

**Турчанін М.А., Агравал П.Г., Водоп'янова Г.О., Корсун В.А.**  
*(ДДМА, м. Краматорськ)*  
**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ СПЛАВІВ ТИТАНУ,  
ЦИРКОНІЮ І ГАФНІЮ**  
E-mail: [pagraval68@gmail.com](mailto:pagraval68@gmail.com)

Фізико-хімічні особливості взаємодії титану, цирконію і гафнію є важливими для розробки високотемпературних конструкційних матеріалів, таких як тугоплавкі високоентропійні сплави, високотемпературні композити на основі високоентропійних карбідних фаз, жароміцні ливарні сплави та інші. Разом з тим, експериментальне дослідження властивостей розплавів системи Ti–Zr–Hf є утрудненим через високі температури плавлення компонентів. В даній роботі термодинамічні властивості рідких сплавів були змодельовані в рамках CALPHAD-методу.

У CALPHAD-методі експериментальна інформація про термодинамічні властивості фаз системи і границі фазових перетворень за їхньою участю конвертується в параметри моделей енергії Гіббса відповідних фаз, які дозволяють розрахувати термодинамічні властивості фаз і діаграму стану системи. У разі необхідності, результати, одержані для систем з меншим числом компонентів, можуть бути екстрапольовані на багатокомпонентні системи. В даній роботі для моделювання термодинамічних властивостей трикомпонентних рідких сплавів Ti–Zr–Hf були використані результати термодинамічних описів двокомпонентних систем Ti–Zr [1], Ti–Hf [2] і Zr–Hf [3]. Розраховані відповідно до [1-3] діаграми стану систем, інтегральні ентальпії змішування  $\Delta_m H$  і термодинамічні активності компонентів  $a_{Me}$  показані на рис. 1.

Діаграми стану систем демонструють утворення необмежених рядів твердих розчинів з ОЦК ґраткою – (β)-фази – між високотемпературними модифікаціями металів і утворення безперервних твердих розчинів з ГПУ ґраткою – (α)-фази – між низькотемпературними модифікаціями металів.

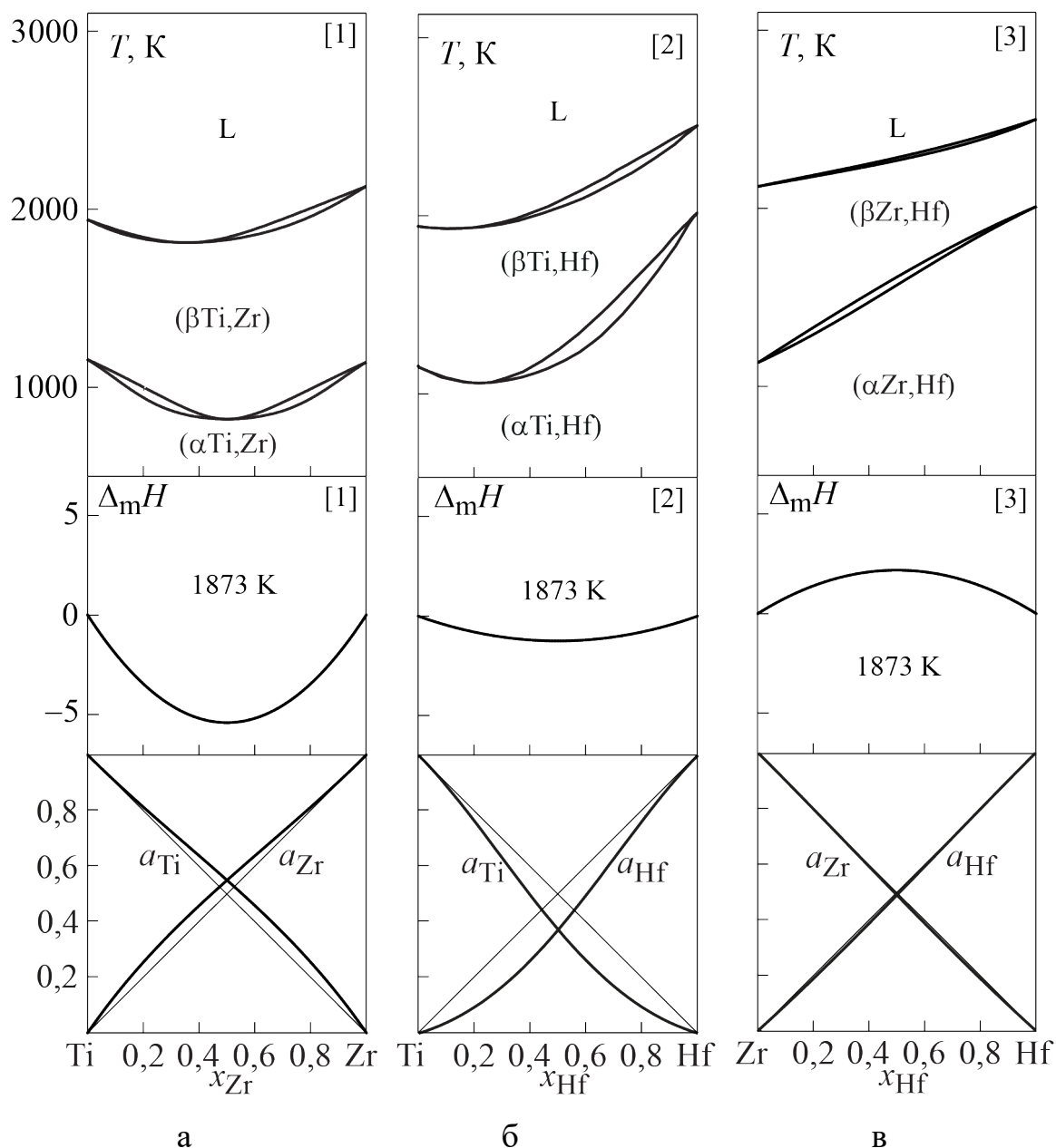


Рис. 1. Діаграми стану, ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (кДж/моль) і термодинамічні активності компонентів  $a_{\text{Me}}$  систем Ti–Zr(а), Ti–Hf(б) і Zr–Hf(в)

Компоненти рідких сплавів демонструють слабку взаємодію. Інтегральна ентальпія змішування характеризується невеликими величинами, і досягає при еквіатомному складі мінімальних значень  $-5,4$  кДж/моль в системі Ti–Zr і  $-1,2$  кДж/моль в системі Ti–Hf, та максимального значення  $2,2$  кДж/моль в системі Zr–Hf. Ізотерми термодинамічних активностей компонентів демонструють незначні відхилення від ідеальності, від’ємні для рідких сплавів Ti–Zr і додатні для рідких сплавів Ti–Hf. Лінії ізотерм термодинамічних активностей компонентів

розплавів Zr–Hf майже не відрізняються від прямих, побудованих у відповідності до закону Рауля.

Використовуючи параметри моделей, представлені в термодинамічних описах [1–3], для інтегральної мольної енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G$  рідких сплавів системи Ti–Zr–Hf був записаний вираз:

$$\Delta_m G = R \cdot T (x_{Ti} \ln x_{Ti} + x_{Zr} \ln x_{Zr} + x_{Hf} \ln x_{Hf}) + x_{Ti} x_{Zr} (-21700 + 14,7 \cdot T) + x_{Ti} x_{Hf} (-4994 - 7,1 \cdot T) + x_{Zr} x_{Hf} (8750 - 4,9 \cdot T), \text{ Дж/моль,}$$

в якому перший доданок описує ідеальну складову енергії Гіббса змішування трикомпонентного розплаву  $\Delta_m G^{id}$ , а інші доданки відповідають внескам двокомпонентних систем в надлишкову енергію Гіббса змішування  $\Delta_m G^{ex}$ . Розраховані відповідно до даної моделі термодинамічні функції змішування трикомпонентних рідких сплавів системи Ti–Zr–Hf при 1900 К показані на рис. 2. Розташування екстремумів функцій позначено на концентраційному трикутнику крапками. Як видно з даного рисунку, надлишкові термодинамічні функції змішування цієї трикомпонентної системи є знакозмінними, що є наслідком суперпозиції незначних за абсолютними значеннями, але протилежних за знаком відповідних функцій у граничних двокомпонентних системах. Інтегральна ентальпія змішування  $\Delta_m H$  демонструє переважно від'ємні значення (рис. 2, а). Від'ємні значення надлишкової ентропії змішування  $\Delta_m S^{ex}$  також охоплюють значну частину концентраційного трикутника (рис. 2, б). Переважно від'ємні значення є властивими і для надлишкової енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G^{ex}$  при 1900 К (рис. 2, в). Концентраційний хід ізоліній надлишкових термодинамічних функцій змішування розплавів системи Ti–Zr–Hf визначається характерними для них слабкими парними взаємодіями.

Як видно з рис. 2, г, мінімальне значення інтегральної енергії Гіббса змішування трикомпонентних рідких сплавів розташовано поблизу еквіатомного складу і становить  $-19,0$  кДж/моль при  $Ti_{0,38}Zr_{0,22}Hf_{0,40}$ . Це дозволяє зробити висновок про визначальний внесок ідеальної складової  $\Delta_m G^{id}$  у значення і

топологію функції  $\Delta_m G$ . Температурна залежність функції  $\Delta_m G$  в системах з таким типом взаємодії компонентів у більшій мірі пов'язана зі зміною її ідеальної складової. Тобто, при зниженні температури термодинамічна стабільність рідких сплавів зменшується пропорційно  $\Delta_m G^{id}$ . Розрахунки показують, що таке зменшення не призводить до незмішуваності рівноважної або рідкої фази навіть при значному переохолодженні.

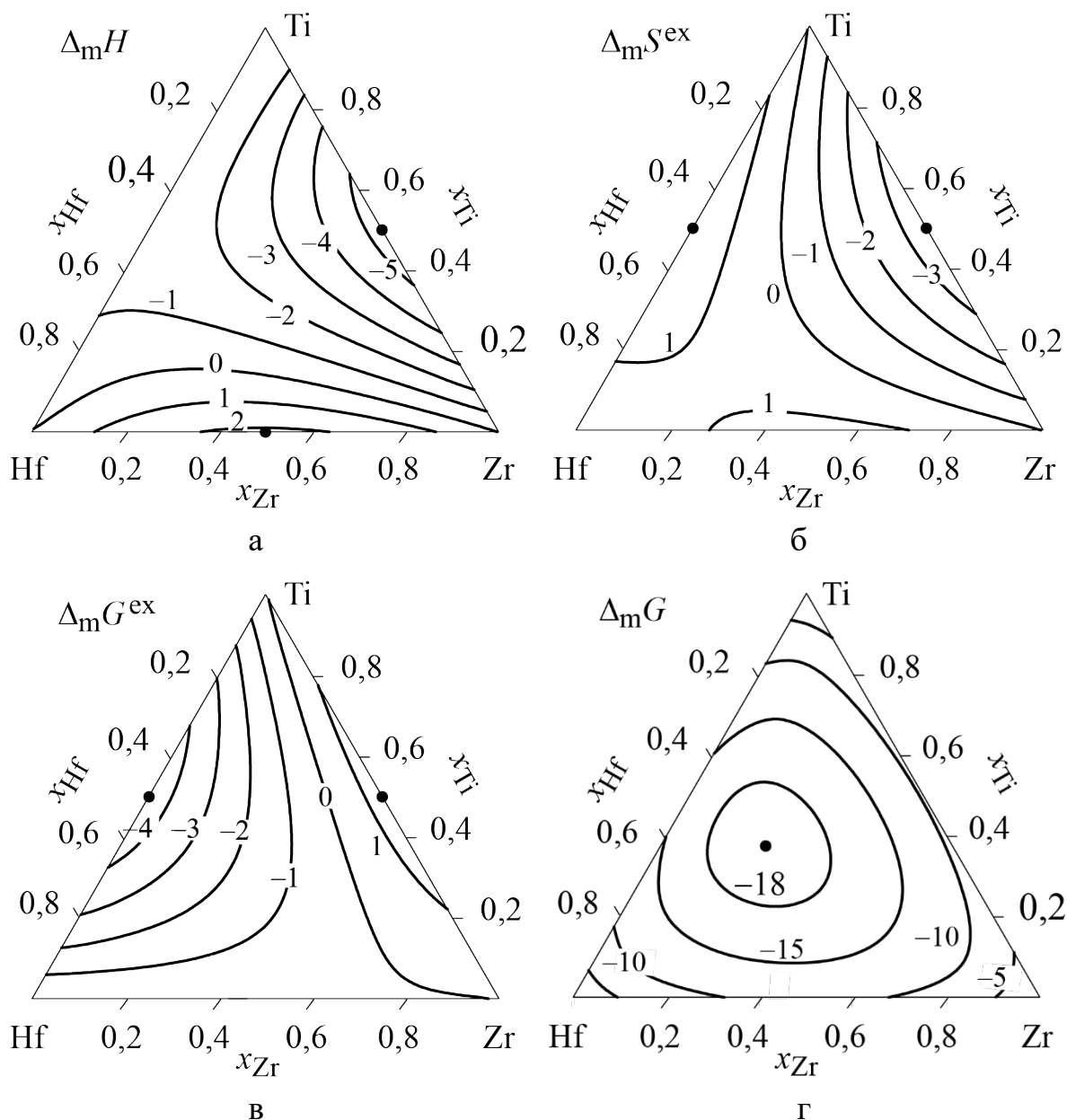


Рис. 2. Термодинамічні функції змішування рідких сплавів Ti–Zr–Hf при 1900 К: а –  $\Delta_m H$ , кДж/моль; б –  $\Delta_m S^{ex}$ , Дж/(моль·К); в –  $\Delta_m G^{ex}$ , кДж/моль; г –  $\Delta_m G$ , кДж/моль

Таким чином, моделювання термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Ti–Zr–Hf продемонструвало слабку взаємодію їхніх компонентів. Для сплавів центральної частини концентраційного трикутника переважно від'ємний внесок надлишкової складової енергії Гіббса змішування  $\Delta_m G^{ex}$  у загальне значення функції  $\Delta_m G$  не перевищує 10 %. Основним фактором, який обумовлює термодинамічну стабільність рідкої фази системи, є внесок ідеальної складової  $\Delta_m G^{id}$ , який і визначає основні риси температурно-концентраційної залежності енергії Гіббса змішування. Зроблені висновки є важливими для подальшого моделювання фазових рівноваг в системі Ti–Zr–Hf і розрахунку її діаграми стану.

#### Література:

1. Turchanin, M. A. Thermodynamic Assessment of the Cu-Ti-Zr System. II. Cu-Zr and Ti-Zr Systems / M. Turchanin, P. Agraval, A. Abdulov // Powder Metall. Met. Ceram. – 2008. – Vol. 47, No.7-8. – P. 428-446.
2. Bittermann, H. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron-hafnium-titanium (B-Hf-Ti) / H. Bittermann, P. Rogl // J. Phase Equilib. – 1997. – Vol. 18, No.1. – P. 24-47.
3. Bittermann, H. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system C-Hf-Zr (Carbon-Zirconium-Hafnium) / H. Bittermann, P. Rogl // J. Phase Equilib. – 2002. – Vol. 23, No. 3. – P. 218-235.

**Устименко А. І., Лук'яненко І. В.**

*(КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ)*

### **ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРИЙОМІВ ДЛЯ УТВОРЕННЯ ГРАДІЄНТНОЇ СТРУКТУРИ ЧАВУННИХ ДЕТАЛЕЙ ФОРМОКОМПЛЕКТУ СКЛОТАРНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

E-mail: [ustymenko@kpi.ua](mailto:ustymenko@kpi.ua)

Дослідження ринку матеріалів формокомплекту склотарної промисловості виокремлює такі найуживаніші матеріали як бронзи, нержавіючі сталі, нікелеві сплави і навіть композити, але найбільшої популярності набули ливарні чавуни, оскільки вироби з них є економічними, доступнішими та простішими у