

## **РЕФЕРАТ**

### **Дослідження взаємодії компонентів рідких сплавів та умов утворення аморфних сплавів системи Co–Ni–Ti**

Кваліфікаційна робота магістра по спеціальності 136 Металургія

Здобувач вищої освіти **Сарана Катерина Сергіївна**

Науковий керівник **Турчанін Михайло Анатолійович**, проф., д. х. н.

Робота складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел з 85 найменувань. Матеріали роботи викладені на 124 сторінках, нараховують 31 рисунок та 14 таблиць..

#### **Основний зміст роботи.**

Об'єкти дослідження – рідкі сплави трикомпонентної системи Co–Ni–Ti.

Предмет дослідження – термодинамічні властивості рідких сплавів системи Co–Ni–Ti, закономірності їх зміни в широких інтервалах температур та концентрацій; метастабільні фазові перетвореннями за участю переохолоджених рідких сплавів системи, теплофізичні властивості розплавів Co–Ni–Ti та технологічні умови одержання об'ємних аморфних сплавів.

Мета роботи полягала у одержанні експериментальних даних та проведенні теоретичного аналізу характеру взаємодії компонентів рідких сплавів і аналізу параметрів атомного упорядкування в них, проведенні термодинамічного моделювання метастабільних фазових перетворень за їх участю і прогнозуванні концентраційних областей їх аморфізації, та визначенні технологічних умов їх тверднення в мідному водоохолоджуваному кокілі.

Для досягнення мети був вирішений ряд завдань, основними з яких були: дослідити методом високотемпературної калориметрії концентраційну залежність ентальпії змішування рідких сплавів системи Co–Ni–Ti при 1873 K; моделювати

температурно-концентраційну залежність термодинамічних властивостей розплавів системи Co–Ni–Ti в рамках моделі асоційованого розчину (МАР); моделювати ступень ближнього хімічного порядку в розглянутих розплавах і здійснити аналіз його впливу на процес утворення аморфних сплавів; моделювати метастабільні фазові перетворення за участю переохолоджених дво- та трикомпонентних розплавів системи Co–Ni–Ti та провести теоретичну оцінку концентраційної області утворення швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів (ОАС); моделювати процеси охолодження розплавів у мідному кокілі.

Методи дослідження – високотемпературна ізоперіболічна калориметрія для експериментального визначення ентальпії утворення рідких сплавів; модель асоційованого розчину (МАР) для теоретичного визначення температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів і аналізу параметрів атомного упорядкування в них; CALPHAD-метод для теоретичних досліджень метастабільних фазових перетворень за участю розплавів системи; пакет Novaflow&Solid CV для моделювання швидкості охолодження розплавів.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше досліджено ентальпію змішування рідких сплавів трикомпонентної системи Co–Ni–Ti при 1873 К і показано, що між компонентами розплавів відбувається інтенсивна хімічна взаємодія, наслідком якої є переважно від'ємні значення парціальної ентальпії змішування титану і інтегральної ентальпії змішування; вперше в рамках МАР розраховані термодинамічні функції змішування трикомпонентних розплавів системи Co–Ni–Ti і показано, що для них властиві від'ємні відхилення від ідеальної поведінки; вперше в рамках МАР для розплавів системи Co–Ni–Ti оцінено ступінь ближнього хімічного порядку як сумарний вміст асоціатів в них і з використанням емпіричного правила прогнозовані концентраційні області одержання аморфних сплавів методом загартування; вперше в рамках CALPHAD-методу, виконано моделювання метастабільних перетворень за участю переохолоджених розплавів Co–Ni–Ti і показано, що на підставі подібних розрахунків можуть бути коректно

оцінені концентраційні області утворення багатоконпонентних швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів; вперше методом моделювання з використанням пакета Novaflow&Solid CV показано, що при охолодженні розплавів системи Co–Ni–Ti в мідному водоохолоджуваному кокілі вибраного розміру можуть бути досягнуті технологічні умови, необхідні для отримання об'ємних аморфних сплавів.

Практична цінність отриманих результатів. Одержані вперше експериментальні дані про термодинамічні властивості розплавів системи Co–Ni–Ti доповнюють інформацію з термодинаміки багатоконпонентних рідких сплавів аморфоутворюючих систем, поповнюють бази термодинамічних даних і довідникові матеріали. Прогнозовані концентраційні області аморфізації є основою для спрямованого одержання аморфних сплавів і виробів з них. Отримані в роботі наукові результати можуть бути використані фахівцями в галузях теорії металургійних та ливарних процесів, тонкого металургійного синтезу, фізичного матеріалознавства та фізичної хімії.

Наукова апробація результатів роботи. Основні результати були повідомлені на: «Науково-технічній конференції професорсько-викладацького складу, науково-технічних працівників, аспірантів і студентів ДДМА» (м. Краматорськ-Тернопіль, 2023 р.); «Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві: матеріали ІХ Міжнародної науково-технічної конференції» (25–27 вересня 2023 р. м. Краматорськ-Тернопіль, ДДМА).

Ключові слова: ІЗОПЕРИБОЛІЧНИЙ КАЛОРИМЕТР, СПЛАВИ КОБАЛЬТУ, НІКЕЛЮ ТА ТИТАНУ, ЕНТАЛЬПІЯ ЗМІШУВАННЯ, МОДЕЛЬ АСОЦІЙОВАННОГО РОЗЧИНУ, МЕТАСТАБІЛЬНІ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ШВИДКОЗАГАРТОВАНІ АМОРФНІ СПЛАВИ, ОБ'ЄМНІ АМОРФНІ СПЛАВИ

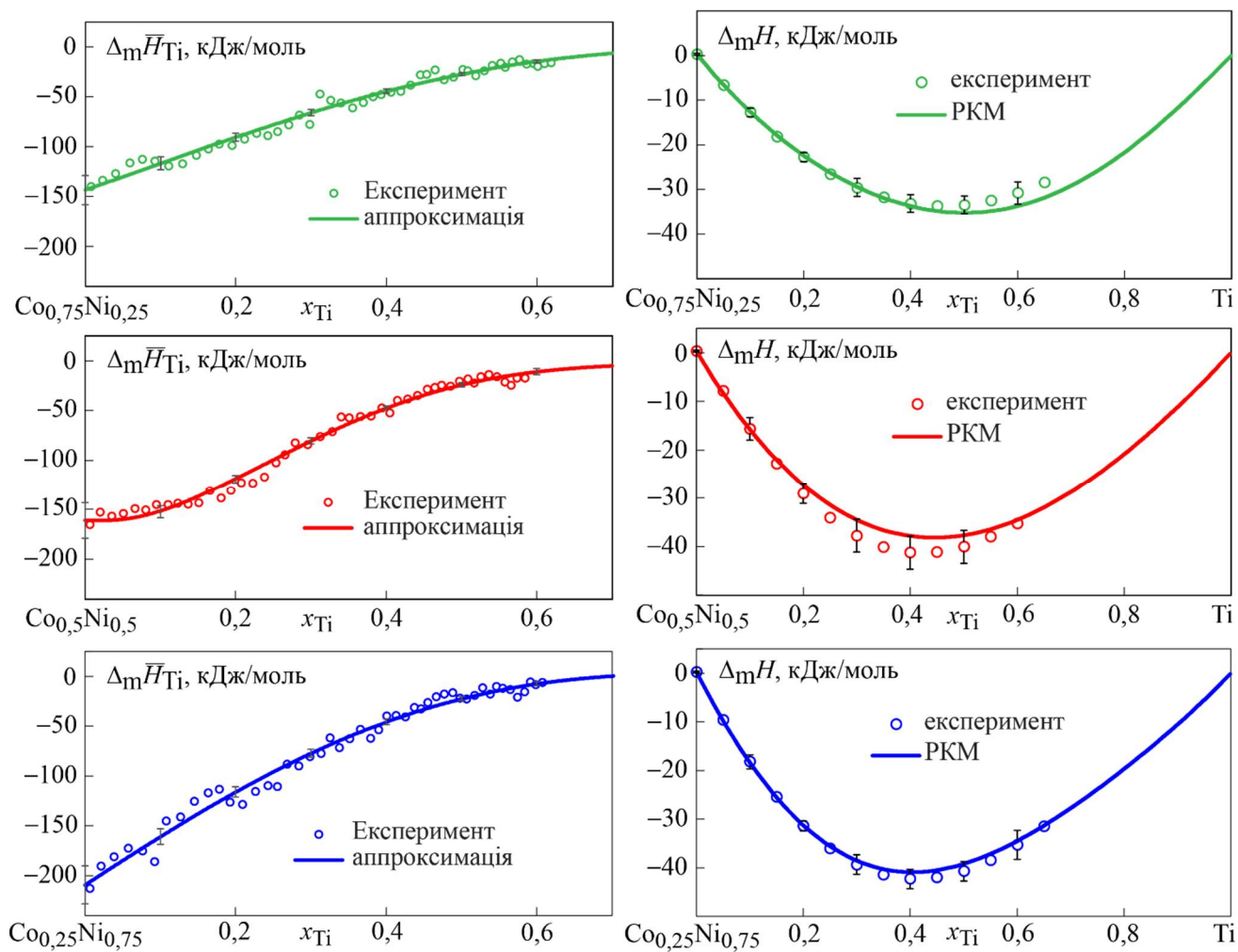


Рисунок 1 – Парціальні ентальпії змішування титану (а) та інтегральні ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (б) рідких сплавів системи Co–Ni–Ti уздовж досліджених перерізів  $x_{Co}/x_{Ni} = 3, 1$  та  $1/3$  при 1873 К, кДж/моль

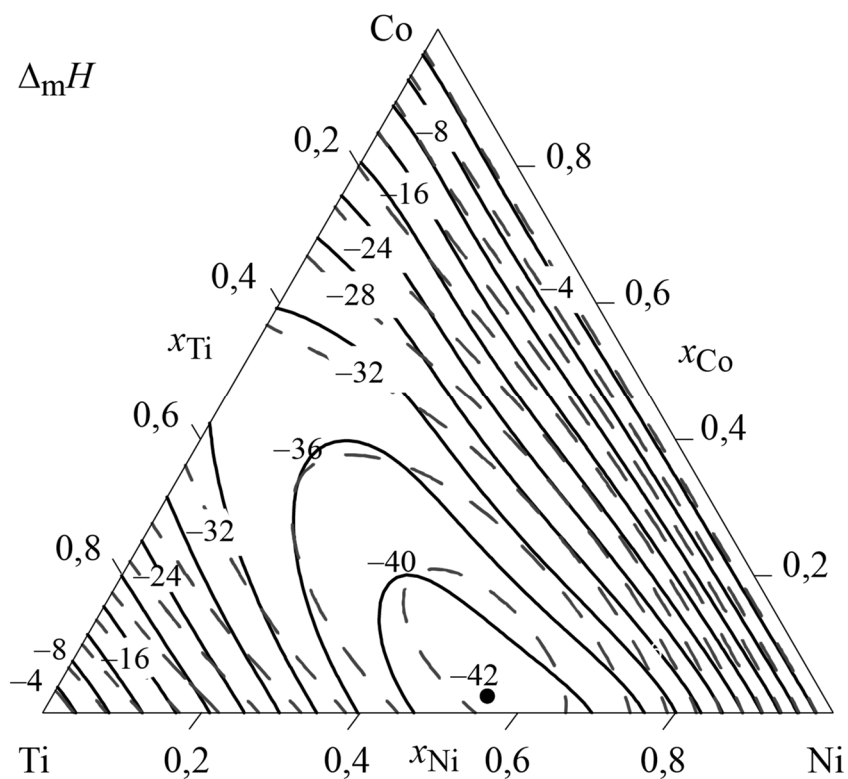


Рисунок 2 – Інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Co–Ni–Ti  $\Delta_m H$  (кДж/моль) при 1873 К, розрахована в рамках МАР (безпервні лінії) і результати експериментального дослідження (штрихові лінії)

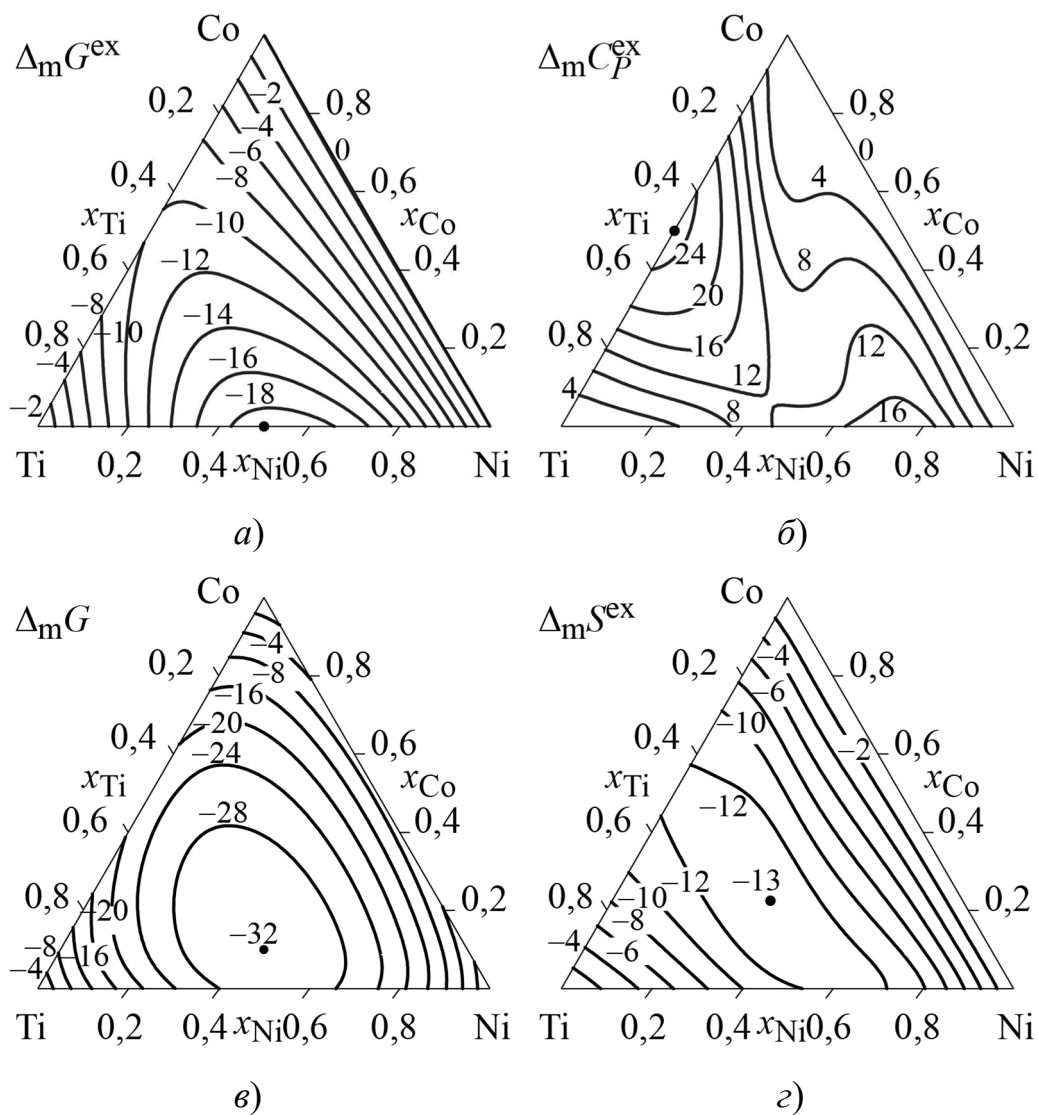


Рисунок 3 – Термодинамічні функції змішування розплавів системи Co–Ni–Ti, розраховані в рамках MAP при 1873 K: а)  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль; б)  $\Delta_m C_P^{ex}$ , Дж/(моль·K); в)  $\Delta_m G$ , кДж/моль; г)  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·K)

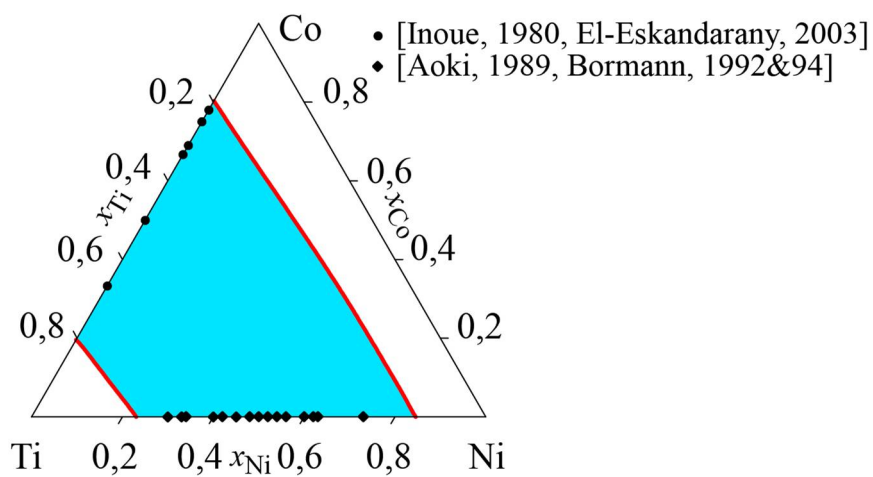


Рисунок 4 – Розраховані при  $T = 800$  К ізоконцентрати сумарної долі асоціатів в розплаві  $\Sigma x_{\text{assoc}} = 0,3$  (суцільні лінії) і експериментально встановлені склади аморфних сплавів (різні символи) для системи Co–Ni–Ti

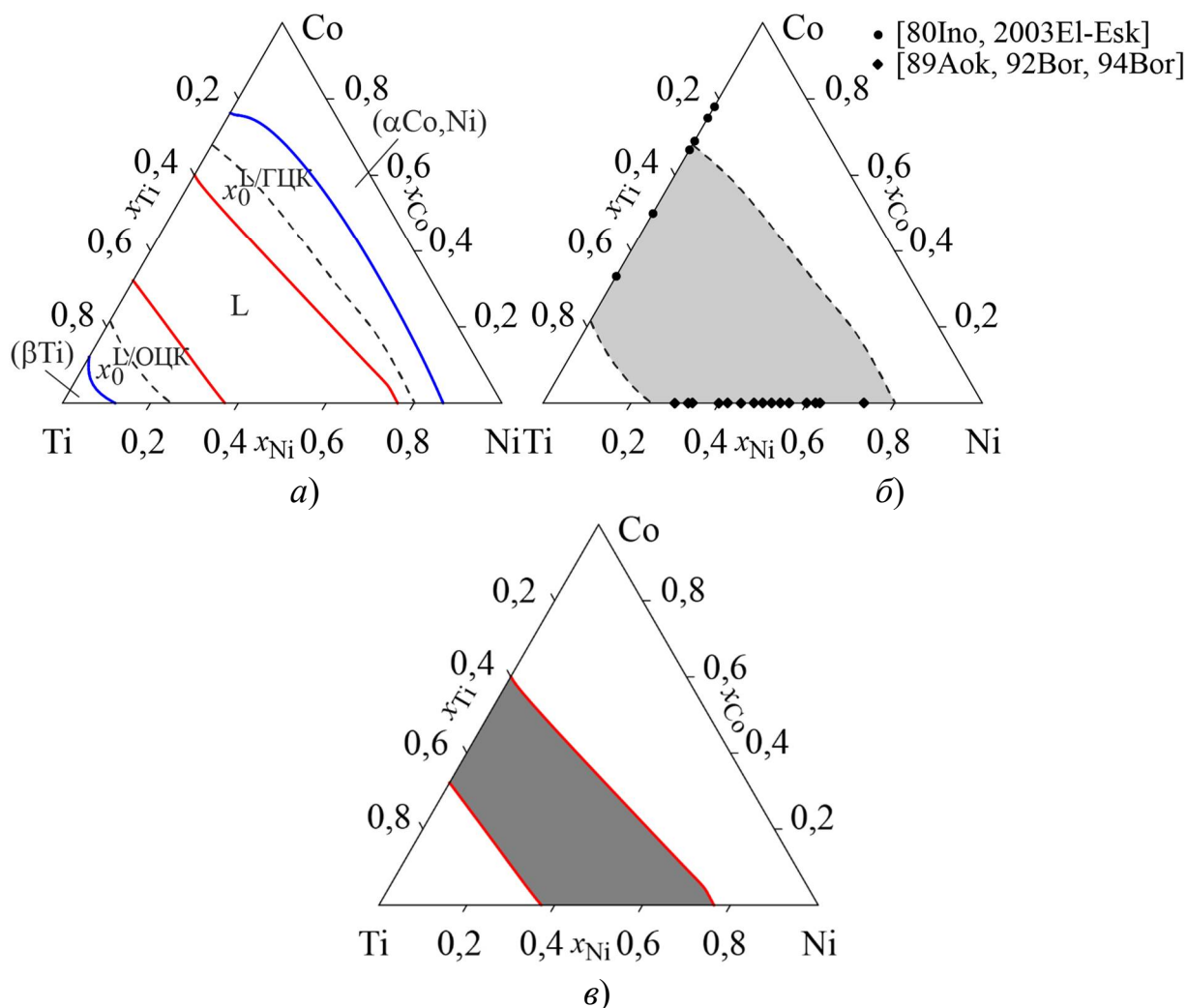


Рисунок 5 – Ізотермічний перетин метастабільної фазової діаграми при 800 К (а), експериментально встановлені склади і прогнозовані концентраційні області отримання швидкозагартованих (б) та об'ємних (в) аморфних сплавів системи Co–Ni–Ti. Різними символами показані склади аморфних сплавів



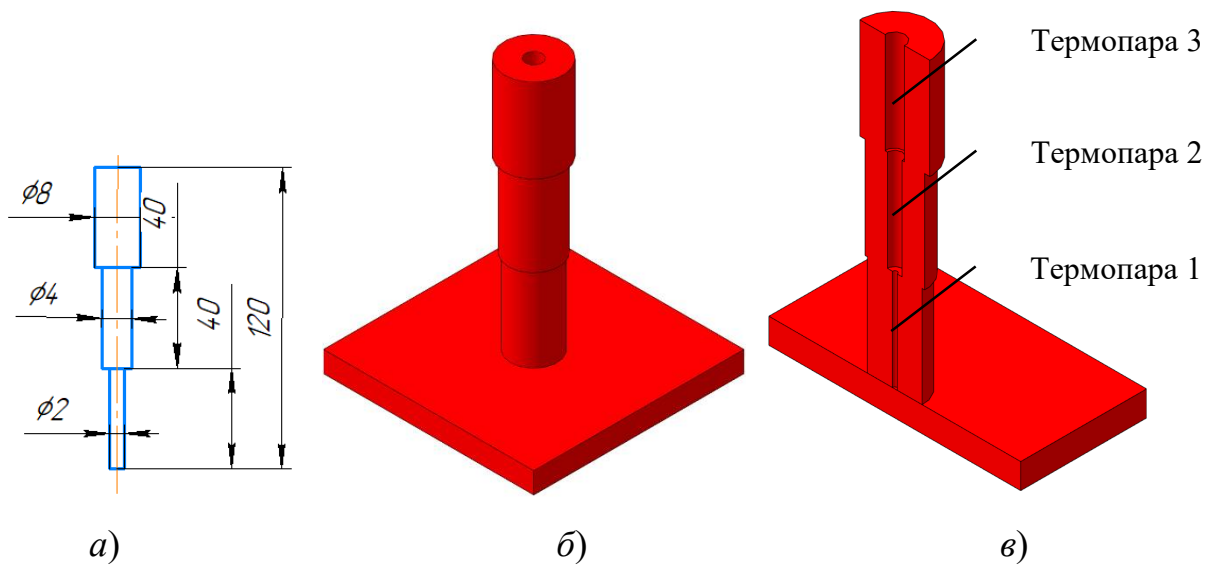


Рисунок 6 – Ескіз моделі виливки «Ступінчаста проба» (а), 3d-модель мідного кокілю з піддоном (б, в) та розташування термопар в модельованій області

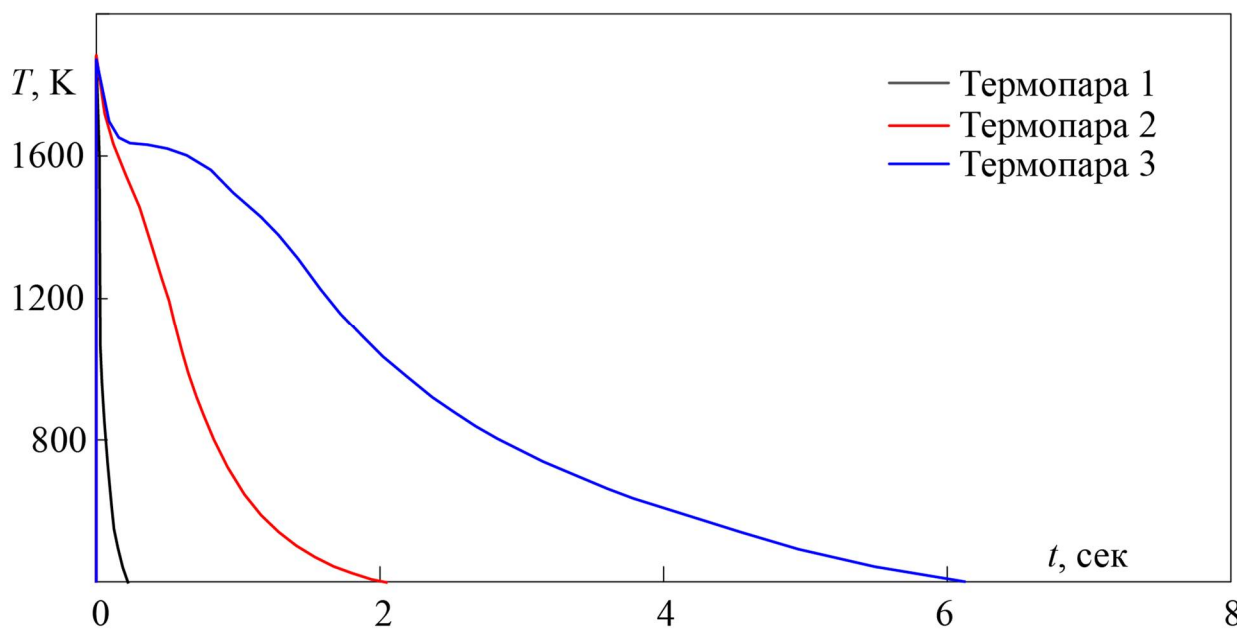


Рисунок 7 – Зміна температури при охолодженні сплаву  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{40}$  в мідному водоохолоджуваному кокілі за показаннями віртуальних термопар, розміщених всередині виливки «Ступінчаста проба»

Таблиця 1 – Розраховані миттєва ( $dT/dt_{\max}$ ) і середня ( $\Delta T/dt_{\text{сер}}$ , К/с) швидкість охолодження для вилівка «Ступінчаста проба»

№ термопари	Діаметр циліндра, мм	$dT/dt_{\max}$ , К/с	$\Delta T/dt_{\text{сер}}$ , К/с
1	2	21200	1900
2	4	6600	820
3	8	1200	240

## ВИСНОВКИ

1. Вперше методом високотемпературної ізоперіболічної 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.

3. В рамках моделі асоційованого розчину описані надлишкові термодинамічні функції змішування розплавів системи Co–Ni–Ti і показано, що надлишкова енергія Гіббса змішування  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  і надлишкова ентропія змішування  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  розплавів демонструють значні від’ємні відхилення від ідеальності, зумовлені інтенсивними парними взаємодіями CoTi і NiTi в системі Co–Ni–Ti. Положення мінімумів ентальпії змішування  $\Delta_m H$ , надлишкової енергії Гіббса  $\Delta_m G^{\text{ex}}$  і надлишкової ентропії змішування  $\Delta_m S^{\text{ex}}$  обумовлено характером взаємодії компонентів в граничних двокомпонентних системах. Ідеальна складова  $\Delta_m G^{\text{id}}$  енергії Гіббса змішування трикомпонентних аморфоутворюючих розплавів робить значний внесок в концентраційну залежність і абсолютні значення даної функції, що призводить до зміщення мінімуму функції  $\Delta_m G$  в трикомпонентну область. Властиві розплавам

аморфоутворюючих систем від'ємні відхилення від ідеальності збільшуються зі зниженням температури.

4. В рамках моделі асоційованого розчину і вперше оцінено ступінь ближнього хімічного порядку як сумарної мольної частки асоціатів  $\Sigma x_{\text{assoc}}$  в розплавах аморфоутворюючої трикомпонентної системи Co–Ni–Ti. Показано, що ступінь ближнього хімічного порядку збільшується зі зниженням температури розплавів. Вперше з використанням емпіричного правила прогнозовано область отримання швидкозагартованих аморфних сплавів Co–Ni–Ti, яка становить  $0,17 < x_{\text{Ti}} < 0,78$ .

5. Вперше в рамках CALPHAD-методу розраховано фазові діаграми метастабільних перетворень за участю переохолоджених рідких сплавів Co–Ni–Ti. Успішно інтерпретовані відомі з експерименту склади швидкозагартованих аморфних сплавів системи, і прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів: для одержання швидко загартованих стрічок  $0,26 < x_{\text{Ti}} < 0,77$ , для одержання об'ємних аморфних сплавів  $0,32 < x_{\text{Ti}} < 0,65$ .

6. Вперше з використанням пакета програм Novaflow&Solid CV виконаний розрахунок швидкості охолодження рідкого сплаву складу  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{40}$  в мідному водоохолоджуваному кокілі і показано, що в заданій модельній системі реалізуються технологічні умови, необхідні для отримання об'ємних аморфних виробів з товщиною до 8 мм.