

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНБАСЬКА ДЕРЖАВНА МАШИНОБУДІВНА АКАДЕМІЯ**

КОНОНЕНКО ДАР'Я МАКСИМІВНА

544.3:544.23:546.56'82'832

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ ТА УМОВ УТВОРЕННЯ
АМОРФНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cu-Ti-Ni**

Спеціальність 136 – металургія

автореферат
магістерської дипломної роботи

Краматорськ– 2018

Магістерська дипломна робота є рукопис

Робота виконана на кафедрі «Ливарного виробництва чорних та кольорових металів і сплавів» Донбаської державної машинобудівній академії

Науковий керівник доктор хімічних наук, професор
Турчанін Михайло Анатолійович,
Донбаська державна машинобудівна академія, професор
кафедри технології та обладнання ливарного виробництва,
проректор з наукової роботи, управління розвитком та
міжнародних зв'язків

Захист відбудеться 20 грудня 2018 року о 10⁰⁰ годині на кафедрі «Ливарного виробництва чорних та кольорових металів і сплавів» (корпус 3, ауд. 104) Донбаської державної машинобудівній академії

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останнім часом зріс інтерес до металевих систем, які в умовах нерівноважного синтезу схильні утворювати аморфні сплави. Ряд унікальних механічних (твердість, міцність, пластичність), хімічних (корозійна стійкість, здатність поглинати газу), магнітних і електричних властивостей цих сплавів генерує до них інтерес в плані практичного використання. Переважна більшість цих матеріалів було отримано загартуванням розплавів при швидкостях охолодження $10^5 - 10^6$ К/с. Щорічно обсяги промислового використання швидкозагартованих аморфних сплавів збільшуються, не дивлячись на те, що їх отримання пов'язане з цілою серією технологічних труднощів, а самі аморфні сплави можуть бути отримані лише у вигляді тонких стрічок, лусочок, ниток або порошків. Нове сімейство аморфних сплавів на базі багатокомпонентних систем, прикладами яких можуть бути трикомпонентні системи міді з перехідними металами, демонструє екстраординарну схильність до аморфізації, що дозволяє отримувати з них аморфні сплави при низьких швидкостях охолодження $10^1 - 10^2$ К/с. Сплави цього сімейства одержали назву об'ємні аморфні сплави. Особливої уваги вони заслуговують через те, що вироби з них можуть бути одержані з використанням традиційних ливарних технологій. При аналізі об'ємної аморфізації розплавів необхідно підкреслити важливу роль термодинамічного підходу, коли вплив кінетичних характеристик на хід процесу не таким значним.

Як об'єкти експериментального дослідження та моделювання в даній роботі були обрані розплави трикомпонентної системи Cu–Ti–Hf і граничних подвійних систем Cu–Hf, Cu–Ti і Ti–Hf.

Тема магістерської дисертації є складовою частиною науково-дослідних роботи Д-07-2015 «Термодинамічне дослідження багатокомпонентних розплавів перехідних металів для створення кристалічних та аморфних високоентропійних сплавів» (2015–2017 рр., номер державної реєстрації 0115U003181) і роботи Дк-07-14 «Багатокомпонентні розплави для створення високоентропійних сплавів: термодинамічні властивості, фазові рівноваги, фундаментальні принципи розробки» (2014–2019 рр., номер державної реєстрації 0112U006709), які проводяться в лабораторії "Фізико-хімічні властивості металевих розплавів" Донбаської державної машинобудівної академії і фінансуються за рахунок коштів державного бюджету.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – одержати експериментальні дані та провести теоретичний аналіз термодинамічних властивостей рідких сплавів трикомпонентної системи Cu–Ti–Hf, провести термодинамічне моделювання фазових перетворень за їх участю і прогнозувати концентраційні області їх аморфізації, виконати аналіз мікороструктури сплавів трикомпонентної системи та визначити технологічні умови їх тверднення в мідному водоохолоджуваному кокілі.

Для досягнення мети було розв'язано ряд задач, основними з яких були:

- дослідити методом калориметрії концентраційні залежності ентальпій утворення рідких сплавів системи Cu–Ti–Hf за температури 1873 К;
- дослідити мікороструктуру сплавів трикомпонентної системи;
- дослідити мікротвердості фаз одержаних сплавів;

– моделювати концентраційну залежність термодинамічних властивостей розплавів системи Cu–Ti–Hf рамках моделі ідеального асоційованого розчину (MІАР);

– моделювати метастабільні фазові перетворення за участю переохолоджених дво- та трикомпонентних розплавів системи Cu–Ti–Hf та провести теоретичну оцінку концентраційної області утворення швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів (ОАС);

моделювати процеси охолодження розплавів у мідному кокілі.

Об'єкти дослідження – сплави трикомпонентної систем Cu–Ti–Hf.

Предмет дослідження – термодинамічні властивості рідкої та кристалічних фаз, закономірності їх зміни в широких інтервалах концентрацій; рівноважні і метастабільні фазові перетвореннями за їх участю, теплофізичні властивості розплавів та технологічні умови одержання об'ємних аморфних сплавів.

Методи дослідження – високотемпературна ізопериболічна калориметрія задля експериментального визначення ентальпії утворення рідких сплавів; оптична мікроскопія для дослідження мікроструктури сплавів, дослідження мікротвердості фаз, пакет Novacast&Solid для моделювання швидкості охолодження розплавів; модель ідеального асоційованого розчину (MІАР) для теоретичного визначення температурно-концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів і аналізу параметрів атомного упорядкування в них; CALPHAD-метод для теоретичних досліджень рівноважних та метастабільних фазових перетворень за участю розплавів.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

– вперше досліджена ентальпія змішування рідких сплавів трикомпонентної системи Cu–Ti–Hf за температури 1873 К і показано, що між компонентами розплавів відбувається інтенсивна хімічна взаємодія, яка виражається в переважно від'ємних значеннях парціальних ентальпій змішування титану та гафнію і інтегральної ентальпії змішування;

– вперше в рамках MІАР розраховані термодинамічні функції змішування трикомпонентних розплавів системи Cu–Ti–Hf і показано, що для них властиві від'ємні відхилення від ідеальної поведінки;

– вперше в рамках CALPHAD-методу, виконано моделювання метастабільних перетворень за участю переохолоджених розплавів Cu–Ti–Hf і показано, що на підставі подібних розрахунків можуть бути коректно оцінені концентраційні області утворення багатоконпонентних швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів;

– вперше досліджена мікроструктура кристалічних сплавів центральній частині концентраційного трикутника, показаний інтерметалічний характер фаз, що їх утворюють;

– вперше методом моделювання з використанням пакета Novacast&Solid показано, що при охолодженні розплавів системи Cu–Ti–Hf в мідному водоохолоджуваному кокілі можуть бути досягнуті технологічні умови, необхідні для отримання об'ємних аморфних сплавів.

Практична цінність одержаних результатів полягає у тому, що одержані вперше експериментальні дані по термодинамічні властивості розплавів доповнюють інформацію з термодинаміки багатоконпонентних сплавів

аморфоутворюючих систем, поповнюють бази термодинамічних даних і довідникові матеріали. Отримані в роботі наукові результати можуть бути використані фахівцями в галузях фізичної хімії, хімічного та фізичного матеріалознавства, тонкого металургійного синтезу, теорії металургійних та ливарних процесів. Прогнозовані концентраційні області аморфізації складають підґрунтя для спрямованого одержання аморфних сплавів і виробів з них.

Наукова апробація результатів роботи. Основні результати були повідомлені на «Науково-технічній конференції професорсько-викладацького складу, науково-технічних працівників, аспірантів і студентів ДДМА (м. Краматорськ, 2018 р.).

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних про термодинамічні властивості фаз, фазові рівноваги і схильність розплавів до аморфізації, а також основна частина досліджень і обробки первинних калориметричних даних виконані автором спільно з аспірантом Водоп'яною Г.О.. Обговорення результатів, аналіз результатів моделювання термодинамічних властивостей розплавів виконані спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Турчаніним М.А. Розрахунки в рамках CALPHAD-методу і обробка результатів калориметричного дослідження виконані спільно з к.х.н., доц. Агравалом П.Г..

Структура й обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел із 67 найменувань. Матеріали дисертації викладені на 119 сторінках, нараховують 42 рисунків та 14 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та задачі досліджень, охарактеризовані наукова новизна та практична цінність роботи.

У першому розділі здійснено аналіз літературних даних про термодинамічні функції змішування розплавів і утворення кристалічних фаз та фазові перетворення у системі Cu–Ti–Hf і відповідних граничних подвійних систем, наведена інформація про склади і температури кристалізації аморфних сплавів, одержаних методами спінінгування і лиття в мідну форму. Показано, що термодинамічні властивості розплавів системи Cu–Ti–Hf не досліджені; фазові рівноваги досліджені не в повній мірі, а термодинамічний опис відсутній; в системі Cu–Ti–Hf одержані трикомпонентні аморфні сплави у вигляді тонких стрічок і об'ємні аморфні сплави; розплави даної системи є перспективними для теоретичного моделювання процесів аморфоутворення.

У другому розділі наведені опис високотемпературного ізоперіболічного калориметра, створеного на базі високотемпературної вакуумної печі СШВЛ в лабораторії фізико-хімічних властивостей металевих розплавів Донбаської державної машинобудівної академії; методика проведення калориметричного експерименту і обробка його результатів; методика розрахунку рівноважних і метастабільних фазових перетворень в рамках CALPHAD-методу.

При проведенні калориметричних експериментів були використані електролітична мідь (99,99 мас. %), йодидні Hf і Ti (99,94 мас. %), W марки А–2

(99,96 мас. %) як речовина для калібровки калориметра. В якості контейнерів для розплавів слугували тиглі зі стабілізованого діоксиду цирконію діаметром 20 мм і об'ємом 5 мл. Зразки металів були виготовлені у формі близькій до циліндрів висотою 5–10 мм і діаметром 0,5–2,0 мм. Всі експерименти були проведені в атмосфері спектрально-чистого аргону (99,997 об.%).

В третьому розділі подані результати експериментальних досліджень ентальпій змішування розплавів системи Cu–Ti–Hf та макро- і мікроструктури литих сплавів. Дослідження парціальної ентальпії змішування титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ і гафнію $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ в рідких сплавах системи Cu–Ti–Hf виконували за температури 1873 К уздовж перерізів $x_{Cu}/x_{Hf} = 3/1$ і $x_{Cu}/x_{Ti} = 3/1$ відповідно. Згідно результатам калориметричного дослідження уздовж дослідженого перерізу парціальна ентальпія змішування гафнію демонструє монотонне зменшення від'ємних значень зі зростанням вмісту гафнію в розплаві. Уздовж дослідженого перерізу функція $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ демонструє незначні (близькі до нульових в межах похибки вимірювання) додатні значення. Значення інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів в системі Cu–Ti–Hf уздовж досліджених перерізів були отримані шляхом інтегрування рівняння Гіббса-Дюгема. Концентраційна залежність функції $\Delta_m H$ у всій області складів була описана з використанням виразу Редліха-Кістера-Муджуану. У всій дослідженій концентраційній області функція $\Delta_m H$ трикомпонентних рідких сплавів демонструє від'ємні значення. Мінімальне значення функції $\Delta_m H$ відповідає граничній бінарній системі Cu–Hf і становить -22 кДж/моль при $x_{Hf} = 0,67$. Таким чином, експериментальні дані про ентальпії змішування компонентів розплавів трикомпонентної системи Cu–Ti–Hf вказують на сильну міжчастинкову взаємодію в них, що характерно для аморфоутворюючих систем.

Отримані в результаті проведення калориметричних експериментів сплави були піддані мікроскопічному дослідженню. Сплав $Cu_{37,3}Ti_{50,2}Hf_{12,5}$ (розріз $x_{Cu}/x_{Hf} = 3$) є трифазним, а сплав $Cu_{30,0}Ti_{10,1}Hf_{59,9}$ (розріз $x_{Cu}/x_{Ti} = 3$) є двуфазним.

Дослідження мікроструктури литих сплавів показали що обидва сплави утворені інтерметалічними фазами, мікротвердість яких змінюються в межах 4500...8650 МПа.

У четвертому розділі представлені результати теоретичних досліджень.

Експериментальні значення ентальпії змішування розплавів системи Cu–Ti–Hf за 1873К були описані в рамках моделі ідеального асоційованого розчину, яка враховує утворення в розплаві подвійних асоціатів ($CuTi$, $CuTi_2$ $CuHf$ і $CuHf_3$). Результати моделювання в рамках моделі асоційованого розчину задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Отримані параметри моделі були використані для розрахунку термодинамічних функцій змішування досліджуваної системи, а саме: надлишкових енергії Гіббса, теплоємності і ентропії, а також енергія Гіббса змішування розплавів.

Дана модель була використана для термодинамічного опису системи Cu–Ti–Hf. [Турчанін,2018]. В рамках термодинамічного опису було побудовано проєкції поверхонь ліквідусу та солідусу діаграми стану системи. Відповідно до результатів розрахунку, трикомпонентна рідка фаза бере участь в одинадцяти чотирифазних нонваріантних реакціях, що перебігають в температурному інтервалі

1138–1541 К. Даний термодинамічний опис системи був використаний для розрахунку метастабільних фазових рівноваг.

В рамках CALPHAD-методу проведено моделювання метастабільних фазових перетворень за участю переохолоджених розплавів в системі Cu–Ti–Hf. За умов придушення кристалізації проміжних фаз при швидкому охолодженні розплавів, області аморфізації можуть бути визначені як концентраційні границі метастабільних фазових перетворень між переохолодженими розплавами та граничними твердими розчинами. Як відомо з літератури, в результаті подібних розрахунків для аморфоутворюючих систем існують області відносної термодинамічної стабільності переохолоджених розплавів, при цьому відносне положення метастабільних ліній ліквідуса за температури склування визначає концентраційну область одержання об'ємних аморфних сплавів, а відносне положення відповідних ліній T_0 визначає концентраційну область одержання швидкозагартованих аморфних сплавів. Проведені розрахунки дозволили прогнозувати концентраційні області отримання швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів в потрійній системі. Прогнозовані концентраційні області аморфізації задовільно узгоджуються зі встановленими складами швидкозагартованих і об'ємних аморфних сплавів системи. При цьому, прогнозовані концентраційні області виявляються значно ширшими, чим відомо з літератури. Для системи Cu–Ti–Hf, ґрунтуючись на прогнозі, можна очікувати отримання аморфних сплавів швидким загартуванням в концентраційній області $0,20 < x_{Cu} < 0,8$, а об'ємних аморфних сплавів – в області складів $0,28 < x_{Cu} < 0,6$.

Для розрахунку швидкості охолодження сплаву була розроблена модель вилівка «Конус» в формі циліндричного конуса. Результати розрахунку температури металу вилівки «Конус» в програмі Novacast&Solid показали, що при потраплянні в кокіль рідкий сплав починає швидко охолоджуватися. Найбільш інтенсивне охолодження спостерігається для нижньої частини вилівка, яка є найменш масивною і граничить не тільки зі стінками кокілю, але і з піддоном. Дані про зміну температури вилівка були використані для розрахунку швидкостей охолодження сплаву. Розрахунок здійснювався шляхом чисельного диференціювання. Аналіз швидкостей охолодження сплаву показав, що максимальна миттєва швидкість охолодження досягається в нижній частині вилівка «Конус». Вона становить 4000 К/с (це максимум швидкості охолодження металу вилівка). Зі збільшенням площі поперечного перерізу вилівка ця величина зменшується і становить 350 К/с для верхньої частини. Також була розрахована середня швидкість охолодження металу в точках встановлення термопар за першу секунду. Ця величина склала 1300 К/с для низу вилівка, 390 К/с для центру і для верхньої частини. Таким чином по всій висоті вилівка досягаються швидкості охолодження, технологічно необхідні для формування об'ємного аморфного сплаву. Тобто в розглянутому нами випадку створюються умови для одержання сплаву $Cu_{33,3}Ti_{33,3}Hf_{33,3}$ в об'ємному аморфному стані товщиною до 20 мм.

У п'ятому розділі було проведено розрахунок матеріальних та базових витрат на дослідження, впровадження та випробування матеріалів на основі системи мідь–титан–гафній.

У шостому розділі проведено аналіз небезпечних і шкідливих виробничих

факторів для лабораторії «Фізико–хімічні властивості металевих розплавів», обумовлених наявністю обладнання, розроблені заходи, спрямовані на забезпечення безпечних і нешкідливих умов праці. Розглянуто вимоги безпеки до електропечі опору шахтної, вакуумної лабораторної типу СШВЛ 0.6.2/16, тестування апаратури і підготовці електропечі до роботи, вимоги до організації вентиляції виробничих приміщень, вимоги до висвітлення виробничого приміщення Б, здійснені розрахунки загальнообмінної вентиляції, проаналізовано пожежну безпеку лабораторії.

ВИСНОВКИ

1. Вперше калориметричним методом вивчені парціальні ентальпії змішування компонентів розплавів аморфоутворюючої системи Cu–Ti–Hf за температури 1873 К. Парціальні властивості титану $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ були вивчені в інтервалі складів $x_{Ti} = 0-0,25$ уздовж перерізу $x_{Cu}/x_{Hf} = 3/1$, парціальні властивості гафнію $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ були досліджені в інтервалі складів $x_{Hf} = 0-0,5$ уздовж перерізу $x_{Cu}/x_{Ti} = 3/1$. Ця функція в досліджених перетинах системи Cu–Ti–Hf має від’ємні значення. Експериментальні значення парціальних ентальпій змішування титану та гафнію описані рівняннями концентраційної залежності.

2. Інтегральна ентальпія змішування компонентів розплавів уздовж вивчених перерізів має від’ємні значення. Для перерізу $x_{Cu}/x_{Ti} = 3/1$ на ізотермі функції $\Delta_m H$ визначено мінімум, який становить $\Delta_m H = -12 \pm 1$ кДж/моль при $x_{Hf} = 0,38$. Інтегральна ентальпія змішування розплавів Cu–Ti–Hf у всій концентраційній області описана рівнянням Редліха–Кістера–Муджуану. Мінімальне значення функції $\Delta_m H$ відповідає граничній бінарній системі Cu–Hf і становить -22 кДж/моль при $x_{Hf} = 0,67$.

3. Експериментальні значення ентальпії змішування розплавів системи Cu–Ti–Hf були описані в рамках моделі асоційованого розчину, що враховує утворення в розплаві подвійних асоціатів CuTi, CuTi₂ CuHf і CuHf₃, без використання потрійних асоціатів. Для надлишкових термодинамічних функцій змішування переважають від’ємні відхилення від ідеальної поведінки. Експериментальні результати і результати розрахунків вказують на переважну роль парної взаємодії мідь–гафній в потрійних розплавах.

4. З використанням термодинамічного опису системи Cu–Ti–Hf в рамках CALPHAD-методу вперше розраховані фазові діаграми метастабільних перетворень за участю переохолодженої рідини. Успішно інтерпретовані відомі з експерименту склади аморфних сплавів системи, і прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів: для одержання швидко загартованих стрічок $0,20 < x_{Cu} < 0,8$, для одержання об’ємних аморфних сплавів $0,28 < x_{Cu} < 0,6$.

5. З використанням пакета програм Novacast&Solid виконаний розрахунок швидкості охолодження рідкого сплаву еквіатомного складу системи Cu–Ti–Hf в мідному водоохолоджуваному кокілі і показано, що в заданій модельній системі реалізуються технологічні умови, необхідні для отримання об’ємних аморфних виробів з товщиною до 20 мм.

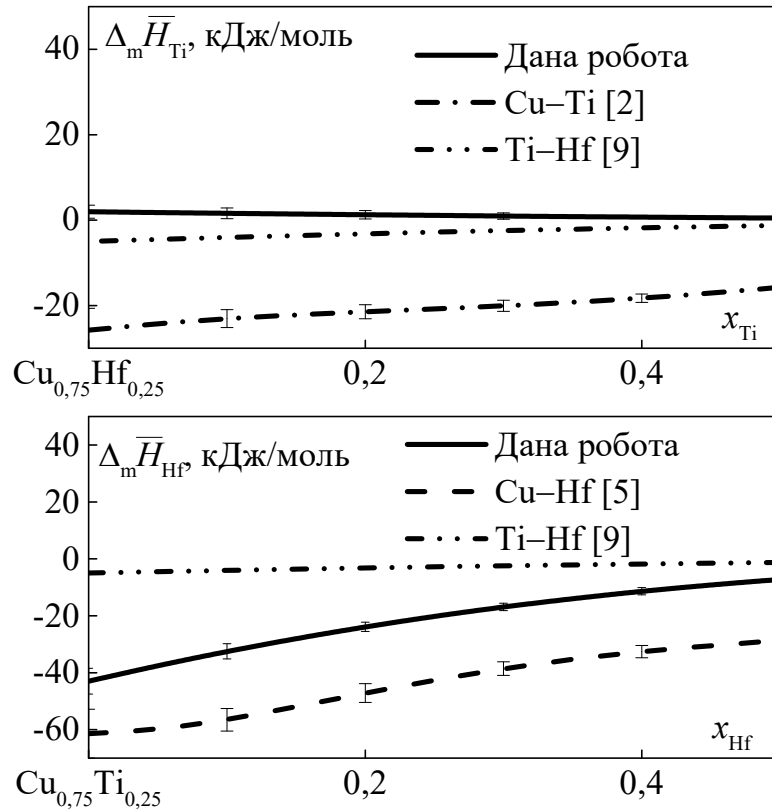


Рисунок – Ізотерми функцій $\Delta_m \bar{H}_{Ti}$ і $\Delta_m \bar{H}_{Hf}$ рідких сплавів систем Cu–Ti–Hf, Cu–Ti [2], Cu–Hf [5] і Ti–Hf [9] при 1873 К

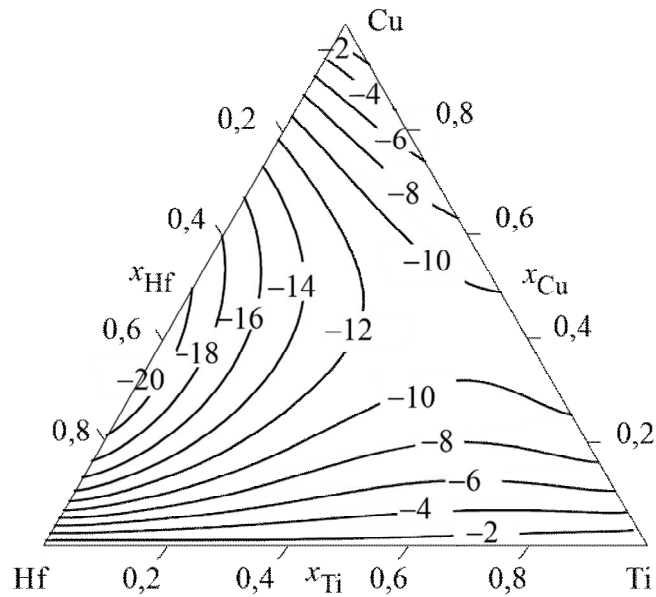


Рисунок – Ізотерма інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m \bar{H}$ (кДж/моль) рідких сплавів системи Cu–Ti–Hf при 1873 К

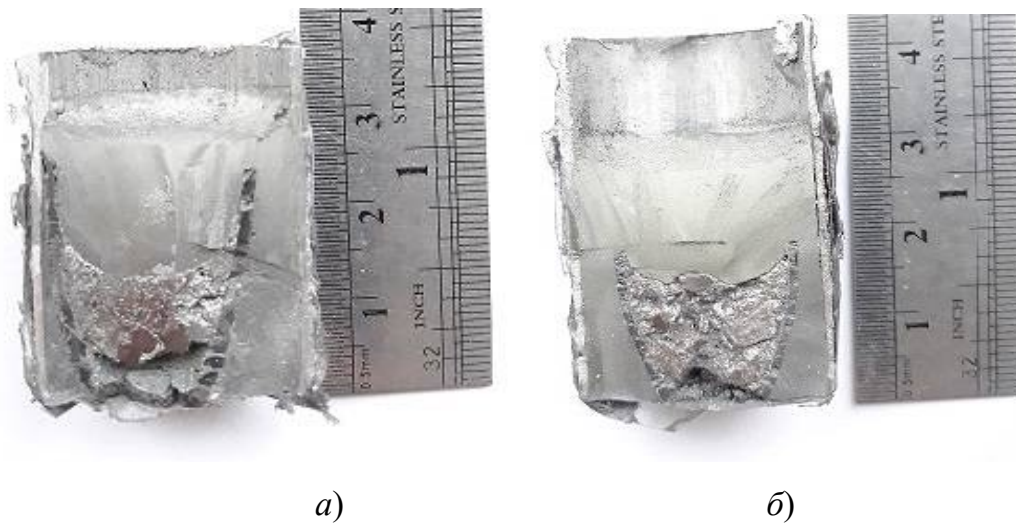


Рисунок – Фотографії розрізів кінцевих злитків, ($\times 1$): а) $\text{Cu}_{37,3}\text{Ti}_{50,2}\text{Hf}_{12,5}$, (розріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Hf}} = 3$); б) $\text{Cu}_{30,0}\text{Ti}_{10,1}\text{Hf}_{59,9}$ (розріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 3$)

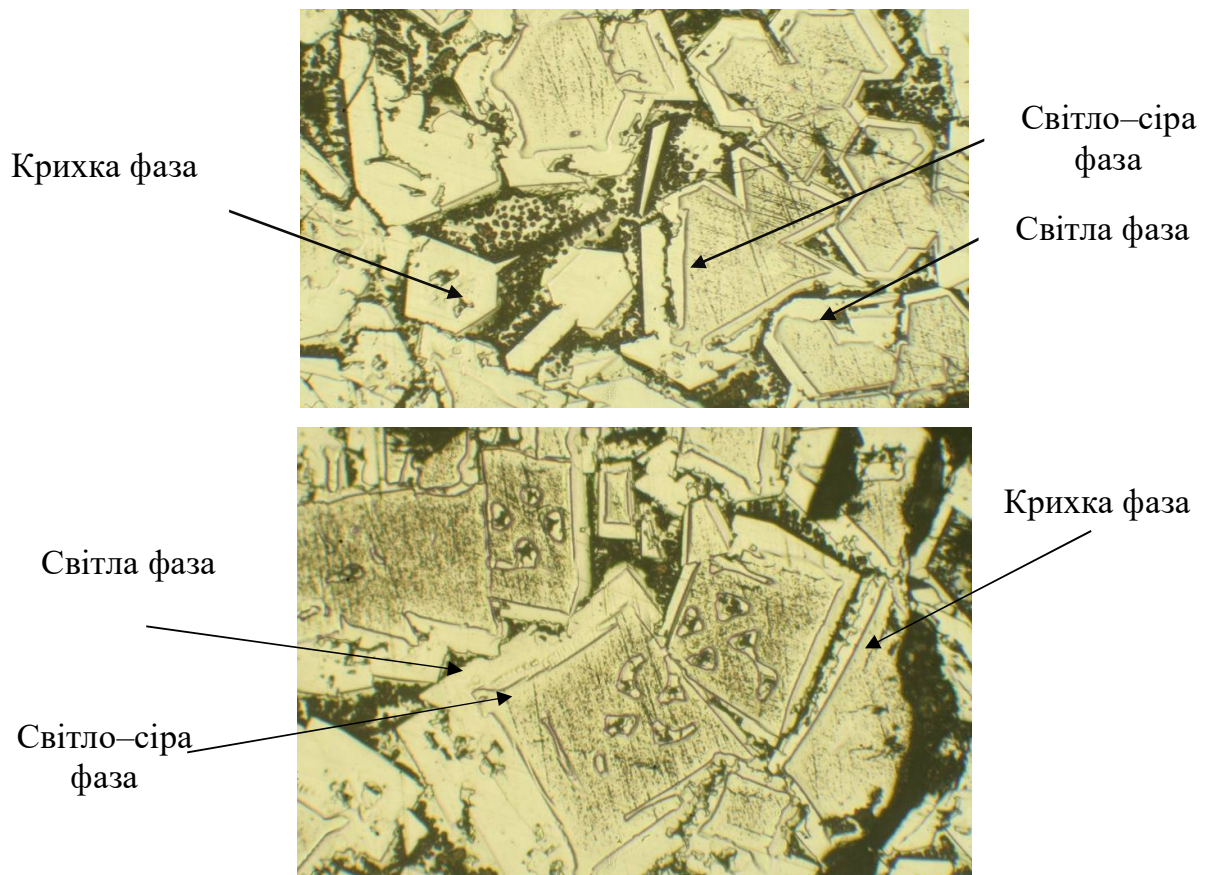


Рисунок – Мікроструктура литого сплаву $\text{Cu}_{37,3}\text{Ti}_{50,2}\text{Hf}_{12,5}$ ($\times 100$ крат) (розріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Hf}} = 3$)

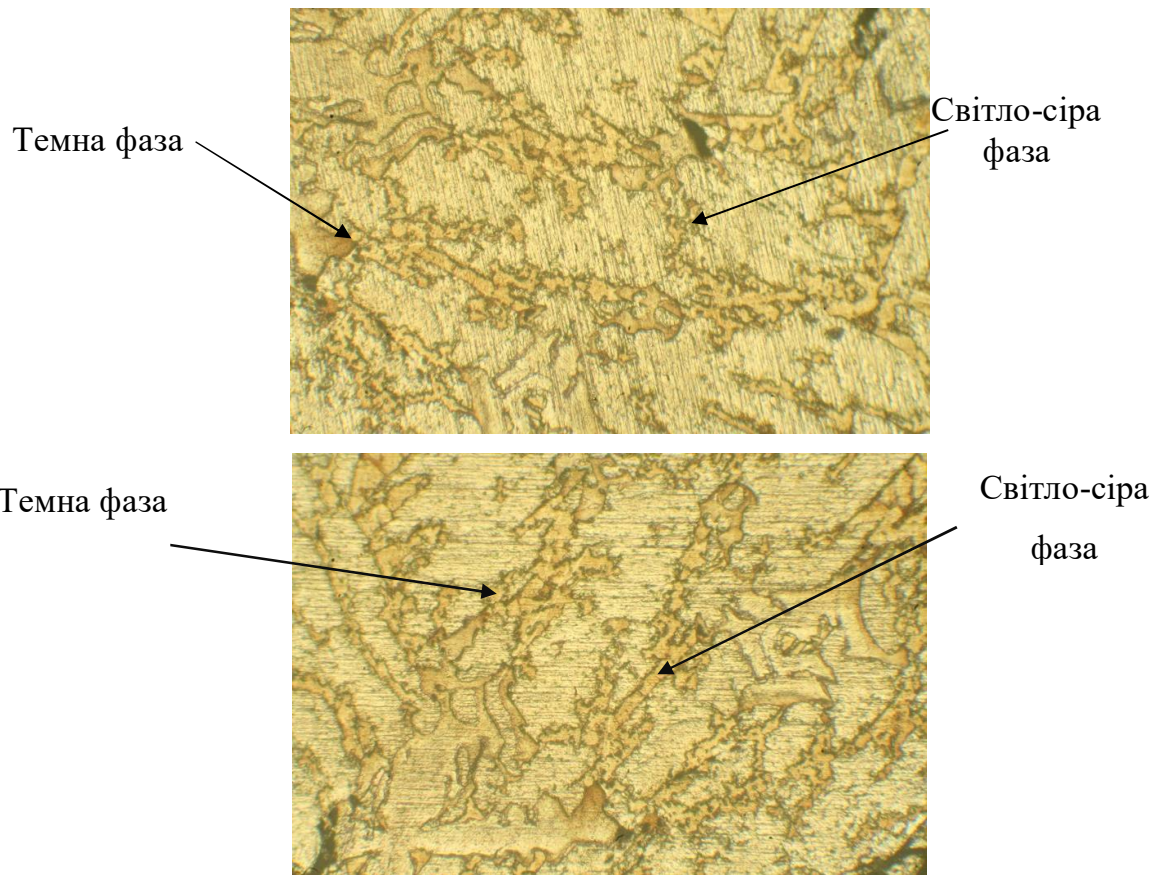


Рисунок – Мікроструктура литого сплаву $\text{Cu}_{30,0}\text{Ti}_{10,1}\text{Hf}_{59,9}$ ($\times 100$ крат) (розріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 3$)

6250 МПа 6530 МПа 5450 МПа 6530 МПа 6860 МПа 5450 МПа

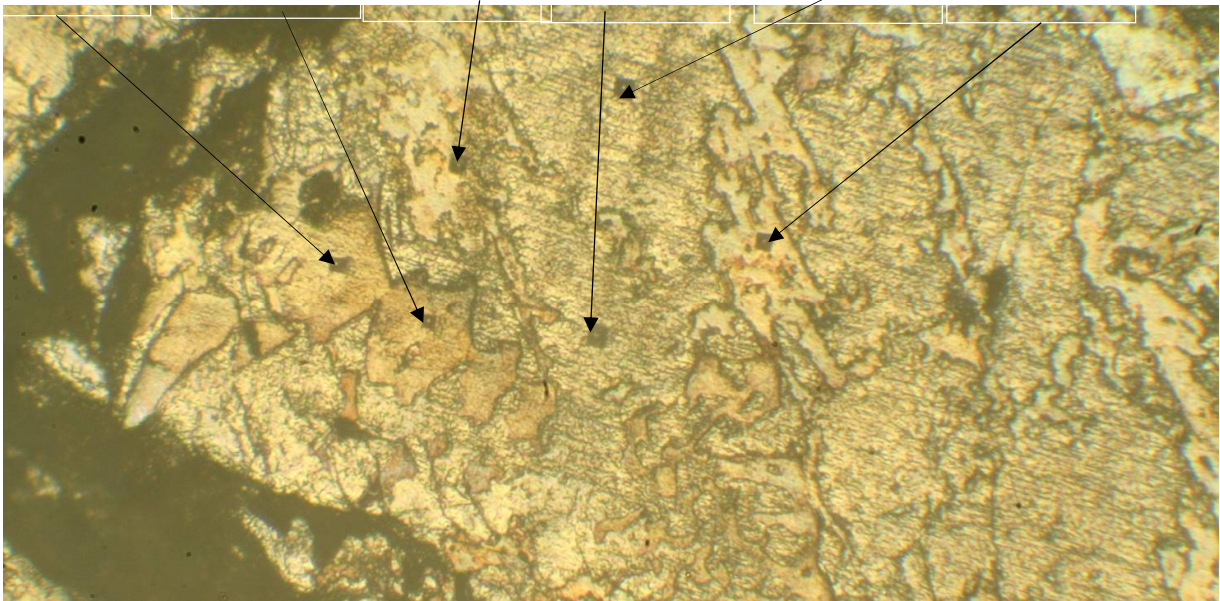


Рисунок – Мікроструктура і мікротвердість фаз сплаву $\text{Cu}_{30,0}\text{Ti}_{10,1}\text{Hf}_{59,9}$ (розріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ti}} = 3$) ($\times 100$ крат)

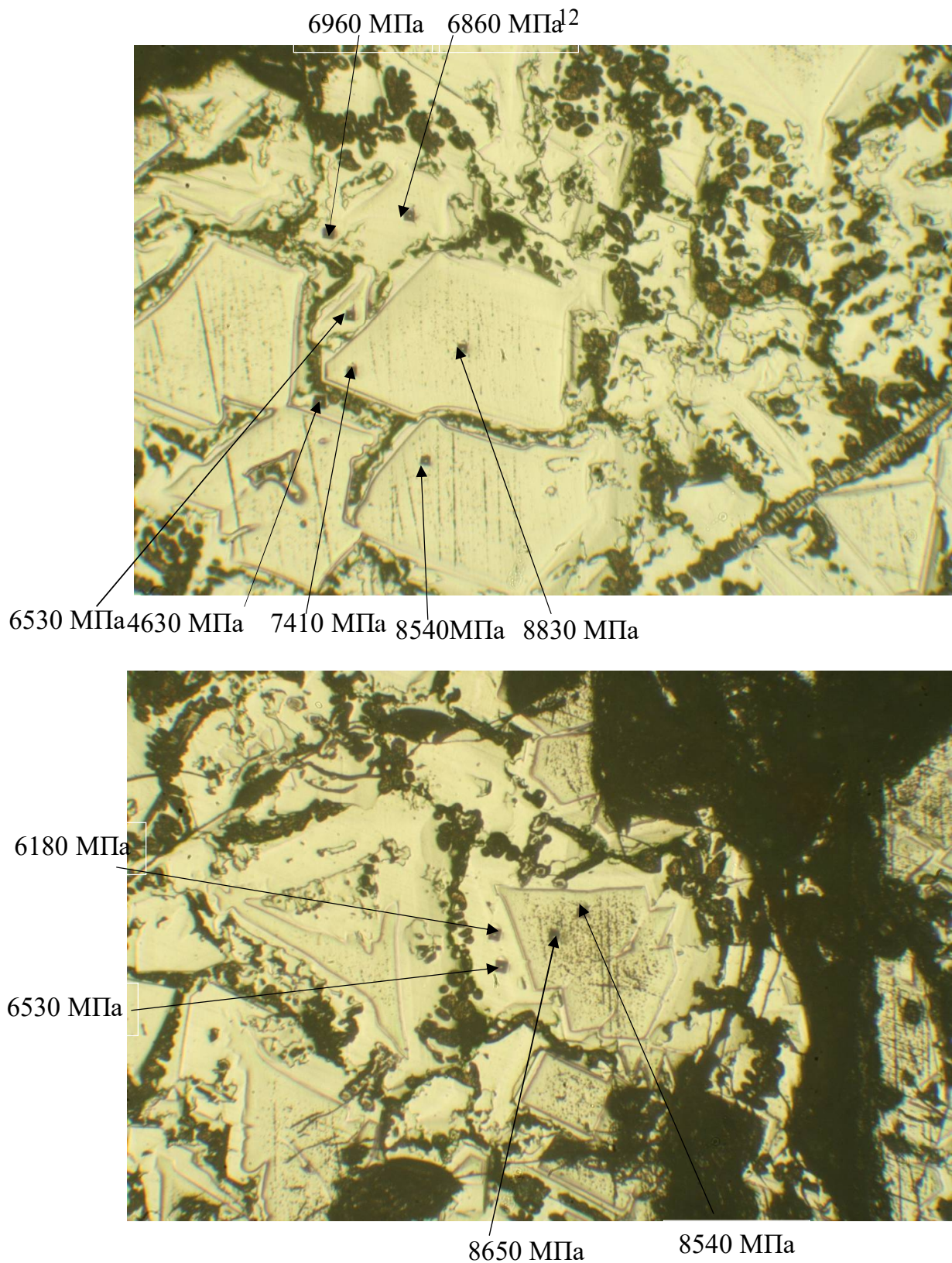


Рисунок 3.12 – Мікроструктура і мікротвердість фаз сплава $\text{Cu}_{37,3}\text{Ti}_{50,2}\text{Hf}_{12,5}$ (розріз $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Hf}} = 3$) ($\times 100$ крат)

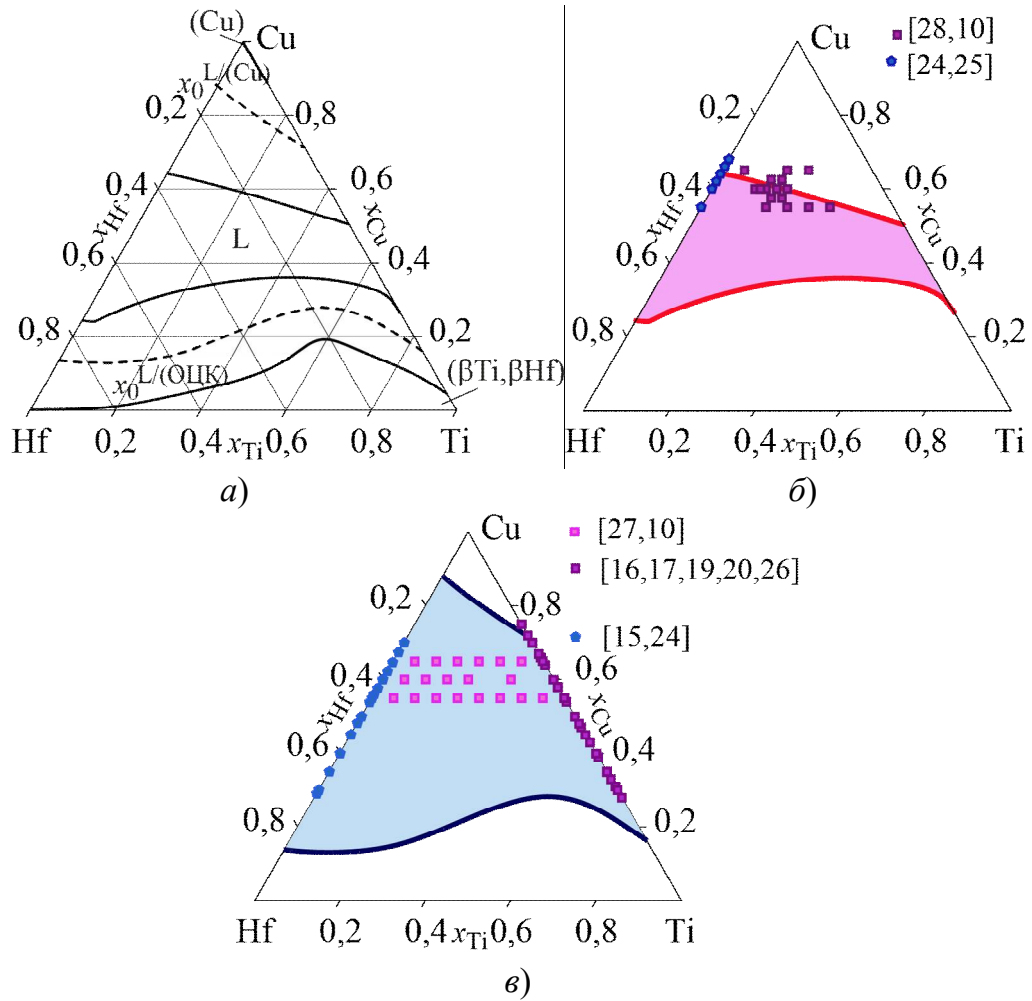


Рисунок – Фазова діаграма метастабільних перетворень за температури 800 К (а), експериментально встановлені склади і прогнозовані концентраційні області отримання швидкозагартованих (б) і об'ємних (в) аморфних сплавів системи Cu–Ti–Hf. Різними символами показані склади аморфних сплавів