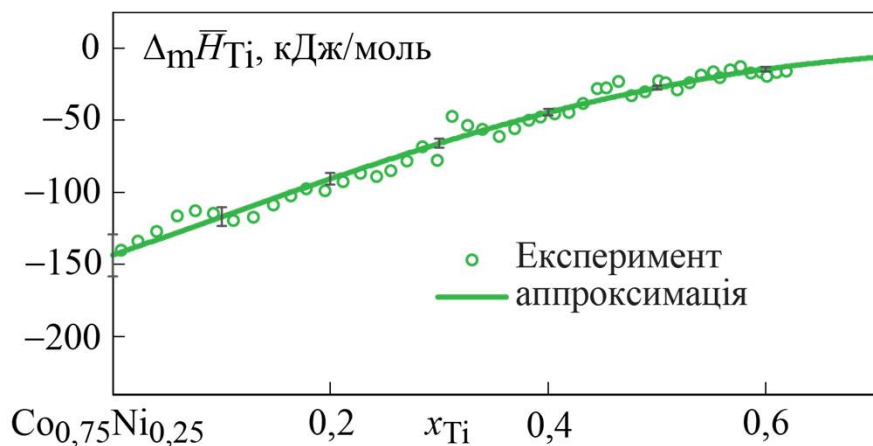
$$\Delta_m H = (1 - x_{Ti}) \left[\Delta_m H_{x_{Ti}=0} + \int_0^{x_{Ti}} \frac{\Delta_m \bar{H}_{Ti}}{(1 - x_{Ti})^2} dx_{Ti} \right]_{x_{Co}/x_{Ni}}$$

$\Delta_m H_{x_{Ti}=0}$ інтегральна ентальпія змішування в системі Co–Ni при даному відношенні x_{Co}/x_{Ni}

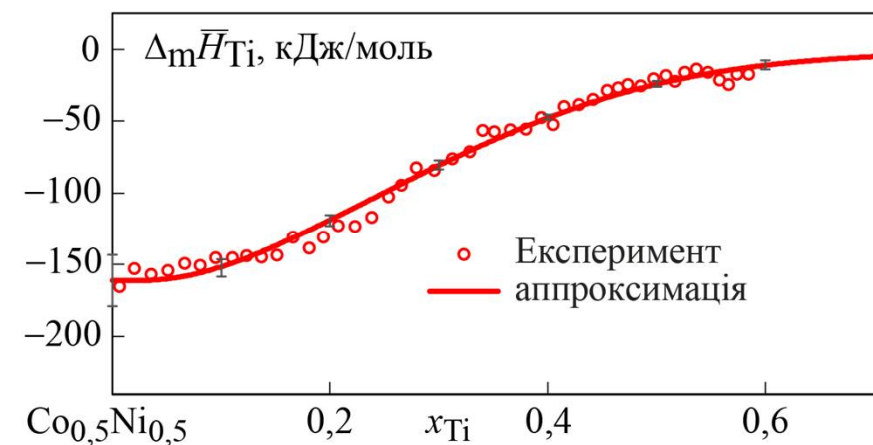




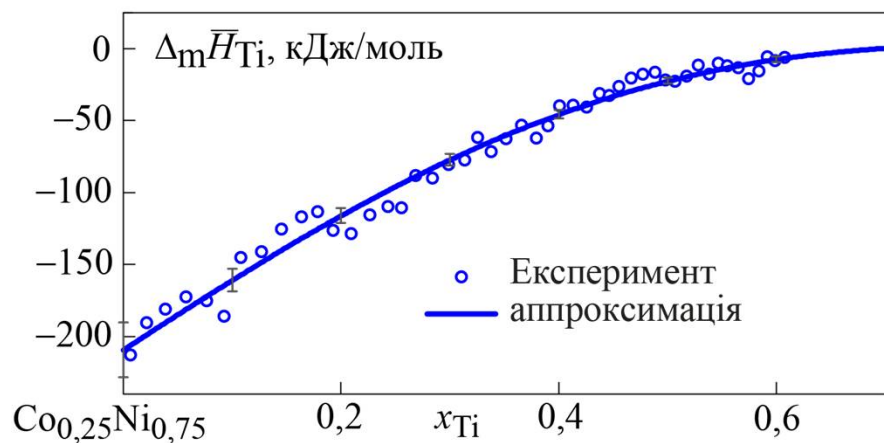
РЕЗУЛЬТАТИ КАЛОРИМЕТРИЧНИХ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ПО ВИВЧЕННЮ ПАРЦІАЛЬНОЇ ЕНТАЛЬПІ ЗМІШУВАННЯ ТИТАНУ В РОЗПЛАВАХ СИСТЕМИ Co–Ni–Ti ПРИ 1873 К



$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2 \times (-143,7 - 27,4x_{Ti} + 191,3x_{Ti}^2), \text{ кДж/моль}$$



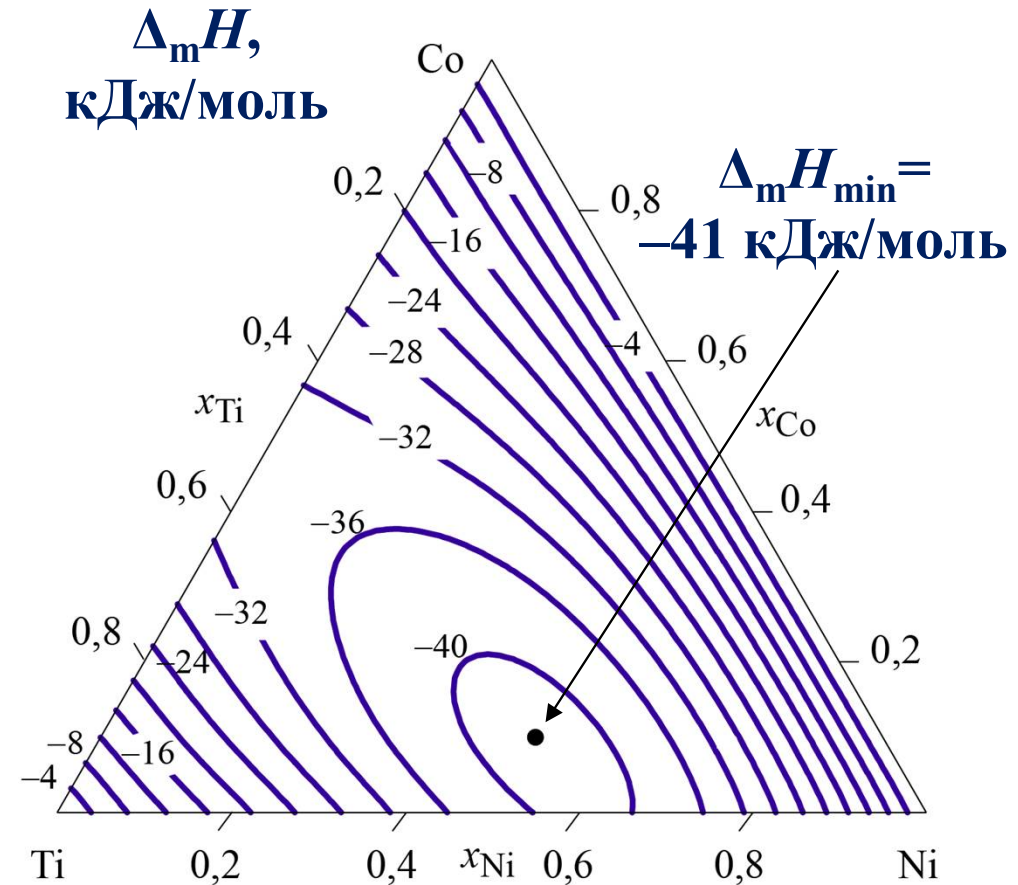
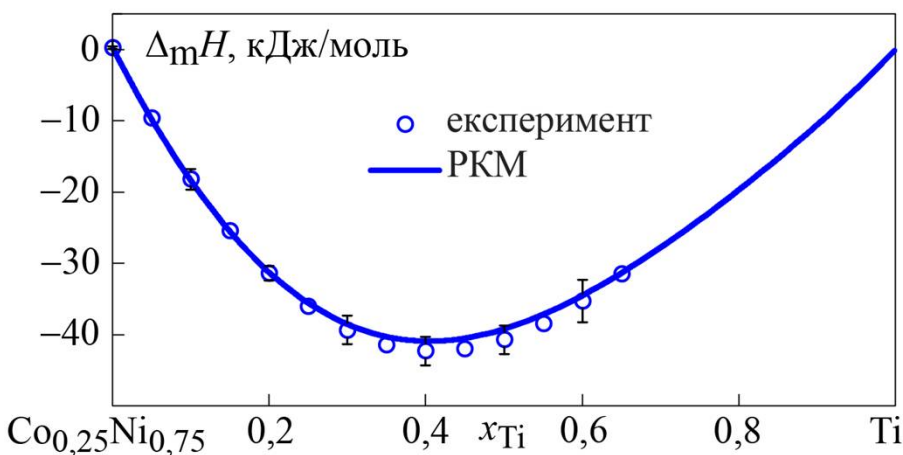
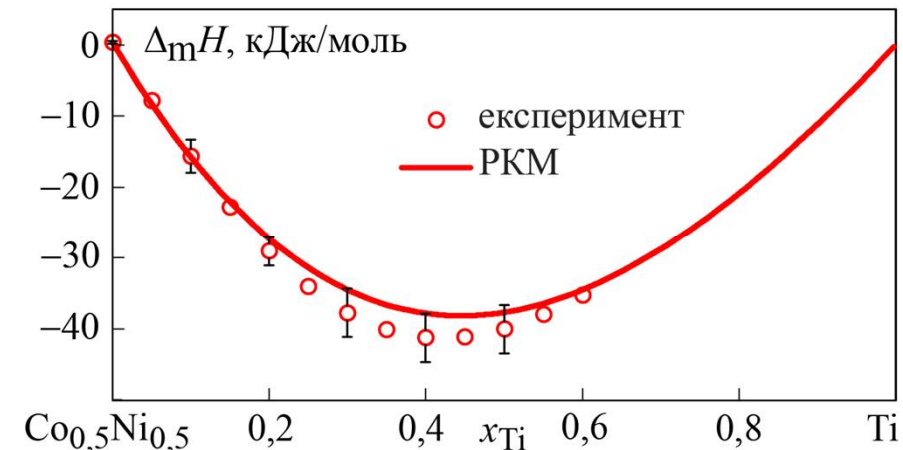
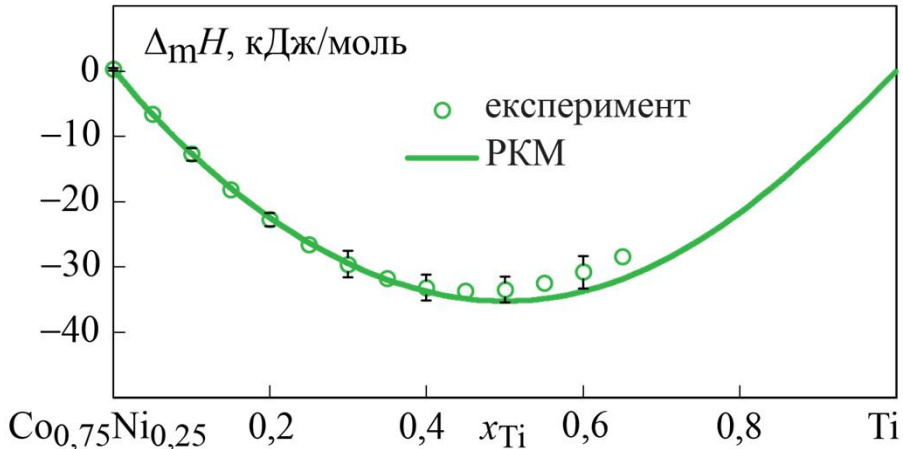
$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2 (-161,2 - 444,6x_{Ti} + 1900,2x_{Ti}^2 - 1500,7x_{Ti}^3), \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta_m \bar{H}_{Ti} = (1 - x_{Ti})^2 \times (-209,4 + 74,0x_{Ti} + 330,6x_{Ti}^2), \text{ кДж/моль}$$



ІНТЕГРАЛЬНА ЕНТАЛЬПІЯ ЗМІШУВАННЯ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Co-Ni-Ti ПРИ 1873К



$$\Delta_m H = 1,33x_{Co}x_{Ni} + x_{Co}x_{Ti}(-133,5 + 22,7(x_{Co} - x_{Ti}) + 4,7(x_{Co} - x_{Ti})^2 - 29,6(x_{Co} - x_{Ti})^3) + x_{Ni}x_{Ti}(-153,7 - 81,8(x_{Ni} - x_{Ti}) + 40,0(x_{Ni} - x_{Ti})^3) + x_{Co}x_{Ni}x_{Ti}(16,8x_{Co} - 242,1x_{Ni} - 132,7x_{Ti}) \text{ кДж/моль.}$$



ВИСНОВКИ



1. Вперше методом високотемпературної ізопериболічної калориметрії при 1873 К досліджено парціальні ентальпії змішування титану в трикомпонентних розплавах Co–Ni–Ti вздовж променевих перерізів $x_{\text{Co}}/x_{\text{Ni}} = 3, 1$ та $1/3$. Для парціальної ентальпії змішування титану характерні великі від'ємні значення, які зменшуються за абсолютною величиною з підвищенням концентрації титану. Концентраційна залежність парціальних ентальпій змішування при 1873 К описана поліноміальними моделями.
2. З використанням рівняння Редліха-Кістера-Муджіану експериментальні дані з інтегральної ентальпії змішування розплавів Co–Ni–Ti узагальнені з даними для граничних двокомпонентних систем і вперше визначені ізотерми інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ при 1873 К на всьому концентраційному трикутнику. Функція $\Delta_m H$ демонструє від'ємні значення. Показано що глобальний мінімум функції $\Delta_m H$ має координати $-41,3$ кДж/моль при складі $\text{Co}_{0,10}\text{Ni}_{0,50}\text{Ti}_{0,40}$. Концентраційний хід ізотерм $\Delta_m H$ вказує на виключно важливу роль парних взаємодій CoTi і NiTi.