

Міністерство освіти і науки України  
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Сироватко Юлія Володимирівна**

УДК 538.97:536.77: 538.911

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**«НЕРІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ ГРАНИЦЬ ПОДІЛУ**  
**МІЖ РОЗПЛАВЛЕНИМИ МЕТАЛАМИ І ТВЕРДИМИ ФАЗАМИ**  
**РІЗНОЇ СТРУКТУРИ»**

01.04.07 – фізика твердого тіла  
фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ Ю.В. Сироватко

Науковий керівник

Сухова Олена Вікторівна, доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2017

## АНОТАЦІЯ

**Сироватко Ю.В. Нерівноважні процеси формування границь поділу між розплавленими металами і твердими фазами різної структури.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (104 – фізика та астрономія). – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, 2017.

Дисертація присвячена вивченню закономірностей процесів структуроутворення зон контактної взаємодії на границях поділу між розплавленим металом і твердими фазами, які мають кристалічну, мікрокристалічну або квазікристалічну структуру. Встановлено механізми і кінетику процесів взаємодії на границях поділу розчинно-дифузійного типу між твердими фазами різної структури, що входять до складу сплавів W–C, Al–Co–Ni, Al–Co–Cu, та розплавами на основі заліза, міді й алюмінію.

Структуру та властивості границь поділу вивчали за допомогою методів кількісного металографічного, рентгеноструктурного, мікрорентгено-спектрального, рентгенофлюоресцентного, диференціального термічного аналізів. Було виміряно мікротвердість фаз, проведено випробування на корозію в кислих середовищах, абразивний та газоабразивний знос за температур 293 та 673 К.

Для аналізу нерівноважних процесів на границях поділу вперше застосовано оригінальну методику статистичного аналізу та побудовано дво- і тривимірні графічні моделі структури зон контактної взаємодії. Статистичний метод полягав у віртуальному скануванні оцифрованих мікрофотографій структури сплавів, побудові кривих густини ймовірності потрапляння значень коефіцієнтів відбиття світла від поверхні шліфа під мікроскопом у певний інтервал та розкладанні кривої густини ймовірності на окремі гаусіани. Кожна гаусіана відповідала окремій фазі в структурі зон контактної взаємодії на досліджених границях поділу.



Показано, що в порядку зростання стійкості до дії розплавів на основі заліза, міді й алюмінію тверді фази сплавів W–C, Al–Co–Ni, Al–Co–Cu можна розташувати в такій послідовності: кристалічна фаза → мікрокристалічна фаза → квазікристалічна фаза. Наведено експериментальні результати визначення структури та ширини зон контактної взаємодії на відповідних границях поділу. Показано, що застосування статистичного методу забезпечує більшу точність кількісного металографічного аналізу.

Досліджено зони контактної взаємодії кристалічного твердого сплаву W–C з евтектичним розплавом Fe–C–B–P(–Mo). Показано, що в їх структурі утворюються такі небажані фази, як аустеніт і  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ . За допомогою статистичного методу визначено, що тверда фаза  $\text{W}_2\text{C}$  кристалічної підкладки W–C розчиняється у розплаві Fe–C–B–P(–Mo) з більшою у 20 разів швидкістю, ніж фаза WC. Експериментально визначену швидкість розчинення фаз порівнювали з теоретично розрахованою. Для цього спочатку знаходили залежності ентропії фаз від параметрів розподілу Гауса, отриманих за допомогою статистичного методу. Потім розраховували середньо геометричні частоти коливань атомів твердих фаз. Це дозволяло прогнозувати, яка з фаз буде швидше розчинятися у змочуючому розплаві.

При вивченні взаємодії твердого сплаву W–C, що має мікрокристалічну структуру, з розплавами Fe–C–B–P(–Mo) експериментально встановлено, що розчинність мікрокристалічних фаз зменшується у 1,8–2,0 рази порівняно з кристалічними. Показано, що тверда фаза  $\text{W}_2\text{C}$  мікрокристалічного сплаву W–C розчиняється приблизно у 20 разів швидше у розплавленому металі Fe–C–B–P(–Mo), ніж фаза WC. Цей результат пояснено тим, що швидкість розчинення фаз тим менша, чим менший зсув їх атомів від положення рівноваги під дією розплавленого металу. Середній зсув атомів залежить від лінійних розмірів кристалів. Оскільки розміри кристалів кристалічної фази майже у 25 разів перебільшують розміри мікрокристалічної, середній зсув атомів мікрокристалічної фази від положення рівноваги менший приблизно у 2,2 рази.

Легування змочуючого розплаву Fe–C–B–P молібденом приводить до збільшення коефіцієнта поверхневого натягу розплаву, що зменшує інтенсивність процесів контактної взаємодії при змочуванні кристалічних та мікрокристалічних фаз. Як наслідок, ширина зон контактної взаємодії стає меншою на 15-20 %. Коефіцієнт поверхневого натягу залежить від кількості розчинених у розплаві компонентів, їх концентрації та валентності. З урахуванням цього розраховали коефіцієнти поверхневого натягу у випадках наявності і відсутності Mo у розплаві Fe–C–B–P. Результати розрахунку добре узгоджуються з результатами, отриманими експериментально. А відтак, із застосуванням запропонованого підходу, можливо прогнозувати вплив інших легуючих елементів на інтенсивність процесів контактної взаємодії.

У роботі вивчено границі поділу між квазікристалічними сплавами Al–Co–Ni і Al–Co–Cu та розплавами на основі міді й алюмінію. Розплавлений метал на основі міді при контакті проникає вглиб сплавів по границях квазікристалічної D-фази і викликає її часткове розчинення. Причому квазікристалічна D-фаза перитектичного походження у сплаві Al–Co–Cu розчиняється швидше, ніж така сама первинна фаза у сплаві Al–Co–Ni. Внаслідок цього в структурі зон контактної взаємодії квазікристалічна фаза спостерігається у вигляді окремих включень. Показано, що при контактній взаємодії розплаву на основі алюмінію і квазікристалічного сплаву Al–Co–Cu розплавлений метал майже не проникає вглиб твердого сплаву уздовж границь квазікристалічної фази. Тому зони контактної взаємодії виникають тільки на границях поділу між квазікристалічним сплавом і змочуючим розплавом.

Використовуючи формалізм анізотропії кристалів, пояснено більшу швидкість розчинення кристалічних фаз сплавів Al–Co–Cu та Al–Co–Ni ніж квазікристалічної D-фази. Враховано те, що дисперсійні закони в різних напрямках відмінні один від одного. Також для кристалічної та квазікристалічної фаз відмінні частотні характеристики у різних напрямках. У випадку кристалічних фаз знехтовано зв'язком між шарами. Вирази для вільної енергії та теплоємності квазікристалічних фаз знайдено за допомогою моделі Дебая, а саме

шляхом заміни нескінченної межі інтегрування скінченним значенням частоти коливань атомів. Меншу швидкість розчинення квазікристалічної фази пояснено тим, що її надлишкова теплоємність розподіляється між більшим числом ступеней вільності. З тієї ж причини при взаємодії з алюмінієвим розплавом зменшується розчинність квазікристалічної твердої фази у порівнянні з розчинністю в мідних розплавах.

З урахуванням отриманих експериментальних і теоретичних результатів були створені нові композиційні матеріали. Композиційний матеріал з кристалічним наповнювачем W–C та зв'язкою на основі Fe–C–B–P–Mo є перспективним для експлуатації в абразивних умовах. Для експлуатації в умовах газоабразивного зносу, в тому числі за температури 673 К, рекомендовано використання композиційного матеріалу з мікрокристалічним наповнювачем W–C та зв'язкою Fe–C–B–P–Mo. Для роботи в кислих корозійних середовищах слід застосовувати композиційний матеріал з квазікристалічним наповнювачем Al–Co–Cu та зв'язкою АМг30. Вперше для виготовлення цього матеріалу застосовано метод просочення.

**Ключові слова:** границя поділу, інтенсивність процесів контактної взаємодії, середньогометрична частота коливань атомів, ентропія, теплоємність, вільна енергія Гельмгольца, змочуючий розплав, твердий сплав, кристалічна фаза, мікрокристалічна фаза, квазікристалічна фаза, композиційний матеріал.

## RESUME

***Syrovatko Yu.V.* Non-equilibrium interfacial processes between the molten metals and solid phases of different structures.** – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Candidate's degree thesis in Physics and Mathematics on specialty 01.04.07 – Solid State Physics (104 – Physics and Astronomy). – The Oles' Honchar Dniprov'sk National University, Dnipro, 2017.

Dissertation is devoted to the study of the regularities in structure formation of the contact interaction zones at interfaces between the molten metal and solid phases that have a crystalline, microcrystalline or quasicrystalline structure. The mechanisms and kinetics of the processes of phase formation at dissolution-and-diffusion interfaces between the solid phases of different structure of W–C, Al–Co–Ni, Al–Co–Cu alloys and the melts on the basis of iron, copper or aluminum have been established.

The structure and properties of the interfaces have been examined by quantitative metallographic, X-ray, energy dispersive X-ray, fluorescent X-ray, differential thermal analyses. The microhardness of the phases has been measured, and corrosion tests in acid media, abrasive and gas abrasive test at 293 or 673 R have been conducted.

The original methodology of statistical analysis is first applied to analyze non-equilibrium processes at the interfaces and construct the two- and three-dimensional graphic models of the interfacial zones structure. The statistical method consisted in virtual scanning digitized micrographs of alloys structure, constructing curves of probability density of values appearance of coefficients of reflected light from the polished specimen surface and factoring the probability density curves in separate constituent Gausse's-curves. Each Gausse's-curves corresponds to a definite phase of investigated interfacial zones structure.

It is shown that stability of solid phases of W–C, Al–Co–Ni, Al–Co–Cu alloys exposed to melts based on iron, copper or aluminum increases in the following sequence: crystal–microcrystal–quasicrystal phase. The experimental results of determination of the structure and width of corresponding interfacial zones have been given. The statistical method is shown to assure higher accuracy of quantitative metallographic analysis.

The interfacial zones between the W–C crystalline solid alloy and the eutectic Fe–C–B–P(–Mo) melts have been investigated. It is shown that undesirable phases such as austenite and  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  appear in their structure. By means of statistical method has been determined that  $\text{W}_2\text{C}$  solid phase of the W–C crystalline substrate dissolves in the Fe–C–B–P(–Mo) molten alloys at 20 times higher rate than WC phase. The experimentally determined phase dissolution rate has been compared with theoretically calculated one. For this purpose, firstly, the dependence of phase entropy on Gausse's-distribution parameters determined by statistical method has been found. Then, the average geometric atom vibration frequencies of corresponding phases have been calculated. This approach allows foreseeing phases which dissolve quicker in wetting melt.

At the study of interaction between the microcrystalline W–C alloy and Fe–C–B–P(–Mo) melts, it has been experimentally established that solubility of microcrystalline phases diminishes from 1,8 to 2,0 times as compared to that of crystalline ones. It is shown that  $\text{W}_2\text{C}$  phase of the microcrystalline W–C alloy also dissolves  $\sim 20$  times quicker in the Fe–C–B–P(–Mo) molten metal than WC phase. To explain these results, we have taken into consideration that the less shift of solid phase atoms from equilibrium position under molten metal effect, the lower its dissolution rate. The average atom shift depends on crystals linear size. As sizes of microcrystalline phases are  $\sim 25$  times less than those of crystalline one, the average atoms shift from equilibrium positions for microcrystalline phase is  $\sim 2,2$  times less.

Alloying of Fe–C–B–P wetting melt with molybdenum results in the increase of surface-tension coefficient of melt, which diminishes the intensity of contact interaction processes at wetting of the crystalline and microcrystalline substrates. It follows that the contact interaction zones width also decreases from 15 to 20 pct. The melt surface-tension coefficient depends on the number of dissolved components, their concentration and valency. Taking this into account the surface-tension coefficients have been calculated in the cases of the presence and absence of Mo in the Fe–C–B–P melt. The calculation results are in good compliance with the obtained experimental results. Thus, the applied approach allows us to foresee influence of other alloying elements on the intensity of contact interaction processes.

The interfaces between the Al–Co–Ni or Al–Co–Cu quasicrystalline alloys and the copper- or aluminum-base melts have been investigated. At contact, the Cu-base

molten metal penetrates into alloys along the quasicrystalline D-phase boundaries and causes its partial dissolution. Quasicrystal peritectic D-phase of Al–Co–Cu alloy dissolves quicker than the same primary phase of Al–Co–Ni alloy. As a result, quasicrystal phases are observed as separate inclusions in the structure of contact interaction zones. It is shown that at contact interaction between the Al-base melt and the quasicrystalline Al–Co–Cu alloy the molten metal does almost not penetrate alloys along the boundaries of quasicrystal phase. And consequently, the interfacial zones appear only at the interfaces between the quasicrystal alloy and the wetting melt.

Using formalism of crystal anisotropy, the higher dissolving rate of crystalline phases of Al–Co–Cu and Al–Co–Ni alloys as compared to that of quasicrystal D-phase has been explained. It has been considered that dispersible laws in different directions are different. As well, the frequency characteristics for crystalline and quasicrystal phases are unlike in different directions. In case of crystalline phases, the bonds between the layers may be ignored. The equations for free energy and heat capacity of quasicrystal phases have been calculated by means of Debye's model, namely by the way of replacement of infinite limit of integration by finite value of atom vibration frequency. Lower dissolving rate of quasicrystal phase is explained by distribution of its excess heat capacity among the greater number of freedom degrees. For the same reason the solubility of quasicrystal phases in Al-base melt diminishes as compared to that in copper-base melts.

Based on obtained experimental and theoretical results novel composites have been worked out. The composite reinforced with crystalline W–C filler and Fe–C–B–P–Mo binder is promising for performance in abrasive media. To work in gas abrasive media, at 673 K including, the composite reinforced with microcrystalline W–C filler and Fe–C–B–P–Mo binder has been recommended. The composite reinforced with quasicrystalline Al–Co–Cu filler and AMr30 binder show promise as a material to work in acid corrosion media. The infiltration process has been firstly applied to fabricate this composite.

**Keywords:** *interface, intensity of contact interaction processes, average geometric atom vibration frequency, entropy, heat capacity, Helmholtz free energy, wetting melt, solid alloy, crystal phase, microcrystal phase, quasicrystal phase, composite.*



*Список публікацій здобувача:*

**Статті у наукових виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз**

1. Суховая Е.В. Особенности структурообразования композиционных материалов растворно-диффузионного типа / Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко** // Металлофизика и новейшие технологии. – 2012. – Т. 33. – С. 371–378.

2. Сухова О.В. Особливості процесів розчинення евтектичних фаз WC і W<sub>2</sub>C у зонах контактної взаємодії композиційних матеріалів / О.В. Сухова, **Ю.В. Сыроватко** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т.17. – № 3. – С. 363–367.

**Статті у фахових наукових виданнях України**

3. Суховая Е.В. Влияние фосфора и молибдена на структуру и свойства сплавов Fe–C–B / Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко**, Н.В. Карпенко // Вісник Дніпропетр. університету. Серія Фізика. Радіoeлектроніка. – 2010. – Вип. 17. – Т.18. – № 2 – С. 69–73.

4. Суховая Е.В. Процессы контактного взаимодействия в композиционных материалах с микрористаллическим наполнителем / Е.В. Суховая, В.А. Сыроватко, **Ю.В. Сыроватко** // Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т.9. – № 3. – С. 269–273.

5. Суховая Е.В. Закономерности структурообразования межфазных границ раздела в композиционных материалах / Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко** // Вісник Східноукраїнського націон. університету ім. В. Даля. – 2011. – № 8(162). – С. 177–184.

6. Sukhovaya O.V. X-ray microanalysis of Fe(B,C)-based solid solutions / O.V. Sukhovaya, K.V. Ustinova, **Yu.V. Syrovatko** // Вісник Дніпропетр. університету. Серія Фізика. Радіoeлектроніка. – 2013. – Вип. 20. – Т.21. – № 2. – С. 76–81.

7. Sukhovaya O.V. Structure formation of conventionally solidified Al–Co–Ni and Al–Fe–Ni quasicrystalline alloys / O.V. Sukhovaya, **Yu.V. Syrovatko**, K.V. Ustinova // Вісник Дніпропетр. університету. Серія Фізика. Радіoeлектроніка. – 2014. – Вип 21. – Т.22. – № 1. – С. 112–116.

8. Sukhovaya O.V. Metal matrix composites reinforced with Al–Co–Cu particles / O.V. Sukhovaya, **Yu.V. Syrovatko** // Вісник Дніпропетр. університету. Серія Фізика. Радіoeлектроніка. – 2016. – Вип. 23. – Т.24. – № 1. – С. 53–58.

### Статті у наукових виданнях України

9. Суховая Е.В. Влияние фосфора и молибдена механизм и кинетику формирования границ раздела в композиционных материалах со связкой Fe–B–C / Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко** // Вісник Дніпропетр. націон. ун-ту залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна. – 2010. – Вип. 34. – С. 219–225.

10. Суховая Е.В. Процессы контактного взаимодействия в композиционных материалах с микрокристаллическим наполнителем / Е.В. Суховая, В.А. Сыроватко, **Ю.В. Сыроватко** // Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур: Сб. научн. трудов V междунар. конф. (12-14 октября 2011 г.). – Харьков, 2011. – Т.2. – С. 448–553.

11. Формирование межфазных границ раздела в двухслойных композиционных покрытиях, полученных методом пропитки / Е.В. Суховая, Н.В. Карпенко, **Ю.В. Сыроватко**, Н.С. Лябах // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2011. – № 44. – С. 90–96.

12. Башев В.Ф. Статистический анализ микроструктуры композиционных материалов / В.Ф. Башев, Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко** // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов. – Вып. 64. – Днепропетровск, ПГАСА, 2012. – С. 53–57.

13. **Сыроватко Ю.В.** Статистичний аналіз напружень у структурі просочених композиційних матеріалів / Ю.В. Сыроватко, О.В. Сухова // Вісник Дніпропетр. університету. Серія Ракетно-космічна техніка. – 2012. – Вип. 16(2). – Т. 20. – № 4. – С. 258–263.

14. Суховая Е.В. Управление структурой и свойствами износостойких композиционных материалов / Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко** // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2012. – Вып. 45. – С. 86–93.

15. **Сыроватко Ю.В.** Структурообразование композиционных материалов, упрочненных квазикристаллами / Ю.В. Сыроватко, Е.В. Суховая // Вісник Дніпропетр. університету. Серія Ракетно-космічна техніка. – 2013. – Вип. 17(2). – Т.21. – № 4. – С. 113–121.

16. Суховая Е.В. Структурообразование границ раздела в композиционных материалах, армированных квазикристаллическим сплавом-наполнителем Al–Co–



Сu / Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко** // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2014. – Вып. 47. – С. 58–65.

17. Башев В.Ф. Макрогетерогенные композиционные материалы на основе квазикристаллического сплава  $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$  / В.Ф. Башев, Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко** // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов. Серия «Стародубовские чтения 2015». – 2015. – Вып. 80. – С. 32–37.

18. Башев В.Ф. Разработка состава сплава-связки на железной основе для макрогетерогенных композиционных материалов / В.Ф. Башев, Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко** // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. Серия «Стародубовские чтения 2016» – 2016. – Вып. 90. – С. 34–39.

19. Суховая Е.В. Управление процессами контактного взаимодействия при пропитке макрогетерогенных композиционных материалов на основе железа / Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко** // Вісник Українського матеріалознавчого тов-ва імені І.М.Францевича. – 2016. – Вып. 9. – С. 113–119.

20. Башев В.Ф. Процессы контактного взаимодействия при пропитке квазикристаллических композиционных материалов / В.Ф. Башев, Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко** // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. Серия «Стародубовские чтения 2017». – 2017. – Вып. 96. – С. 24–29.

### Тези і матеріали доповідей

21. Суховая Е.В. Фазовый и структурный состав эвтектических сплавов Fe-C-V, легированных Р и Мо / Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко**, Д.И. Старцев // Сучасні проблеми фізики конденсованого стану: Зб. праць II міжнар. наук. конф. (6-9 жовтня 2010 р., м. Київ). – Київ, 2010. – С. 130–132.

22. Суховая Е.В. Особенности растворения твердых фаз наполнителя при пропитке композиционных материалов / Е.В. Суховая, **Ю.В. Сыроватко**, Д.И. Старцев // Актуальные проблемы физики твердого тела: Материалы V междунар. науч. конф. (18-21 октября 2011, г. Минск). – Минск, 2011. – Т. 2. – С.378–380.

23. Aluminum-based macroheterogeneous composites strengthened by quasicrystal-containing filler / O. Sukhovaya, N. Karpenko, **Yu. Syrovatko**, N.A. Lyabakh // Proc. of the 7<sup>th</sup> Int. Conf. “Materials and Coatings for Extreme

Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization” (24-28 Sept., 2012, Katsively, Ukraine). – Katsively, 2012. – P. 315.

24. **Сыроватко Ю.В.** Применение статистического метода для анализа структуры и свойств композиционных материалов / Ю.В. Сыроватко // Надтверді композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Тези доп. 8-ї конф. молодих вчених та спеціалістів (25-27 жовтня 2016 р., м. Київ). – Київ, 2016. – С. 67–69.

25. Sukhova O. Structure formation of the composites reinforced with crystal, microcrystal and quasicrystal fillers / O. Sykhova, **Yu. Syrovatko** // Space Technologies: Present and Future: Presentations theses of 6<sup>th</sup> International conf., 23-26 May 2017. – Dnipro, 2017. – P. 176.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВСТУП .....                                                                                                                                                                    | 15 |
| РОЗДІЛ 1 ЗАКОНОМІРНОСТІ НЕРІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ НА<br>ГРАНИЦЯХ ПОДІЛУ РОЗЧИННО-ДИФУЗІЙНОГО ТИПУ .....                                                                           | 21 |
| 1.1 Розчинення твердої фази в рідині .....                                                                                                                                     | 21 |
| 1.1.1 Кінетика розчинення .....                                                                                                                                                | 21 |
| 1.1.2 Фактори, що впливають на розчинність .....                                                                                                                               | 24 |
| 1.1.3 Методи дослідження .....                                                                                                                                                 | 28 |
| 1.2 Структура і властивості границь поділу між кристалічними і мікро-<br>кристалічними твердими фазами WC і W <sub>2</sub> C та розплавленим металом ..                        | 32 |
| 1.3 Границі поділу між квазікристалічними сплавами і<br>розплавленими металами. ....                                                                                           | 36 |
| 1.3.1 Структура і властивості квазікристалічних сплавів Al–Co–Cu і<br>Al–Co–Ni та процеси на границях поділу. ....                                                             | 36 |
| 1.3.2 Питома теплоємність квазікристалічних сплавів Al–Co–Cu і<br>Al–Co–Ni та процеси на границях поділу. ....                                                                 | 40 |
| РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....                                                                                                                                           | 49 |
| 2.1 Вивчення процесів контактної взаємодії на границях поділу між<br>розплавом і твердим сплавом .....                                                                         | 49 |
| 2.2 Статистичний метод вивчення границь поділу .....                                                                                                                           | 51 |
| 2.3 Вихідні матеріали. Приготування зразків сплавів і<br>композиційних матеріалів .....                                                                                        | 56 |
| 2.4 Дослідження властивостей композиційних матеріалів .....                                                                                                                    | 58 |
| РОЗДІЛ 3 НЕРІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ НА ГРАНИЦЯХ ПОДІЛУ МІЖ РОЗ-<br>ПЛАВЛЕНИМИ МЕТАЛАМИ І ТВЕРДИМИ ФАЗАМИ З КРИСТАЛІЧНОЮ,<br>МІКРОКРИСТАЛІЧНОЮ ТА КВАЗІКРИСТАЛІЧНОЮ СТРУКТУРАМИ. .... | 62 |
| 3.1 Контактна взаємодія кристалічного сплаву W–C з розплавами<br>на основі Fe–C–B .....                                                                                        | 62 |
| 3.2 Контактна взаємодія мікрокристалічного сплаву W–C з розплавами<br>на основі сплавів Fe–C–B .....                                                                           | 74 |

|                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3 Контактна взаємодія квазікристалічних сплавів Al–Cu–Co і Al–Ni–Co з розплавами на основі міді та алюмінію . . . . .                               | 82  |
| РОЗДІЛ 4 АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ЗОН КОНТАКТНОЇ ВЗАЄМОДІЇ НА ГРАНИЦЯХ ПОДІЛУ МІЖ ТВЕРДИМИ ФАЗАМИ І ЗМОЧУЮЧИМИ РОЗПЛАВАМИ . . . . .                 |     |
| 4.1 Формування контактної зони між кристалічною підкладкою, виготовленою з евтектичного сплаву W–C, і розплавами на основі заліза . . . . .           | 100 |
| 4.1.1 Границя поділу з розплавом Fe–C–B–P . . . . .                                                                                                   | 100 |
| 4.1.2 Границя поділу з розплавом Fe–C–B–P–Mo . . . . .                                                                                                | 106 |
| 4.2 Формування зон контактної взаємодії на границях поділу між мікрокристалічною підкладкою W–C і змочуючим розплавом на основі заліза . .            | 109 |
| 4.3 Особливості формування зон контактної взаємодії між розплавом і квазікристалічними підкладками Al–Co–Cu та Al–Co–Ni . . . . .                     | 112 |
| 4.3.1 Границі поділу, утворені між квазікристалічними підкладками та розплавами на основі міді . . . . .                                              | 112 |
| 4.3.2 Границі поділу, утворені між квазікристалічними підкладками і розплавами на основі алюмінію . . . . .                                           | 123 |
| РОЗДІЛ 5 НЕРІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ НА ГРАНИЦЯХ ПОДІЛУ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ . . . . .                                                                   |     |
| 5.1 Композиційні матеріали зі зв'язками Fe–C–B–P та Fe–C–B–P–Mo, зміцнені кристалічним сплавом-наповнювачем W–C . . . . .                             | 127 |
| 5.2 Композиційні матеріали зі зв'язками Fe–C–B–P(–Mo), зміцнені мікрокристалічним сплавом-наповнювачем W–C . . . . .                                  | 137 |
| 5.3 Композиційні матеріали зі зв'язками на основі міді чи алюмінію, зміцнені квазікристалічними сплавами-наповнювачами Al–Co–Cu чи Al–Co–Ni . . . . . | 144 |
| ВИСНОВКИ . . . . .                                                                                                                                    | 153 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ . . . . .                                                                                                                  | 155 |
| ДОДАТКИ . . . . .                                                                                                                                     | 175 |

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Вивчення нерівноважних процесів, що відбуваються на границях поділу між розплавленим металом і твердою, більш тугоплавкою, фазою, залишається однією з найактуальніших задач фізики твердого тіла. Її вирішення пов'язане із прогнозуванням закономірностей структуроутворення границь поділу між твердою фазою і розплавленим металом.

Значний внесок у дослідження процесів контактної взаємодії на границях поділу зробили такі вчені, як: В.І. Нікітін, Ю.В. Найдич, Г.В. Самсонов, Н.В. Єрьоменко, В. Міссол, А.Ф. Лісовський, Т. Юнг, Д. Джонсон, Б.В. Дерягин, А.Н. Фрумкін і багато інших. Результати досліджень процесів контактної взаємодії мають практичне застосування в першу чергу при створенні композиційних матеріалів. Працездатність цих матеріалів залежить від міцності границь поділу між структурними складовими – наповнювачем і зв'язкою. Процеси контактної взаємодії, що відбуваються між наповнювачем і зв'язкою при просоченні, мають забезпечувати необхідну адгезію структурних складових і не призводити до появи небажаних крихких фаз на границях поділу. Отже, необхідно шукати засоби управління структурою та властивостями композиційних матеріалів з метою отримання заданої інтенсивності процесів контактної взаємодії між наповнювачем і зв'язкою. А відтак, очевидно є актуальність досліджень, спрямованих на вивчення закономірностей нерівноважних процесів на границях поділу між розплавом з твердими фазами, що мають кристалічну, мікрокристалічну або квазікристалічну структури.

На цей час широку увагу дослідників привертає використання як наповнювача квазікристалічної фази. Незважаючи на зростаючий потік наукової інформації про квазікристали, в літературі недостатньо висвітлений механізм процесів контактної взаємодії на границі поділу між твердою квазікристалічною фазою і розплавленим металом, що додає актуальності даному дослідженню.

Для більш детального вивчення процесів контактної взаємодії важливо не тільки експериментально дослідити структуру і властивості границь поділу, але

й прогнозувати характер та інтенсивність процесів, що там відбуваються. Саме розгляду цих питань й присвячено дисертацію.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась згідно з планами науково-дослідних робіт у рамках держбюджетних наукових тем: «Ресурсозберігаючі композиційні матеріали з самовпорядкованими границями поділу та квазікристалічним зміцненням» (№ держреєстрації 0107U000534, 2007-2009 рр.), «Нові високоефективні матеріали з мікрокристалічним і квазікристалічним зміцненням та методи регулювання їх властивостей» (№ держреєстрації 0110U001294, 2010-2012 рр.), «Сплави, покриття та композиційні матеріали з квазікристалічною, мікро- та нанокристалічною будовою» (№ держреєстрації 0113U003043, 2013-2014 рр.).

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей формування структурно-фазового складу границь поділу розчинно-дифузійного типу між розплавленими металевими сплавами та твердими фазами, що різняться структурою та стійкістю до дії розплавів.

Для досягнення цієї мети були поставлені наступні **завдання дослідження**:

1. Вивчити вплив кристалічної, мікрокристалічної та квазікристалічної структури твердих фаз на процеси структуроутворення границь поділу з розплавленими металами.

2. Розробити метод статистичного аналізу та побудувати графічні моделі структури зон контактної взаємодії між розплавленими металами та твердими фазами, що мають різну структуру та стійкість до дії розплавів.

3. Запропонувати аналітичні рішення, які дозволяють прогнозувати розвиток процесів контактної взаємодії на границях поділу між розплавленим металом і твердими фазами різної структури.

4. Визначити шляхи управління інтенсивністю процесів контактної взаємодії на границях поділу розчинно-дифузійного типу, в тому числі у структурі композиційних матеріалів.

*Об'єкт дослідження* – нерівноважні процеси на границях поділу розчинно-дифузійного типу між металевими розплавами на основі заліза, міді та алюмінію та твердими фазами сплавів W–C, Al–Co–Ni, Al–Co–Cu, що мають кристалічну, мікрокристалічну та квазікристалічну структури.

*Предмет дослідження* – взаємозв'язок закономірностей формування структури та властивостей границь поділу розчинно-дифузійного типу зі структурою та стійкістю твердих фаз до дії розплавлених металів.

*Методи дослідження:* мікроструктурний аналіз, кількісний металографічний аналіз, статистичний аналіз, рентгеноструктурний аналіз, растрова електронна мікроскопія, рентгенофлюоресцентний аналіз, мікрорентгеноспектральний аналіз, диференціальний термічний аналіз, мікродюрOMETричний аналіз, випробування на корозію, абразивний і газоабразивний знос.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. *Вперше встановлено механізми і кінетику процесів фазоутворення на границях поділу розчинно-дифузійного типу між твердими фазами різної структури, що входять до складу сплавів W–C, Al–Co–Ni, Al–Co–Cu, та розплавами на основі заліза, міді та алюмінію.* Інтенсивність процесів контактної взаємодії пов'язано зі середньгеометричною частотою коливань атомів твердих фаз. Різницю частот коливань атомів кристалічної та мікрокристалічної фаз пояснено меншою ентропією мікрокристалічної фази, а кристалічної та квазікристалічної фаз – надлишковою теплоємністю та більшим числом ступенів вільності квазікристалічної фази.

2. *Вперше визначено стійкість твердих фаз, що мають кристалічну, мікрокристалічну та квазікристалічну структури, до дії розплавлених металів.* Для аналізу нерівноважних процесів на границях поділу вперше застосовано оригінальну методику статистичного аналізу та побудовано дво- і тривимірні графічні моделі структури зон контактної взаємодії. Показано, що в порядку зростання стійкості до дії розплавів тверді фази можна розташувати в такій послідовності: кристалічна → мікрокристалічна → квазікристалічна фаза.



3. Розроблено аналітичні рішення, які дозволяють прогнозувати швидкість розчинення твердих фаз залежно від складу металевого розплаву та розмірів кристалів твердих фаз у рамках теорії слабких розчинів.

4. Вперше розроблено теоретичні підходи до створення композиційних матеріалів із високими експлуатаційними характеристиками в умовах абразивного та газоабразивного зносів, впливу кислих середовищ, які дозволяють управляти процесами контактної взаємодії між наповнювачем і зв'язкою при просоченні композиційних матеріалів за рахунок комбінації фаз різної структури та стійкості у структурі наповнювача.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Запропоновано способи управління структурою і властивостями границь поділу, що утворюються між твердими фазами і розплавленим металом, та прогнозування розчинності твердих фаз у розплавах за даних умов. На основі отриманих результатів щодо стійкості кристалічних, мікрокристалічних та квазікристалічних фаз до дії розплавленого метала, запропоновано склад і технологію виготовлення композиційних матеріалів з кристалічним наповнювачем для роботи в абразивних середовищах, з мікрокристалічним – для роботи в газоабразивних середовищах, з квазікристалічним – для роботи в корозійних середовищах.

Результати досліджень використовуються у науково-дослідній роботі кафедри експериментальної фізики та фізики металів Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара. Вони впроваджені в навчальний процес кафедри для підготовки бакалаврів та магістрів за спеціальністю «Фізика та астрономія» при викладанні дисциплін «Фазові перетворення в конденсованих середовищах», «Прикладне матеріалознавство», «Фізика атома», «Термодинаміка та кінетика фазових перетворень».

**Особистий внесок здобувача.** Об'єкти дослідження обрано дисертантом разом з науковим керівником д.т.н., професором О.В. Суховою. Автор здійснив самостійний пошук та аналіз літературних даних, які стосуються дисертаційного дослідження. Разом із науковим керівником обговорено тему, задачі і результати

дослідження, вибір експериментальних методик та теоретичних підходів для розрахунків.

Високотемпературний диференціальний термічний аналіз здійснено за допомогою к.ф.-м.н. Карпенко Н.В., рентгеноструктурний аналіз – разом з інж. Головка В.О. Зразки для мікроструктурних досліджень виготовлені разом з н.с. Бутенко В.Ф. Випробування на абразивну та газоабразивну зносостійкість виконували в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона за сприяння проф. Рябцева І.О., корозійні дослідження виконані к.х.н. Федаш В.П.

Дисертантом розроблено статистичний метод визначення структури та властивостей сплавів, зроблено фотографії мікроструктур, проведено кількісний металографічний та мікродюрOMETричний аналізи зразків сплавів. Виконано теоретичне обґрунтування результатів експериментальних досліджень. Одержані результати обговорено з науковим керівником, сформульовано висновки та практичні рекомендації. Права співавторів у спільних публікаціях не порушено.

#### **Апробація результатів роботи.**

Основні наукові результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на наступних конференціях: X–XXIII, XXVII Міжнародних науково-технічних конференціях «Стародубовские чтения» (Дніпропетровськ, 2010–2013, 2016, 2017); V Міжнародній науковій конференції «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» (Харків, 2011); III Міжнародній науковій конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 2012); науково-технічній конференції молодих вчених і студентів «Молода академія» (Дніпропетровськ, 2012), II Всеукраїнській конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (Київ, 2011). Результати роботи висвітлені у матеріалах конференцій: II Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 2010); V Міжнародної конференції «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2011); IV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми прикладної фізики» (Севастополь,

2011); 7<sup>th</sup> International Conference «Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization» (Katsively, 2012); VI, VII–IX конференцій молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття, властивості, застосування» (Київ, 2012, 2014, 2016); Міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні матеріали та зміцнювальні технології» (Маріуполь, 2012); 9-ї, 10-ї Міжнародних конференцій студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (Київ, 2016, 2017); Міжнародної науково-технічної конференції «Университетская наука 2016» (Маріуполь, 2016); наукової конференції «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем» (Київ, 2016), 6-ої Міжнародної конференції «Космические технологии: настоящее и будущее» (Дніпро, 2017).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 25 наукових праць: 20 статей, з них 8 – у спеціалізованих фахових виданнях України, у тому числі 2 – у виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз даних «Scopus», «Web of Science» та «Index Copernicus», та 5 публікацій у матеріалах конференцій.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку використаних літературних джерел з 195 найменувань. Роботу викладено на 190 сторінках. Обсяг основного тексту 142 сторінок. Робота містить 75 рисунків та 20 таблиць, 4 додатки.

## **РОЗДІЛ 1 ЗАКОНОМІРНОСТІ НЕРІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ НА ГРАНИЦЯХ ПОДІЛУ РОЗЧИННО-ДИФУЗІЙНОГО ТИПУ**

За видами міжфазної взаємодії границі поділу можуть бути поділені на три наступні класи [1]:

- 1) тверда і рідка фази взаємно нерозчинні і не утворюють хімічних сполук;
- 2) тверда і рідка фази утворюють одна з одною тверді розчини і не утворюють хімічних сполук;
- 3) тверда і рідка фази взаємодіють одна з одною з утворенням хімічних сполук.

Залежно від лімітуючої стадії процесу формування границь поділу виділяють декілька типів взаємодії, які приводять до утворення різних видів границь між твердою і рідкою фазами [2]. Дослідження швидкостей процесів утворення зв'язків за рахунок розчинення, дифузії, хімічної реакції дозволяє встановити переважаючий вид з'єднання і класифікувати його за цією ознакою.

Якщо процес утворення зв'язків обмежується слабкою хімічною взаємодією, утворюється так званий адгезійний зв'язок або бездифузійне з'єднання [3]. Адгезійне з'єднання виникає при контакті неметалів з металами, металів, які не взаємодіють в рідкому стані, а також у разі різкої зупинки процесу контактної взаємодії між контактуючими фазами.

Процес утворення розчинно-дифузійної границі поділу включає наступні стадії: розчинення твердої фази в рідкій; взаємна дифузія атомів твердої фази і розплаву; виділення з розплаву компонента, насичуючого розплав; твердофазна дифузія після кристалізації розплаву [4].

### **1.1 Розчинення твердої фази в рідині**

#### **1.1.1 Кінетика розчинення**

Згідно з автором [4] процес розчинення твердого тіла в рідині складається з двох стадій. По-перше, відбувається розрив зв'язків атомів у кристалічній ґратці твердого тіла і утворення нових зв'язків з атомами рідкого металу та іншими атомами, що вже знаходяться у розчині. Ця стадія процесу перебігає у

граничному шарі рідкого металу. По-друге, відбувається дифузія розчинених атомів в об'єм розчину через граничний шар рідкого металу. Швидкість перебігу процесу розчинення в цілому визначається або швидкістю переходу атомів у граничний шар, або швидкістю дифузії в рідкому металі залежно від того, яка із швидкостей менша [5, 6].

Для процесу розчинення, який визначається першою стадією, автор [4] отримав наступну формулу:

$$n = n_{\infty} \left( 1 - \exp \left( - \frac{\omega_T \rho}{n_{\infty}} \cdot \frac{S}{V_P} \cdot t \right) \right), \quad (1.1)$$

де  $n_{\infty}$  – концентрація насичення,  $t$  – час,  $S$  – площа поверхні,  $\rho$  – поверхнева густина твердого тіла,  $V_P$  – об'єм рідкого металу,  $\omega_T$  – імовірність переходів атомів твердого тіла в рідкий метал за одиницю часу з ділянки поверхні площею  $S$ .

Для кінетичного рівняння, що описує контрольований другою стадією процес розчинення, автор [4] запропонував вираз

$$n = n_{\infty} \left( 1 - \exp \left( - \frac{D}{\delta} \cdot \frac{S}{V_P} \cdot t \right) \right), \quad (1.2)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії атомів у рідкому металі,  $\delta$  – товщина граничного шару.

Крім двох наведених граничних випадків можливий і проміжний, коли швидкість розчинення залежить і від швидкості переходу атомів у розчин, і від швидкості дифузії. Для цього випадку кінетичне рівняння записується наступним чином:

$$n = n_{\infty} \left( 1 - \exp \left( - \frac{\frac{\omega_T \rho}{n_{\infty}} \cdot \frac{D}{\delta}}{\frac{\omega_T \rho}{n_{\infty}} + \frac{D}{\delta}} \cdot \frac{S}{V_P} \cdot t \right) \right). \quad (1.3)$$

Рівняння (1.3) є більш загальним і переходить у (1.1), якщо  $D/\delta \gg \omega_T \rho / n_{\infty}$ , і в (1.2), якщо нерівність зворотна.

Із зіставлення рівнянь (1.1), (1.2) і (1.3) випливає, що кінетика розчинення

незалежно від того, яка стадія є визначальною, характеризується аналогічними залежностями. У будь-якому разі розчин досягає насичення за експоненціальним законом. Відміна полягає тільки в одному з співмножників показника експоненти. Цей співмножник називається константою швидкості розчинення  $\alpha$ . А відтак загальний вигляд кінетичного рівняння розчинення буде

$$n = n_{\infty} \left( 1 - \exp \left( -\alpha \cdot \frac{S}{V_p} \cdot t \right) \right). \quad (1.4)$$

Рівняння (1.4) показує, що кінетика розчинення твердого тіла в рідині залежить від фізичних властивостей, а також від величини поверхні контакту і об'єма речовини, що розчиняється. Експериментальними роботами [7-13] встановлено, що процес розчинення у більшості випадків контролюється другою стадією, тобто дифузією атомів розчиненого твердого тіла в рідкому металі.

У роботі [14] експериментально була отримана залежність константи швидкості розчинення від температури у вигляді

$$\alpha = \alpha_{от} \cdot \exp \left( -\frac{Q_{\alpha}}{RT} \right), \quad (1.5)$$

де  $T$  – абсолютна температура,  $Q_{\alpha}$  – енергія активації,  $R$  – газова стала,  $\alpha_{от}$  – константа. Залежність типа (1.5) виконується для розчинення, яке визначається і першою, і другою стадіями.

З підвищенням температури розчинність зростає. У момент насичення хімічні потенціали компонентів нерозчинених твердих фаз  $\mu_T$  і рідини  $\mu_P$  стають рівними

$$\mu_T = \mu_P. \quad (1.6)$$

При насиченні справджується рівність

$$n_{\infty} = \exp \left( \frac{\Delta S}{R} \right) \cdot \exp \left( -\frac{\Delta H}{RT} \right), \quad (1.7)$$

де  $\Delta H$  – надлишок парціального молярного тепловмісту розчиненої речовини в

розчині порівняно з її молярним тепловмістом у твердому стані при тій же температурі,  $\Delta S$  – надлишкова парціальна молярна ентропія в розчині.

Таким чином, температурна залежність рівноважної розчинності твердого тіла в рідкому металі виражається експоненціальною функцією.

### 1.1.2 Фактори, що впливають на розчинність

Великий обсяг роботи з узагальнення даних щодо розчинності у рідких металах зроблено Кериджем [15]. Автор розглянув 541 систему тверде тіло – рідкі метали. Відомості про розчинність для кожної системи обиралися за одного значення температури. Були побудовані діаграми залежності концентрації насичення за відповідних температур від величини атомного номера твердого тіла. Усього Кериджем було розглянуто 19 таких діаграм [4]. Виявилося, що на кожній діаграмі чітко виділяються декілька піків розчинності. Таким чином, розчинність у рідких металах є періодичною функцією атомного номера і залежить від будови атомів металу, що розчиняється. У зв'язку з тим, що теплота і температура плавлення, як і розчинність, є періодичними функціями атомного номера елементів та пов'язані з енергією кристалічної ґратки, Керидж вважає, що використання тільки цих фізичних сталих дозволить розрахувати величину розчинності. Автор запропонував метод, який базується на застосуванні рівняння

$$\ln n_{\infty} = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \left( \frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T} \right), \quad (1.8)$$

де  $\Delta H_{пл}$  – прихована теплота плавлення твердого тіла, що розчиняється,  $T_{пл}$  – його температура плавлення.

Експериментальні дані [16] показують, що теплота розчинення більша за теплоту плавлення, причому у окремих твердих фаз у декілька разів. Теплота плавлення є одним з факторів, що впливають на величину рівноважної концентрації розчину. Автори [17-20] вказують, що розчинність і поверхнева



концентрація на границі поділу тим більша, чим менший коефіцієнт поверхневого натягу. У свою чергу, поверхневий натяг залежить від валентності [21]

$$d\sigma = \frac{(\varepsilon - 1)e^2}{\varepsilon(\varepsilon + 1)v} \sum_a \ln \frac{1}{\kappa a_a} d(z_a^2 c_a), \quad (1.9)$$

де  $\varepsilon$  – діелектрична проникність середовища,  $z_a$  – валентність іона,  $1/\kappa$  – радіус екранування,  $v$  – молекулярний об'єм розчинника,  $c_a$  – концентрація іонів у глибині розчину,  $a_a$  – величина, порядку атомного розміру.

Це підтверджує слушність висновку про залежність розчинності у рідких металах від атомного номера твердого тіла, що розчиняється [22, 23].

Вплив структури твердого тіла на характер і швидкість процесів розчинення проявляється у випадку, коли процес розчинення визначається швидкістю переходу через міжфазну границю атомів, що розчиняються.

Стала швидкості розчинення при цьому дорівнює [25, 26]

$$\alpha = \omega_T \cdot \frac{\rho}{n_\infty}. \quad (1.10)$$

Імовірність переходу атома в розчин  $\omega_T$  тим більша, чим менш щільно упакована площина. Імовірність відриву будь-якого поверхневого атома за одиницю часу, яка входить у формулу (1.10) для константи швидкості розчинення, може бути визначена з виразу

$$\omega_T = \eta \cdot e^{-\frac{U}{RT}}, \quad (1.11)$$

де  $\eta$  – частота коливань поверхневого атома навколо положення рівноваги;  $U$  – робота, яку необхідно виконати для того, щоб вирвати поверхневий атом з положення рівноваги і видалити його в розплав, тобто енергія розчинення. З виразу (1.11) випливає, що одним із факторів, які впливають на розчинність, є частота коливань атомів речовини, що розчиняється. Також експериментальні дані показують, що можливе розчинення твердих тіл з різною швидкістю в різних кристалографічних напрямках [27].

Для опису процесів розчинення твердих фаз у розплавах автор [21] використовує модель сильно анізотропних кристалів. Вільна енергія твердого тіла записується у вигляді

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_{\alpha} \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\alpha}/T}), \quad (1.12)$$

де  $N\varepsilon_0$  – енергія всіх атомів тіла в положенні рівноваги,  $N$  – число елементарних комірок у кристалічній ґратці,  $\omega_{\alpha}$  – частота коливання  $\alpha$ -го атома.

У граничному випадку високих температур для вільної енергії твердого тіла автор отримав формулу

$$F = N\varepsilon_0 - 3NvT \ln T + 3NvT \ln \hbar\varpi, \quad (1.13)$$

де  $v$  – число атомів в одній комірці,  $\hbar$  – стала Планка.

Середня геометрична частота коливань атомів  $\varpi$  визначається виразом

$$\ln \varpi = \frac{1}{3Nv} \sum_{\alpha} \ln \omega_{\alpha}. \quad (1.14)$$

З (1.13) автор знаходить вирази для ентропії  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ , енергії  $E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$  та теплоємності  $C = \frac{\partial E}{\partial T}$ . Для даного випадку високих температур теплоємність буде рівною  $C = 3Nv$ .

Оскільки у виразі (1.13) вільна енергія тіла залежить від середньої геометричної частоти коливань атомів, остання буде визначатися теплоємністю. Отже, інтенсивність процесів контактної взаємодії і швидкість розчинення фаз твердого тіла в розплавах буде залежати від теплоємності.

Так як швидкість процесу розчинення твердого сплаву в рідкому пов'язана з характером коливань атомів кристалічної ґратки, тому важливо розглянути механізм коливань [28]. У своїх роботах автор [29] розглядає пружні коливання атомів у кристалах в області коротких пружних хвиль, коли довжина хвилі може бути співставлена зі сталою ґратки кристала. Розглядається розповсюдження пружних хвиль за напрямками, для яких пружна хвиля є або тільки поперечною,

або тільки поздовжньою. Для цих окремих випадків розповсюдження пружних хвиль математичний опис є досить простим. Із співвідношень між частотою  $\omega$  і хвильовим вектором  $k$  можна оцінити сили зв'язку між атомними площинами.

Атомні площини зсуваються як одне ціле паралельно або перпендикулярно хвильовому вектору  $k$ , зсув площини  $s$  з положення рівноваги може бути описаний за допомогою величини  $u_s$ , яка характеризує величину зсуву [29]. В результаті на площину  $s$  діє сила  $F_s$

$$F_s = \sum_p B_p (u_{s+p} - u_s), \quad (1.15)$$

де  $u_{s+p} - u_s$  – різниця зсувів площини,  $B_p$  – силова стала для площин, що знаходяться на відстані  $p$ ,  $F_s$  – сила, що діє на один атом у площині  $s$ .

Величина потенціальної енергії

$$U(R) = U(R_0) + \left( \frac{dU}{dR} \right)_{R_0} \Delta R + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_0} (\Delta R)^2 + \dots, \quad (1.16)$$

де  $U(R_0)$  – потенціальна енергія системи, яка складається з двох атомів, що знаходяться у стані рівноваги на відстані  $R_0$ ,  $\Delta R$  – збільшення відстані між атомами.

Силовa стала визначається співвідношенням  $F_s = -B_p \Delta R$ , і для неї було записано

$$B_p = \left( \frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_0}. \quad (1.17)$$

Для того, щоб отримати силову сталу  $B_p$ , треба врахувати внески від усіх пар атомів у двох площинах, потім розділити на число атомів в одній площині. Рівняння руху площини  $s$  було записано у вигляді

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_p B_p (u_{s+p} - u_s), \quad (1.18)$$

де  $M$  – маса атома. Рішення рівняння (1.18) у формі поперечної хвилі має вигляд

$$u_{s+p} = u e^{i(S+p)ka} e^{-i\omega t}, \quad (1.19)$$

де  $a$  – відстань між площинами,  $\kappa$  – хвильовий вектор. Підстановою (1.19) у (1.18) отримано

$$\omega^2 M = -\sum_P C_P (e^{iPka} - 1). \quad (1.20)$$

Якщо примітивний базис містить тільки один атом, то з трансляційної симетрії виходить, що  $C_P = C_{-P}$ , і (1.20) можна перегрупувати наступним чином:

$$\omega^2 M = -\sum_{P \neq 0} C_P (e^{iPRa} + e^{-iPka} - 2). \quad (1.21)$$

З (1.21) отримано дисперсійний закон

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{P \neq 0} C_P (1 - \cos pKa). \quad (1.22)$$

Даний вираз для дисперсійного закону можна використати для визначення впливу розмірів кристалів на їх розчинність у розплавах.

### 1.1.3 Методи дослідження процесів розчинення

#### а) Метод краплі

Томас Юнг уперше сформулював закон постійності крайового кута, що утворюється на границі рідини і твердого тіла (рис. 1.1), а також встановив фундаментальні співвідношення, які пов'язують крайовий кут з характерними параметрами рідини і твердого тіла [27, 30]

$$W_A = \omega_{CP}(1 + \cos \Phi), \quad (1.23)$$

$$\frac{\omega_{SP} - \omega_{SC}}{\omega_{CP}} = \cos \Phi. \quad (1.24)$$

де  $W_A$  – робота адгезії,  $\Phi$  – граничний кут змочування однофазного литого матеріалу,  $\omega_{SP}$  – поверхнева енергія на границі поділу тверде тіло – газ,  $\omega_{CP}$  – поверхнева енергія на границі поділу рідина – газ,  $\omega_{SC}$  – поверхнева енергія на границі поділу тверде тіло – рідина.

Ці два закони розглядалися різними дослідниками і були підтверджені різними методами [32-43, 27]. Дюпре запропонував рівняння для роботи зворотного відриву рідини від поверхні твердого тіла – роботи адгезії [44, 45]

$$W_A = \omega_{SP} + \omega_{CP} - \omega_{SC} . \quad (1.25)$$

Автор [46] вказує, що рівняння Дюпре стосується змочування краплею рідини плоскої твердої підкладки за умови, що на межі тверде тіло – рідина не спостерігається ніяких реакцій, а також що тверде тіло не розчиняється в рідині. Тоді крапля утворює вздовж границі з твердим тілом кут  $\Phi$  [47-50] (рис. 1.2).

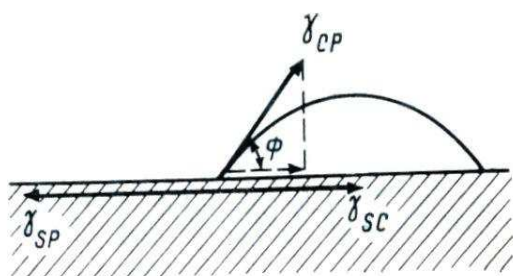


Рис. 1.1. Умови «нейтральної» рівноваги краплі на твердій підкладці

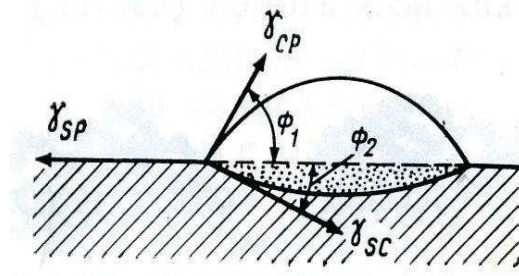


Рис. 1.2. Конфігурація поверхні поділу фаз у випадку розчинної дії краплі

У разі утворення крайового кута змочування на однофазній підкладці в формулі Дюпре (1.24) параметром, що визначає величину крайового кута змочування, є значення поверхневої енергії на границі твердої і газової фаз [46]. Частіше за все відбувається адсорбція парів рідкого металу з одночасним зменшенням поверхневої енергії. Процеси адсорбції впливають на топографію поверхні (утворення «сходинок» на поверхні, ямок термічного травлення), що змінює величину поверхневої енергії.

Умова рівноваги для підкладки, яка складається з двох фаз, має вигляд [46]

$$\cos \varphi = (1 - \delta) \cos_1 \Phi + \delta \cos_2 \Phi , \quad (1.26)$$

де  $\delta$  – об'ємна частка однієї з фаз у без пористому двофазному матеріалі,  $\varphi$  – граничний кут змочування.

У тому випадку, коли другою фазою є та сама рідина, крапля якої поміщена на поверхню підкладки, то залежність (1.33) має більш простий вигляд

$$\cos \varphi = (1 - \delta) \cos \Phi + \delta . \quad (1.27)$$

Кількісною характеристикою змочування є граничний кут [48-50]. Як впливає з рис. 1.2, умову механічної рівноваги проекцій поверхневих напружень на площинах підкладки можна отримати у вигляді [51]

$$\gamma_{SP} = \gamma_{SC} + \gamma_{CP} \cos \Phi . \quad (1.28)$$

де  $\gamma_{SP}$  – поверхневий натяг на границі поділу тверде тіло – газ,  $\gamma_{SC}$  – поверхневий натяг на границі поділу тверде тіло – рідина,  $\gamma_{CP}$  – поверхневий натяг на границі поділу рідина – газ.

У тому випадку, коли крапля рідини взаємодіє з підкладкою, а при розчиненні підкладки приймає форму поверхні поділу фаз, як на рис. 1.2, то справедливими будуть наступні умови рівноваги, отримані з паралелограму сил:

$$\begin{aligned} \gamma_{SP} &= \gamma_{CP} \cos \Phi_1 + \gamma_{SC} \cos \Phi_2, \\ \gamma_{CP} \sin \Phi_1 &= \gamma_{SP} \sin \Phi_2, \end{aligned} \quad (1.29)$$

де  $\Phi_1$  – граничний кут змочування без урахування розчинення твердої фази,  $\Phi_2$  – збільшення кута змочування у разі врахування розчинення твердої фази.

Згідно з автором [31] при контакті рідини з поверхнею твердого тіла або система може знаходитися в стані термодинамічної рівноваги, або рівновага на протязі певного проміжка часу – часто дуже великого – може бути відсутня. Рівняння (1.23) і (1.24) отримані для рівноважних умов, тому виникає питання про можливість використання цих рівнянь для нерівноважних систем. Якщо тверду і рідку фази, які відповідають рівноважному складу за даної температури і тиску, привести в контакт, то утвориться поверхня поділу цих фаз з певною міжфазною поверхневою енергією, і система залишиться стабільною і

рівноважною. В такій системі установиться певний ненульовий крайовий кут змочування твердої фази рідиною.

У нерівноважних системах хімічні потенціали компонентів у рідкій і твердій фазах у вихідному стані не рівні. Тому після утворення поверхні контакту твердої і рідкої фаз у системі поряд зі змочуванням відбуваються процеси, які вирівнюють хімічні потенціали (розчинення твердого тіла в рідині, дифузія речовини рідини в підкладку, структурні перетворення, хімічні реакції тощо). Зміна властивостей фаз, яка відбувається у нерівноважних системах, має незворотній характер. Тому на відміну від рівноважних систем, реальний фізичний сенс мають, як правило, тільки крайові кути [31, 52-56]. Міжфазна енергія  $\omega_{sc}$  (у загальному випадку також і  $\omega_{cp}$ ) такої системи буде змінюватися з часом і залежати від перебігу незворотніх процесів хімічної взаємодії на міжфазній границі. Перебіг цих процесів забезпечує зниження міжфазного натягу.

#### *б) Метод просочення*

Метод просочення твердої фази рідкою поширений для вивчення границь поділу між твердими фазами. Для цього у виготовлену форму насипають й ущільнюють тверді гранули. Зверху гранул розміщують змочуючу речовину. Після нагрівання до температури, рівної або вищої за температуру плавлення цієї речовини, отримують зразок, у структурі якого тверді гранули оточені затверділою змочуючою речовиною.

Згідно другого закону термодинаміки процес просочення перебігає самочинно, якщо при постійних температурі і об'ємі в системі відбувається зменшення вільної енергії. Для нестискуваних конденсованих фаз зміна вільної енергії  $F$  системи, в якій відбувається просочення, описується виразом

$$\Delta F = \varepsilon_{TG} \Delta S_{TG} + \varepsilon_{PG} \Delta S_{PG} + \varepsilon_{TP} \Delta S_{TP}, \quad (1.30)$$

де  $\Delta S_{TG}, \Delta S_{PG}, \Delta S_{TP}$  – зміна площі міжфазних поверхонь відповідно тверде тіло – газ, рідина – газ, тверде тіло – рідина ;  $\varepsilon_{TG}, \varepsilon_{PG}, \varepsilon_{TP}$  – питомі вільні енергії на відповідній границі.



Також умовою самочинного перебігу нерівноважних процесів або умовою рівноваги системи є збільшення або постійність ентропії, що виражається нерівністю

$$dS - \frac{dQ}{T} \geq 0; \quad dQ - TdS \leq 0. \quad (1.31)$$

## **1.2 Структура і властивості границь поділу між кристалічними і мікрокристалічними твердими фазами WC і W<sub>2</sub>C та розплавленим металом**

Сплави W–C широко застосовують в якості зносостійкої основи композиційних матеріалів і керметів. Практичне застосування отримав сплав, що містить 3,7 – 4,0 % C (так званий реліт). Згідно з діаграмою стану, побудованою Сайксом, цей сплав має евтектичну структуру, що складається з кристалів WC і W<sub>2</sub>C [57].

Дослідження кристалічної структури W<sub>2</sub>C електроннографічним методом у роботі [58] показали, що атоми вольфраму мають щільну гексагональну упаковку. Монокарбид вольфраму WC має просту гексагональну структуру. Висока твердість і крихкість – найбільш характерні властивості карбідів вольфраму, зумовлені їх кристалічною структурою і досить високою міцністю зв'язків у ґратці [59, 60]. Монокарбід вольфраму WC є менш твердим, ніж напівкарбід W<sub>2</sub>C. У роботах [56, 57] вивчалася змочування сплаву W–C розплавами металів. Зроблено висновок про хімічну взаємодію карбиду вольфраму і розплав на основі заліза. Карбід вольфраму повністю змочується розплавом, тобто крайовий кут змочування знаходиться в проміжку від 0° до 90°.

У роботах [61-64] досліджували швидкості проникнення залізовуглецевих розплавів у пористі зразки з карбідів вольфраму. Кінетику просочення вивчали за методом безперервної фіксації зміни ваги просочуваного зразка на установці, описаній у роботах [65, 66]. У початкові моменти часу (близько 10<sup>-1</sup> с) просочення відбувається у в'язко-кінетичному режимі. Надалі процес просочення переходить у в'язкий режим. Введення у розплав заліза до 4 ваг. %

вуглецю знижує швидкість просочення як на початкових, так і на кінцевих стадіях [67, 68, 69].

У роботах [70, 71] досліджували швидкість розтікання сталі по поверхні карбіду вольфраму за температур 1500–1650 °С. Автори роботи [72] використовували великі краплі і фіксували картину розтікання. У кінетичній стадії лінійна швидкість розтікання зростає з температурою від 115 до 210 см/с, а в гідродинамічній стадії – зменшується з часом і практично не залежить від температури. В результаті автори встановили, що розтікання металу по поверхні карбіду відбувається у 40 разів повільніше, ніж дозволяє дифузія. Ця розбіжність ще більше підсилюється, якщо врахувати, що зміна енергії при взаємодії фаз перевищує енергію теплового руху. Тому можна вважати, що при змочуванні карбідів вольфраму сталлю лімітуючим виступає адсорбційний акт [67].

Розрахована за температурною залежністю швидкості енергія активації процесу змочування помітно перевищує енергію активації дифузії. Це є наслідком того, що зв'язки між атомами W і C у сплаві міцніші, ніж між Fe і C. Атом заліза при адсорбції потрапляє в потенціальну яму, розташовану вище, ніж при дифузії. Час перебігу елементарного акту при розчиненні, який завершується відривом атомів від ґратки, на два порядки перебільшує час акту адсорбції заліза на поверхні карбіду. Таким чином [73, 74], при розчиненні відбувається відрив тих атомів карбіду, зв'язки яких з більш глибоко розташованими шарами значно слабкіші через попередню адсорбцію [67].

На границях поділу залежно від кількості розчиненого вольфраму з розчину кристалізується карбід WC і утворюються  $\eta$ - і  $\theta$ -фази;  $\eta$ -фаза – подвійний немагнітний карбід, який відповідає формулі  $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$ ;  $\theta$ -фаза – подвійний магнітний карбід, що являє собою твердий розчин вольфраму і заліза в основній масі цементиту  $\text{Fe}_3\text{C}$  [67]. Може утворюватися й низка стабільних і метастабільних подвійних і потрійних евтектик. Усі фази, що виділяються під час кристалізації, значно поступаються за твердістю вихідним карбідам вольфраму.  $\theta$ -фаза, і особливо графіт, який часто утворюється при розпаді цієї фази, є дуже крихкими, і наявність їх у структурі границі поділу вкрай небажана [75].

Автори [76] досліджували границі поділу між карбідами вольфраму і сталлю. В роботі [77] вивчали процеси контактної взаємодії між сплавом W–C і розплавленими сталями Ст 45, 35ХМА, Ст 3. В інших роботах вивчали границі поділу зі сталями ГІЗ, ХІ8Н9Т, ПХІ8НІ5 [78-80], 5ХНМ, РІ8 [81, 82], нелегованими або складнолегованими чавунами [83, 84]. За думкою авторів [85-87, 75] основним їх недоліком є активна взаємодія карбідів вольфраму з залізом при досить високій температурі змочування [67].

Розчинність карбідів вольфраму в металевих розплавах можна зменшити, знижуючи температуру взаємодії. Понизити температуру плавлення змочуючого металу можна за рахунок введення легуючих домішок [88, 89]. Автори [90] вивчали вплив легуючих компонентів на інтенсивність розчинення карбідів вольфраму в технічному залізі. Аналіз результатів показав, що за ступенем гальмування швидкості розчинення досліджувані компоненти розміщуються в ряд  $\text{Co} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{V} \rightarrow \text{Ta}$  [91]. Вплив легування на швидкість розчинення твердого сплаву автори пов'язують зі зміною в'язкості розплаву. Їх розчинення в залізній зв'язці знижується на 15-20 % [92]. В роботах [93-96] показано, що найбільш перспективна зміна властивостей змочуваного металу відбувається при легуванні бором. Автори [97-101] вивчали границі поділу між сплавами W–C і розплавом Fe–3,5%B–0,2%C. Показано, що розчинення менш стійкого монокарбіду вольфраму WC відбувається зі значно більшою швидкістю (2,3–2,8 мкм/хв.), порівняно з розчиненням більш легкоплавкої, але більш стійкої фази  $\text{W}_2\text{C}$  [102-104]. В результаті після контактної взаємодії в інтервалі температур 1363-1423 К протягом 0–30 хвилин на цих границях поділу з боку підкладки спостерігається фаза WC, легована залізом, і фаза  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  [67]. Потім розташовується шар евтектики WC– $\text{W}_2\text{C}$ , вміст заліза у фазах якої підвищений. З боку залізного розплаву, що змочує, у моноваріантній евтектиці Fe–(Fe,W)<sub>3</sub>(C,B) біля поверхні розподілу з наповнювачем присутні численні включення фази  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ . Порівняно з вихідною евтектичною структурою зв'язки Fe–(Fe,W)<sub>3</sub>(C,B) ця евтектика легована вольфрамом і вуглецем, причому вольфрам переважно розчиняється у фазі Fe<sub>3</sub>(C,B), і в невеликій кількості – в

$\alpha$ -Fe [105, 106]. Автором [107, 108] запропоновано комплексно легувати розплав Fe–3,5 %B–0,2 %C Al, Si, Mn і P. За рахунок зменшення швидкості розчинення сплаву W–C в розплавленному металі запобігається утворення в структурі границь поділу небажаних фаз  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  і  $\gamma$ -Fe [67].

З метою зниження розчинення карбідів вольфраму також використовують кадмієві й нікелеві покриття, які утворюють на поверхні карбідів бар'єр, що перешкоджає активній контактній взаємодії [75, 109]. Для зменшення поверхні контакту твердих фаз з розплавленим металом автори [110, 111] пропонують використовувати гранули сплаву W–C, отримані термовідцентровим розпиленням за методом обертового стрижня (рис. 1.3).

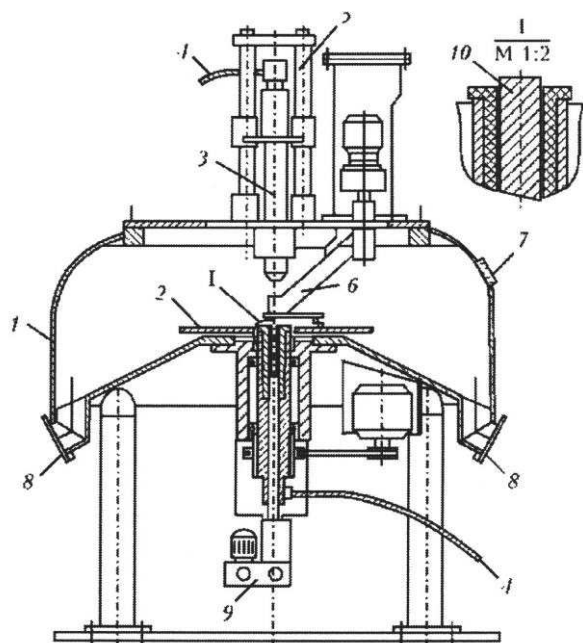


Рис. 1.3. Схема установки для розпилення злитків:

- 1 – корпус камери; 2 – шпиндельний вузол;
- 3 – плазмотрон; 4 – струмопідведення;
- 5 – механізм регулювання плазмотрону;
- 6 – механізм загрузки стрижня; 7 – оглядове вікно; 8 – збірники готової продукції;
- 9 – механізм подачі стрижня;
- 10 – стрижень, що розпилюється

У вакуумній камері, заповненій інертним газом, оплавляється торець стрижня, що швидко обертається. Утворений розплав під дією відцентрових сил відривається з периферії стрижня і сфероїдизується в польоті.

При просоченні частинок карбідного сплаву сферичної форми зменшується поверхня контакту з розплавленим металом. При цьому розчинення сферичних частинок на 15–20 % нижче, ніж подрібненого сплаву [75]. Хімічний склад подрібненого і гранульованого сплаву W–C однаковий, проте мікроструктура сферичних гранул відрізняється тонко диференційованою евтектикою, високою густиною та практичною відсутністю дефектів, властивих

подрібненим частинками. Наслідком цього є підвищена міцність сферичних гранул. У роботі [75] зазначено, що гранули W–C, отримані термовідцентровим розпиленням, мають мікрокристалічну структуру. Швидкість їх охолодження при виготовленні досягає  $10^4$  К/с. Із застосуванням методу просочення підтверджено зменшення швидкості розчинення фаз WC і  $W_2C$  в розплавах на основі заліза. При цьому вміст компонентів рідини в фазах мікрокристалічних гранул зменшується.

### **1.3 Границі поділу між квазікристалічними сплавами і розплавленими металами**

#### **1.3.1 Структура і властивості квазікристалічних сплавів Al–Co–Cu і Al–Co–Ni**

Відкриття Шехтманом, Блехом, Гратисоном і Каном квазікристалічних фаз та ікосаедрічної симетрії в бінарній системі Al–Mn [112] показало, що періодичність не є необхідною умовою формування дальнього порядку в твердих тілах. Квазікристали характеризуються аперіодичним дальнім порядком орієнтаційного типу, наявністю в структурі заборонених класичною кристалографією поворотних осей симетрії, високою твердістю та зносостійкістю, наднизькими значеннями коефіцієнта тертя і коефіцієнта поверхневого натягу, надпластичністю при високих температурах та здатністю до пружного відновлення [113-115].

Відомості щодо структури та властивостей границь поділу між квазікристалічними сплавами і розплавленими металами, знайдені в літературі, в основному стосуються границь поділу між наповнювачами і зв'язкою в структурі композиційних матеріалів. Так, у роботах [116, 117] описано композиційні матеріали з матрицею Al–7% Si, зміцнені частинками квазікристалічної фази  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ , виготовлені за технологією перемішування [118]. Під час контакту з розплавленою зв'язкою на основі алюмінію, спостерігається часткове розчинення частинок малого розміру. Однак більшість частинок рівномірно розподіляються в матриці завдяки хорошему їх змочуванню матричним розплавом. Автори [119-123, 124] отримували

композиційні матеріали на основі алюмінію, зміцнені частинками Al–Cu–Fe, за методом просочення під тиском. В якості зв'язок застосовували сплави  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ , Al–Cu–Mg, Al–Mg–Si та Al. Після просочення в структурі композиційних матеріалів на границях поділу між квазікристалічним сплавом Al–Cu–Fe та матрицями спостерігали зони контактної взаємодії [125]. У разі застосування зв'язок із алюмінію та сплаву Al–Cu–Mg квазікристалічна ікосаедрична фаза зникає, перетворюючись на  $\lambda$ - та  $\omega$ -фазу. Ці процеси пов'язані з дифузією Al та/або Cu в квазікристалічний сплав з розплавленої зв'язки. На границях зі сплавами  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  та Al–Mg–Si квазікристалічна фаза частково зберігається завдяки більш низькій температурі просочення. Отже, недоліком композиційних матеріалів, зміцнених квазікристалічними сплавами Al–Cu–Fe, є негативний вплив температури технологічного процесу на вміст квазікристалічної ікосаедричної фази. За температур, вищих за 700 °C, він може зменшуватися до 5 % через перетворення квазікристалічної фази на кристалічні  $\lambda$ - або  $\omega$ -фази.

Для вирішення цієї проблеми в якості наповнювачів композиційних матеріалів слід застосовувати квазікристалічні фази, стабільні до самої температури плавлення, що знаходиться в інтервалі 1050–1100 °C. З огляду на сказане, перспективними наповнювачами композиційних матеріалів можуть слугувати квазікристалічні сплави Al–Co–Cu та Al–Co–Ni. Квазікристалічні фази в цих системах утворюються при звичайних швидкостях охолодження і зберігаються й після термообробки. До таких систем належать Al–Co–Cu і Al–Co–Ni, в яких формується декагональна квазікристалічна D-фаза [126, 127]. Вона кристалізується у вигляді стовбчастих дендритів. Їх рост відбувається переважно у напрямку, паралельному вісі симетрії 10-го порядку. Вздовж цього напрямку кристали квазікристалічної D-фази, як і звичайні кристали, мають періодичний порядок розташування атомів. У площині, перпендикулярній поздовжній вісі дендрита, спостерігається квазіперіодичний порядок. Така кристалічна структура є характерною для двовимірних квазікристалів. Це обумовлює унікальну морфологію D-фази,



яка у поперечному перерізі має вигляд п'яти дендритних гілок, які виходять з центру дендрита [128, 129].

Низка авторів наводять певні технічні параметри, які дозволяють формувати квазікристалічні фази в системі Al–Co–Cu, що досить довго знаходяться у рівновазі (при повільному охолодженні розплаву на протязі 30–150 хв до температури 600 °С) з кристалічними фазами [130]. Ряд дослідників вважають, що стабільність даних фаз є фундаментальною властивістю декагональних структур [131]. Н. В. Казенов [132] проводив дослідження потрійної системи Al–Co–Cu в концентраційній області з вмістом алюмінію більше 50 ат.%. При 883 К у системі підтверджено існування чотирьох потрійних сполук: тетрагональної  $\omega$ -фази ( $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Co}$ ), гексагональної H-фази ( $\text{Al}_3(\text{Co,Cu})_2$ ), вакансійно-упорядкованої кубічної  $\beta'$ -фази (57 ат. % Al, 35 ат. % Cu і 8 ат. % Co) і квазікристалічної D-фази ( $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{18}$ ) (рис. 1.4).

Згідно з результатами досліджень Н.В. Казенова [132] область існування квазікристалічної D-фази при 883 К розташовується близько до складу  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{18}$ . Вона має вузьку область гомогенності: по алюмінію концентрація змінюється в межах 2,5 ат. %, по міді і кобальту  $\sim 4$  і 5 ат. % відповідно. Досить близькі характеристики наведені іншими авторами, а саме:  $\text{Al}_{73,5-0,5x}\text{Cu}_x\text{Co}_{26,5-0,5x}$ , де  $12 < x < 24$  [133].

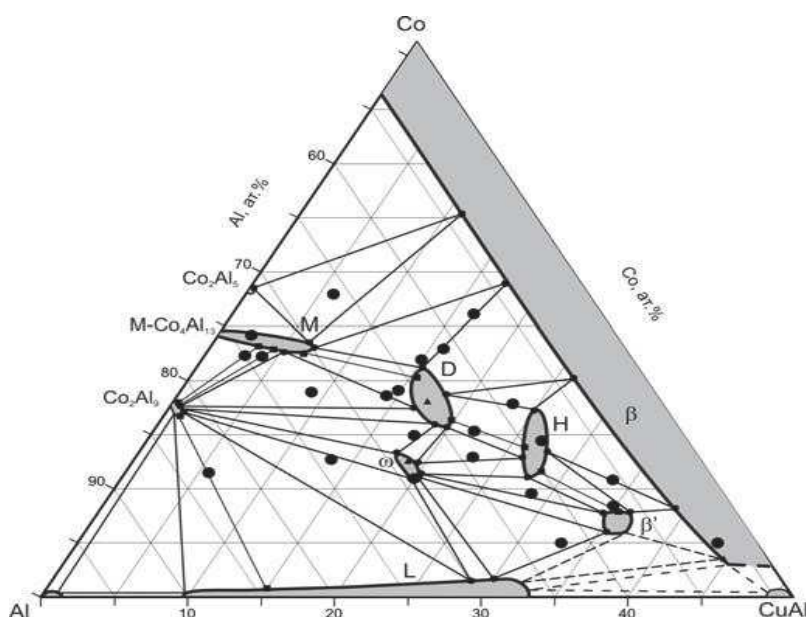


Рис. 1.4. Фрагмент ізотермічного перерізу діаграми Al–Co–Cu при 883 К



У роботі [134-136] структуру квазікристалічної декагональної D-фази в системі Al–Co–Ni вивчали за методом дифракції рентгенівського випромінювання (рис. 1.5). Темні великі кулі – атоми Al, малі сірі – атоми Co, Ni.

У роботах [137-142, 135] автори вивчали стабільність квазікристалічної фази в системі Al–Co–Ni. Незважаючи на численні дослідження, питання діапазону стабільності цієї фази залишається відкритим [143, 144].

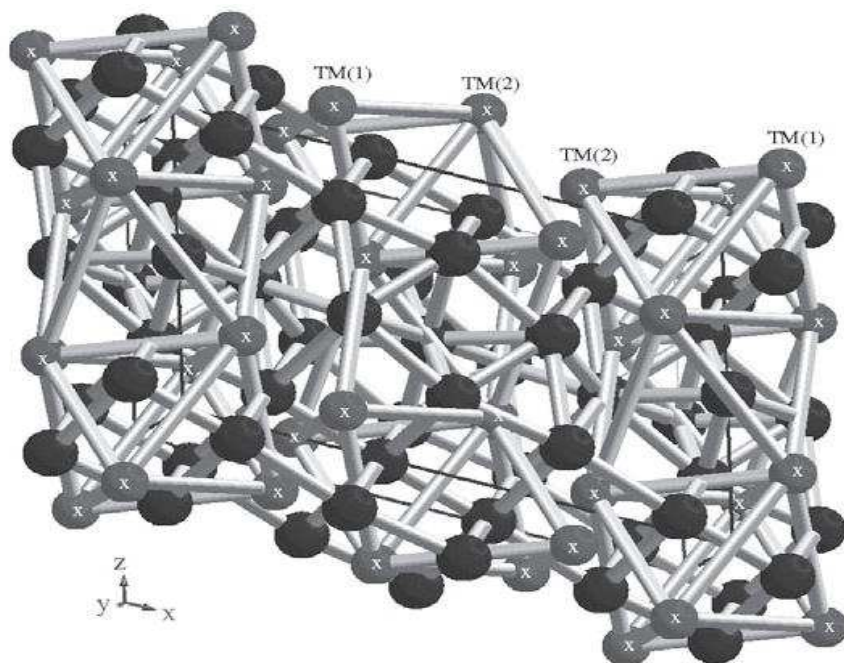


Рис. 1.5. Кристалічна структура D-фази

У своїх роботах О.В. Лобанова [145] відмічає, що стабільна декагональна фаза в системі Al–Co–Ni формується в області, збагаченій алюмінієм. Ця декагональна фаза має декілька модифікацій. Область існування D-фази розділяється на області з різним декагональним структурним порядком. Декагональна фаза оточена декагональними модифікаціями двох типів: перший тип – структури, збагачені нікелем (bNi), другий тип – структури, збагачені кобальтом (bCo). Структура bNi має декагональну симетрію. На її електронограмі також присутні чисельні інші слабкі рефлекси. Структура bCo також має декагональну симетрію, але на її електронограмі присутні тільки декагональні рефлекси.

### 1.3.2 Питома теплоємність квазікристалічних сплавів Al–Co–Cu і Al–Co–Ni та процеси на границях поділу

Квазікристалічні фази у сплавах алюмінію з перехідними металами є структурами з аперіодичним типом дальнього порядку і новими електронними властивостями [146]. Калориметричними дослідженнями можна виявити відмінності ступенів вільності цих фаз від ступенів вільності традиційних кристалів і типових металічних речовин. У роботі [147] визначали питому теплоємність і-фази  $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_9$  в інтервалі температур 550-1080 К. Вперше було звернено увагу на те, що питома теплоємність квазікристалічних фаз може бути істотно більшою за величину  $3R$ , встановлену Дюлонгом і Пті. В останні роки калориметричні дослідження виконані на значній кількості квазікристалічних сполук у різних температурних інтервалах від наднизьких температур до температури плавлення. Усі ці дослідження мають одну загальну особливість. Припускають, що електронна складова теплоємності квазікристалів у всій області температур визначається лінійним за температурою внеском  $\gamma T$ , де  $\gamma$  – коефіцієнт Зоммерфельда, який досить невеликий. У типових металах при концентрації носіїв  $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$  і кімнатній температурі він складає не більше 0,5 % від теплоємності ґратки. Такий висновок базується на принципі Зоммерфельда щодо металічних систем з постійним числом носіїв заряду. Квазікристали не належать до систем з постійним числом носіїв. При помірних і високих температурах кількість електронів, що вивільняються термічно, може в десятки разів перебільшувати концентрацію електронів смуги провідності в основному ( $T = 0 \text{ К}$ ) стані системи.

Тому значний інтерес представляє такий показник властивостей декагональних квазікристалів, як теплоємність. Теплоємність безпосередньо пов'язана з розподілом енергії коливань за відповідною кількістю осциляторів – ступенів вільності в кристалічній або квазікристалічній структурі. Також теплоємність за законом Грюнайзена лінійно зв'язана з коефіцієнтом лінійного розширення. Виходячи з цього, можна зробити висновок про те, що фактор теплоємності безпосередньо відбиває стійкість системи при температурних

навантаженнях, в тому числі при контакті квазікристалічних фаз із розплавленими металами.

Великий внесок у розгляд цієї проблеми зробили дослідження, які координуються Інститутом фізики металів УрОРАН [148-150]. У наведених роботах детально розглядається феномен надлишкової теплоємності порівняно з класичними уявленнями моделі Дебая в області високих і помірних температур. Так, виходячи з методології, запропонованої Ландау [21], в області високих температур для отримання порівняно адекватного опису кристалічних структур необхідно у виразі для функції Дебая  $\left( D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1} \right)$  розкласти експоненту як мінімум до третього члена  $e^z \approx 1 + z + \frac{z^2}{2}$ . Тоді інтерполяційна формула Дебая в області середніх і високих температур має вигляд  $C_V = 3R \left[ 1 - \frac{1}{20} (x)^2 \right]$ , де  $x = \frac{\theta}{T}$ ,  $\theta$  – температура Дебая. Таким чином, теплоємність повинна асимптотично наближатися до значення  $\sim 25$  Дж/моль·К. Експериментальними дослідженнями [148] вказаних авторів встановлено, що у квазікристалічних структур виявляється так звана надлишкова теплоємність, починаючи з  $\sim 470 - 550$  К, яка досягає значень  $\sim 33$  Дж/моль·К при температурі вище 1000 К (рис. 1.6).

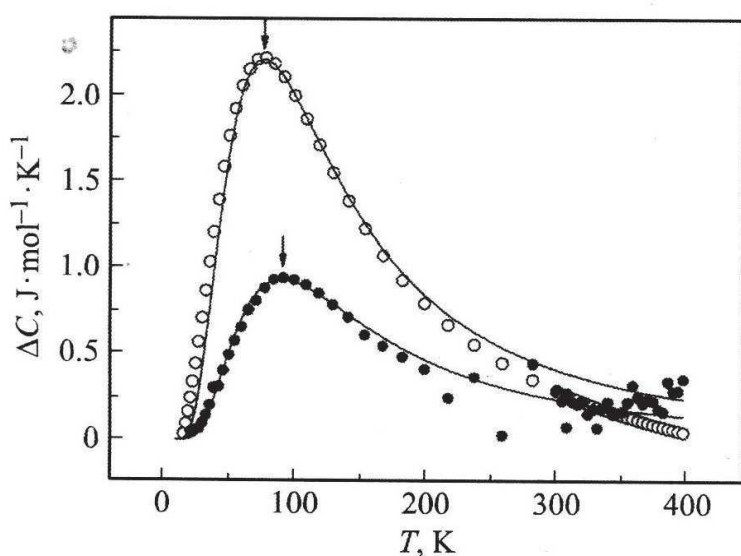


Рис. 1.6. Результати розділення внесків у теплоємність у наближенні закону Грюнейзена: електронний (темні крапки), ґраточний (світлі крапки).

У цілому модельно надлишкова теплоємність, більша за  $3R$ , передбачається функцією Ейнштейна, яка добре описує зміну теплоємності з температурою в інтервалі температур  $< 500$  К

$$C_V = \frac{3N_V \left( \frac{\eta\omega}{Tk} \right)^2 k \exp\left( \frac{\eta\omega}{kT} \right)}{\left( \exp\left( \frac{\eta\omega}{kT} \right) - 1 \right)^2}. \quad (1.32)$$

Проте функція Ейнштейна допускає значне зростання надлишкової теплоємності, яка повинна асимптотично наближатися до значення, більшого за рівень Дюлонга і  $Пті \sim 35\text{--}40$  Дж/моль·К.

Поряд з цим більш деталізована і добре узгоджена з експериментом в області низьких температур інтерполяційна формула Дебая  $C_V \approx \text{const} \cdot T^3$  [21] не передбачає перевищення рівня  $\sim 3R$ .

Як випливає з експеримента [150], зростання надлишкової теплоємності у квазікристалічних структур має максимум в області 1000–1200 К. При подальшому підвищенні температури надлишкова теплоємність починає знижуватися аж до стадії руйнування і плавлення структури. Досить задовільно в цьому плані виглядає апроксимація функцією Шоттки [149]. На рис. 1.6 суцільні лінії відповідають функції Шоттки, стрілками відмічені температури максимумів [149].

Функція теплових аномалій Шоттки

$$C_S = N_0 k_B \frac{(\delta E / k_B T^2) \exp\left[ \frac{\delta E}{k_B T} \right]}{\left[ 1 + \exp\left( \frac{\delta E}{k_B T} \right) \right]^2}, \quad (1.33)$$

де  $C_S$  – теплоємність,  $N_0$  – кількість частинок,  $\delta E$  – енергія розщеплення рівнів. Теплоємність має максимум  $\sim 0,43 N_0 k_B$  і подальше асимптотичне наближення до  $3R$ .

Слід відзначити, що квазікристалічні структури володіють менш вираженими властивостями анізотропії порівняно з кристалічними [151, 152].

У зв'язку з цим представляється можливим виконати модельні побудови для анізотропних кристалів, запропоновані Ліфшицем [21] для низьких температур. Для цього можна використати формалізм Дебая при заміні верхньої межі інтегрування на кінцеві значення хвильових векторів у трьох напрямках.

Таким чином, покладені в основу моделювання уявлення про анізотропію структури декагональних фаз, є цілком обґрунтованими [153]. Дані особливості проявляються в тому, що квазікристалічні властивості спостерігаються у декагональній фазі тільки у двох напрямках координат, тобто у площині. Координата  $z$  підпорядковується закономірностям кристалічних структур. У своїх дослідженнях Н.В. Казенов [132] відмічає значне відхилення температурної залежності теплоємності ( $C_p$ ) системи Al–Co–Cu від правила адитивності Неймана-Коппа  $C_p(A_xB_yC_z) = xC_p(A) + yC_p(B) + zC_p(C)$  для квазікристалічної фази порівняно з аналогічними розрахунковими і експериментальними показниками для кристалічних фаз  $\omega$  і H. Високе, порівняно із звичайними металами і легованими напівпровідниками, значення теплоємності квазікристалів, і зокрема декагональної фази системи Al–Co–Cu, є наслідком особливостей хімічного зв'язку і структури. Вони проявляються у специфічній локальній кластерній будові та аперіодичному дальньому порядку. Автор наводить порівняльні характеристики значень  $C_p/k_b$  для потрібних фаз системи Al–Co–Cu (табл 1.1).

Таблиця 1.1

Порівняння значень  $C_p/k_b$  для потрібних фаз системи

| Показник         | $\omega$ -фаза | H-фаза | D-фаза |
|------------------|----------------|--------|--------|
| $C_p^{теор}/k_b$ | 2,930          | 2,933  | 2,932  |
| $C_p^{експ}/k_b$ | 2,609          | 2,876  | 4,384  |

Теоретично отримане відношення  $C_p/k_b \sim 3,0$  відповідає закону Дюлонга і Пті ( $C_p \sim 3R$ ) для температур в інтервалі 400–850 К. Експериментально отримані значення для квазікристалічної фази на  $\sim 25$  % перебільшують рівень  $3R$  (33-35 Дж/моль·К), що добре узгоджується зі значеннями надлишкової теплоємності квазікристалічної фази в системі Al–Co–Cu [148-153]. Таким чином, стабільність і стійкість квазікристалічних фаз у сплавах Al–Co–Cu слід пов'язувати з такою



специфічною особливістю, як надлишкова теплоємність. А це, в аспекті закону про рівнорозподіл енергії, слід пов'язати з наявністю додаткових ступенів вільності, між якими відбувається перерозподіл енергії [21].

У своїх роботах О. В. Лобанова і Н. В. Казенов [145, 132] проводили вимірювання температурної залежності питомої теплоємності декагональної фази в системах Al–Co–Ni і Al–Co–Cu при постійному тиску. Дані залежності наведені на рис. 1.7.

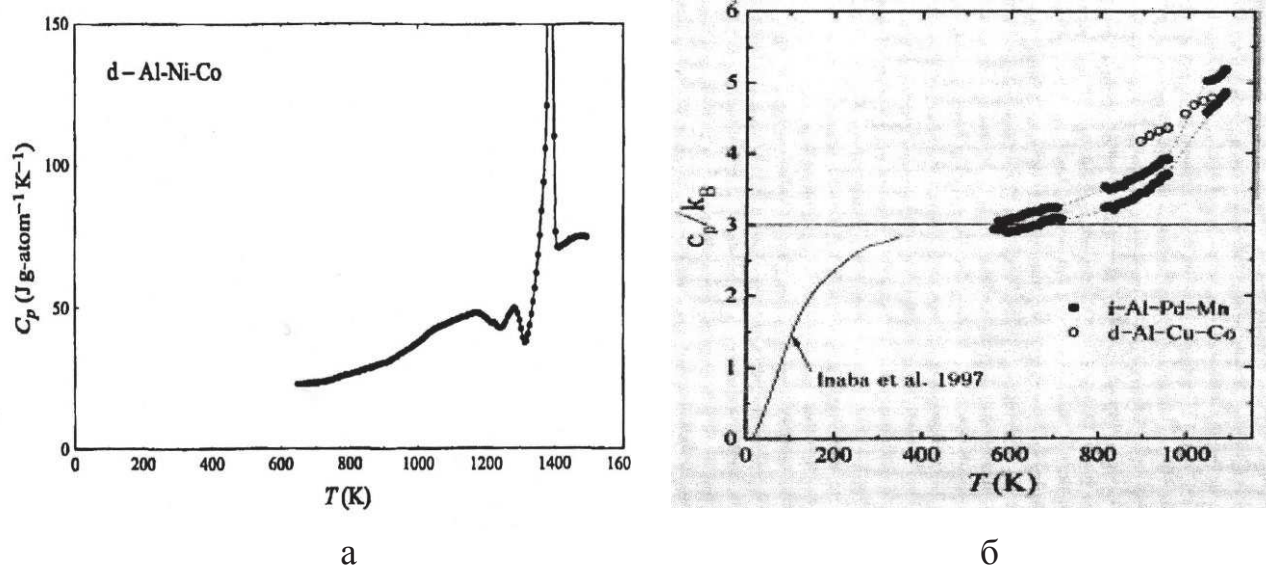


Рис. 1.7. Температурні залежності питомої теплоємності при постійному тиску:

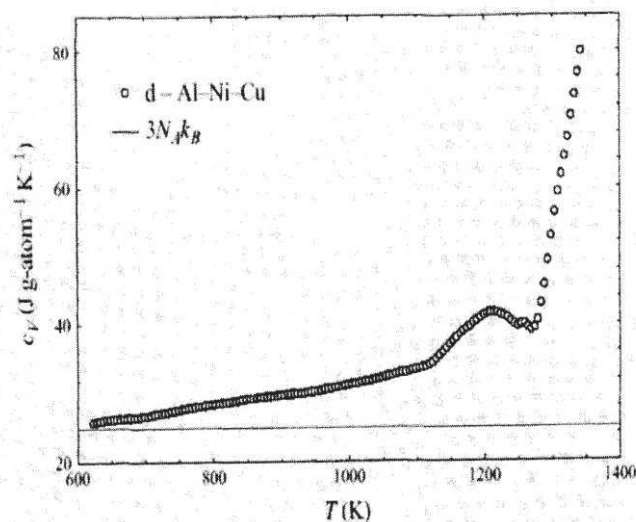
а – декагональних квазікристалів  $\text{Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$  [145];

б – квазікристалічних сполук у сплавах Al–Co–Cu і Al–Pd–Mn [147]

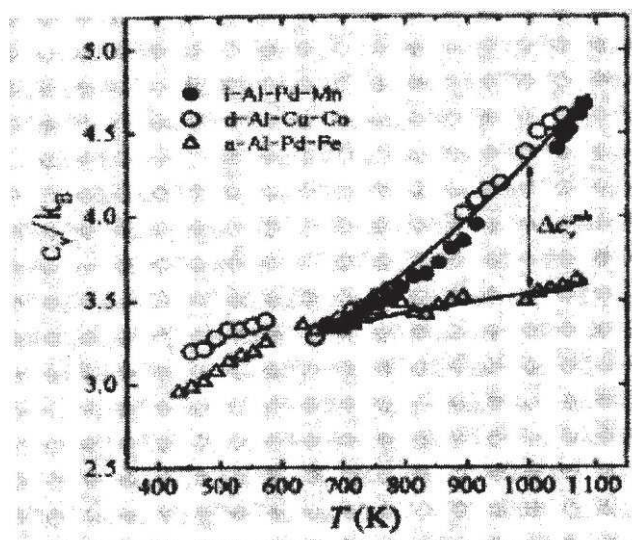
Залежності питомої теплоємності  $C_v$  від температури для сполук у сплавах Al–Co–Ni наведені на рис. 1.8, а. Прямою лінією на графіку показані значення питомої теплоємності, які відповідають закону Дюлонга-Пті. Дані дослідження підтверджують раніше зроблений висновок про те, що безперервне зростання питомої теплоємності спотерігається до величин, що значно перебільшують  $3R$ . Також при температурах, близьких до температури Дебая, питома теплоємність за умов постійного об'єму близька до значення, яке визначається законом Дюлонга-Пті. Появу перегибів на кривих  $C_v(T)$  і збільшення  $C_v/dT$  автор пов'язує з розташуванням досліджуваних сполук і утворенням рідких фаз. Величина питомої теплоємності в точці перегибу на кривій  $C_v(T)$  дорівнює  $35 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{атом} \cdot \text{К})$  для сполуки  $\text{Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$ .

Зростання теплоємності при температурах, вищих за температуру Дебая, є, напевно, універсальною особливістю для декагональних сполук.

Порівняльні дослідження теплофізичних властивостей декагональної квазікристалічної системи Al–Co–Cu в температурному інтервалі 400–1100 К були проведені Едагава [154] (рис. 1.8, б).



а



б

Рис. 1.8. Температурні залежності питомої теплоємності при постійному об'ємі:

а – декагонального квазікристала  $\text{Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$  [145];

б – квазікристалічного сплаву Al–Co–Cu [154]

Автор пов'язує зростання теплоємності квазікристалів при високих температурах з внеском у тепловий транспорт особливих квазічастинок – фазонів. У температурному інтервалі 400–700 К питомі теплоємності квазікристалів і кристалічних апроксимант відрізняються незначно і близькі до значення  $3\kappa_b$ , где  $\kappa_b$  – константа Больцмана [154].

На основі проведеного літературного огляду можна зробити такі висновки:

1. Кінетика розчинення твердих фаз у рідких металах залежить від фізичних властивостей перших, величини поверхневого натягу контакту, об'єму речовини, що розчиняється, від атомного номера і будови атомів розчинного тіла. До числа факторів, що впливають на розчинність в рідких металах, належить також і атомний об'ємний фактор.



2. При вивченні процесів розчинення автори недостатньо враховували вплив типу структури твердих фаз, а саме кристалічної, мікрокристалічної і квазікристалічної, на характер процесів на границях поділу з розплавленими металами.

3. Формування границь поділу з кристалічними і мікрокристалічними фазами, проаналізовані на прикладі границь поділу між евтектичним сплавом W–C і розплавом на основі заліза, пов'язане з особливостями перебігу процесів розчинення та дифузії. Виявлено, що у випадку використання мікрокристалічного сплаву W–C ширина зон контактної взаємодії, а саме інтенсивність процесів контактної взаємодії зменшується.

5. У літературі при вивченні процесів контактної взаємодії мікрокристалічних фаз з розплавами питання про вплив їх структури та розміру висвітлені не у повному обсязі.

6. Для пояснення поведінки квазікристалічних фаз при дії розплавлених металів значний інтерес представляє такий показник як теплоємність. Фактор теплоємності безпосередньо відбиває стійкість системи при температурних навантаженнях. У літературних джерелах не знайдено відомостей про вивчення процесів контактної взаємодії на границях поділу між квазікристалічними твердими фазами сплавів Al–Co–Cu та Al–Co–Ni і розплавленими металами.

7. Інтенсивність процесів контактної взаємодії і швидкість розчинення твердих фаз в розплавах визначається ймовірністю переходу атомів в розплав, яка є функцією частоти коливань, що здійснюються поверхневими атомами біля стану рівноваги. Частота коливань атомів, у свою чергу, залежить від ентропії фаз, що розчиняються.

8. Вільна енергія твердої фази залежить від середньої геометричної частоти коливань атомів. Тому остання буде визначатися теплоємністю фази. Як наслідок інтенсивність процесів контактної взаємодії і швидкість розчинення фаз твердого тіла в розплавах буде залежати від теплоємності.

### **Постановка задачі дослідження**

Вивчення процесів контактної взаємодії, що відбуваються на границях поділу між розплавленим металом і твердими фазами, є важливою науковою задачею. Її рішення дозволяє у подальшому керувати структурою та властивостями границь поділу при створенні композиційних матеріалів.

Значний внесок у дослідження процесів контактної взаємодії зробили такі провідні вчені, як: В. І. Нікітін, Ю. В. Найдич, Г. В. Самсонов, В. Н. Єременко, В. Міссол, А. Ф. Лісовський, Т. Юнг, Д. Джонсон, Б. В. Дерягин, Є. І. Фрумкін і багато інших.

Кінетика розчинення твердих фаз та структурний стан границь поділу залежить від багатьох факторів. Принциповий інтерес викликає експериментальне дослідження та теоретичне обґрунтування закономірностей формування структури та властивостей границь поділу. Проведений літературний огляд показав можливість визначення механізмів і кінетики утворення границь поділу між фазовими складовими. Для цього, з одного боку, слід врахувати об'єм речовини, що розчиняється, її атомний номер, будову атомів, атомний об'ємний фактор та інші. З іншого боку, важливе значення має величина поверхневого міжфазного натягу. Інтенсивність процесів контактної взаємодії визначається частотою коливань поверхневих атомів твердих фаз. Остання залежить від таких їх термодинамічних характеристик, як ентропія та теплоємність. Однак, у літературі знайдено недостатньо відомостей про вплив на інтенсивність процесів контактної взаємодії таких факторів, як структура твердих фаз, склад легуючих металевий розплав елементів і інших.

Актуальною задачею є розробка нових композиційних матеріалів, у яких можна керувати стабільністю структурних складових, механізмами і кінетикою процесів, контактної взаємодії та, в кінцевому результаті, їх властивостями.

Тому в роботі ставилася наступна мета: встановити закономірності формування структурно-фазового складу границь поділу розчинно-дифузійного типу між розплавленими металевими сплавами та твердими фазами, що різняться структурою та стійкістю до дії розплавів.

Відповідно до поставленої мети в роботі здійснювали:

- вивчення впливу кристалічної, мікрокристалічної та квазікристалічної структури твердих фаз на процеси структуроутворення границь поділу з розплавленими металами;
- розробку методу статистичного аналізу та побудову графічних моделей структури зон контактної взаємодії між розплавленими металами та твердими фазами, що мають різну стійкість до їх дії;
- отримання аналітичних рішень, які дозволяють прогнозувати розвиток процесів контактної взаємодії на границях поділу між розплавленим металом і твердими фазами різної стійкості;
- визначення шляхів управління інтенсивністю процесів контактної взаємодії на границях поділу розчинно-дифузійного типу, у тому числі у структурі композиційних матеріалів.

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1 Вивчення процесів контактної взаємодії на границях поділу між розплавом і твердим сплавом

Процеси контактної взаємодії між твердими фазами і розплавленими металами досліджували на шліфах, виготовлених у поперечному перерізі краплі на підкладці або в довільному перерізі зразків композиційних матеріалів після просочення. Застосовували методи металографічного аналізу та рентгеноспектрального мікроаналізу.

Дослідження мікроструктури проводили на оптичних мікроскопах «GX-51», «Неофот», «Епітіп-2», МІМ-8. Для травлення мікроструктури застосовували такі хімічні реактиви [155]:

1. азотна кислота, 100 мл; етиловий спирт, 0 – 100 мл;
2. ортофосфорна кислота, 2 – 35 мл; вода, до 100 мл;
3.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 50 г;  $\text{KHSO}_3$ , 1г; вода, 50 мл;
4. 5%-спиртовий розчин йоду;
5. окис хрому.

Час травлення за кімнатної температури складав від 5 секунд до 5 хвилин.

Кількісні металографічні дослідження проводили на структурному аналізаторі «Епіквант». Похибки вимірів розраховували за формулами, вказаними у роботах [156, 157, 67]. Точність визначення лінійних розмірів об'єктів дорівнювала  $\pm 2\%$ , об'ємного вмісту фаз –  $\pm 3\%$ . Ідентифікацію фазових складових здійснювали методом рентгеноструктурного аналізу шляхом зйомки порошкових дифрактограм на апаратах ДРОН-УМ1 і HZG-4A у відфільтрованому  $\text{K}_\alpha$ -залізному та мідному випромінюваннях. Результати фіксували на діаграмній стрічці потенціометра К-100. Фазову ідентифікацію проводили за допомогою картотеки ASTM [158, 67].

Рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА) виконували на електронному скануючому мікроскопі JSM-6490LV, на приборах МС-46, РЕММА102-02, на мікроскопі-мікроаналізаторі «Камебакс». Останній був обладнаний

напівпровідниковим детектором фірми ЛПНК 860 серія II. Розрахунок поправок у дані РСМА проводили за програмою ІЧМ-4 на ЕОМ КР-9836. За допомогою методу РСМА визначали вміст елементів (локальний аналіз) і розподіл інтенсивності випромінювання елементів при проходженні зонда через досліджувані ділянки границь поділу між твердими фазами і затверділими розплавами.

Температури фазових перетворень, що відбуваються у сплавах, визначали за допомогою диференціального термічного аналізу, який проводили у вакуумі при швидкості змінення температури 5–10 К/хв. Криві нагрівання та охолодження записували на діаграмній стрічці установки КСП-4. Схема блока зі зразком показана на рис. 2.1.

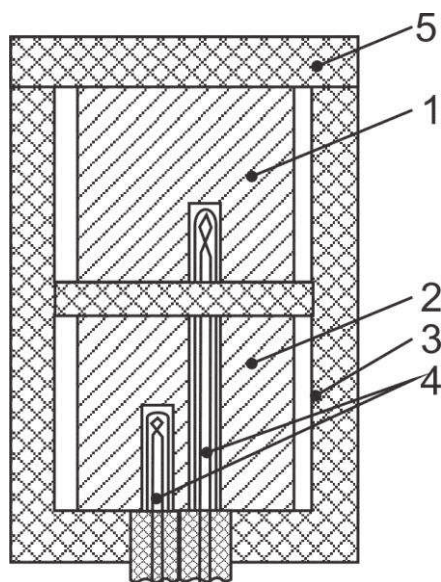


Рис. 2.1. Схема блока зі зразком та еталоном для термічного аналізу:

1 – досліджуваний зразок сплаву; 2 – еталон; 3 – алуновий тигель; 4 – платино-платинородієві термопари; 5 – керамічна кришка

Досліджуваний зразок (1) і еталон (2) розміщували в алуновому тиглі (3) з отворами для термопар (4). Для реєстрації температури використовували ізолювані керамічними трубками платино-платинородієві термопари товщиною 0,5 мм з діаметром спаю термоелектродів 1,1 – 1,2 мм. Герметизований блок зі зразком і еталоном поміщали у вертикальну трубчасту піч із вольфрамовим нагрівачем, яка розташовувалася у вакуумній камері установки ИМАШ-5С-65. При визначенні температур фазових перетворень враховували поправку, отриману при вимірюванні температури плавлення чистої міді або нікелю. Точність вимірювання температури становила  $\pm 4$  К.

## 2.2 Статистичний метод вивчення границь поділу

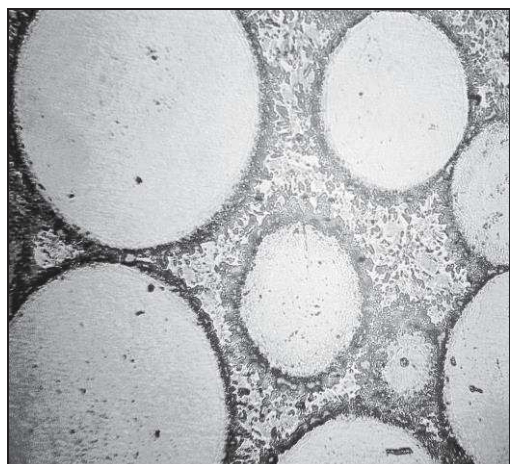
Для визначення ширини зон контактної взаємодії та відносного вмісту фаз, що утворюються на границях поділу між твердими фазами і розплавленими металами, крім описаного вище металографічного методу використовували статистичний метод [159, 160, 161]. Для цього сканували цифрові мікрофотографії поперечного перерізу границі поділу з однаковою густиною пікселів. Оцифрований знімок ділянки зони контактної взаємодії трансформували у двомірну цифрову матрицю (рис. 2.2).

При цьому цифрові значення зображень відповідали коефіцієнтам відбиття світла від поверхні шліфа під мікроскопом. Усі значення матриць нормували до максимального значення. Тобто максимальне значення складало 1, а мінімальне – 0. Розподіл коефіцієнтів відбиття світла від поверхні шліфа визначається розташуванням фаз у структурі границі поділу. Отриману матрицю коефіцієнтів відбиття світла розглядали як певну статистичну систему, елементи якої відображують просторову конфігурацію фаз. У деяких випадках для полегшення розрахунків використовували обернену величину до коефіцієнтів відбиття світла.

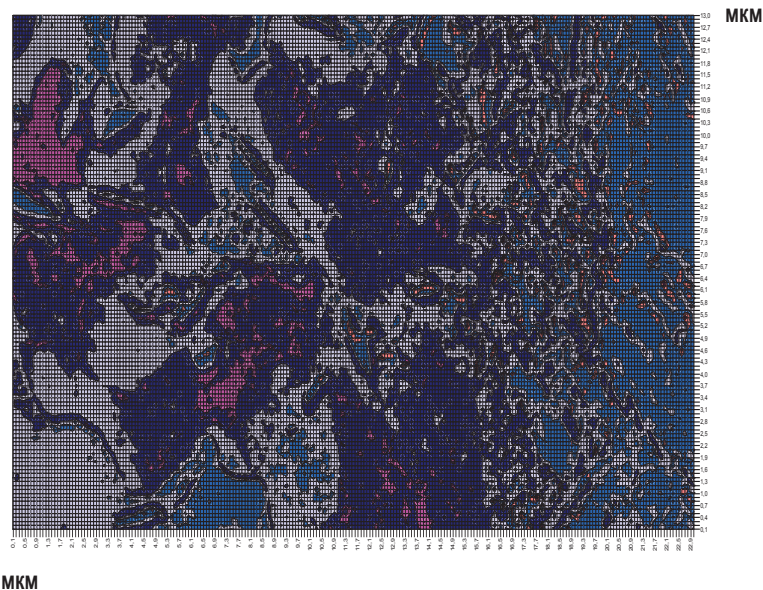
Далі використовували метод виділення гаусіан з інтегрального (сумарного) розподілу. Для цього усі значення виборки, що відповідали даному діапазону, ділили на 50 інтервалів. За кількістю значень коефіцієнтів відбиття світла будували інтегральні розподіли густини імовірності  $P$  значень інтенсивностей у межах від 0 до 1 (рис. 2.3).

На експериментальних кривих розподілу густини імовірності виділяли явно виражені ділянки гаусіан, логарифмували і апроксимували їх квадратичною функцією (рис. 2.4).

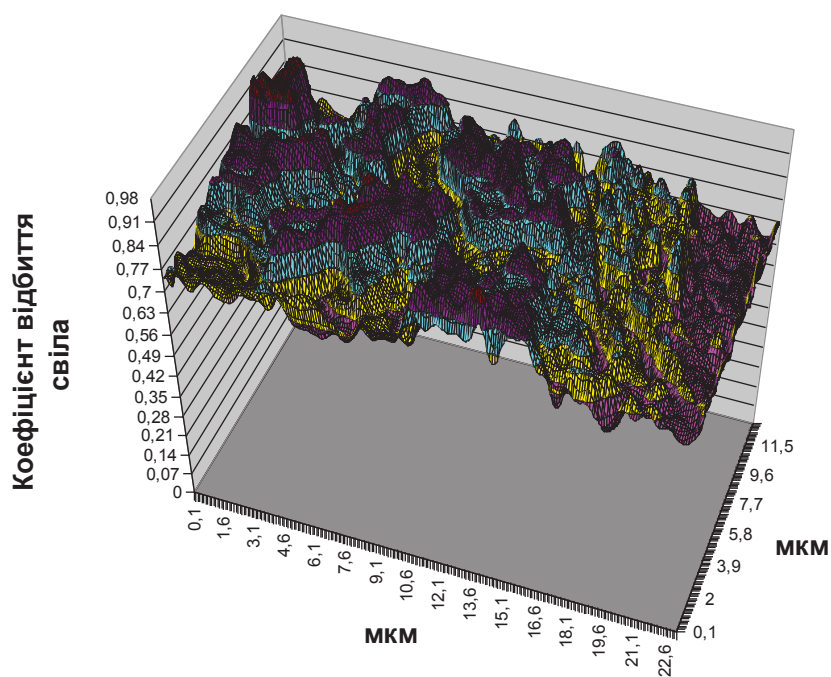




а



б



в

Рис. 2.2. Мікроструктура та графічні відображення границь поділу:

а – фотографія, зроблена на мікроскопі «Неофот»,  $\times 100$ ;

б – графічне відображення цифрової матриці коефіцієнтів відбиття світла від поверхні шліфа;

в – тривимірне графічне відображення цифрової матриці коефіцієнтів відбиття світла від поверхні шліфа.



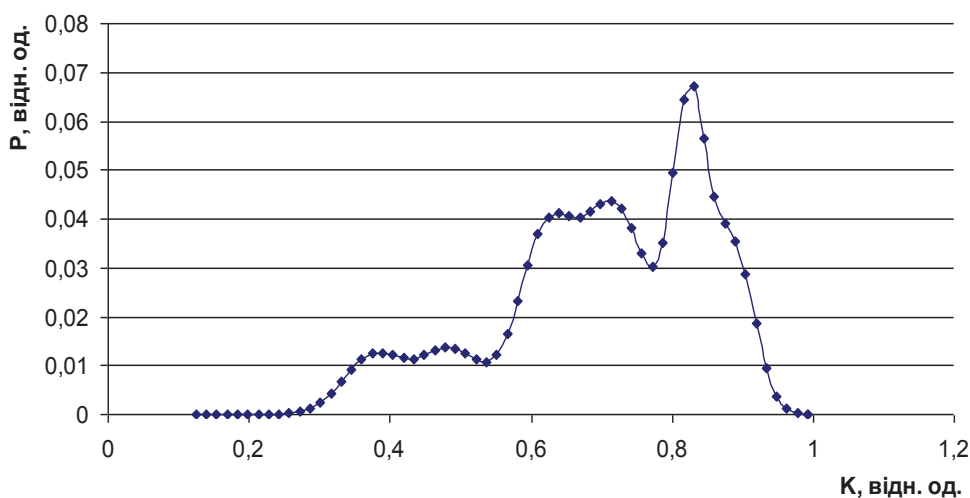


Рис. 2.3. Сумарний розподіл густини імовірності  $P$  коефіцієнтів відбиття світла

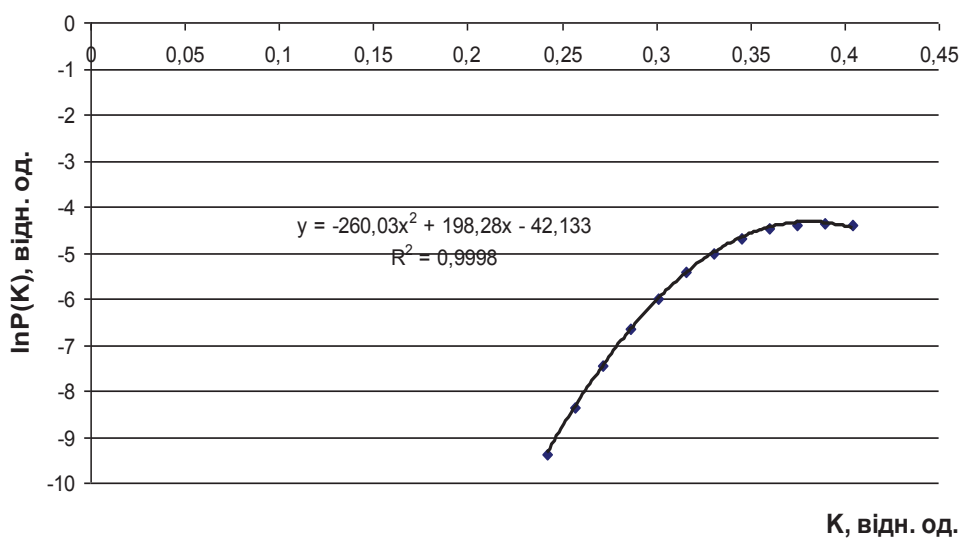


Рис. 2.4. Квадратична апроксимація логарифма густини імовірності коефіцієнтів відбиття світла

Потім враховували те, що

$$\ln f(K_i) = a_2 K_i^2 + a_1 K_i + a_0,$$

$$a_2 = -\frac{1}{2\sigma^2}; \quad a_1 = \frac{I}{\sigma^2}; \quad a_0 = \left( \ln A - \frac{1}{2\sigma^2} \bar{K}^2 \right), \quad (2.1)$$

де  $K$  – поточне значення інтенсивності;  $\bar{K}$  – середнє арифметичне значення;  $\sigma$  – середнє квадратичне відхилення;  $A$  – амплітуда (максимальне значення

імовірності знаходження значень коефіцієнтів відбиття в інтервалі з середнім значенням  $\bar{K}$ ). Логарифмічне представлення функції нормального розподілу має таку квадратичну залежність:

$$f(K) = Ae^{-\frac{(\bar{K}-K)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.2)$$

$$\ln f(K_i) = \ln A - \frac{1}{2\sigma^2} (K_i - \bar{K})^2 = -\frac{1}{2\sigma^2} K_i^2 + \frac{\bar{K} K_i}{\sigma^2} + \left( \ln A - \frac{1}{2\sigma^2} \bar{K}^2 \right). \quad (2.3)$$

За значеннями коефіцієнтів  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  знаходили  $A$ ,  $\sigma$ ,  $\bar{K}$  і будували відповідну гаусіану. Вилучивши дану складову з усіх значень, таким самим чином будували наступну гаусіану. На рис. 2.5 показаний загальний розподіл густини імовірності після вилучення першої гаусіани. Визначивши складові теоретичного розподілу, додавали їх і отримували сумарні криві теоретичного розподілу (рис. 2.6).

Кожна гаусіана відповідала певній фазі у структурі границь поділу. При вимірюванні відносного вмісту фаз у сумарному розподілі середні величини коефіцієнтів відбиття світла, які відповідають максимуму виділених теоретичних складових, були досить стабільними за умови нормування значень статистичного ряду до максимальної величини. Це свідчить про можливість ідентифікації основних фаз у зоні контактної взаємодії за максимумами гаусіан теоретичних кривих, отриманих з експериментальних розподілів. Для визначення відносного вмісту фаз у структурі границь поділу вимірювали частку площі відповідної гаусіани по відношенню до сумарної площі гаусіан.

Результати сканування використовували також для вимірювання ширини зон контактної взаємодії. Для цього будували графіки залежності коефіцієнтів відбиття світла від координати перерізу в декартових координатах. Отримані графіки обробляли за допомогою програми сингулярного аналізу числових рядів «Гусениця» з виділенням трендової кривої.

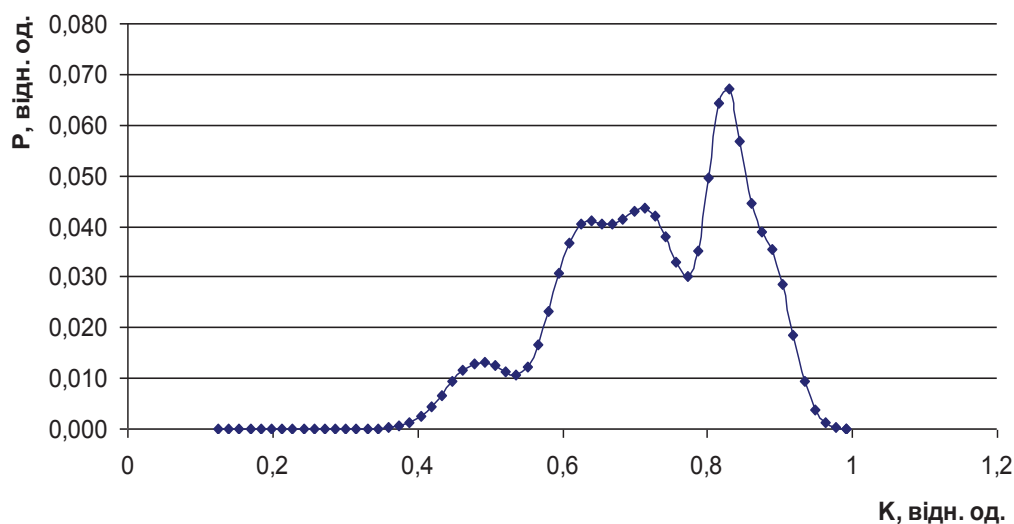


Рис. 2.5. Сумарний розподіл густини імовірності  $P$  коефіцієнтів відбиття світла після вилучення першої гаусіани

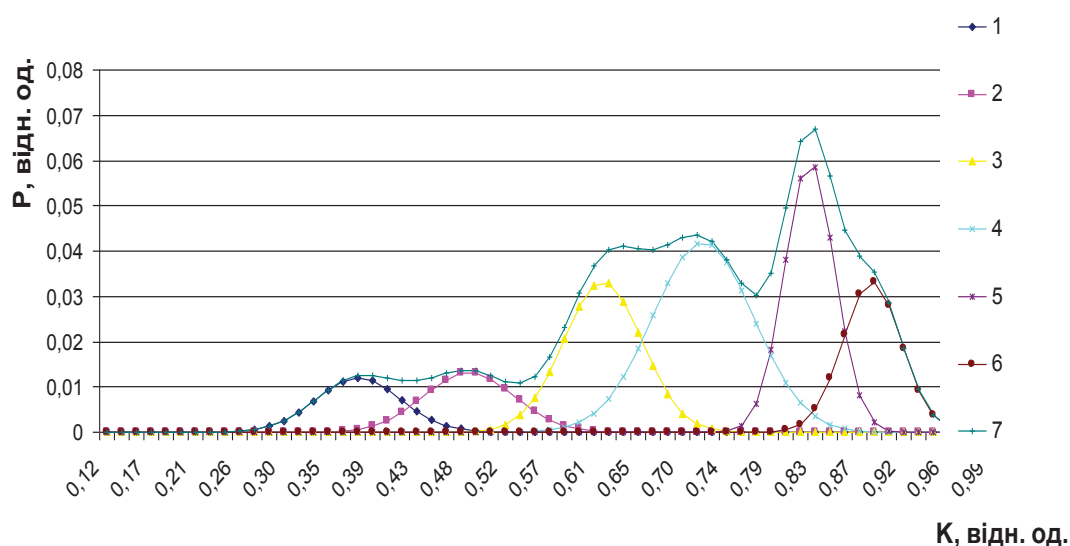


Рис. 2.6. Складові сумарного розподілу густини імовірності коефіцієнтів відбиття світла: 1–  $W_2C$ ; 2 –  $WC$ ; 3 – евтектика  $Fe-Fe_3C$ ; 4 – аустеніт; 5,6 –  $Fe_3W_3C$ ; 7 – сумарний розподіл

Найбільш осцилююча частина кривої відповідала багатофазній структурі зони контактної взаємодії у композиційних матеріалах. На рис. 2.7. показано дві осцилюючі ділянки кривої, які відповідають зонам контактної взаємодії.

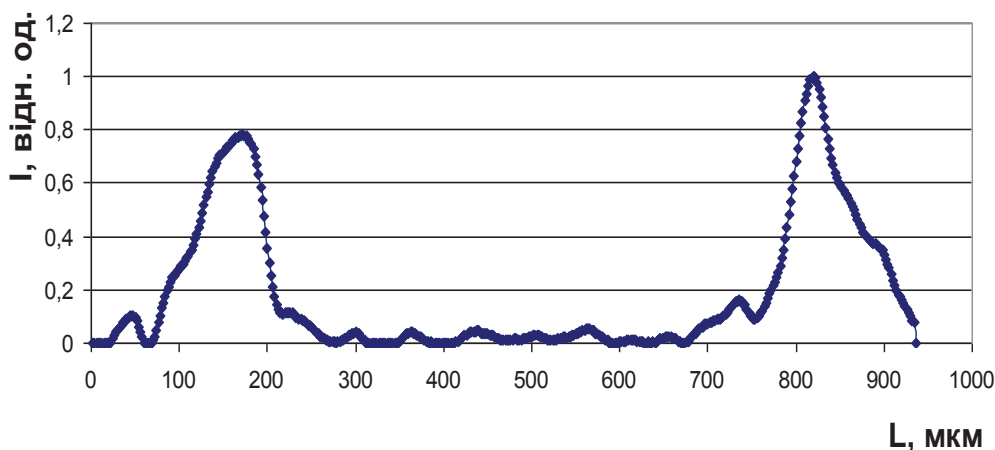


Рис. 2.7. Залежність коефіцієнтів відбиття світла від поверхні шліфа від координати шліфа

### 2.3 Вихідні матеріали. Приготування зразків сплавів і композиційних матеріалів

Для приготування зразків сплавів і композиційних матеріалів використовували шихту з наступним вмістом основного компонента (згідно паспорта):

|                                         |                                                                               |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| залізо карбонільне ОСЧ (ДСТ 22306-77)   | 0,9999 мас. частки Fe                                                         |
| бор аморфний (ТУ ГКХ 48-53)             | 0,9993 мас. частки В                                                          |
| графіт електродний ЭУО (ДСТ 4426-80)    | 0,9996 мас. частки С                                                          |
| фосфор червоний (МРТУ 6-09-6071-69)     | 0,9999 мас. частки Р                                                          |
| ферофосфор ФР-20                        | не менше 20,0-22,0% Р;<br>домішки 0,5%; Fe-зал.                               |
| феромолібден                            | 0,5500 мас. частки Мо                                                         |
| молібден                                | 0,9999 мас. частки Мо                                                         |
| алюміній АВООО (ДСТ 3549-55)            | 0,9999 мас. частки Al                                                         |
| мідь катодна МООку (ДСТ 859-78)         | 0,9997 мас. частки Cu                                                         |
| нікель катодний ВО (ДСТ 849-70)         | 0,9999 мас. частки Ni                                                         |
| латунь Л62 (ДСТ 1019-47)                | 60,5-63,5% Cu;<br>домішки 0,5%; Zn-зал.                                       |
| реліт 3-25; 3-16; 3-9 (ТУ 48-19-279-77) | 95,5-96,0% W; 3,7-4,0% C;<br>домішки 0,2%; вільний<br>вуглець не більше 0,5%. |

Процес виготовлення зразків композиційних матеріалів уключав наступні три стадії:

- приготування сплава-наповнювача;
- приготування сплава-зв'язки;
- просочення зразків композиційних матеріалів пічним способом.

Зразки сплавів-наповнювачів і сплавів-зв'язок виготовляли з попередньо перемішаних і спресованих порошків шихтових матеріалів шляхом їх сплавлення. Плавлення проводили в печі Тамана в алундових тиглях. По закінченні плавки метал заливали в холодні чи підігріті до 373-423 К сталеві кокілі і земляні форми. Після затвердіння виливки мали форму прутків із круглим (діаметр 10–20 мм) чи прямокутним (10 x 15 мм) перерізом. Склад виплавлених зразків контролювали з застосуванням рентгенофлюоресцентного і металографічного аналізів. Рентгенофлюоресцентний аналіз здійснювали на портативному рентгенівському аналізаторі S1 Turbo SD–R. Точність при визначенні вмісту елементів дорівнювала  $\pm(0,05-0,1)\%$ .

Кристалічні та квазікристалічні сплави-наповнювачі композиційних матеріалів, охолоджені зі швидкістю  $10-10^2$  К/с, дробили у два етапи: спочатку сплав розбивали на шматки розмірами 30-50 мм у молотковій дробарці, а потім подрібнювали на фракції 0,2-2,5 мм у валковому млині [67].

Мікрокристалічні сплави-наповнювачі, охолоджені зі швидкістю  $10^3-10^4$  К/с, одержували методом термовідцентрового розпилення обертового стрижня, який полягав у наступному [162, 67]. Попередньо виготовляли стрижень (1) діаметром 28-30 мм і довжиною 200-300 мм (рис. 2.8). Після закріплення в камері розпилення (2) він приводився в обертання зі швидкістю до  $200\text{ с}^{-1}$ . Під дією спрямованої дуги, яка виникала між вольфрамовими електродами (3) і обертовим стрижнем, матеріал на торці стрижня розплавлявся. Краплі, що утворювалися, відцентровими силами відкидалися на периферію камери, формуючись і кристалізуючись на цьому шляху в гранули сферичної форми. В камері установки попередньо одержували розрідження 0,13-0,14 Па, потім її заповнювали аргоном і створювали тиск 0,1-0,15 МПа. Оптимальний режим

розпилення: 380-400 А, 40 В [163]. Нижня границя величини струму визначалася за умови достатньої продуктивності процесу. При величині струму понад 400 А метал не встигав сфероїдуватися і застигав у вигляді безформних корольків. Розміри гранул, розпилених за даним методом, дорівнювали 0,1-0,8 мкм.

Сплав-зв'язку на залізній основі дробили на шматки розмірами 10-20 мм у молотковій дробарці. З бронзи БрОЦ 10-2, латуні марки Л62 і сплаву АМг30 попередньо нарізали стружку на токарському верстаті.

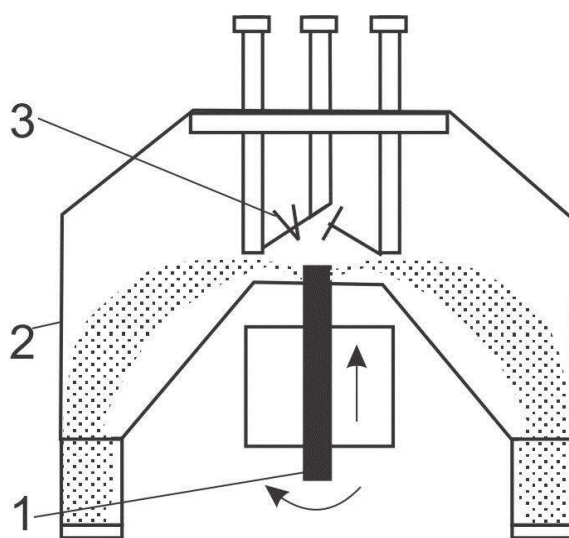


Рис. 2.8. Схема установки термовідцентрового розпилення за методом обертального стрижня: 1 – обертальний стрижень; 2 – камера розпилення; 3 – вольфрамові електроди

Зразки композиційних матеріалів одержували способом пічного просочення частинок наповнювача сплавом-зв'язкою [164, 67] (рис. 2.9). Для цього в форму (1) насипали й ущільнювали гранули наповнювача (4). Зверху гранул розміщали шматки сплаву-зв'язки (5). Після герметизації форми за допомогою кришки (2) заготовку поміщали в піч з температурою, яка на 30-50 К перевищувала температуру плавлення зв'язки. Витримка в печі тривала 30-60 хвилин. Сплав-зв'язка розплавлявся та змочував частинки наповнювача.



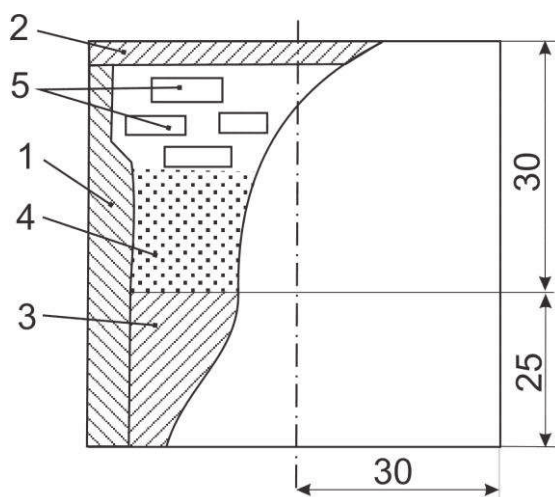


Рис. 2.9 Схема методу просочення пічним способом при виготовленні композиційних матеріалів: 1 – форма; 2 – кришка форми; 3 – дно форми; 4 – гранули наповнювача; 5 – шматки сплаву-зв'язки

Після охолодження зі швидкістю 50-100 К/год форму видаляли шляхом механічної обробки різанням і шліфуванням.

Застосування пічного способу просочення для виготовлення композиційних матеріалів гарантує розрахунковий вміст наповнювача, стовідсоткову щільність, відсутність пор і відшарувань за умови змочування сплавом-зв'язкою гранул наповнювача. До переваг цього методу одержання композиційних матеріалів також слід віднести існування так званого “автовакуумного” ефекту [165, 164]. Він полягає в тому, що протягом нагрівання форми в печі до температури плавлення зв'язки відбувається глибоке очищення частинок наповнювача від забруднюючих домішок та окислів завдяки утворенню всередині форми вакууму до  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  Па.

## 2.4 Дослідження властивостей композиційних матеріалів

Поведінку композиційних матеріалів у корозійних середовищах досліджували за гравіметричним методом. Корозійні випробування проводили у розчинах  $0,5\text{н}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $5\text{н}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $0,8\text{н}\cdot\text{HNO}_3$ ,  $1\text{н}\cdot\text{HCl}$ . Розчини готували з концентрованих кислот марки «х.ч.». Склад агресивних середовищ обирали з метою вивчення корозійних процесів, які відбуваються з оксигеново-гідрогеновою деполяризацією. Експерименти проводили за температури  $295\pm 2$  К

протягом 4-х годин. Швидкість корозії вимірювали щогодини. В якості еталону використовували композиційний матеріал з латунною зв'язкою, армований гранулами карбидів вольфрама (гранульований сплав марки «реліт»).

Вивчення опору композиційних матеріалів абразивному зносу здійснювали на установці НК-М [166, 67]. При проведенні випробувань оцінювали зменшення маси зразка при стиранні шліфувальною шкуркою на 413 м шляху. Зразки мали розміри 16x6x16 мм. Експерименти проводили в приміщенні при температурі повітря  $293 \pm 5$  К і відносній вологості  $65 \pm 5\%$ . Точність визначення втрати маси на терезах ВЛА-200М дорівнювала  $\pm 0,0002$  г.

Випробування досліджуваних матеріалів на опір газо-абразивному зносу проводили на установці ОБ-876 [166, 167]. Одночасно випробували 6 зразків. Дозована витрата абразива за 1 цикл випробувань становила близько 6 кг. Кількість циклів тривалістю 35 хвилин – не менше чотирьох. Кут атаки абразивного потоку  $45^\circ$ . В якості абразива використовували кварцевий пісок. Експерименти здійснювали у приміщенні з нормальною вологістю за кімнатної температури та 673 К. Задану температуру всередині установки досягали проходженням електричного струму через трубчасті селітові нагрівачі. Контроль температури здійснювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари, яка розташованої поблизу поверхні зразків.

Тривалість стійкісних випробувань встановлювали з міркувань можливої оцінки зносу ваговим методом з достатньою точністю. Змінення маси зразків до і після експериментів визначали на аналітичних вагах ВЛА-200М з точністю  $\pm 0,0002$  г. Відносну зносостійкість розраховували як відношення втрати маси еталону і досліджуваного зразка. Необхідне число випробувань для отримання відносної погрішності  $\pm 4\%$  з надійністю 0,9 складало 3–5 залежно від умов зносу.

Мікротвердість фаз вимірювали на приборі DuroScan20 та ПМТ-3 при навантаженнях 20, 50, 100 Г і тривалості витримки під навантаженням не менше 10 секунд (ДСТ 9460-76). На кожному зразку виконували 10-15 вимірів. За

отриманими результатами визначали мікротвердість ( $H_\mu$ ) з використанням наступної формули [168]:

$$H_\mu = 1854P/d_o^2, \quad (2.4)$$

де  $P$  – навантаження, Н;  $d_o$  – довжина діагоналі відбитка, м. Точність виміру  $d_o$  дорівнювала  $\pm(3-4)\%$ . За результатами вимірів обчислювали середні значення і знаходили величину довірчого інтервалу при довірчій імовірності 0,9. Загальну мікротвердість багатофазних сплавів визначали, виходячи з характеру варіаційного ряду результатів вимірювань і властивості адитивності гетерогенного сплаву. Як еталон при настроюванні ПМТ-3 використовували кристал повареної солі. Твердість вимірювали на приборі Роквелла (ДСТ 20017-74) з погрешністю  $\pm 6\%$ .

### РОЗДІЛ 3 НЕРІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ НА ГРАНИЦЯХ ПОДІЛУ МІЖ РОЗПЛАВЛЕНИМИ МЕТАЛАМИ І ТВЕРДИМИ ФАЗАМИ З КРИСТАЛІЧНОЮ, МІКРОКРИСТАЛІЧНОЮ ТА КВАЗІКРИСТАЛІЧНОЮ СТРУКТУРАМИ

Пошук шляхів управління процесами контактної взаємодії на границях поділу між твердими фазами і розплавленим металом потребує ретельного вивчення впливу структури твердих фаз. Тому важливим є дослідження стійкості фаз з кристалічною, мікрокристалічною та квазікристалічною структурою до дії розплавлених металів. Це дозволить ефективно контролювати перебіг процесів контактної взаємодії за рахунок комбінування фаз різної стійкості у структурі підкладок.

#### 3.1 Контактна взаємодія кристалічного сплаву W–C з розплавами на основі Fe–C–B

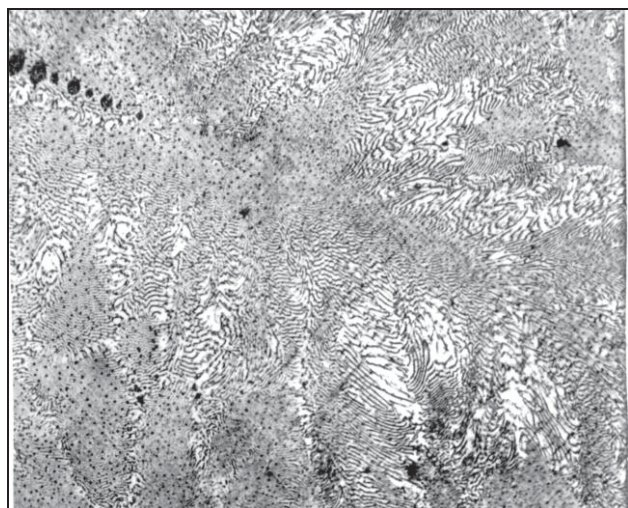
Контактну взаємодію з кристалічними фазами вивчали, застосовували в якості підкладки промисловий сплав W–C (реліт), а в якості змочуючих розплавів – сплави на основі системи Fe–C–B.

У структурі сплаву Fe–3%С–1,8%B утворюється евтектика  $\alpha$ -Fe–Fe<sub>3</sub>(C,B) (рис. 3.1, а). Введення 1 % Р у сплав значно подрібнює фазові складові евтектики, однак не приводить до утворення кристалів надлишкової фази (рис. 3.1, б) [169]. Температура плавлення евтектики зменшується на 10 К (табл. 3.1).

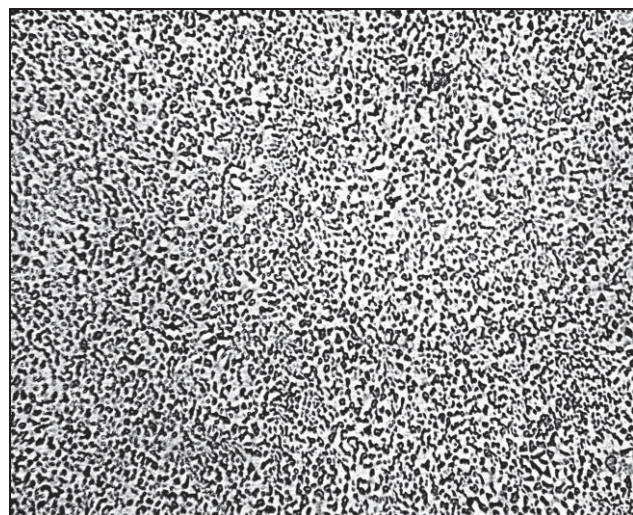
Збільшення вмісту фосфору до 1,5 % приводить до утворення у структурі сплаву кристалів Fe<sub>3</sub>(C,B), які ростуть у вигляді дендритів (рис. 3.1, в). Ці кристали мають неоднорідну будову внаслідок незавершеності перитектичної реакції  $P + Fe_2(B,C) \rightarrow Fe_3(C,B)$ . У результаті в центрі кристалів Fe<sub>3</sub>(C,B) спостерігаються первинні кристали фази Fe<sub>2</sub>(B, C), що не розчинились.

Структурний та фазовий склад сплаву, в якому вміст фосфору складає 3%, не змінюється у порівнянні зі сплавом, що містить 1,5 % Р. Однак об'ємний вміст надлишкових кристалів Fe<sub>3</sub>(C,B) збільшується майже до 60 % (табл. 3.2). Це можна пояснити тим, що при легуванні фосфором лінії на діаграмі стану Fe–C





а



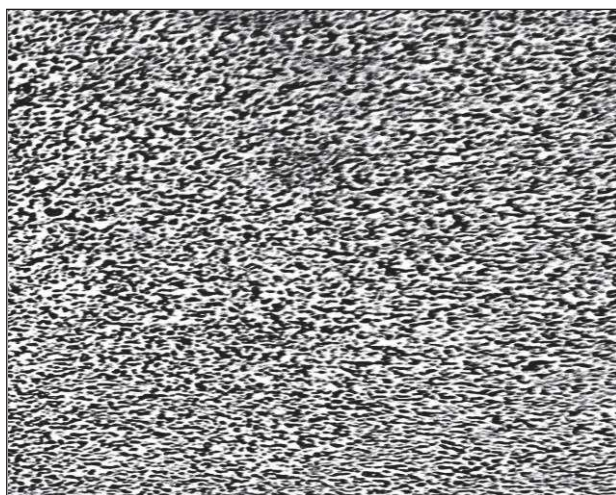
б



в



г



д

Рис. 3.1. Мікроструктура досліджуваних сплавів, x200:

а – Fe–C–B;            б – Fe–C–B–1%P;    в – Fe–C–B–1,5%P;  
г – Fe–C–B–3%P;    д – Fe–C–B–1%P–0,5%Mo



у присутності бору зміщуються у заевтектичну область. Підвищення вмісту фосфору у сплавах Fe–C–B до 3 % викликає збільшення середнього лінійного розміру евтектичних фаз і надлишкових кристалів [169].

Таблиця 3.1

Температури фазових перетворень у досліджуваних сплавах Fe–C–B (в К)

| Вміст P у сплаві Fe–C–B, %                                            | 0         | 1         | 1,5       | 3         |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Фазові перетворення у твердому сплаві ( $\alpha \rightarrow \gamma$ ) | 1063–1073 | 1063–1073 | 1063–1073 | 1053–1063 |
| Плавлення евтектики Fe–Fe <sub>3</sub> (C,B)                          | 1398–1408 | 1388–1398 | 1333–1393 | 1333–1383 |
| Розпад перитектичної фази Fe <sub>3</sub> (C,B)                       | –         | –         | 1343–1413 | 1338–1403 |

Таблиця 3.2

Результати кількісного металографічного аналізу

| Вміст P у сплаві Fe–C–B, %              |                                                      | 0   | 1   | 1,5         | 3           |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------|-----|-----|-------------|-------------|
| Об'ємний вміст структурних складових, % | Надлишкові кристали Fe <sub>3</sub> (C,B)            | 0   | 0   | 29,9 ± 5,1  | 47,2 ± 8,1  |
|                                         | Евтектика $\alpha$ -Fe–Fe <sub>3</sub> (C,B)         | 100 | 100 | 70,1 ± 5,1  | 52,8 ± 8,1  |
| Середній лінійний розмір, мкм           | Надлишкові кристали Fe <sub>3</sub> (C,B)            | –   | –   | 38,0 ± 21,8 | 58,2 ± 24,8 |
|                                         | Евтектика (зерно) $\alpha$ -Fe–Fe <sub>3</sub> (C,B) | –   | –   | 103,5 ± 7,9 | 71,4 ± 14,1 |

Незважаючи на зниження температури плавлення евтектики Fe–Fe<sub>3</sub>(C,B), що легована фосфором, у середньому на 15 К, наявність у структурі надлишкових кристалів Fe<sub>3</sub>(C,B) збільшує температуру плавлення сплавів у середньому на 15 – 20 К (табл. 3.1). Тому для вивчення процесів контактної взаємодії сплаву W–C з розплавом на основі заліза було обрано сплав, що містить Fe–3%С–1,8%B–1%Р. Легування фосфором сплаву Fe–C–B дозволило підвищити його пластичність і знизити температуру плавлення. Додатково цей сплав легували до 0,5 % Мо. Введення цього елементу не впливає на

морфологію евтектичних фаз, однак приводить до підвищення їх загальної мікротвердості завдяки появі у структурі дисперсних боридів  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  [170] (рис. 3.1, д). Фазовий склад сплавів підтверджується рентгеноструктурним аналізом (додаток А, рис. Д.А.1–Д.А.5).

Після взаємодії сплаву W–C з розплавом Fe–C–B–P на протязі 30 хвилин при температурі 1453 К на границі поділу утворюється зона контактної взаємодії (ЗКВ) (рис. 3.2). З боку сплаву W–C спостерігається фаза WC, легована залізом, і фаза  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ . Менш стабільна евтектична фаза  $\text{W}_2\text{C}$  сплаву W–C майже повністю розчиняється, тоді, як вміст більш стабільної фази WC залишається практично незмінним [171, 172].

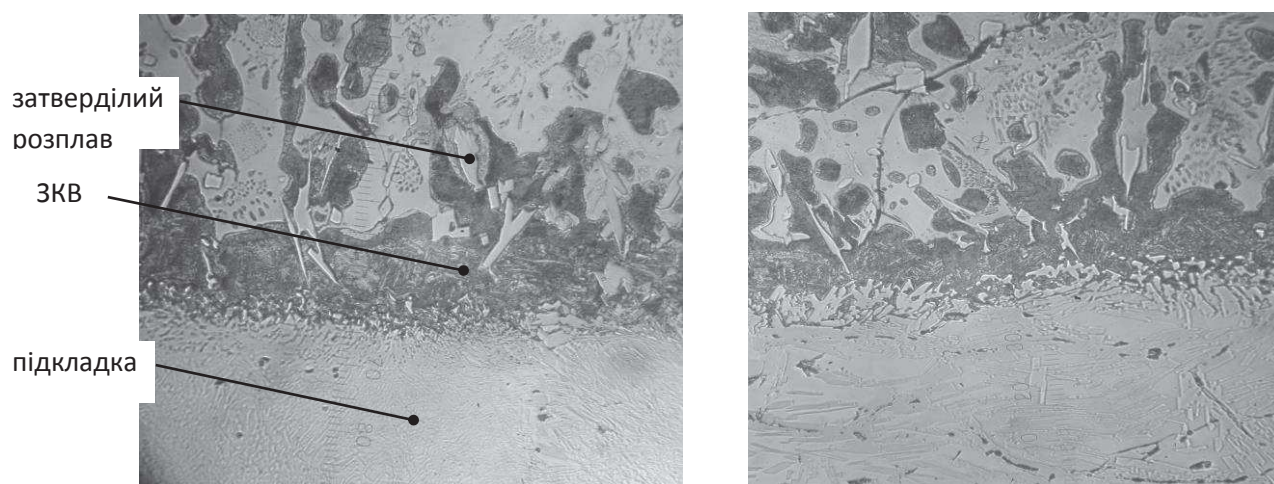


Рис. 3.2. Мікроструктура границі поділу сплавів (Fe–C–B–P)/(W–C),  
x400

За допомогою статистичного методу проведені виміри і побудовані криві статистичного розподілу значень коефіцієнта відбиття світла поверхнею поділу. Вимірювання проводили в місцях локалізації евтектичних фаз WC і  $\text{W}_2\text{C}$  підкладки, поетапно просуваючись углиб зони контактної взаємодії.

Сумарні експериментальні криві розкладали за методом поетапного відокремлення окремих гаусіан, що відповідають фазам WC і  $\text{W}_2\text{C}$ . Таким чином, отримували теоретичні криві нормального розподілу. Евтектичні фази



WC і  $W_2C$  мали чітку ідентифікацію за значеннями максимумів, тобто середніх значень коефіцієнтів відбиття.

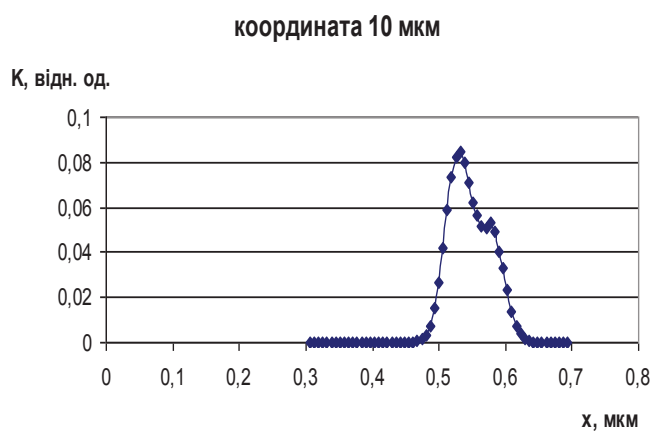
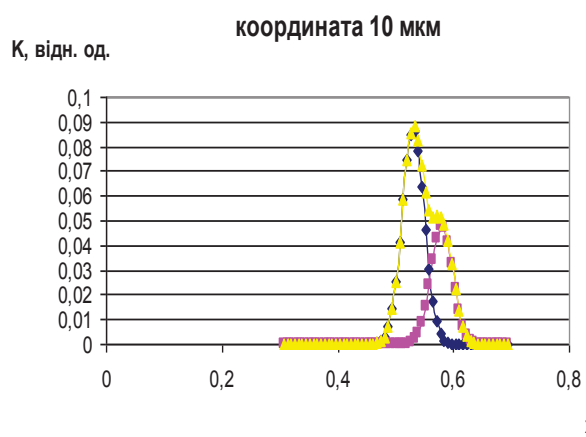
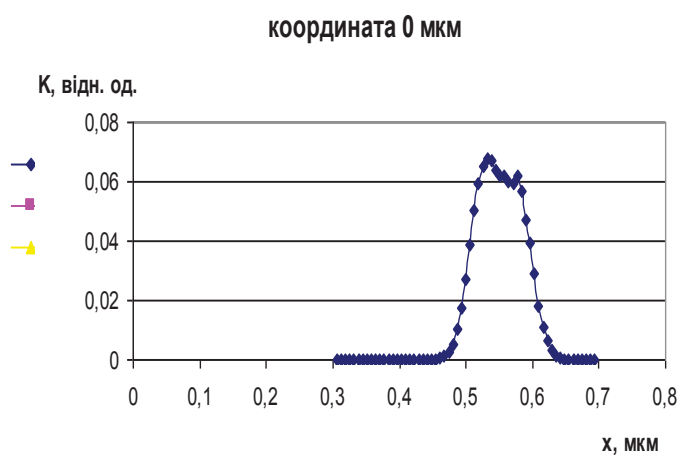
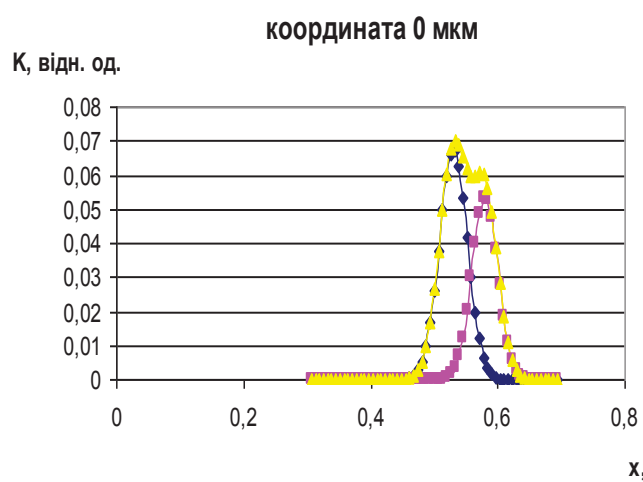
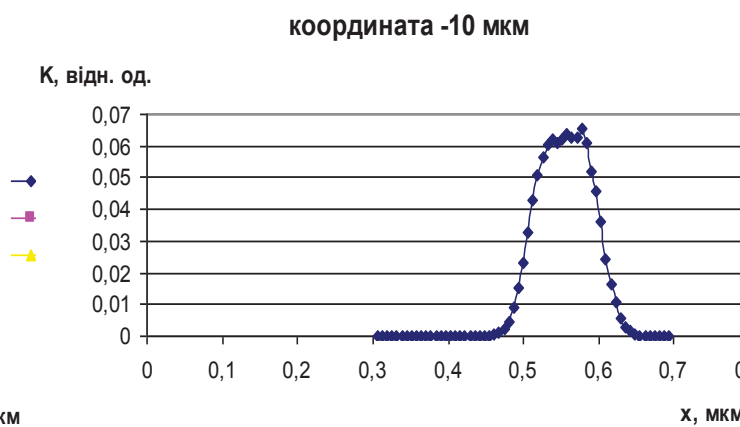
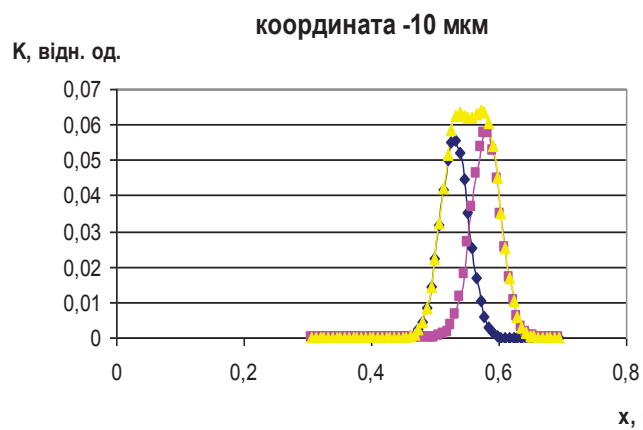
З побудованих графіків можна побачити (рис. 3.3), що теоретичні криві добре узгоджуються з експериментальними. Це є доказом точності вимірів за допомогою статистичного методу. Відсотковий вміст фаз WC і  $W_2C$ , що локалізовані у відповідних місцях зони контактної взаємодії, визначається площею, обмеженою відповідною гаусіаною.

Ілюстрацією більш швидкого розчинення фази  $W_2C$  у розплаві Fe–B–C–P є зміна співвідношень площ, обмежених гаусіанами, які відповідають двом фазам WC і  $W_2C$  сплаву W–C. По мірі просування вглиб зони контактної взаємодії в бік підкладки можна побачити як площа, обмежена гаусіаною відповідної фази  $W_2C$ , стає меншою порівняно з площею гаусіани, що відображує фазу WC. Координата –10 мкм відповідає точці, що знаходиться між сплавами W–C і Fe–C–B–P, координати 10, 20, 30 мкм – затверділому залізню розплав. В точці, що має координату 30 мкм, площа гаусіани, що відповідає фазі  $W_2C$ , зменшується практично до нуля.

Зроблений висновок щодо більш швидкого розчинення евтектичної фази  $W_2C$  сплаву W–C підтверджується графіком залежності відсоткового вмісту фаз WC і  $W_2C$  від координати зони контактної взаємодії, наведеним на рис. 3.4.

У зоні контактної взаємодії з боку затверділого залізного розплаву спостерігаються нерозчинені кристали фази WC, суцільний шар фази  $Fe_3W_3C$ , а також темні кристали округлої форми, які були ідентифіковані як аустеніт, що зазнав перлітного розпаду. Евтектика відрізняється від вихідної евтектики Fe–Fe<sub>3</sub>(C,B) підвищеним вмістом заліза, вольфраму і вуглецю [174].

Для вимірювання кількісних характеристик зон контактної взаємодії використовували металографічний і статистичний методи досліджень. Ширина зон контактної взаємодії, отримана за металографічним методом, складає  $88,16 \pm 11,44$  мкм. Статистичний аналіз з використанням графіків залежності інтенсивності відбитого світла від координати (рис. 3.5, 3.6) дає значення  $53,67 \pm 9,54$  мкм.



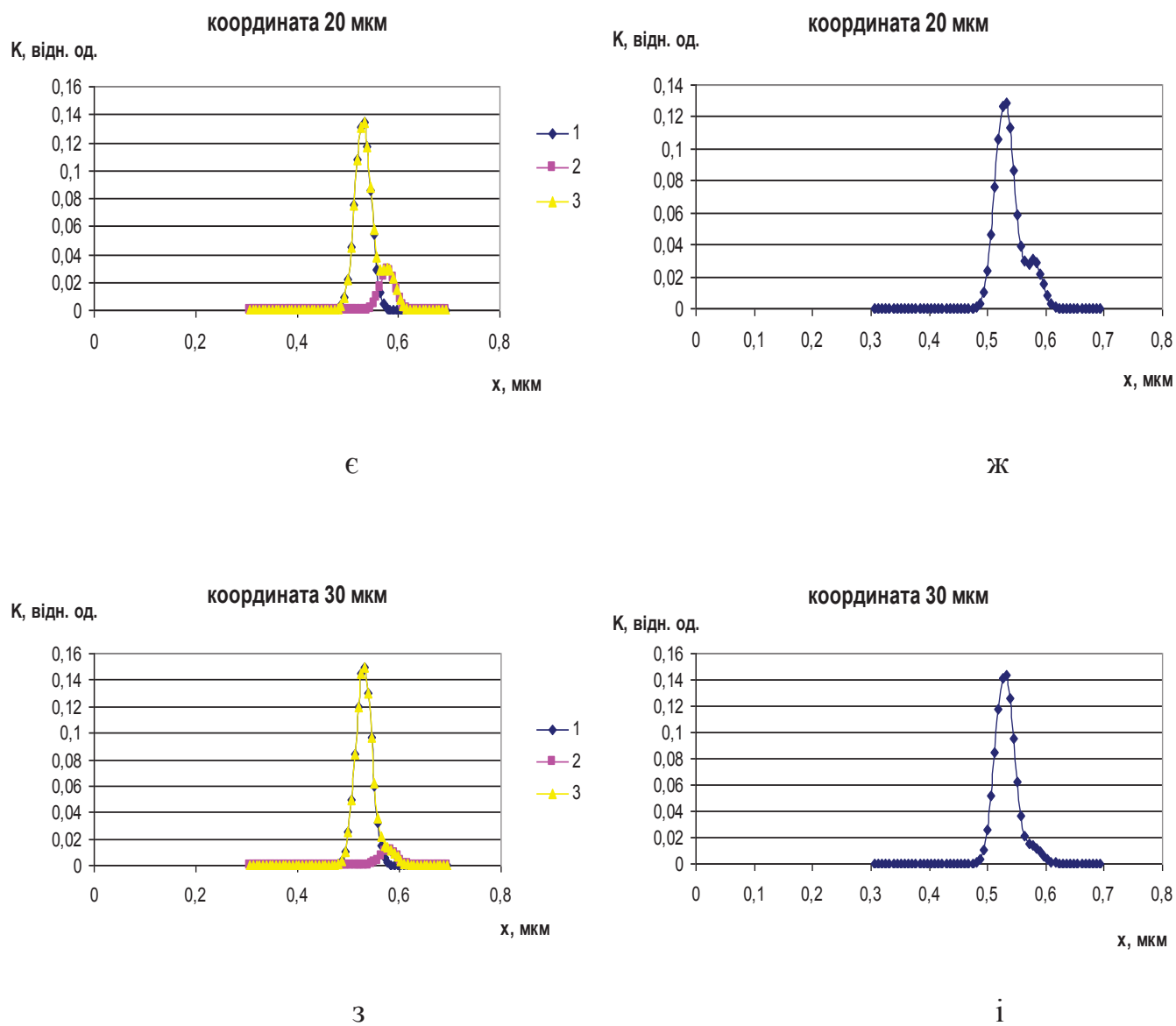


Рис. 3.3. Теоретичні (а, в, д, є, з) та експериментальні (б, г, е, ж, і) криві розподілу коефіцієнтів відбиття для кристалічних фаз:  
1 – WC; 2 – W<sub>2</sub>C; 3 – сумарна крива

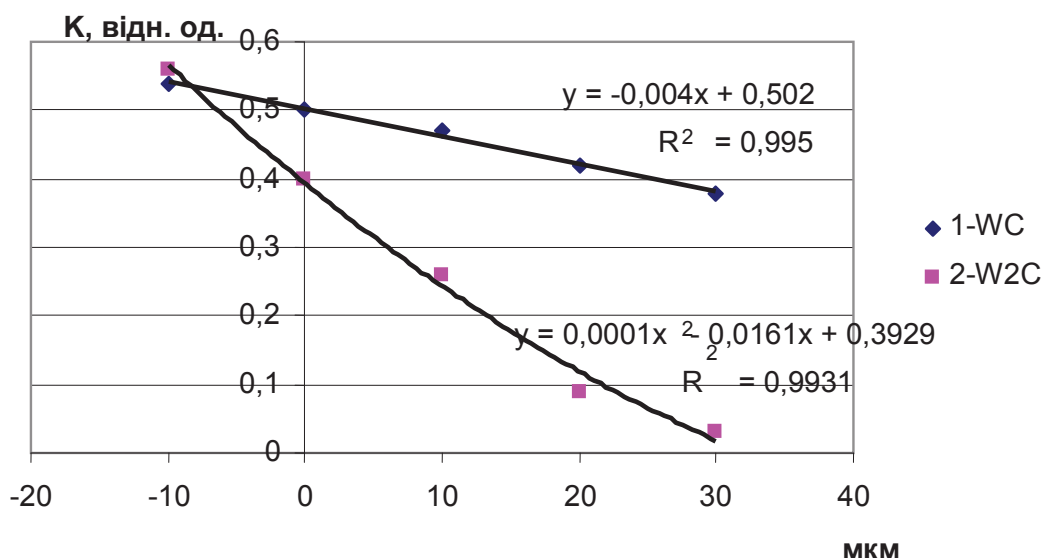


Рис. 3.4. Відносний вміст (нормований до одиниці) кристалічних фаз WC і  $W_2C$  у зонах контактної взаємодії (Fe-C-B-P)/(W-C) залежно від координати: 1 – фаза WC; 2 – фаза  $W_2C$

Наведені графіки ілюструють застосування статистичного методу для вимірювання ширини зони контактної взаємодії. Більш повне уявлення про структуру зони контактної взаємодії, яка утворюється на границі поділу даних сплавів, дає побудова поверхні розподілу коефіцієнтів відбиття світла [173].

Використання статистичного методу показало, що відносний вміст таких фаз, як  $Fe_3W_3C$  і аустеніт, у зонах контактної взаємодії є досить великим (табл. 3.3). Про це свідчать також значення, отримані за допомогою металографічного методу. Вміст даних фаз у зоні контактної взаємодії небажаний, отже необхідно знизити інтенсивність нерівноважних процесів, що відбуваються на границях поділу, і запобігти таким чином утворенню аустенітної фази [174].

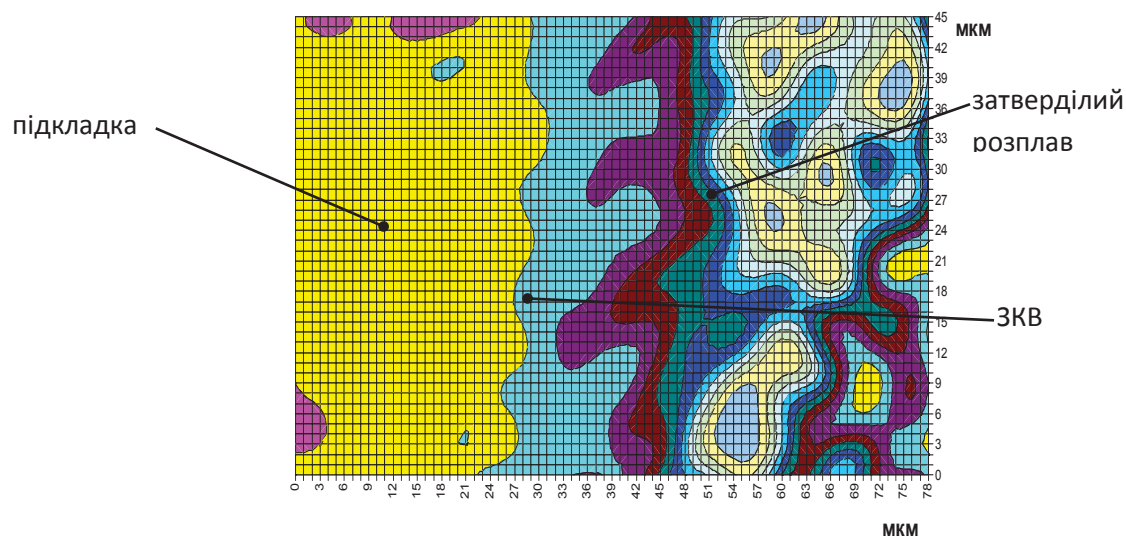


Рис. 3.5. Двомірна графічна модель зони контактної взаємодії кристалічного сплаву W-C з металічним розплавом Fe-C-B-P

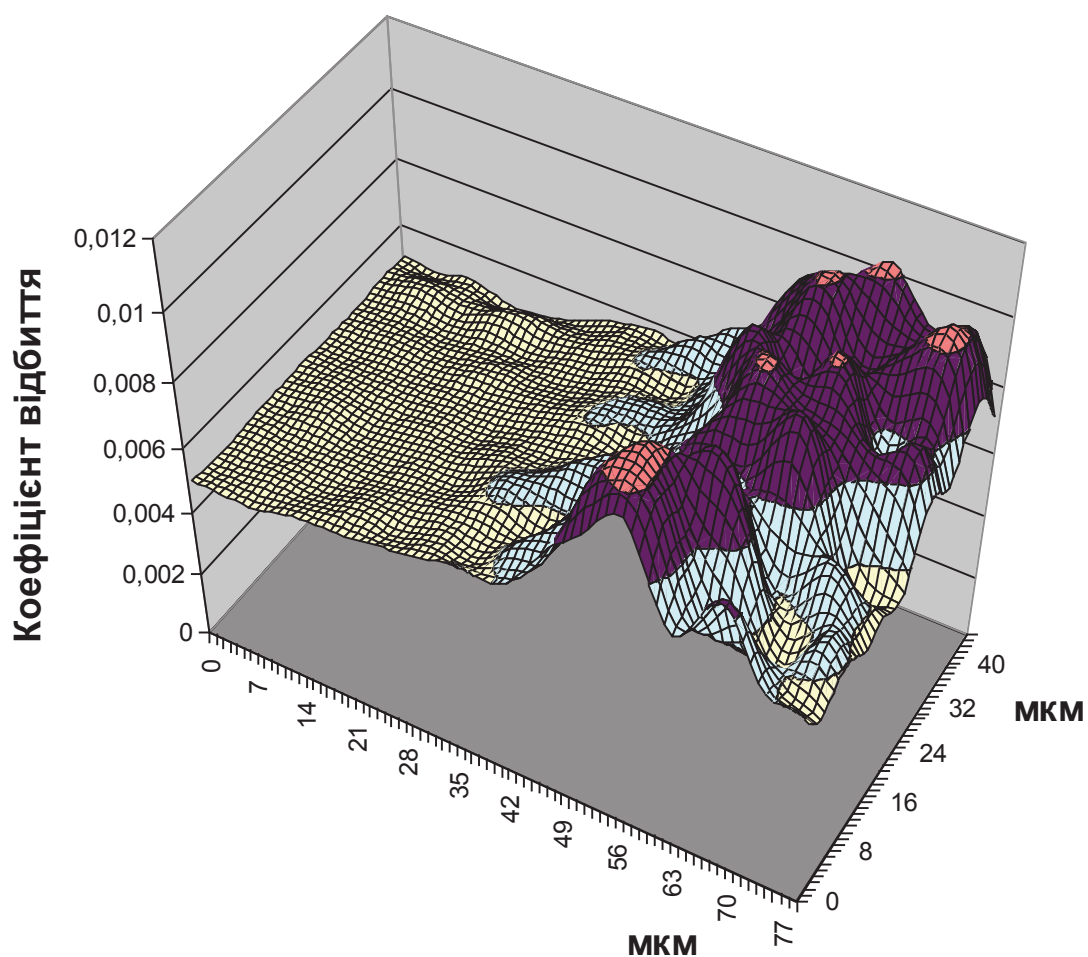


Рис. 3.6. Тривимірна графічна модель зони контактної взаємодії кристалічного сплаву W-C з металічним розплавом Fe-C-B-P

Таблиця 3.3

Результати визначення відносного вмісту фаз у зоні контактної взаємодії між кристалічною підкладкою W–C і сплавом Fe–C–B–P

| Метод до-       | Розплав                 | Вміст структурної складової, об. % |                                    |          |                  |          |
|-----------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|------------------|----------|
|                 |                         | $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$    | Евтектика Fe-Fe <sub>3</sub> (C,B) | WC       | W <sub>2</sub> C | Аустеніт |
| Металографічний | Fe–3%C–1,8%B–1%P        | 30,5±5,8                           | 6,9±2,3                            | 24,9±4,4 | 7,0±3,3          | 30,7±4,5 |
|                 | Fe–3%C–1,8%B–1%P–0,5%Mo | 23,7±5,4                           | 11,8±3,0                           | 35,0±5,3 | 7,1±1,2          | 22,4±5,5 |
| Статистичний    | Fe–3%C–1,8%B–1%P        | 29,3±0,7                           | 16,3±0,7                           | 41,0±0,5 | 8,1±0,4          | 5,3±0,8  |
|                 | Fe–3%C–1,8%B–1%P–0,5%Mo | 19,4±0,6                           | 29,2±0,8                           | 38,3±0,7 | 11,8±0,3         | 1,3±0,7  |

При взаємодії кристалічного сплаву W–C з розплавом Fe–C–B–P–Mo на протязі 30 хвилин за температури 1453 К на границі поділу також утворюється зона контактної взаємодії (рис. 3.7).

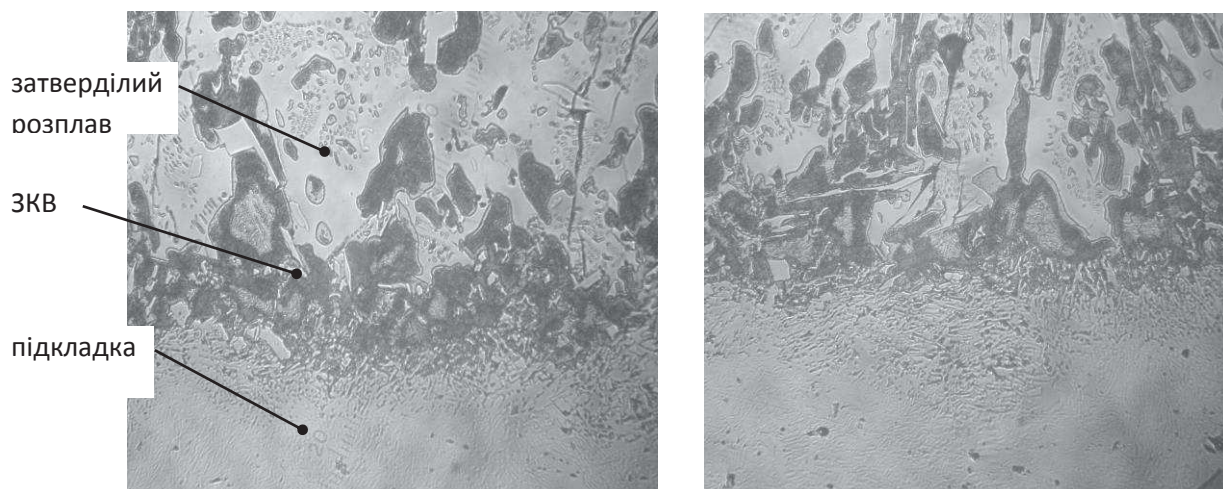


Рис. 3.7. Мікроструктура границі поділу сплавів (Fe–C–B–P–Mo)/(W–C),  
x400



Структурний і фазовий склад границі поділу практично не змінюється у порівнянні з границею поділу між кристалічною підкладкою W–C і змочуючим сплавом Fe–C–B–P. Однак вміст небажаних фаз у зоні контактної взаємодії зменшується (табл. 3.3). Як і у разі використання в якості змочуючого розплаву Fe–C–B–P, при переміщенні від підкладки в бік залізного сплаву евтектична фаза  $W_2C$  практично зникає. Значення ширини зон контактної взаємодії, отримані за допомогою металографічного методу, складають  $66,07 \pm 7,61$  мкм. З побудованих графіків поверхні залежності коефіцієнту відбиття світла від координати (рис. 3.8, 3.9) можна побачити, що значення даної характеристики знаходяться в межах  $48,45 \pm 5,67$  мкм. Отримані значення свідчать про те, що інтенсивність нерівноважних процесів контактної взаємодії на границі поділу зменшується у порівнянні з границею поділу між кристалічною підкладкою W–C і розплавом Fe–C–B–P.

Аналіз отриманих результатів дозволив зробити висновок про те, що границя поділу між сплавами W–C і Fe–C–B–P формується за розчинно-дифузійним механізмом [175]. Внаслідок майже повного розчинення фази  $W_2C$  у розплавленому металі, з боку розплаву евтектика Fe-(Fe,W)<sub>3</sub>(C,B) у порівнянні з початковою легована вольфрамом і вуглецем. В результаті розчинення, здебільшого, карбідів  $W_2C$  при подальшій перекристалізації з боку змочуючого сплаву утворюється суцільний шар фази  $Fe_3W_3C$ , а також спостерігаються виділення фази WC, що не розчинилися. Внаслідок швидкого розчинення фази  $W_2C$  металічний розплав проникає у поверхневий шар сплаву W–C. Далі з рідини при затвердінні виділяються первинні кристали аустеніту. Зародження аустенітних фаз полегшується на поверхні кристалів  $Fe_3W_3C$ . При подальшому охолодженні аустеніт зазнає перлітного розпаду в твердому стані. Кристали цементиту переважно розташовані в середині кристалів аустеніту. На периферії кристалів виділення  $Fe_3C$  практично відсутні, що можна пояснити нерівномірним розподілом вуглецю вздовж перерізу кристала аустеніту через дендритну ліквідацію.

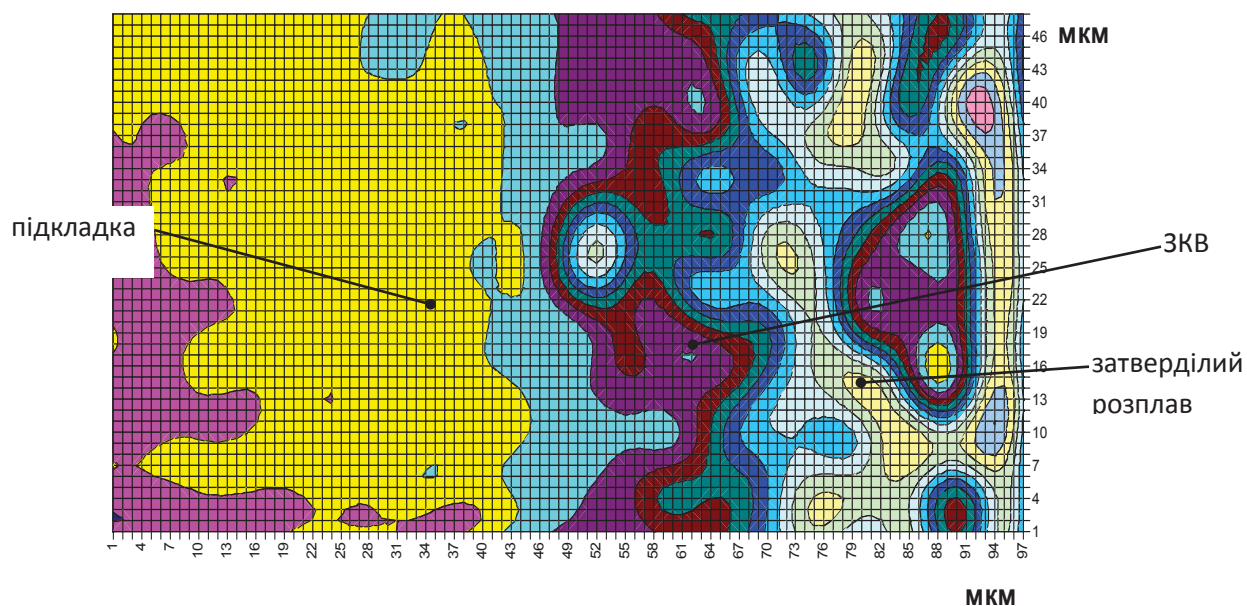


Рис. 3.8. Двомірна графічна модель зони контактної взаємодії кристалічного сплаву W–C з металічним розплавом Fe–C–B–P–Mo

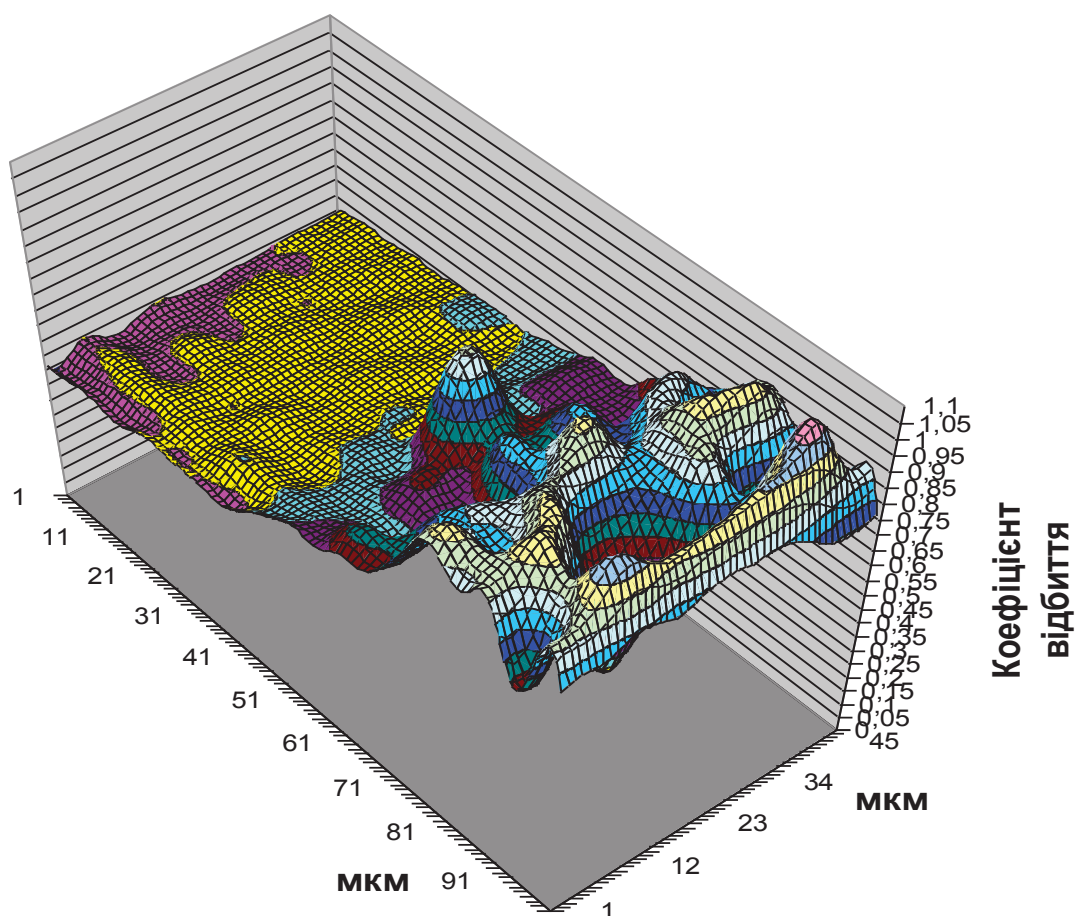


Рис. 3.9. Тривимірна графічна модель зони контактної взаємодії кристалічного сплаву W–C з металічним розплавом Fe–C–B–P–Mo

З наведеного вище можна зробити висновок про те, що при взаємодії кристалічного сплаву W–C і металічного розплаву Fe–B–C–P, у тому числі легованого Mo, спостерігається значне розчинення евтектичної фази  $W_2C$ . Внаслідок цього, при затвердінні металічного розплаву в зонах контактної взаємодії даної системи утворюються небажані фази, такі як аустеніт, що зазнав перлітного розпаду, і фаза  $Fe_3W_3C$  [174].

### **3.2 Контактна взаємодія мікрокристалічного сплаву W–C з розплавами на основі системи Fe–C–B**

При підвищенні швидкості охолодження сплаву W–C до  $2 \cdot 10^3$ – $10^4$  K/c формується мікрокристалічна структура підкладки. Структурний і фазовий склад мікрокристалічного сплаву W–C у порівнянні з кристалічним не змінюється. Однак середній розмір швидкоохолоджених евтектичних фаз зменшується у порівнянні з повільноохолодженими фазами і складає 0,5–0,8 мкм, тоді як середній розмір кристалічних фаз має значення 25–30 мкм.

Для вивчення процесів контактної взаємодії мікрокристалічного сплаву W–C з розплавом на основі заліза також було обрано сплав, що містить Fe–1,8%B–3%C–1%P, у тому числі легований 0,5 % Mo. В його структурі наявна дрібнодисперсна евтектика (рис. 3.1). Після взаємодії за температури 1453 K протягом 30 хвилин на границі поділу даних сплавів утворюється зона контактної взаємодії (рис. 3.10).

Фаза  $W_2C$  мікрокристалічного сплаву W–C у зоні контактної взаємодії майже повністю відсутня. Тому з боку сплаву W–C поблизу від границі поділу спостерігається тільки шар монокарбіду WC (рис. 3.10). Також в евтектичній структурі W–C додатково присутня фаза  $Fe_3W_3C$  [174].

Наведені криві статистичного розподілу коефіцієнтів відбиття світла для даної границі поділу (рис. 3.11) показують, що менш стабільна евтектична фаза  $W_2C$  сплаву W–C розчиняється з більшою швидкістю, ніж фаза WC. Про це свідчить також графік залежності відносного вмісту (максимуми гаусіан) від координати зони контактної взаємодії (рис. 3.12).

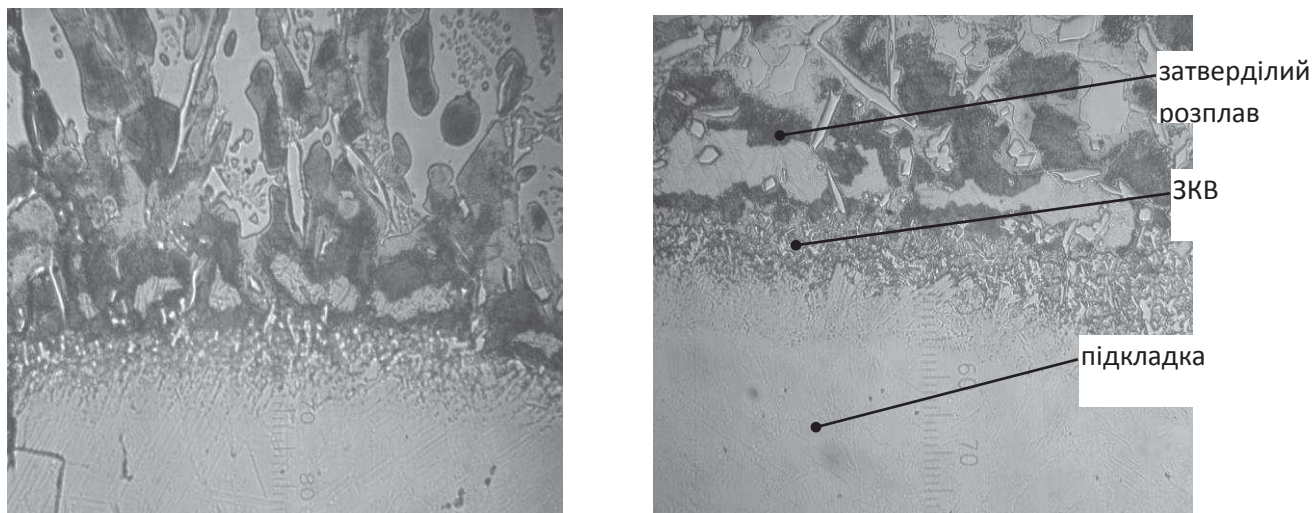


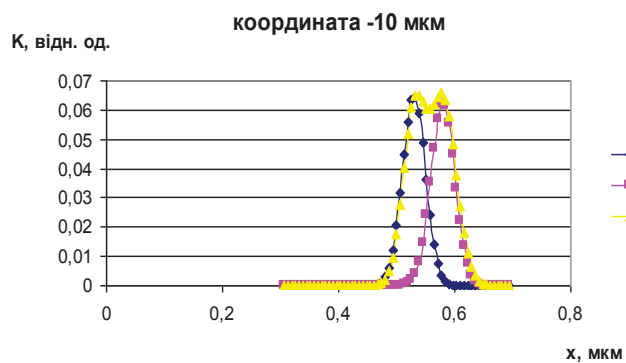
Рис. 3.10. Мікроструктура границі поділу сплавів  $(\text{Fe-C-B-P})/(\text{W-C})$ ,  $\times 400$

Фаза  $\text{W}_2\text{C}$  виявляється тільки поблизу границі поділу у співвідношенні 40 %, притому, що у центральній частині підкладки дана фаза складає  $\sim 65$  % від сумарного об'єму (рис. 3.12).

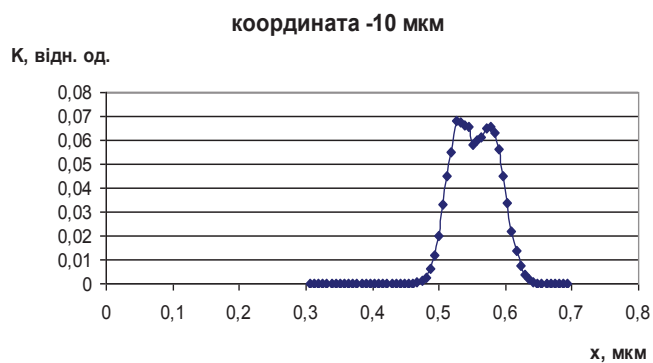
Зниження відносного вмісту фази  $\text{W}_2\text{C}$  у зонах контактної взаємодії відбувається з меншою швидкістю порівняно зі зменшенням вмісту фази  $\text{W}_2\text{C}$  у випадку застосування кристалічної підкладки. Кількісною оцінкою вказаних відмінностей можуть слугувати коефіцієнти лінійної регресії (рис. 3.12). Для кристалічної підкладки коефіцієнт при лінійному члені регресії складає 0,0161, а для мікрокристалічної – 0,0093, тобто у 1,7 разів менший.

Аналогічний вигляд має співвідношення швидкостей розчинення фази  $\text{WC}$ . У випадку застосування кристалічної підкладки лінійний коефіцієнт складає 0,0040, а у випадку мікрокристалічної – 0,0022, тобто у 1,8 разів менший.

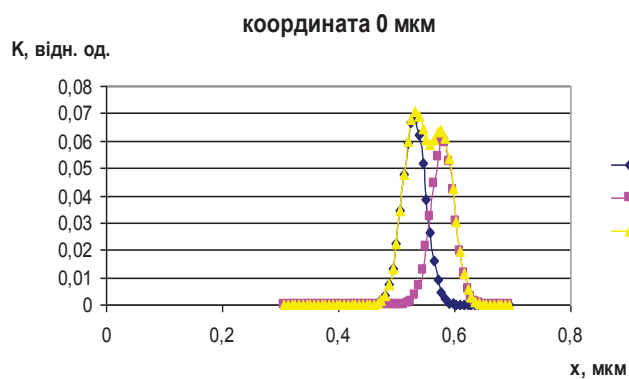
З боку металу, що затвердів, окрім вихідної евтектики  $\text{Fe-Fe}_3(\text{C,B})$  присутні включення фази  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  (рис. 3.10). У випадку застосування мікрокристалічного сплаву на границі поділу відсутня аустенітна фаза. Що свідчить про меншу інтенсивність нерівноважних процесів контактної взаємодії на границі поділу. Це значно збільшує експлуатаційні характеристики данної системи [176].



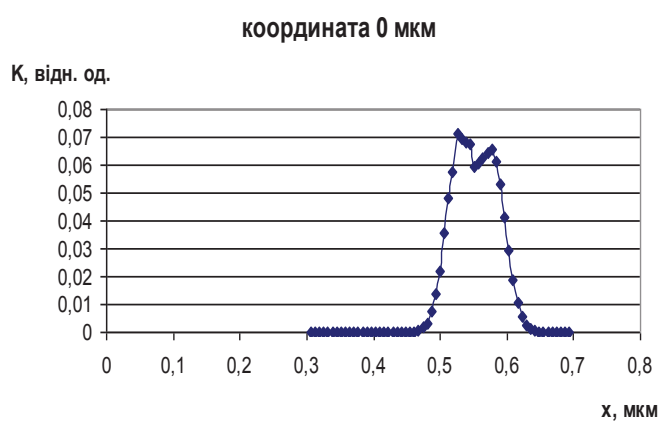
а



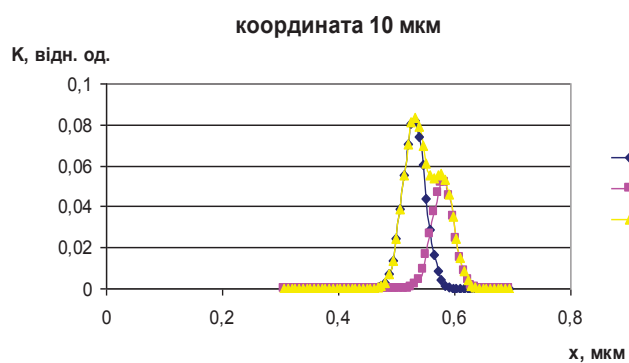
б



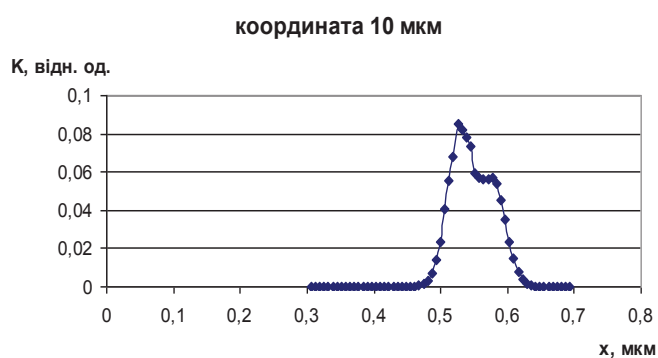
в



г



д



е

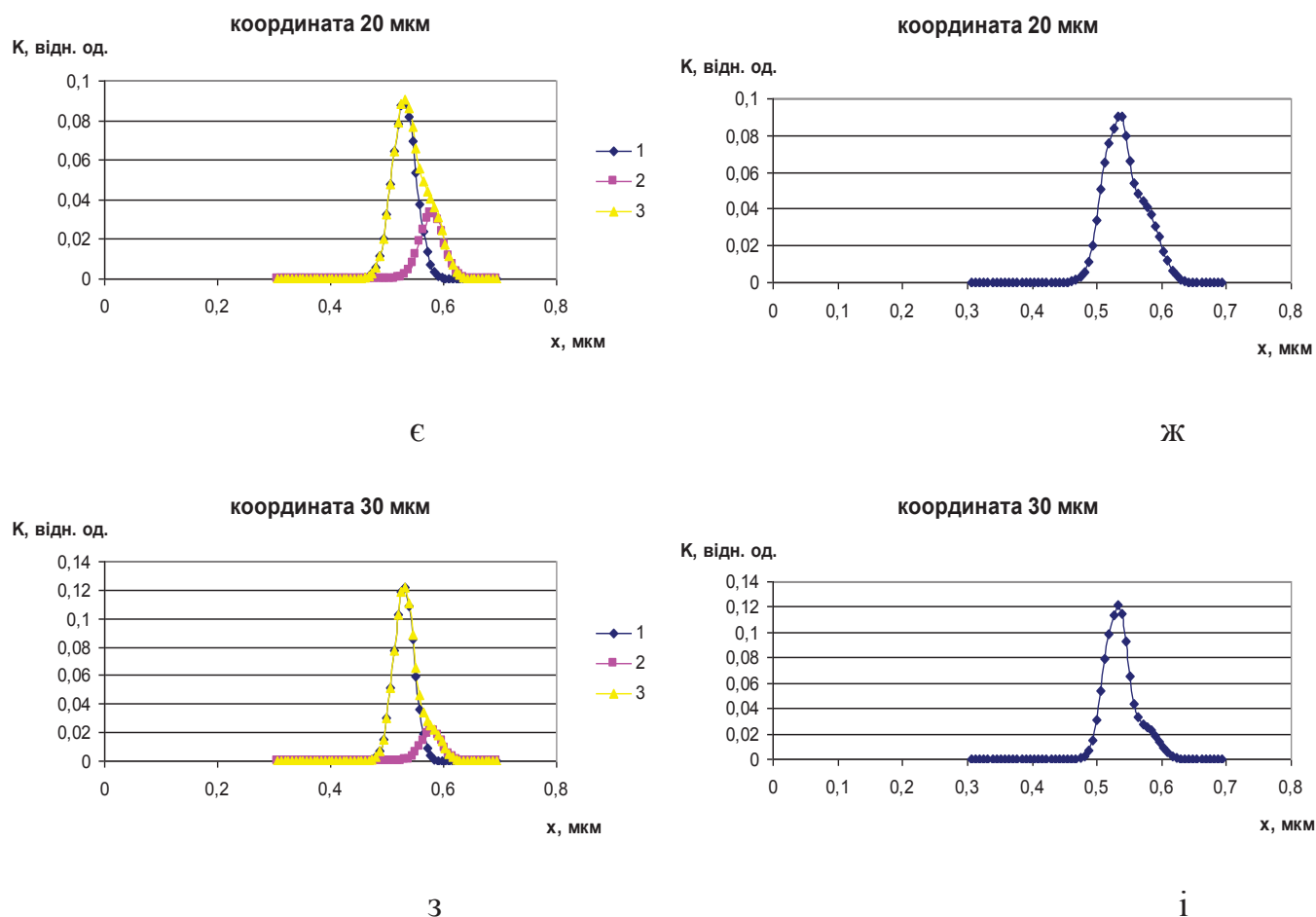


Рис. 3.11. Теоретичні (а, в, д, є, з) і експериментальні (б, г, е, ж, и) криві розподілу коефіцієнтів відбиття для мікрокристалічних фаз: 1 – WC; 2 – W<sub>2</sub>C; 3 – сумарна крива

Значення ширини зон контактної взаємодії, отримані за металографічним методом, складають  $39,69 \pm 5,56$  мкм. З графічних моделей (рис. 3.13, 3.14), що побудовані із застосуванням статистичного методу, можна побачити, що у випадку використання в якості підкладки мікрокристалічного сплаву ширина зон контактної взаємодії складає  $26,08 \pm 3,38$  мкм [176].

Таким чином, результати експериментального моделювання структури контактної зони для кристалічних і мікрокристалічних фаз сплаву W–C та їх порівняльний аналіз свідчать про значне зменшення розмірів контактної зони у 1,8–2,2 рази при використанні мікрокристалічного сплаву в якості підкладки.



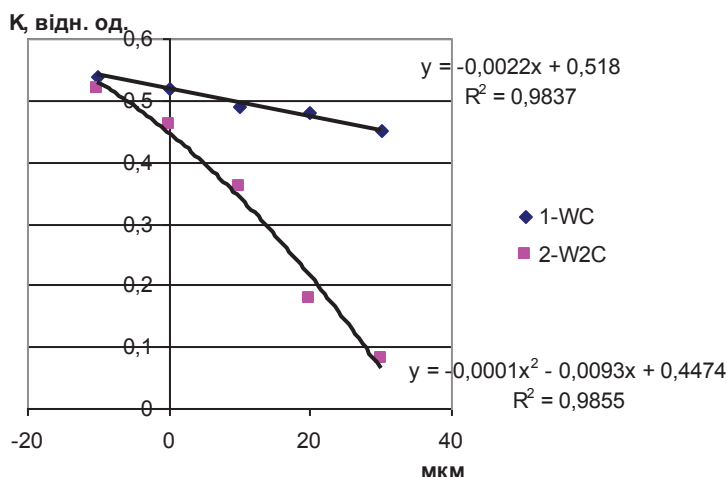


Рис. 3.12. Відносний вміст мікрокристалічних фаз WC і W<sub>2</sub>C у зонах контактної взаємодії (Fe–C–B–P)/(W–C) залежно від координати: 1 – фаза WC; 2 – фаза W<sub>2</sub>C

Також відбувається якісне структурне перетворення самої контактної зони для випадку мікрокристалічного сплаву порівняно з кристалічним сплавом. Насамперед, контактна зона не містить аустеніту і продуктів його перлітного розпаду.

Відносний вміст фаз у зонах контактної взаємодії, визначений металографічним та більш точним статистичним методами, наведений у табл. 3.5. З отриманих значень видно, що у разі застосування в якості підкладки мікрокристалічного сплаву W–C вміст небажаних фаз у зоні контактної взаємодії зменшується.

При контакті тривалістю 30 хвилин за температури 1453 К мікрокристалічної підкладки W–C зі змочуючим розплавом Fe–C–B–P–Mo на границі поділу утворюється зона контактної взаємодії (рис. 3.15).

Структурний і фазовий склад практично не змінюється порівняно із розглянутою границею поділу між мікрокристалічною підкладкою і розплавом Fe–C–B–P. Проте в структурі даної границі поділу спостерігається менший відносний вміст небажаних фаз порівняно з усіма досліджуваними границями поділу (табл. 3.4). Крім того, майже повністю відсутня аустенітна фаза.

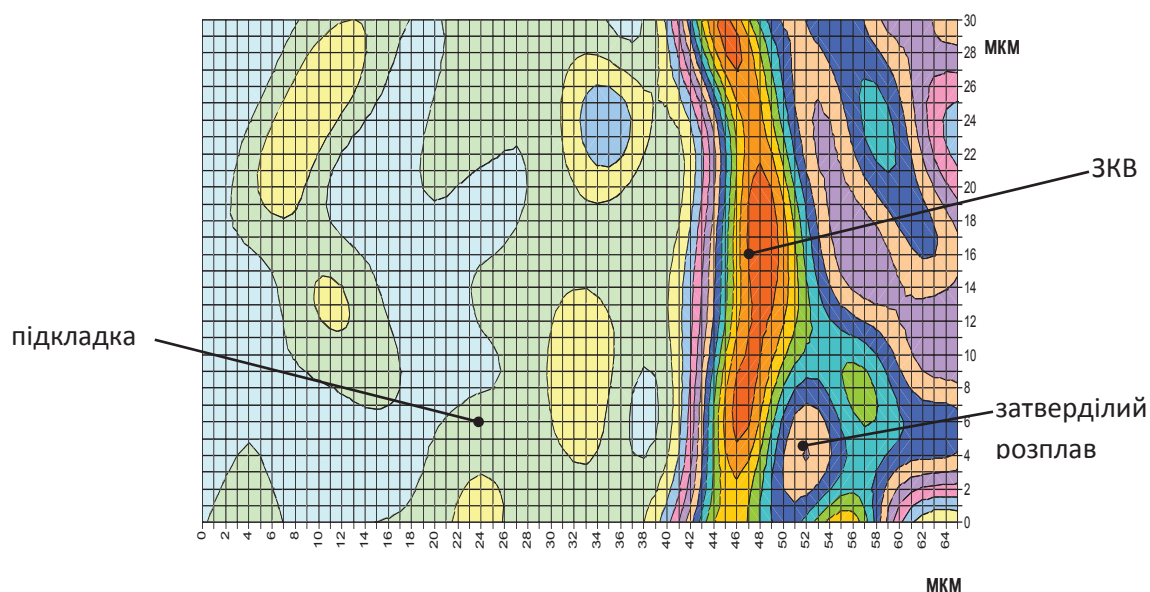


Рис. 3.13. Двовірна графічна модель зони контактної взаємодії мікрокристалічного сплаву W–C з металічним розплавом Fe–C–B–P

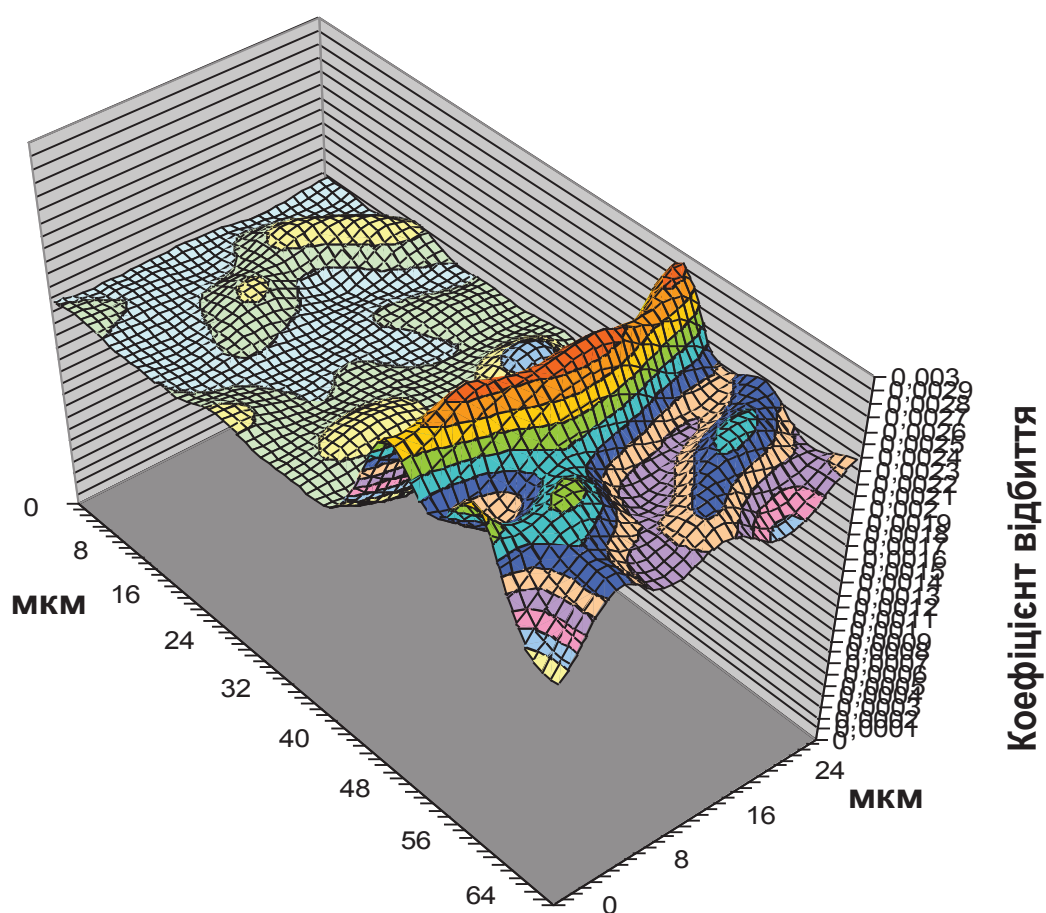
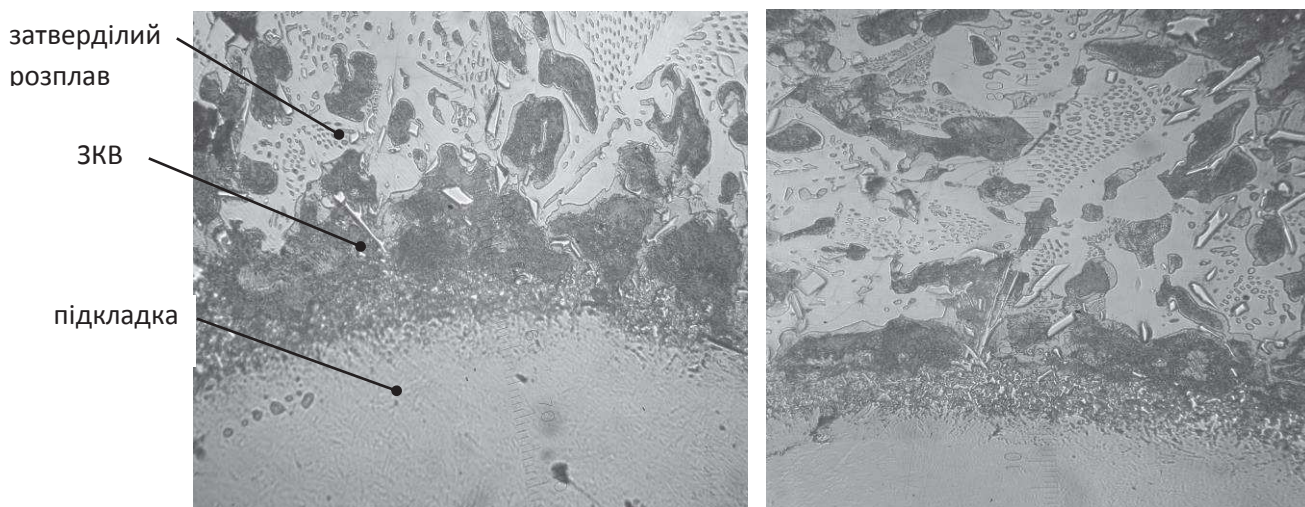


Рис. 3.14. Тривимірна графічна модель зони контактної взаємодії мікрокристалічного сплаву W–C з металічним розплавом Fe–C–B–P

Таблиця 3.4

Результати визначення відносного вмісту фаз у зонах контактної взаємодії

| Метод дослідження | Розплав                                                          | Вміст структурної складової, об. % |                                                      |                |                      |
|-------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------|----------------------|
|                   |                                                                  | $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$    | Евтектика $\text{Fe}-\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$ | $\text{WC}$    | $\text{W}_2\text{C}$ |
| Металографічний   | $\text{Fe}-3\%\text{C}-1,8\%\text{B}-1\%\text{P}$                | $19,1 \pm 5,5$                     | $35,1 \pm 5,8$                                       | $30,8 \pm 5,4$ | $15,0 \pm 3,7$       |
|                   | $\text{Fe}-3\%\text{C}-1,8\%\text{B}-1\%\text{P}-0,5\%\text{Mo}$ | $23,7 \pm 5,4$                     | $29,8 \pm 3,0$                                       | $35,4 \pm 5,3$ | $11,1 \pm 1,2$       |
| Статистичний      | $\text{Fe}-3\%\text{C}-1,8\%\text{B}-1\%\text{P}$                | $17,3 \pm 0,6$                     | $36,5 \pm 0,9$                                       | $33,5 \pm 0,5$ | $12,7 \pm 0,4$       |
|                   | $\text{Fe}-3\%\text{C}-1,8\%\text{B}-1\%\text{P}-0,5\%\text{Mo}$ | $15,4 \pm 0,6$                     | $44,5 \pm 0,8$                                       | $28,3 \pm 0,7$ | $11,8 \pm 0,3$       |

Рис. 3.15. Мікроструктура границі поділу сплавів  $(\text{Fe}-\text{C}-\text{B}-\text{P}-\text{Mo})/(\text{W}-\text{C})$ ,  $\times 400$ 

Дослідження ширини зони контактної взаємодії за металографічним методом показують, що ця характеристика складає близько  $35,49 \pm 3,37$  мкм. Вимірювання, проведені статистичним методом за допомогою побудови поверхонь інтенсивності відбитого світла (рис. 3.16, 3.17), дають значення  $22,12 \pm 2,42$  мкм. Отже, на границі поділу між мікрокристалічною підкладкою і розплавом  $\text{Fe}-\text{C}-\text{B}-\text{P}-\text{Mo}$  нерівноважні процеси контактної взаємодії мають найменш інтенсивний характер [174].

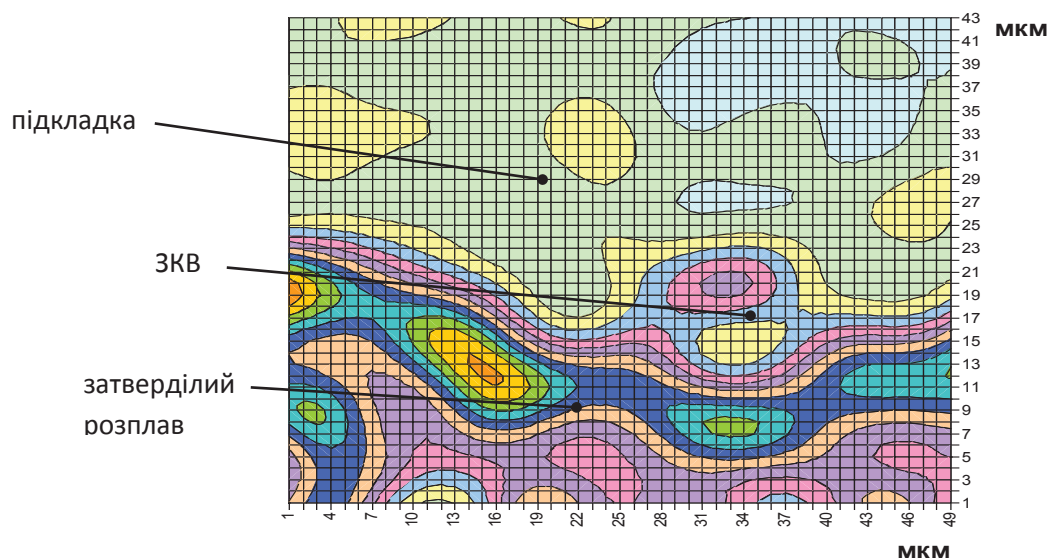


Рис. 3.16. Двомірна графічна модель зони контактної взаємодії мікрокристалічного сплаву W–C з металічним розплавом Fe–C–B–P–Mo

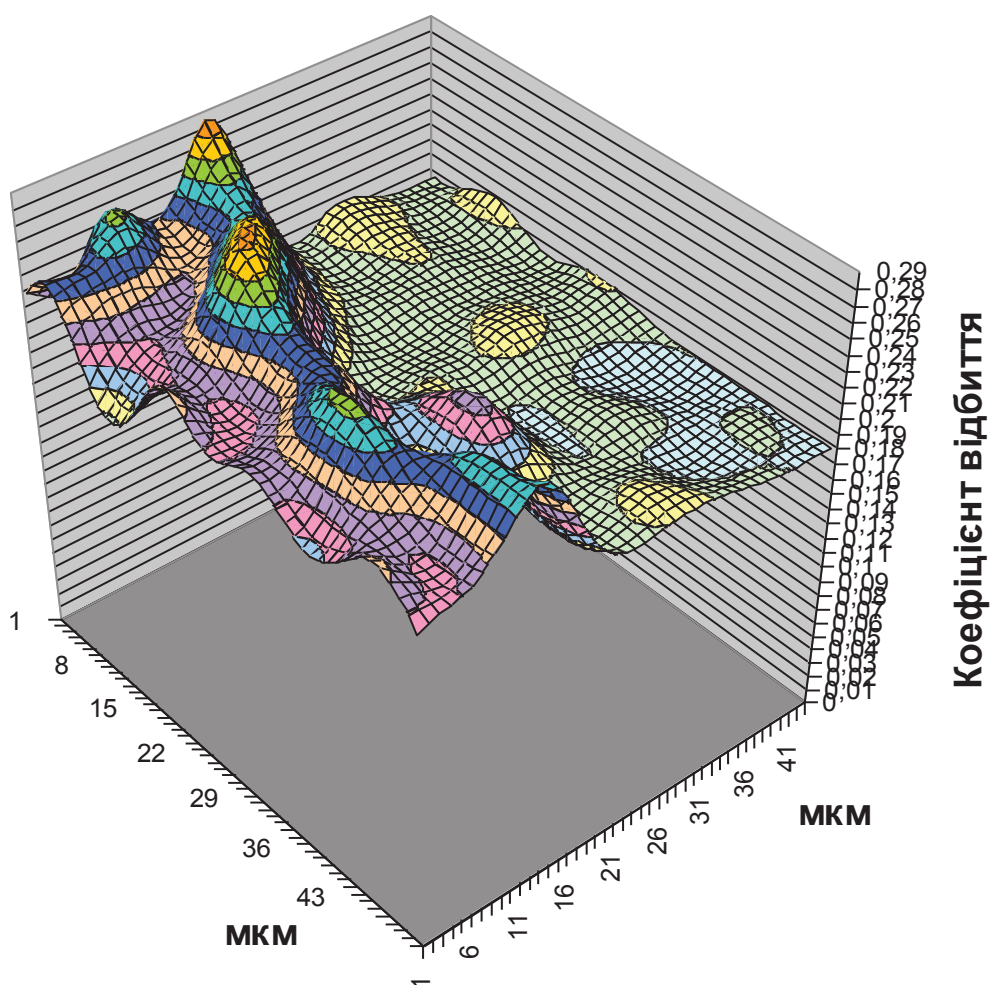


Рис. 3.17. Тривимірна графічна модель зони контактної взаємодії мікрокристалічного сплаву W–C з металічним розплавом Fe–C–B–P–Mo



Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про те, що у випадку використання мікрокристалічного сплаву в якості підкладки спостерігається значно менша розчинність евтектичних фаз сплаву W–C у розплавленому металі. Про це свідчать зменшення ширини зон контактної взаємодії, зниження відносного вмісту небажаної крихкої фази  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  в зоні контактної взаємодії та повна відсутність аустенітної фази у разі змочування як сплавом Fe–C–B–P, так і Fe–C–B–P–Mo. Можна припустити, що зниження швидкості розчинення мікрокристалічних фаз у змочуючому сплаві досягається за рахунок зменшення розмірів швидкоохолоджених фаз сплаву W–C.

### 3.3. Контактна взаємодія квазікристалічних сплавів Al–Cu–Co і Al–Ni–Co з розплавами на основі міді та алюмінію

Для вивчення нерівноважних процесів контактної взаємодії квазікристалічних сплавів з розплавленими металами в якості підкладки було обрано квазікристалічні сплави систем Al–Co–Cu та Al–Co–Ni. В якості змочуючих розплавів застосовано сплави на основі міді (Л62 та БрОЦ 10-2) і алюмінію (АМг30). Такий вибір обумовлений необхідністю зниження температури взаємодії та досягнення забезпечення кращого змочування квазікристалічної підкладки розплавом.

Згідно даних рентгеноспектрального мікроаналізу (табл. 3.5) хімічний склад квазікристалічної фази, що утворюється в структурі сплаву  $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ , відповідає  $\text{Al}_{63}\text{Co}_{24}\text{Cu}_{13}$ . Внаслідок різниці локальних умов росту довжина сторін декагональних квазікристалів змінюється в межах від 40 до 60 мкм.

Таблиця 3.5

Результати рентгеноспектрального мікроаналізу для сплаву Al–Co–Cu, ат. %

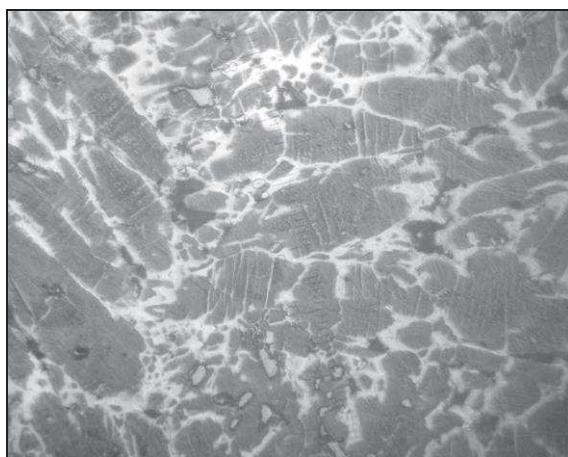
| Фаза<br>Елемент | $\text{Al}_4(\text{Co,Cu})_3$ | $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{13}\text{Co}_{24}$ | $\text{Al}_3(\text{Cu,Co})_2$ |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------|
| Al              | 56,39                         | 62,99                                        | 59,48                         |
| Cu              | 9,75                          | 12,99                                        | 30,91                         |
| Co              | 33,86                         | 24,02                                        | 9,61                          |

У поперечному перерізі квазікристали мають вигляд п'ятикутників розміром 90–100 мкм. Їх відносний вміст становить близько 65 % об'єму сплаву (табл. 3.6). У центрі кристалів D-фази видно залишки нерозчиненої кристалічної фази  $\text{Al}_4(\text{Co,Cu})_3$  ( $\beta'$ -фаза).  $\beta'$ -фаза являє собою надструктуру вакансійно-упорядкованої  $\beta$ -фази ( $\text{Al}(\text{Co,Cu})$ ), яка є твердим розчином міді в конгруентній фазі  $\text{AlCo}$ .  $\beta$ -фаза має структурний тип  $\text{CsCl}$  і кристалізується безпосередньо з рідини при температурі, яка на 15 К перевищує температуру перитектичної реакції  $P + \beta \rightarrow D$ . По границях D-фази, яка має перитектичне походження, спостерігаються ділянки гексагональної фази  $\text{Al}_3(\text{Cu,Co})_2$  (рис. 3.18).

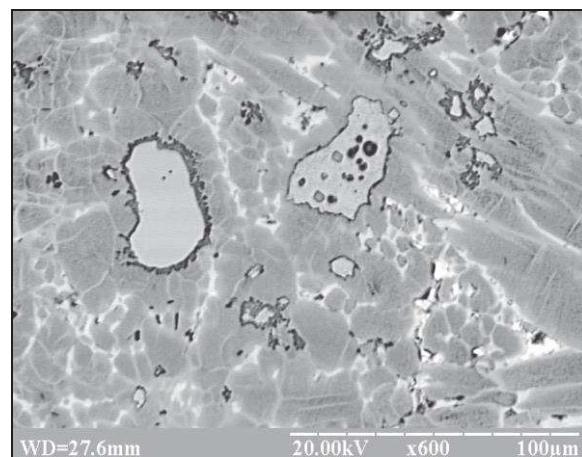
Таблиця 3.6

Результати визначення відносного вмісту фаз у сплавах  $\text{Al-Co-Cu}$  і  $\text{Al-Co-Ni}$

| Сплав             | Фази                                         | Відносний вміст, об. % |
|-------------------|----------------------------------------------|------------------------|
| $\text{Al-Co-Cu}$ | $\text{Al}_{63}\text{Co}_{24}\text{Cu}_{13}$ | $64,2 \pm 1,3$         |
|                   | $\text{Al}_4(\text{Co,Cu})_3$                | $8,2 \pm 0,2$          |
|                   | $\text{Al}_3(\text{Co,Cu})_2$                | $27,6 \pm 0,6$         |
| $\text{Al-Co-Ni}$ | $\text{Al}_{69}\text{Co}_{21}\text{Ni}_{10}$ | $59,2 \pm 1,2$         |
|                   | $\text{Al}_9(\text{Co,Ni})_2$                | $40,8 \pm 0,5$         |



а



б

Рис. 3.18. Мікроструктура сплаву  $\text{Al-Co-Cu}$ : а – у відбитому світлі,  $\times 400$ ; б – у відбитих електронах,  $\times 600$



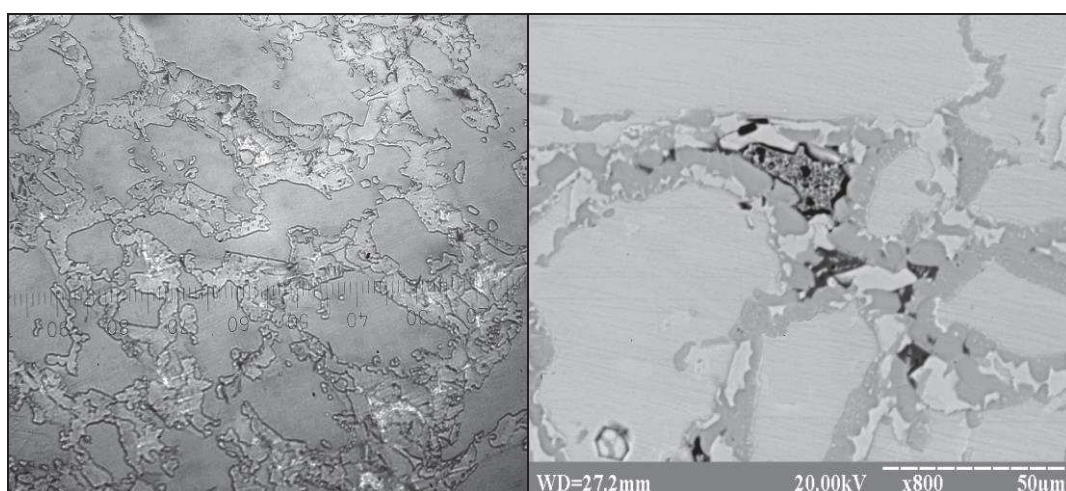
Описаний фазовий склад сплаву підтверджується також рентгеноструктурним (додаток А, рис. Д.А.6) та мікрорентгеноспектральним (додаток Б, табл. Д.Б.1) аналізами.

У структурі сплаву  $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$  виявлено дві фази (рис. 3.20) [177]. Приблизно 59,2 % від його об'єму займають кристали первинної квазікристалічної D-фази розміром 50–80 мкм (табл. 3.6). За даними рентгеноспектрального мікроаналізу (табл. 3.7) її стехіометричний склад описується формулою  $\text{Al}_{69}\text{Co}_{21}\text{Ni}_{10}$ . Квазікристалічна фаза має первинне походження. Зміна її морфології пов'язана з перебігом перитектичної реакції  $\text{P}+\text{D} \rightarrow \text{Al}_9(\text{Co},\text{Ni})_2$  [178].

Таблиця 3.7

Результати рентгеноспектрального мікроаналізу для сплаву Al–Co–Ni, ат. %

| Фаза<br>Елемент | $\text{Al}_{69}\text{Co}_{21}\text{Ni}_{10}$ | $\text{Al}_9(\text{Co},\text{Ni})_2$ | $\text{Al}_9(\text{Co},\text{Ni})_2$ |
|-----------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Al              | 68,75                                        | 81,81                                | 72,04                                |
| Ni              | 9,93                                         | 5,10                                 | 18,64                                |
| Co              | 21,32                                        | 13,09                                | 9,32                                 |



а

б

Рис. 3.19. Мікроструктура сплаву Al–Co–Ni: а – у відбитому світлі, x400;  
б – у відбитих електронах, x800

Фаза  $\text{Al}_9(\text{Co},\text{Ni})_2$  оточує первинну D-фазу (рис. 3.19). З огляду на різний ступінь завершеності перитектичної реакції, склад фази  $\text{Al}_9(\text{Co},\text{Ni})_2$  знаходиться в межах (за масою): 54,18–63,95 % Al; 30,66–11,22% Ni; 15,16–24,83 %Co. Результати рентгеноструктурного та рентгеноспектрального аналізу наведені в додатку А, рис. Д.А.7 та додатку Б, табл. Д.Б.2.

При взаємодії квазікристалічних сплавів систем Al–Co–Cu і Al–Co–Ni з розплавленими сплавами на основі міді на границях поділу утворюються зони контактної взаємодії.

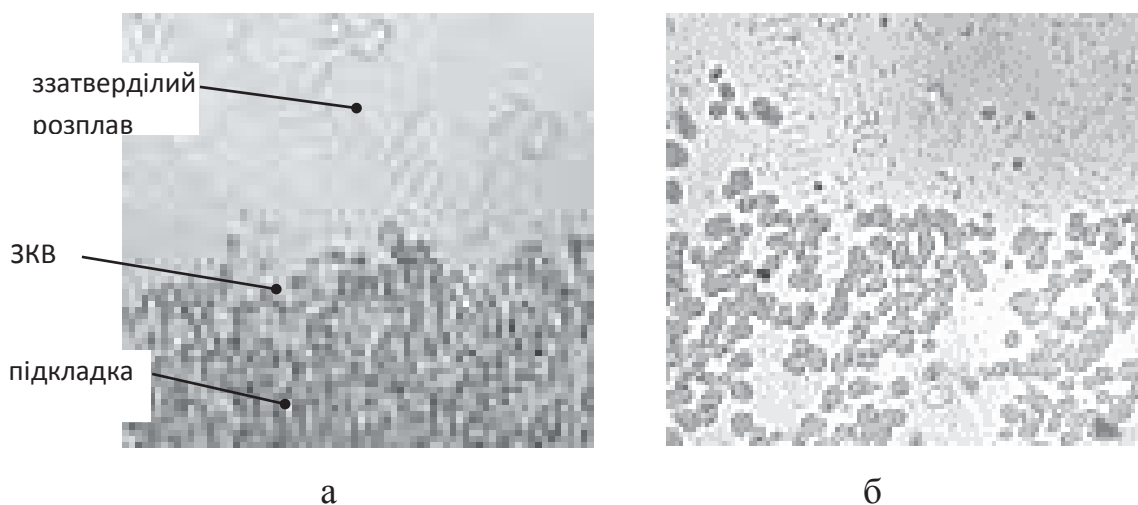
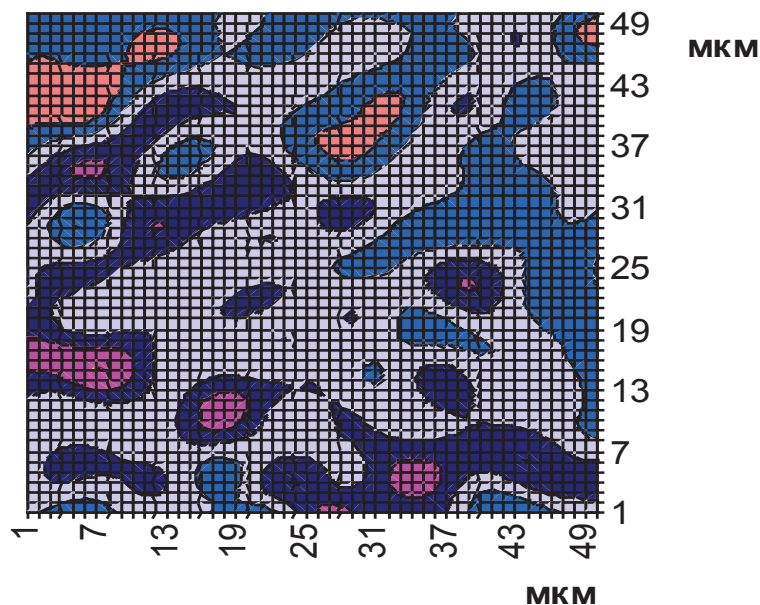


Рис. 3.20. Мікроструктура у відбитому світлі границь поділу зі сплавом Л62 квазікристалічних сплавів,  $\times 100$ : а – Al–Co–Cu; б – Al–Ni–Co

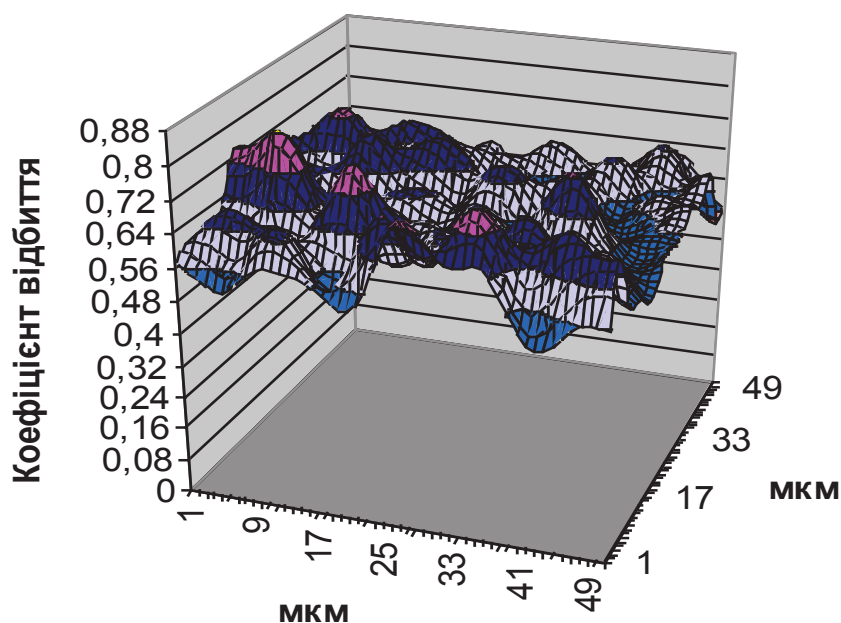
Розплавлений латунний сплав (марка Л62) при контакті з квазікристалічними сплавами спричиняє їх «наскрізне» розчинення (рис. 3.20). Причому з більшою швидкістю розчиняються кристалічні фази  $\text{Al}_3(\text{Cu},\text{Co})_2$  і  $\text{Al}_9(\text{Co},\text{Ni})_2$  сплавів Al–Co–Cu та Al–Co–Ni відповідно. У результаті розплавлений метал проникає вглиб сплавів по границях D-фази і викликає її часткове розчинення. Цим пояснюється зміна морфології квазікристалів з плоскогогранної на округлу розмірами 30–40 мкм. Таким чином, нерівноважні процеси контактної взаємодії відбуваються не тільки на периферії, але й уздовж міжфазних границь квазікристалічних сплавів по усьому їх перерізу. Причому при взаємодії даних сплавів квазікристалічна D-фаза перитектичного походження у сплаві Al–Co–Cu розчиняється швидше, ніж така сама первинна фаза у сплаві Al–Co–Ni. Внаслідок цього, після взаємодії квазікристалічних сплавів з латунним розплавом об'єм

нерозчиненої квазікристалічної фази в структурі зон контактної взаємодії сплавів Al–Co–Cu і Al–Co–Ni складає  $\sim 15$  та  $\sim 30$  % відповідно.

На представлених двовірних і тривимірних графічних моделях (рис. 3.21 – 3.22) можна спостерігати структуру границі поділу, що утворилася між квазікристалічними підкладками і змочуючими розплавами на основі латуні Л62.

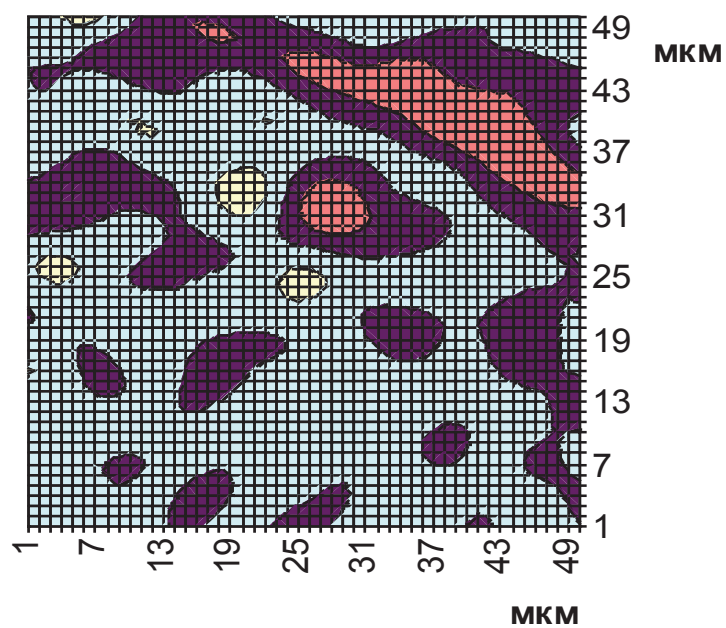


а

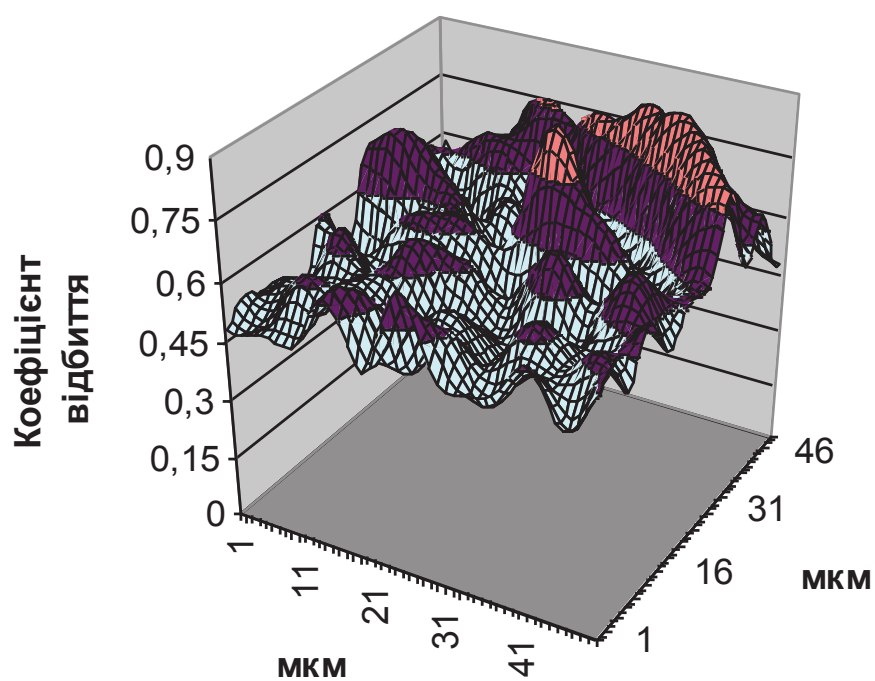


б

Рис. 3.21 Двовірна (а) і тривимірна (б) графічні моделі границі поділу квазікристалічного сплаву Al–Co–Cu з латунним розплавом Л62



а



б

Рис. 3.22 Двомірна (а) і тривимірна (б) графічні моделі границі поділу квазікристалічного сплаву Al–Co–Ni з латунним розплавом Л62

Внаслідок того, що змочуючий розплав проникає вглиб квазікристалічної підкладки і майже повністю розчиняє кристалічну фазу, в структурі зони контактної взаємодії дана фаза спостерігається у вигляді окремих включень. Піки, видні на тривимірній поверхні, відображають нерозчинені залишки квазікристалічної фази.

Нерівноважні процеси змочування і розчинення квазікристалічних сплавів у бронзовому сплаві (марка БрОЦ 10-2) відбуваються більш інтенсивно, ніж у латунному (рис. 3.23). На рис. 3.24 і 3.25 відображена структура таких границь поділу.

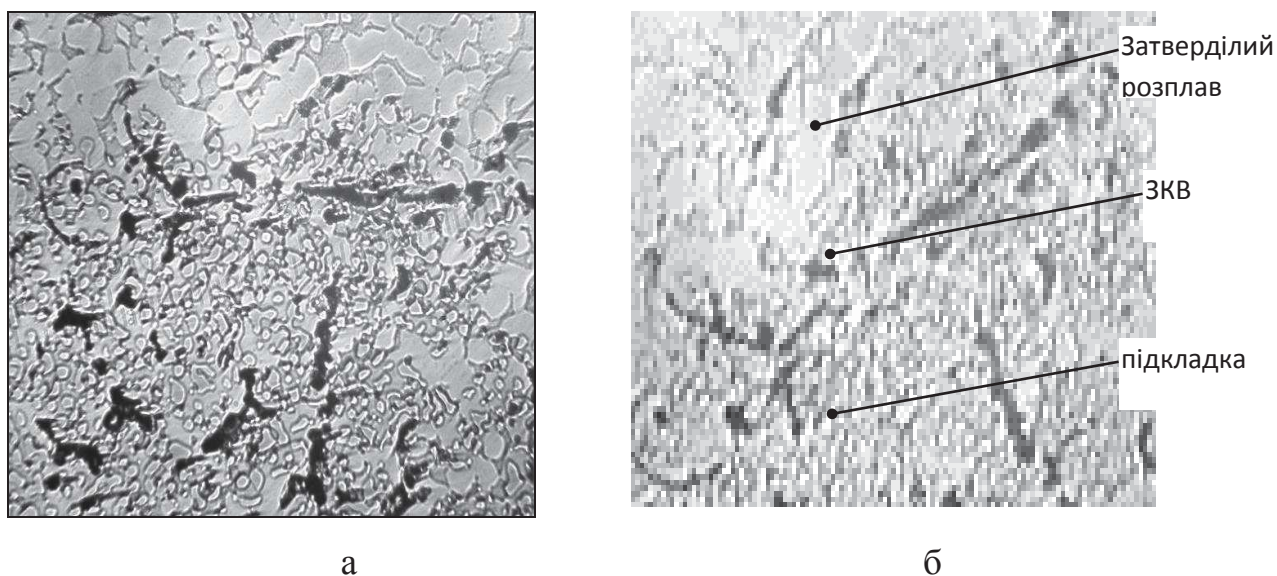
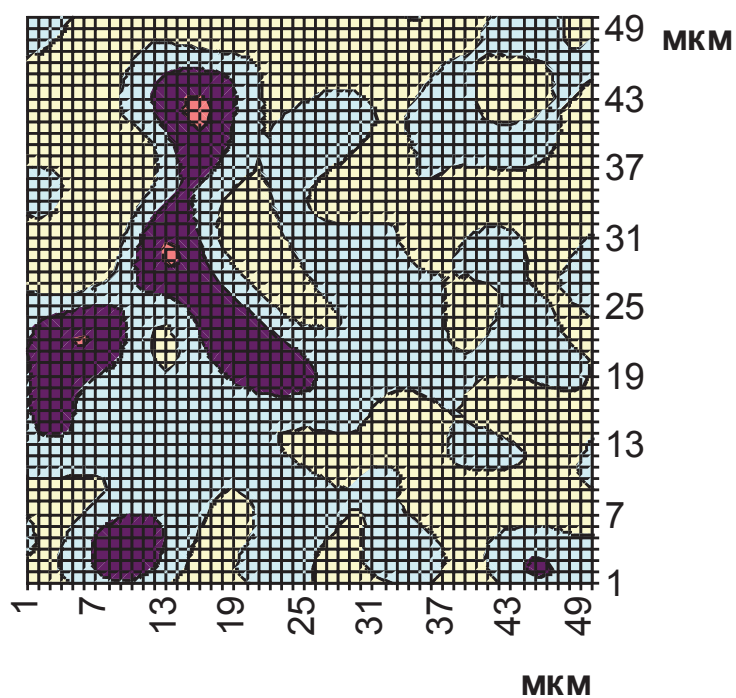
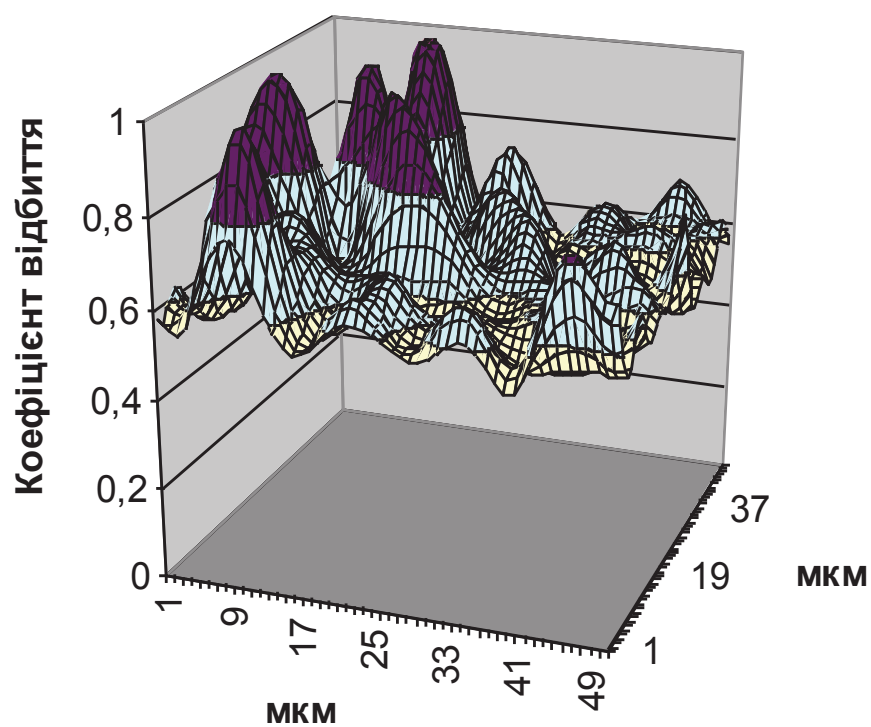


Рис. 3.23. Мікроструктура границь поділу зі сплавом БрОЦ 10-2 сплавів:  
а – Al–Co–Cu,  $\times 100$ ; б – Al–Ni–Co,  $\times 100$

Використовуючи двомірні цифрові матриці, на основі яких були побудовані наведені графічні моделі, можна визначити ширину зон контактної взаємодії ( $d$ ) між квазікристалічними фазами і розплавами на основі міді. На рис. 3.26 – 3.29 наведено розподіли коефіцієнтів відбиття світла відшліфованою поверхнею границь поділу після взаємодії сплавів на основі міді з квазікристалічними підкладками [179].



а



б

Рис. 3.24. Двомірні (а) і тривимірні (б) графічні моделі границі поділу квазікристалічного сплаву Al–Co–Cu з бронзовим розплавом БрОЦ 10-2



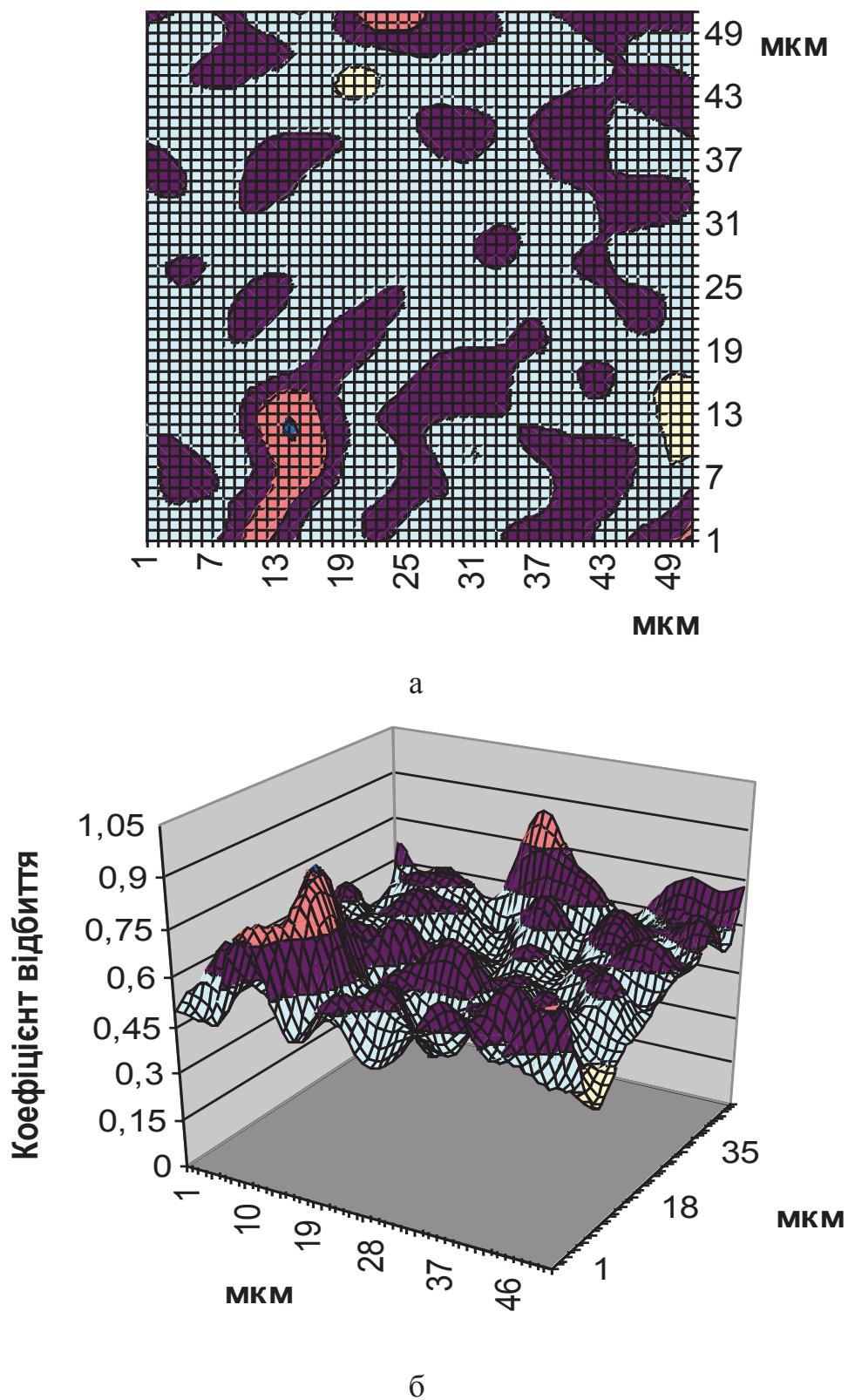
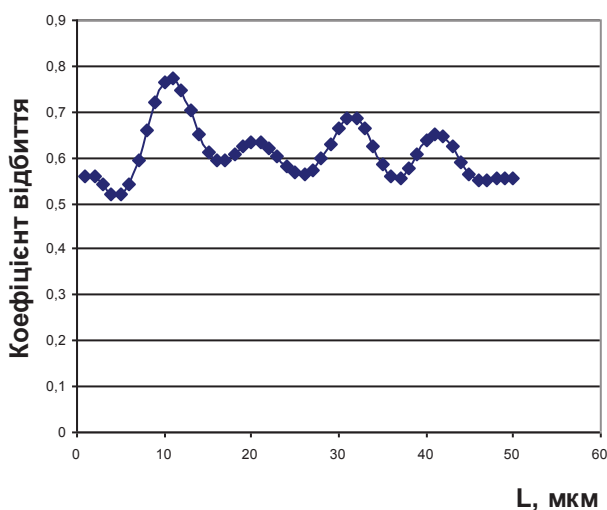
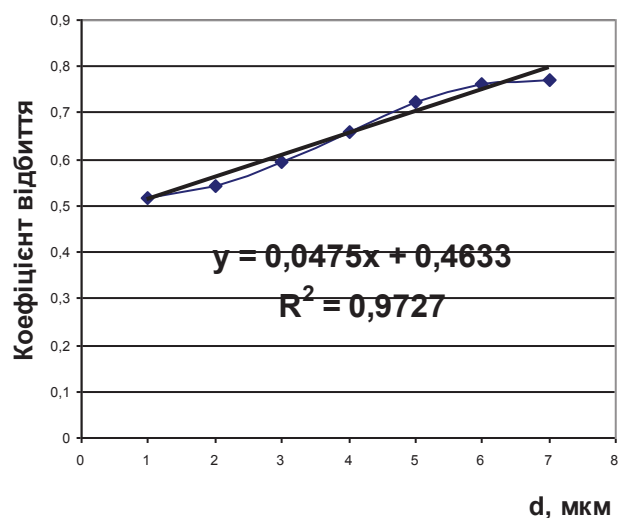


Рис. 3.25. Двомірна (а) і модельна тривимірна (б) графічні моделі границі поділу квазікристалічного сплаву Al-Co-Ni з бронзовим розплавом БрОЦ 10-2

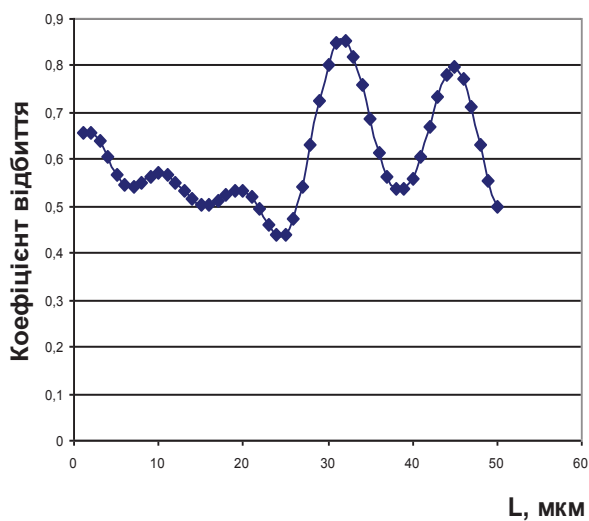


а

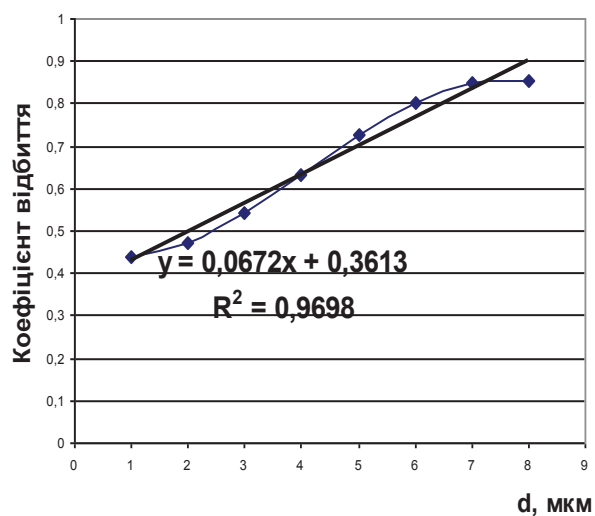


б

Рис. 3.26. Розподіл значень коефіцієнта відбиття світла залежно від координати (а) та ширини (б) зон контактної взаємодії на границі поділу квазікристалічного сплаву Al–Co–Cu з латунним розплавом Л62

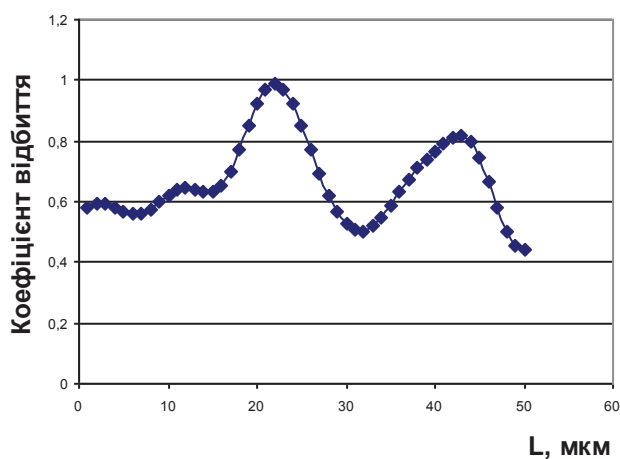


а

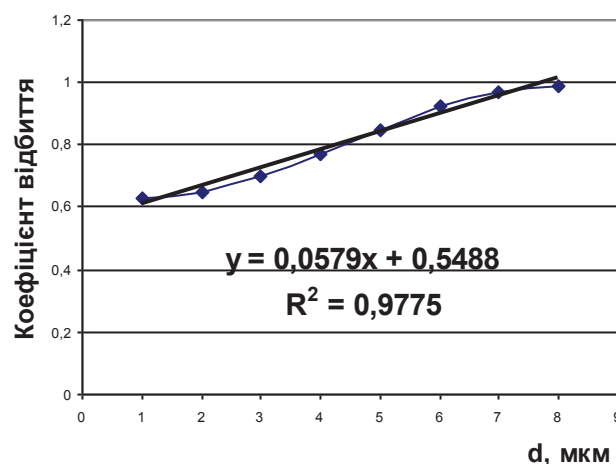


б

Рис. 3.27. Розподіл значень коефіцієнта відбиття світла залежно від координати (а) та ширини (б) зон контактної взаємодії на границі поділу квазікристалічного сплаву Al–Co–Ni з латунним розплавом Л62

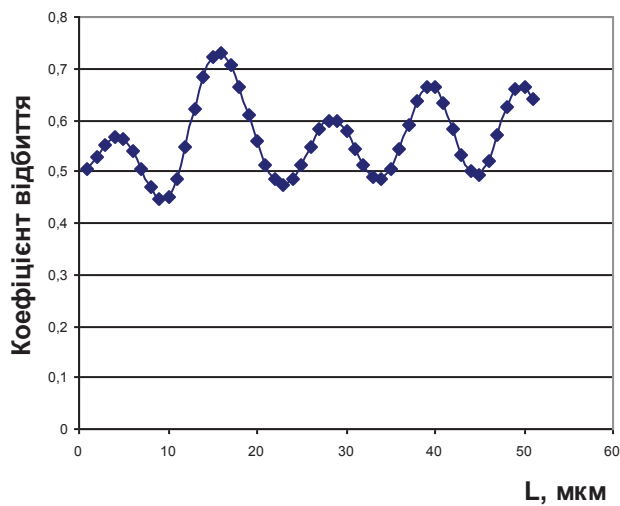


а

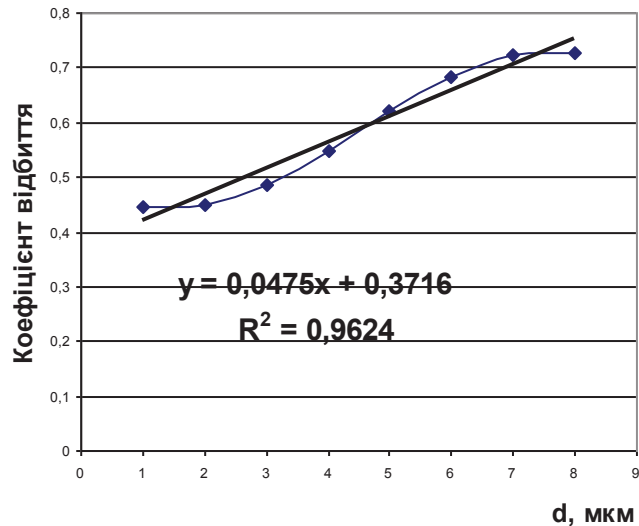


б

Рис. 3.28. Розподіл значень коефіцієнта відбиття світла залежно від координати (а) та ширини (б) зон контактної взаємодії на границі поділу квазікристалічного сплаву Al–Co–Cu з бронзовим розплавом БрОЦ 10-2



а



б

Рис. 3.29. Розподіл значень коефіцієнта відбиття світла залежно від координати (а) та ширини (б) зон контактної взаємодії на границі поділу квазікристалічного сплаву Al–Co–Ni з бронзовим розплавом БрОЦ 10-2

Процеси контактної взаємодії відбуваються вздовж перерізу підкладки по всій товщині (шар перекристалізації). Кристалічна фаза розчиняється повністю. Квазікристалічна фаза розчиняється у шарі товщиною 5–6 мкм у випадку використання підкладки Al–Co–Ni. Квазікристалічна фаза підкладки Al–Co–Cu розчиняється у шарі товщиною 6–7 мкм. З цього можна зробити висновок про те, що підкладка Al–Co–Ni має незначні переваги порівняно з Al–Co–Cu [180]. Значення ширини зон контактної взаємодії впливають на значення коефіцієнта лінійної регресії, які досягають  $\sim 0,055$ – $0,065$  (підкладка Al–Co–Cu) порівняно з  $\sim 0,045$ – $0,055$  (підкладка Al–Co–Ni). Ці відмінності лежать на межі статистичної значимості аналізуємих рядів.

При контакті квазікристалічного сплаву Al–Co–Ni, який використовується в якості підкладки, з розплавленим латунним сплавом при температурі 1273 К протягом 45 хвилин, вміст квазікристалічної D-фази максимально зберігається. Формування границі поділу між квазікристалічною D-фазою і латунним сплавом відбувається за розчинно-дифузійним механізмом. Можна припустити, що в зоні контактної взаємодії з боку квазікристалічної фази змінюється її склад, переважно за рахунок заміщення атомів алюмінію на атоми міді, які надходять зі сплаву на основі міді. Цинк із зв'язки практично не проникає у поверхневий шар D-фази. Фаза  $\text{Al}_9(\text{Co},\text{Ni})_2$ , яка утворюється за перитектичною реакцією, у структурі вихідного сплаву-наповнювача Al–Co–Ni є неоднорідною за складом. Тому при розчиненні цієї фази у розплавленій латуні в місцях її розташування при наступній перекристалізації утворюються фази, які відрізняються вмістом компонентів. Відповідно, склад перекристалізованих ділянок змінюється у межах (за масою): (24,00–12,98 % Al; 10,22–14,07 % Fe; 2,58–12,56 % Co; 8,70–2,26 % Ni; 31,34–48,50 % Cu; 23,46–9,34 % Zn). Причому розчинність компонентів сплаву на основі міді зростає зі зменшенням вмісту нікелю і кобальту у вихідній фазі  $\text{Al}_9(\text{Co},\text{Ni})_2$ . У зоні контактної взаємодії з боку затверділого латунного сплаву вміст алюмінію підвищений до 7,72 %, а кобальту і нікелю становить  $\sim 1$  %.

Квазікристалічні фази мають низький коефіцієнт поверхневого натягу, а отже, й погану змочуваність розплавами. Для того щоб знизити різницю коефіцієнтів поверхневого натягу і підвищити змочуваність на границі поділу в якості змочуючого розплаву було обрано сплав АМг30.

До взаємодії цей сплав має евтектичну структуру. Це дозволяє, з одного боку, завдяки легкоплавкості евтектики знизити температуру контактної взаємодії до 943 К. А з іншого боку, за рахунок підвищеної рідкоплинності евтектики скоротити час ізотермічної витримки при контактній взаємодії до 20–30 хвилин. Обидва вказаних фактори сприяють зниженню інтенсивності контактної взаємодії і збереженню квазікристалічної фази в структурі границь поділу. При контактній взаємодії розплавлений метал майже не проникає вглиб сплавів уздовж границь квазікристалічної фази (рис. 3.30).

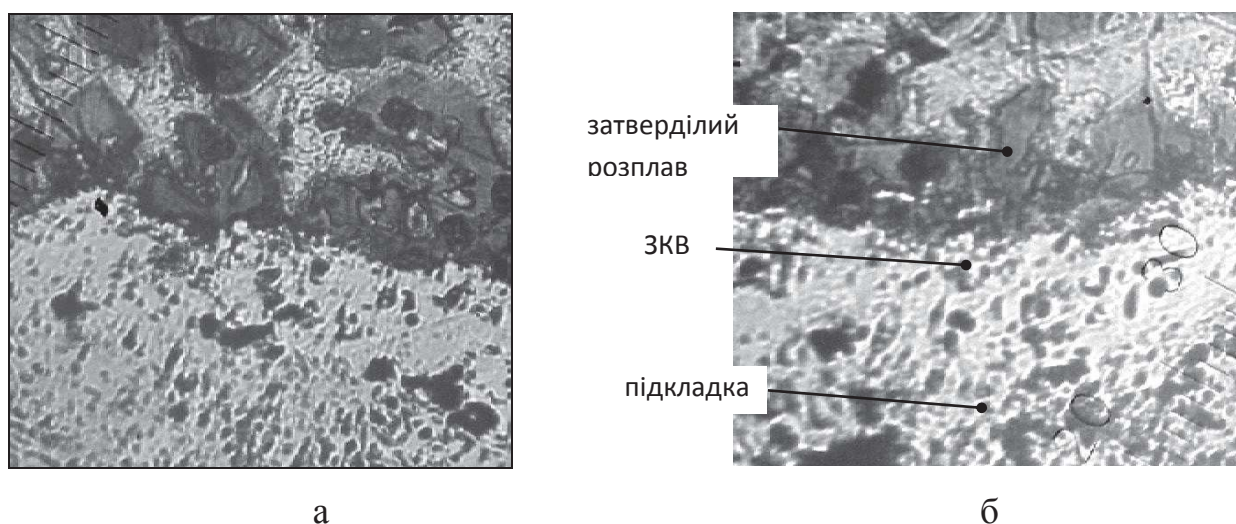


Рис. 3.30. Мікроструктура границі поділу між сплавом АМг30 і

квазікристалічними сплавами,  $\times 100$  : а – Al–Co–Cu; б – Al–Co–Ni

У структурі даних сплавів зони контактної взаємодії виникають тільки на границях поділу між підкладкою і змочуючим розплавом [177].

На рис. 3.31–3.32 представлений розподіл коефіцієнтів світлового відбиття поверхнею поділу між розплавами на основі алюмінію і квазікристалічними підкладками Al–Co–Ni та Al–Co–Cu. Характерною особливістю наведених систем є відсутність «наскрізного» просочення, тобто не відбувається повне розчинення кристалічних фаз під дією розплаву на основі алюмінію. Структурна

неоднорідність самої підкладки, яка складається з кристалічної і квазікристалічної фаз, чітко проглядається на рис. 3.31–3.32, особливо у тривимірному представленні.

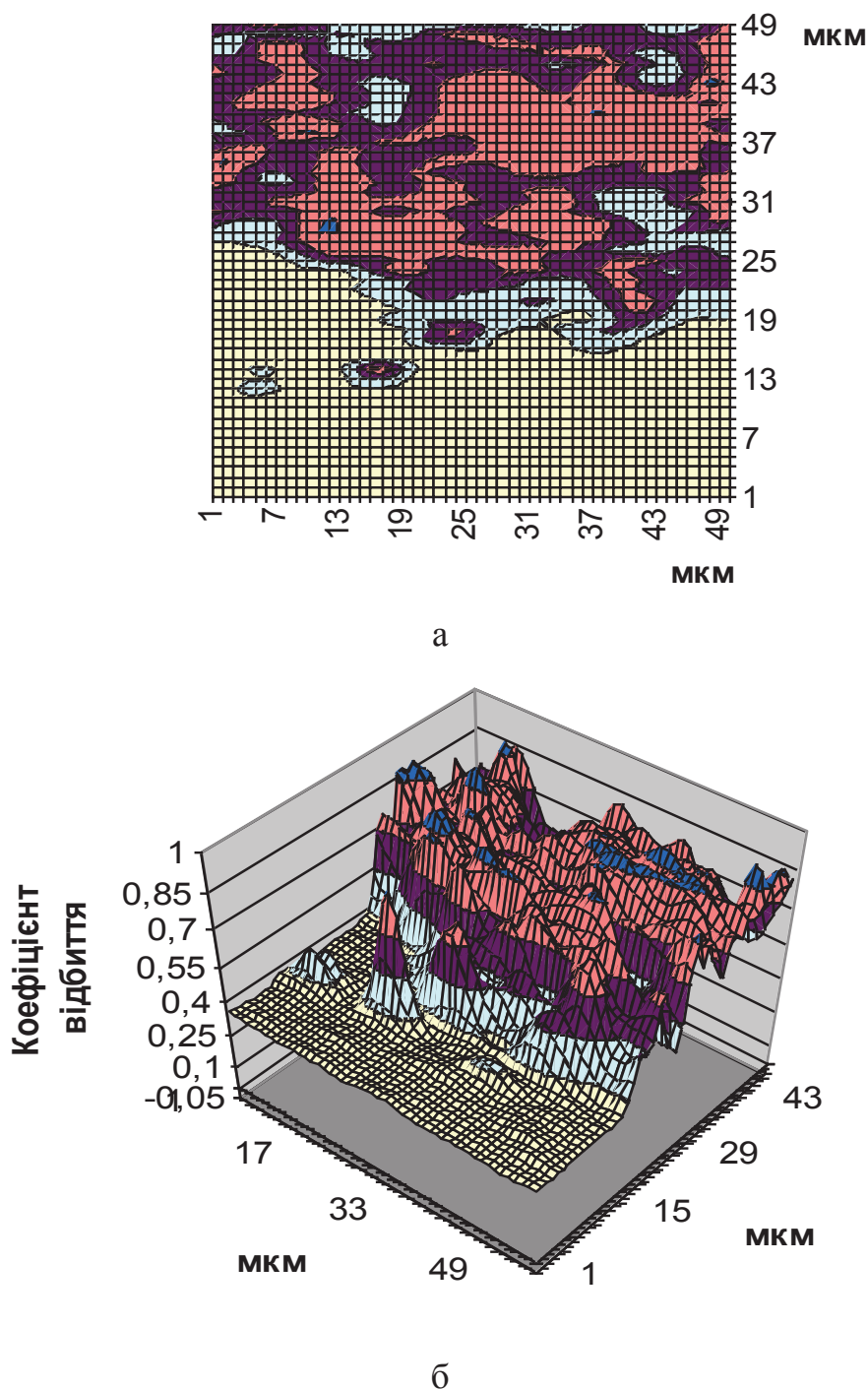


Рис. 3.31. Двомірна (а) і тривимірна (б) графічні моделі границі поділу між квазікристалічною підкладкою Al–Co–Cu та розплавом на основі алюмінію АМг30



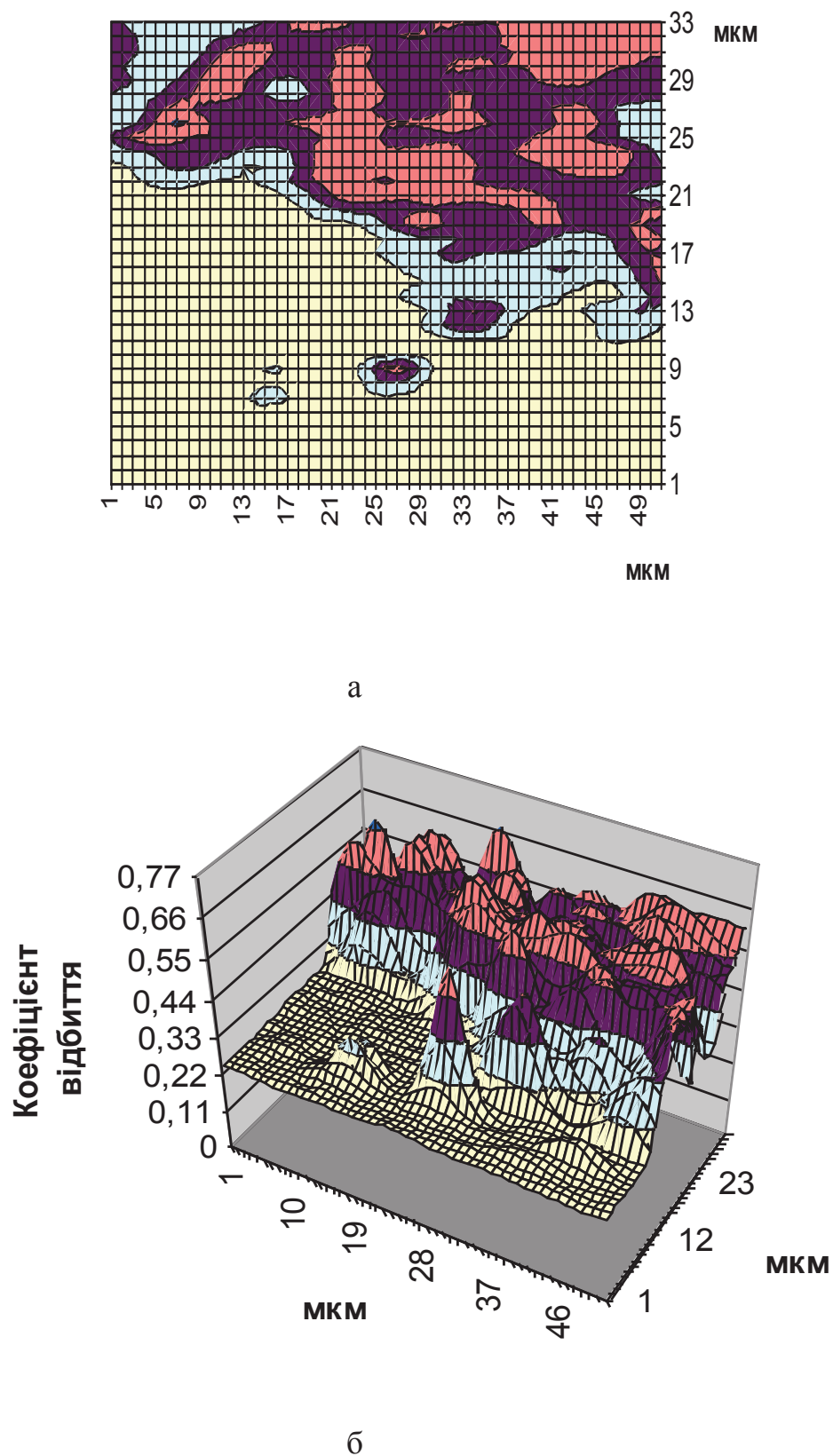
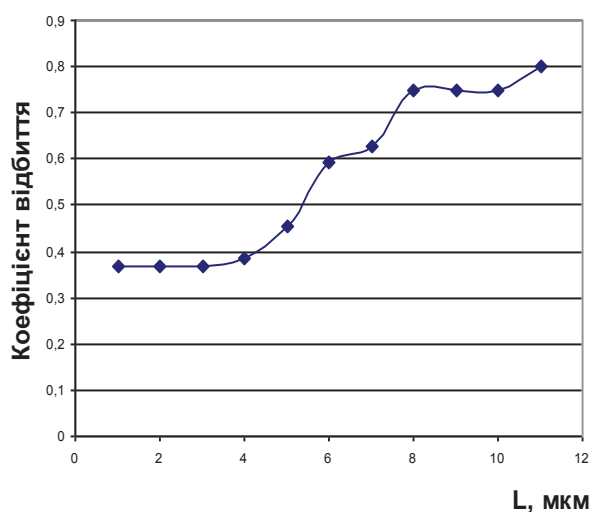
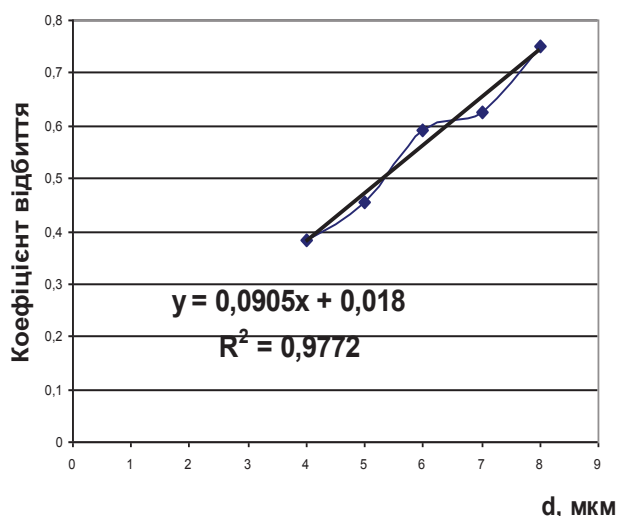


Рис. 3.32. Двомірна (а) і тривимірна (б) графічні моделі границі поділу між квазікристалічною підкладкою Al–Co–Ni та розплавом на основі алюмінію АМг30

Ширина зон контактної взаємодії зменшується у 1,4–1,5 рази порівняно з аналогічною характеристикою зон контактної взаємодії між квазікристалічними підкладками і розплавами, що містять мідь, і складає 4–5 мкм (рис. 3.33, 3.34).

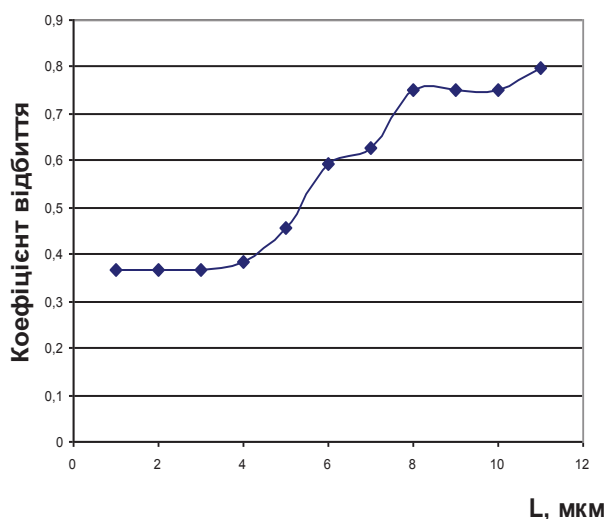


а

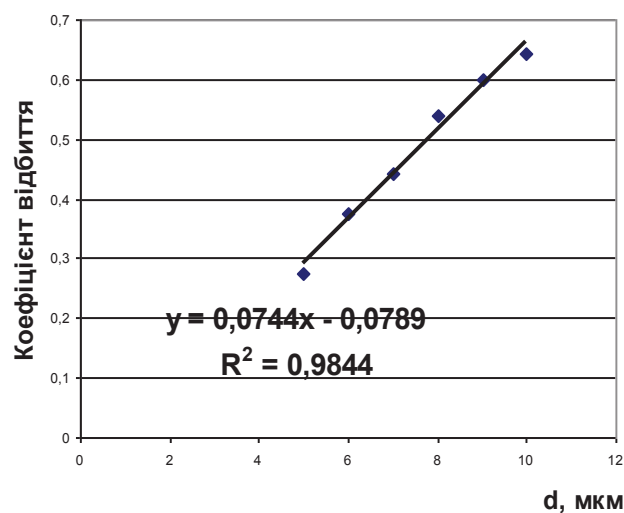


б

Рис. 3.33. Розподіл значень коефіцієнта відбиття світла залежно від координати (а) та ширини (б) зон контактної взаємодії на границі поділу квазікристалічного сплаву Al–Co–Cu з розплавом АМг30



а



б

Рис. 3.34. Розподіл значень коефіцієнта відбиття світла залежно від координати (а) та ширини (б) зон контактної взаємодії на границі поділу квазікристалічного сплаву Al–Co–Ni з розплавом АМг30

Дана особливість визначає статистично значиму зміну мультиплікативного коефіцієнта лінійної регресії: 0,075 і 0,090 відповідно для підкладок Al–Co–Ni і Al–Co–Cu. Цей показник безпосередньо пов'язаний з показником змочуваності, тобто чим більшим є значення мультиплікативного коефіцієнта, тим менша змочуваність, і як наслідок, менші інтенсивність контактних процесів і ширина зон взаємодії. Виходячи з цього, підкладка Al–Co–Cu краща порівняно з Al–Co–Ni для контакту з алюмінієвим розплавом.

Нерівноважні процеси структуроутворення границі поділу AMg30/(Al–Co–Cu) відбуваються за розчинно-дифузійним механізмом [180]. З боку сплаву Al–Co–Cu, переважно внаслідок розчинення вихідної фази  $Al_3(Cu,Co)_2$ , при наступній перекристалізації утворюється шар моноклінної фази  $Al_{13}(Co,Cu)_4$  (М-фаза) (рис. 3.30). Ця фаза має неоднорідний склад. У центрі кристалів та на їх периферії розчинність міді досягає різних значень, вміст кобальту зменшується, а вміст алюмінію зростає. Магній у М-фазі практично не розчиняється. Крім цієї фази в структурі зони контактної взаємодії присутні дисперсні включення квазікристалічної D-фази складу  $Al_{62}Co_{16}Cu_{22}$  розміром 10–25 мкм. З боку затверділого розплавленого металу замість вихідної евтектичної структури ( $\alpha+\beta$ ) спостерігається конгломерат двох твердих розчинів на основі  $\alpha$ -Al і проміжної  $\beta$ -фази.

### **Висновки по розділу 3:**

1. Дослідження структури границі поділу між кристалічними і мікрокристалічними сплавами W–C і розплавом Fe–B–C–P показують, що змочуючий розплав добре змочує підкладку. У структурі досліджених границь поділу утворюються зони контактної взаємодії, структурний і фазовий склад яких пояснюється їх формуванням за розчинно-дифузійним механізмом.

2. Результати визначення відносної зміни мікротвердості та ширини зон контактної взаємодії свідчать про те, що інтенсивність процесів контактної взаємодії зменшується у випадку застосування мікрокристалічного сплаву W–C замість кристалічного в якості підкладки.

3. Із використанням статистичного методу побудовано криві статистичного розподілу значень коефіцієнта відбиття світла від границі поділу. Отримані криві підтверджують більш швидке розчинення фази  $W_2C$  порівняно із фазою  $WC$  в розплавах  $Fe-C-B-P$  та  $Fe-C-B-P-Mo$  у разі застосування як кристалічної, так і мікрокристалічної підкладки  $W-C$ .

4. Структуроутворення границь поділу між квазікристалічними сплавами  $Al-Co-Cu$  і  $Al-Co-Ni$  і змочуючими сплавами на основі бронзи і латуні відбувається за розчинно-дифузійним механізмом. Стійкість квазікристалічної  $D$ -фази, що утворюється у сплаві  $Al-Co-Cu$  за перитектичною реакцією, при дії розплавлених сплавів поступається стійкості  $D$ -фази, яка кристалізується безпосередньо з рідини у сплаві  $Al-Co-Ni$ .

5. Серед розглянутих границь поділу квазікристалічних сплавів з розплавленими металами найбільш перспективною є комбінація  $AMg30/(Al-Co-Cu)$ . Завдяки застосуванню даних сплавів вдається досягти найменшого часу та найнижчої температури контактної взаємодії. Обидва вказаних фактори сприяють зниженню інтенсивності контактної взаємодії і збереженню квазікристалічної фази в структурі границі поділу  $AMg30/(Al-Co-Cu)$ .

## **РОЗДІЛ 4 АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ЗОН КОНТАКТНОЇ ВЗАЄМОДІЇ НА ГРАНИЦЯХ ПОДІЛУ МІЖ ТВЕРДИМИ ФАЗАМИ І ЗМОЧУЮЧИМИ РОЗПЛАВАМИ**

Вивчення процесів формування зон контактної взаємодії на границях поділу між твердою підкладкою і рідким змочуючим розплавом дозволяє керувати структурою та властивостями зон контактної взаємодії. Інтенсивність процесів контактної взаємодії залежить від складових компонентів підкладки та швидкості розчинення твердих фаз у змочуючому розплаві. Тому важливо не тільки експериментально отримати результати визначення швидкості розчинення твердих фаз у розплаві, але й теоретично обґрунтувати отримані результати. Це дозволить надалі прогнозувати задану структуру зон контактної взаємодії та інтенсивність процесів контактної взаємодії без попереднього проведення експериментів.

З цією метою нижче розглянуто можливість застосування розробленого статистичного методу для розрахунку величини ентропії твердих фаз підкладки, яка впливає на швидкість розчинення фаз, теоретично обґрунтовано відмінності у швидкості розчинення кристалічної, мікрокристалічної та квазікристалічної фаз, пояснено вплив легування розплаву компонентами та розміру кристалів підкладки на товщину зони, що утворюється на границі поділу.

### **4.1 Формування контактної зони між кристалічною підкладкою, виготовленою з евтектичного сплаву W-C, і розплавами на основі заліза**

#### **4.1.1 Границя поділу з розплавом Fe-C-B-P**

Експериментальним шляхом встановлено, що кристалічна фаза  $W_2C$  сплаву W-C розчиняється у змочуючому розплаві Fe-C-B-P швидше, ніж фаза WC. Середня швидкість розчинення фази  $W_2C$  за температури 1373 К досягає  $2,28 \pm 0,09$  мкм/хв, а фази WC –  $0,12 \pm 0,05$  мкм/хв [67, 171]. Пояснити це явище можна з позицій класичної статистичної фізики, використовуючи поняття середньгеометричної частоти коливань атомів у кристалічних фазах сплаву W-C.

Згідно літературних даних, імовірність переходу  $\alpha$  атомів через границю поділу (W–C) / (Fe–C–B–P) за одиницю часу визначається за формулою [21]

$$\alpha = \varpi \cdot \exp\left(-\frac{A}{RT}\right), \quad (4.1)$$

де  $\varpi$  – середньгеометрична частота коливань поверхневих атомів навколо стану рівноваги;  $A$  – робота, яку необхідно виконати для того, щоб видалити поверхневий атом із стану рівноваги;  $T$  – температура.

Характер розчинення евтектичних фаз сплаву W–C можна пояснити на основі порівняння усереднених частот коливань атомів у кристалах WC і  $W_2C$ , так як  $\varpi$  входить у рівняння ймовірності переходу  $\alpha$  атомів через границю поділу [171].

Середньгеометричну частоту  $\varpi$  визначають як [21]

$$\ln \varpi = \frac{1}{3N\nu} \sum_a \ln \omega_a, \quad (4.2)$$

де  $\omega_a$  – частота коливань  $a$ -го атома;  $N$  – кількість елементарних комірок у молі речовини;  $\nu$  – кількість атомів у комірці.

Визначимо середньгеометричну частоту коливань атомів фаз через гелмгольцеву енергію та ентропію. Гелмгольцеву енергію  $F$  для твердих фаз (для  $3N\nu$  осциляторів) можна записати у вигляді

$$F = \varepsilon_0 - 3N\nu kT \ln kT + 3N\nu kT \ln \eta\varpi. \quad (4.3)$$

Представимо ентропію  $S$ , внутрішню енергію  $E$  і теплоємність  $C_v$  відповідними виразами

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = 3N\nu k \left[ \ln kT - \ln \frac{\eta\varpi}{e} \right], \quad (4.4)$$

де  $e$  – основа натурального логарифма;

$$E = \varepsilon_0 - 3N\nu kT, \quad (4.5)$$



$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nvk. \quad (4.6)$$

З виразу (4.6) можна пояснити фізичний сенс величини  $3Nvk$ , яка не залежить від температури (закон Дюлонга і Пті). Ця закономірність у досить великому інтервалі температур справедлива для простих кристалічних систем, якщо кількість елементарних комірок збігається з кількістю атомів. У цьому випадку  $3vk$  дорівнює теплоємності  $c$  на одну комірку, а величина  $3Nvk=3Nc$  являє собою теплоємність кристала. Тоді з урахуванням (4.4) можна записати

$$S = C(T) \ln \left[ \frac{kTe}{\eta\varpi} \right]. \quad (4.7)$$

Якщо дріб у чисельнику і знаменнику помножити на число Авогадро, то отримаємо вираз, який пов'язує між собою мольну теплоємність і мольну ентропію

$$S(T) = C(T) \ln \left( \frac{RTe}{N_a \eta\varpi} \right), \quad (4.8)$$

де  $N_a$  – число Авогадро,  $S(T)$  – мольна ентропія,  $C(T)$  – мольна теплоємність.

Слід зазначити, що теплоємність кристалів WC і W<sub>2</sub>C залежить від температури, що підтверджується експериментально. З виразу (4.8) можна отримати вираз для середньгеометричних частот  $\varpi$  коливань атомів у евтектичних кристалах WC і W<sub>2</sub>C

$$\varpi = \frac{RTe}{N_a \eta \exp \left( \frac{S(T)}{C(T)} \right)}. \quad (4.9)$$

Ентропію розраховували за допомогою кривих розподілу густини ймовірності знаходження значень інтенсивності відбитого шліфом світла під мікроскопом у заданому інтервалі. Для цього використовували запропоновану Ейнштейном формулу

$$\omega(x) = \text{const} \cdot e^{\frac{S(x)}{R}} = \text{const} \cdot e^{S'(x)}, \quad (4.10)$$

де  $x$  – значення інтенсивності;  $\omega(x)$  – густина ймовірності розподілу;  $S(x)$  – значення ентропії;  $S'(x)$  – ентропія як функція реалізації статистичних станів фаз евтектики, розподілених у площині шліфа, що виражені через конфірмаційні та конфігураційні особливості. Оціночною характеристикою таких реалізацій служить величина  $x$ . Ентропія  $S'(x) = S(x)/R$ , де  $R=8,31$  Дж/моль·К, є безрозмірною величиною й визначається як  $\sim \ln \Delta\Gamma$ , де  $\Delta\Gamma$  – статистична вага. У цьому випадку зв'язок між статистичною і термодинамічною ентропіями реалізується через універсальну сталу  $R$  [21]. Після розкладання в ряд статистичної ентропії, отримаємо вираз

$$\omega(x) = \text{const} \cdot e^{S'(x)} \cdot e^{-\frac{\beta}{2}(x-\bar{x})^2} \quad (4.11)$$

Так як  $\left. \frac{dS'}{dx} \right|_{x=\bar{x}} = 0$ , то ентропія досягає свого максимуму для середніх значень  $\bar{x}$ ,  $\beta = \left. \frac{d^2 S'}{dx^2} \right|_{x=\bar{x}} < 0$ . Якщо порівняти вираз для розподілу Гауса з (4.11), отримаємо

$$\omega(x) = \text{const} \cdot e^{S'(\bar{x})} e^{-\frac{\beta}{2}(x-\bar{x})^2} \approx \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}}, \quad (4.12)$$

де  $\sigma$  – середньоквадратичне відхилення,  $A$  – амплітуда гаусіани.

У нашому випадку значення  $A$  в розподілі Гауса дорівнює одиниці, оскільки сумарна ймовірність розподілу нормована до одиниці (площа під кривою розподілу). Для  $\text{const}$  можна дійти такого самого висновку, тобто  $\text{const} = 1$ . Даний висновок базується на тих же міркуваннях, оскільки мова йде про розподіл імовірності, нормованої до одиниці. Тоді справедливе відношення

$$S'(\bar{x}) = -\ln \sqrt{2\pi \cdot \sigma^2} > 0, \quad (4.13)$$

так як значення  $x$  завжди менші одиниці. У тому випадку, коли розподіл  $\omega(x)$  формується двома гаусіанами, як це відбувається для евтектичних кристалів WC і W<sub>2</sub>C, то  $A=1$  розподілиться пропорційно до відсоткового розподілу для кожної фази.

На рис. 4.1 представлена сумарна теоретична функція  $\omega(x)$  для фаз WC і W<sub>2</sub>C та виділені відповідні компоненти. Площі гаусіан для цих фаз практично збігаються і складають  $\sim 50\%$  від сумарної площі, обмеженої інтегральною кривою.

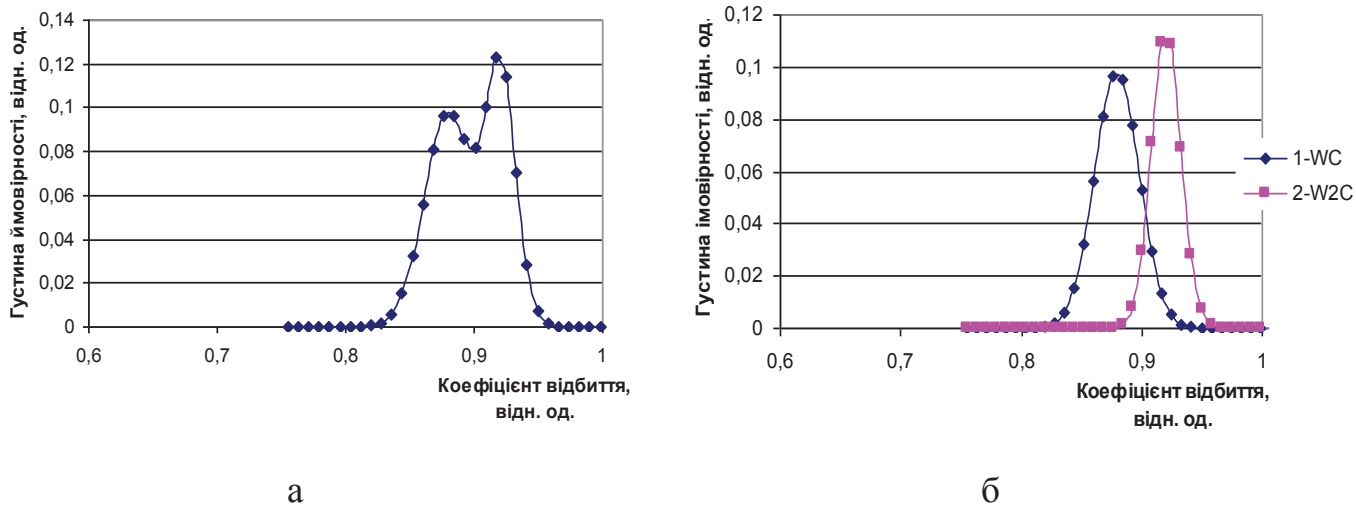


Рис. 4.1. Розподіл густини ймовірності коефіцієнтів світлового відбиття від поверхні шліфа для евтектичних фаз: а – сумарний розподіл; б – відокремлені компоненти з сумарної кривої

Розрахувати відповідні значення  $\bar{x}$ ,  $\sigma$  і  $A$  для кожної гаусіани можна, виходячи з того, що у логарифмічному представленні функція нормального розподілу трансформується у квадратичну

$$\ln \omega(x) = \ln A - \frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2} = \ln A - \frac{x^2}{\sigma^2} + \frac{\bar{x}x}{\sigma^2} - \frac{\bar{x}^2}{2\sigma^2} = -ax^2 + bx + c, \quad (4.14)$$

$$\text{де } a = \frac{1}{\sigma^2}; \quad b = \frac{\bar{x}}{\sigma^2}; \quad c = \ln A - \frac{\bar{x}^2}{2\sigma^2}.$$

Використовуючи коефіцієнти квадратичної регресії логарифмічного представлення гаусіан WC і W<sub>2</sub>C (рис. 4.2), розраховували значення  $\sigma, \bar{x}$  і амплітуду  $A$ , які є пропорційними до відсоткового розподілу.

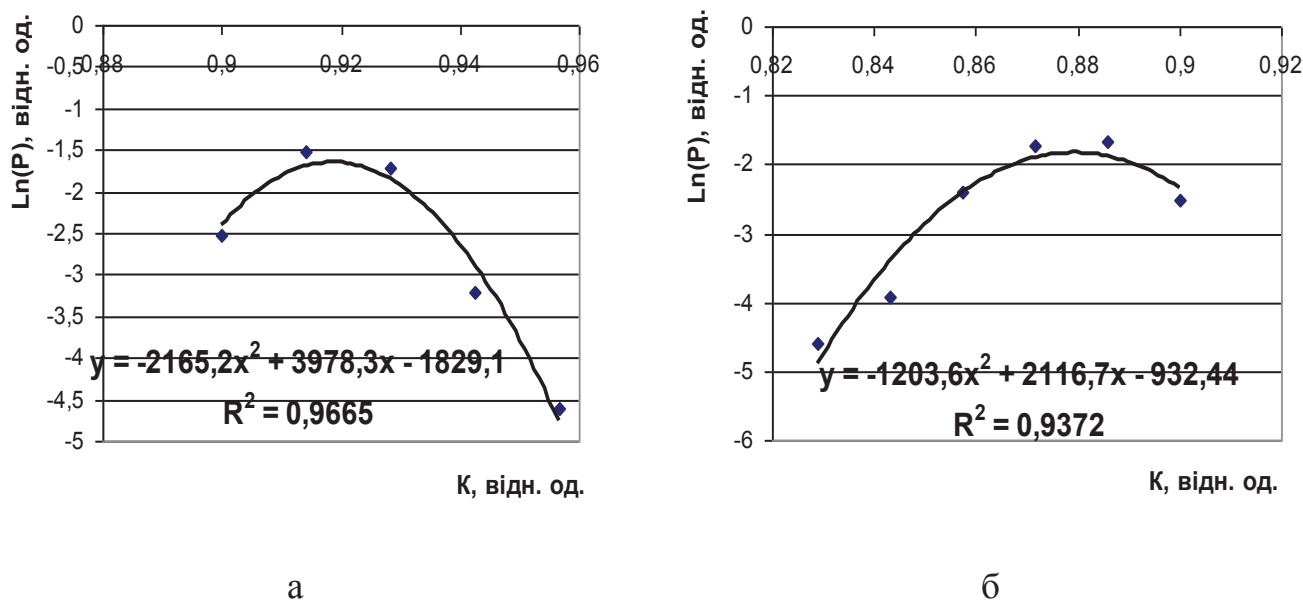


Рис. 4.2. Логарифмічне представлення густини імовірності:

а – W<sub>2</sub>C; б – WC

Потім розрахунковим шляхом отримували значення для відповідних статистичних ентропій  $S'$ , а саме: W<sub>2</sub>C – 3,068; WC – 3,570. При розрахунку ентропії  $S'(\bar{x})$  за формулою (4.13) кожна гаусіана розглядалася окремо, тому значення  $A$  для кожної гаусіани дорівнювало 1. Після множення статистичної ентропії на  $R$  отримали такі значення термодинамічної ентропії: 29,65 Дж/моль·К (для WC) і 25,50 Дж/моль·К (для W<sub>2</sub>C). Розрахункові значення параметрів розподілу за коефіцієнтами квадратичної регресії  $\sigma^2$  становили  $1,29 \cdot 10^{-4}$  (WC) та  $4,15 \cdot 10^{-4}$  (W<sub>2</sub>C).

Використовуючи значення мольної теплоємності фаз [181], із виразу (4.9) визначили середньгеометричні частоти коливань атомів за кімнатної температури, а саме  $4,61 \cdot 10^{14}$  Рад/с (для WC) і  $7,62 \cdot 10^{14}$  Рад/с (для W<sub>2</sub>C). Таким чином, для цієї температури середньгеометрична частота коливань атомів у кристалах W<sub>2</sub>C у  $\sim 1,65$  рази перевищує середньгеометричну частоту коливань атомів у кристалах WC (рис. 4.3).

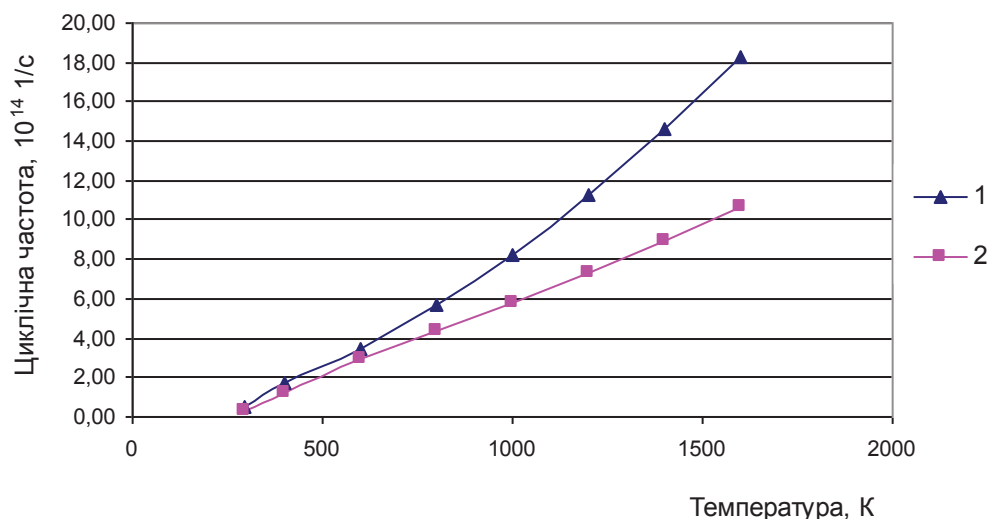


Рис. 4.3. Температурна залежність середньгеометричної частоти коливань атомів у кристалах: 1 –  $\text{W}_2\text{C}$ ; 2 –  $\text{WC}$

Якщо значення ймовірності  $\alpha$  переходу атомів через границю поділу із співвідношення (4.1) трактувати як значення константи швидкості процесу, то швидкість процесу розчинення можна описати рівнянням [21]

$$\frac{dm(t)}{dt} = -\alpha m(t), \quad (4.15)$$

де  $m(t)$  – маса кристалів  $\text{WC}$  або  $\text{W}_2\text{C}$ . Співвідношення  $\exp[\alpha(\text{W}_2\text{C})]/\exp[\alpha(\text{WC})]$  відповідних рішень рівняння (4.15) для фаз за температури 1373 К становить  $\sim 20$ , тобто гемікарбід вольфраму розчиняється у розплаві  $\text{Fe-C-B-P}$  у двадцять разів швидше, ніж монокарбід вольфраму. Отримані розрахункові результати добре узгоджуються з експериментальними значеннями швидкості розчинення евтектичних фаз сплаву  $\text{W-C}$  при взаємодії з розплавленим металом.

#### 4.1.2 Границя поділу з розплавом $\text{Fe-C-B-P-Mo}$

Виявлені особливості формування зон контактної взаємодії при легуванні розплаву  $\text{Fe-C-B-P}$  молібденом можна пояснити, використовуючи формалізм теорії регулярного розчину. З цією метою були проведені оціночні розрахунки зміни коефіцієнта поверхневого натягу з урахуванням електрохімічної взаємодії розбавлених розчинів у присутності молібдену в розплаві  $\text{Fe-C-B-P}$ . Тобто була

розглянута система, де розплав являє собою однорідну матрицю іонів заліза, екранованих валентними електронами. За відсутності зовнішнього електричного поля ця система є електронейтральною, а розчинені іони С, В, Р і Мо, які створюють навколо себе нерівномірно заряджену іонну хмару, можна розглядати як локальні збурення [21].

Для використання формалізму електрохімічної взаємодії регулярних розчинів повинні виконуватися дві наступні умови. По-перше, умова електронейтральності регулярного розчину, тобто має виконуватися рівність  $\sum_a n_{a0} Z_a = 0$ , де  $n_{a0}$  – число іонів у зоні контактної взаємодії в одиниці об'єму розплаву,  $Z_a$  – додатне число, яке відображає заряд  $a$ -го іона. По-друге, середня енергія кулоновської взаємодії двох іонів має бути набагато меншою середньої кінетичної енергії іона, тобто повинна виконуватися нерівність  $\frac{e^2 Z_a^2}{r} \ll k_B T$ , де  $e$  – заряд електрона,  $r = n^{-\frac{1}{3}}$  – середня відстань між іонами,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $n$  – концентрація відповідних іонів у розчині.

Концентрація іонів поблизу поверхні поділу відрізняється від концентрації  $C_a$  у глибині розплавленого сплаву, оскільки на поверхні поділу є незбалансовані заряди. Утворення поверхні поділу викликає появу енергетичного впливу на розподілені у розплаві іони, тобто появу розподілу, аналогічного розподілу Больцмана

$$\exp\left[-\frac{\omega_a(x)}{k_B T}\right] \approx 1 - \frac{\omega_a(x)}{k_B T}, \quad (4.16)$$

де  $\omega_a(x)$  – додаткова енергія, яку має іон у зв'язку з наявністю вільної поверхні, від якої він знаходиться на відстані  $x$  ( $\omega_a(x) \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \infty$ ).

Вміст  $n_s$  розчиненого компонента в об'ємі розплаву поблизу поверхні підкладки можна представити у вигляді

$$n_s = -\frac{S^+ C_a}{vT} \int_0^\infty \omega(x) dx, \quad (4.17)$$



де  $S^+$  – площа поверхні,  $v$  – молекулярний об'єм розчинника.

Проінтегруємо даний вираз і застосуємо для обрахування поверхневого натягу  $\sigma$  співвідношення

$$S^+ d\sigma = -T \sum_a \frac{n_{ao}}{C_a} dC_a. \quad (4.18)$$

З урахуванням (4.12) і (4.13) знаходимо

$$d\sigma = \frac{1}{v} \sum_a dC_a \int_0^\infty \omega_a dx. \quad (4.19)$$

Слід відзначити, що у даному випадку  $d\sigma$  має додатне значення, так як вплив поверхні підкладки на заряджені іони у розплавленому металі викликає їх розподіл, аналогічний розподілу Больцмана. Це є причиною збільшення поверхневого натягу, а отже зменшення ширини зони контактної взаємодії [182].

Якщо урахувати значення енергії  $\omega_a(x)$  та проінтегрувати  $d\sigma$  по границі іонної хмари  $1/\chi$ , то отримаємо для поверхневого натягу [21]

$$\sigma = \frac{Le^2}{vN_{Fe}} \sum_a n_a Z_a^2 \ln \frac{1}{\chi a_0}, \quad (4.20)$$

де  $1/\chi$  – радіус Дебая,  $L$  – узагальнений коефіцієнт,  $N_{Fe}$  – кількість атомів змочуючого розплаву у найближчому просторі біля підкладки,  $vN_{Fe} = V$  – об'єм даного простору,  $a_0$  – радіус іона. Співвідношення коефіцієнтів поверхневого натягу  $\sigma_2/\sigma_1$  у присутності молібдену у розплаві Fe–C–B–P і без нього буде визначатися виразом

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{\left[ \sum_{a=1}^4 n_a Z_a^2 \ln \left( \frac{1}{\chi a_0} \right) \right]}{\left[ \sum_{a=1}^3 n_a Z_a^2 \ln \left( \frac{1}{\chi a_0} \right) \right]}. \quad (4.21)$$

Проведені оцінки показують, що значення  $1/\chi$  суттєво на змінюються при легуванні сплаву Fe–C–B–P молібденом і складають відповідно  $3,36 \cdot 10^{-9}$  м за відсутності Мо і  $3,16 \cdot 10^{-9}$  м у присутності Мо. Основний внесок у відношення коефіцієнтів поверхневого натягу (4.21) дають суми добутків молярних вмістів на квадрат валентності. Відношення відповідних величин поверхневого натягу в присутності Мо і без нього становить 1,15 [183].

Кількість адсорбованих іонів і ширина зон контактної взаємодії тим більша, чим менший коефіцієнт поверхневого натягу. Тому, згідно з виразом (4.21) і проведеними оцінками, електрохімічна взаємодія у присутності Мо збільшує поверхневий натяг, що зменшує ширину зон контактної взаємодії на 15–20 %. Цей результат підтверджується експериментальними дослідженнями.

#### **4.2 Формування зон контактної взаємодії на границях поділу між мікрокристалічною підкладкою W–C і змочуючим розплавом на основі заліза**

Проведеними дослідженнями встановлено, що різна швидкість розчинення евтектичних фаз сплаву W–C обумовлена різною частотою коливань атомів даних фаз. Експериментально показано, що у випадку використання в якості підкладки мікрокристалічного сплаву, фаза  $W_2C$  сплаву W–C розчиняється швидше у металічному розплаві, ніж фаза WC. Присутність молібдену в змочуючому розплаві ще більше уповільнює процеси розчинення мікрокристалічного сплаву W–C. Результати свідчать про те, що у разі використання в якості підкладки мікрокристалічного сплаву евтектичні фази розчиняються у металічному розплаві у 1,6–1,8 разів повільніше, ніж у випадку використання підкладки, виготовленої з кристалічного сплаву. Причиною даного явища можуть слугувати відмінності динамічних характеристик теплового розширення кристалічних і мікрокристалічних фаз. Тому треба врахувати вплив на цей процес різниці розмірів кристалів, оскільки мікрокристалічні евтектичні фази менші в  $\sim 25$  разів.

Для пояснення цього результату використаємо класичні уявлення статистичної фізики стосовно набору осциляторів. Розглянемо класичний осцилятор із урахуванням ангармонічних членів у виразі для потенціальної енергії, яка виражається через середній зсув  $x$  пар атомів за температури  $T$ .

Потенціальну енергію  $U(x)$  можна представити у вигляді [29]

$$U(x) = cx^2 - gx^3, \quad (4.22)$$

де  $c$  – константа,  $g$  – описує асиметрію взаємного відштовхування атомів.

Використовуючи класичний розподіл Гіббса і переходячи від дискретних систем до безперервних енергетичних рівнів, можна виразити середній зсув вузлів кристалічної ґратки від положення рівноваги

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} dx}. \quad (4.23)$$

В інтегралі знаменника потенціальну енергію можна традиційно представити у вигляді гармоніки, тобто  $U(x) = ax^2$ , і тоді

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{cx^2}{k_B T}} dx = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{c}}. \quad (4.24)$$

Інтеграл чисельника можна відповідно записати у вигляді розкладання до ангармонічного члена [21]

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) \left(x + \frac{1}{k_B T} gx^4\right) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) x dx + \frac{g}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) x^4 dx = \\ &= \frac{1}{2} c^{-1} \Gamma(1) + \frac{g}{k_B T} \frac{1}{2} c^{-\frac{4+1}{2}} \Gamma\left(\frac{4+1}{2}\right) = \frac{3\pi^{1/2}}{4} \frac{g}{a^{3/2}} (k_B T)^{3/2}, \end{aligned}$$

де  $\Gamma(x)$  – гама-функція.

Нарешті, розділивши (4.38) на інтеграл знаменника, отримаємо

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T. \quad (4.25)$$

Зробимо цілком традиційне припущення про те, що гармонічний коефіцієнт  $a$  залишається практично незмінним у кристалічних і мікрокристалічних фазах, а коефіцієнт  $g$ , що відображує асиметрію взаємного відштовхування атомів з урахуванням конфігурації фаз WC і  $W_2C$ , безумовно, залежить від лінійних розмірів фази. Тоді можливо оцінити взаємодію із співвідношення силових сталих дисперсійного закону і результуючих далеко діючих сил, тобто оцінити вплив на суперпозицію далеко діючих сил лінійних розмірів евтектичного кристала.

Найбільш простий дисперсійний закон, тобто залежність частоти коливань модельних однорідних за масою шарів кристалічної ґратки, має вигляд [29]

$$\omega^2 = \frac{a}{M} \sum_p B_p (1 - \cos pka), \quad (4.26)$$

де  $\omega$  – частота коливань,  $M$  – маса відповідного шару в кристалічній ґратці,  $B_p$  – коефіцієнт, що відображує дію шару, віддаленого на відстань  $P_a$  від шару, у якому розраховується частота коливань  $\omega$ ,  $a$  – стала ґратки,  $k$  – хвильовий вектор.

Помноживши праву і ліву частини рівняння (4.26) на  $\cos(rkt)$  ( $r$  – ціле число) і проінтегрувавши по  $k$  у першій зоні Брилюєна, отримаємо

$$M \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega_k^2 \cos rkadk = 2 \sum_{P>0} B_P \int_{-\pi/a}^{\pi/a} (1 - \cos pka) \cos rkadk = -2\pi B_r / a. \quad (4.27)$$

Усі інтеграли в сумі по  $P$  дорівнюють нулю, крім того, для якого  $p=r$ . Тоді коефіцієнт взаємодії  $B_p$  або силову сталу від  $p$ -ої атомної площини можна виразити через косинус-перетворення Фур'є як функцію  $k$  та  $a$

$$B_p = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega_k^2 \cos pkadk. \quad (4.28)$$

У першому наближенні коефіцієнт  $B_p$  пропорційний масі шару, яка виражена другим ступенем від лінійних розмірів. Якщо урахувати можливість

аналогічної будови шарів у перпендикулярному напрямі до першого напрямку, то інтегральна залежність взаємодії між шарами ґратки буде виражена як четвертий ступінь від лінійних розмірів. І якщо далі визначити величину, яка відображує асиметрію взаємного відштовхування як величину в перерахунку до всієї маси евтектичного кристала  $a$  на один атом, то ця залежність буде виражена як  $\sim 1/4$  ступінь від лінійних розмірів.

Таким чином, за нашими модельними оцінками коефіцієнт, що відображує асиметричну взаємодію, має наступну залежність:

$$g \approx \text{const} \cdot l^{1/4}, \quad (4.29)$$

де  $l$  – лінійні розміри.

Використовуючи співвідношення (4.29) у виразі (4.25), отримаємо результат, близький до того, що отримали в експерименті  $g \sim 25^{1/4} \approx 2,2$ , що досить близько до значень 1,7 і 1,8.

Таким чином, у кристалічній фазі порівняно з мікрокристалічною виникають додаткові напруження, пов'язані з великими середньостатистичними відхиленнями атомів ґратки від своїх центрів, що і призводить до більш швидкого розчинення цієї фази в змочуючому розплаві.

Відзначені позитивні тенденції при використанні мікрокристалічного сплаву W–C порівняно з кристалічним сплавом у разі взаємодії з розплавом Fe–C–B–P посилюються у випадку легування розплаву молібденом. Поєднання факторів легування і значного подрібнення фаз додатково зменшує розміри контактної зони на 6–7 %.

### **4.3 Особливості формування зон контактної взаємодії між розплавом і квазікристалічними підкладками Al-Co-Cu та Al-Co-Ni**

#### **4.3.1 Границі поділу, утворені між квазікристалічними підкладками та розплавами на основі міді**

При взаємодії кристалічної фази квазікристалічних сплавів Al–Co–Cu і Al–Co–Ni з розплавом, основним компонентом якого є мідь, слід очікувати резонансного

збільшення модуля Фур'є-перетворення і відповідно збільшення упорядкованості, зменшення ентропійної складової, формування крайових дислокацій і, як наслідок, зростання енергії деформації. А відтак, за наявності коливальних процесів зсуву вузлів кристалічної ґратки це призводить до майже повного розчинення кристалічних фаз. Описані процеси пов'язані з особливістю міді, а саме з більш високим ступенем упорядкованості її валентних електронів [184].

Наслідком указаних вище процесів є порушення зв'язків між вузлами кристалічної ґратки. Більшість таких складних структур, як сплави Al–Co–Cu та Al–Co–Ni, мають виражену анізотропію будови. При дії розплавів на основі міді, дана особливість має більш виражений характер. Тому для пояснення відзначеного явища було використано формалізм теорії сильно анізотропних кристалів [21]. Так, для високих температур, коли виконується відношення  $\theta \ll T$ , можна записати вираз для термодинамічного потенціалу  $\Phi$  у вигляді

$$\Phi = \Phi_0(P, T) - NcT \ln T + NcT \ln \eta \varpi(P), \quad (4.30)$$

де  $c$  – теплоємність на одну кристалічну або квазікристалічну комірку,  $T$  – температура,  $P$  – тиск,  $\hbar$  – стала Планка.

За своєю сутністю  $c$  у першому наближенні, особливо для простих структур, еквівалентне константі Больцмана  $k_B$ , а добуток  $N_a k_B$  (якщо  $N_a$  – число Авогадро) відповідає універсальній сталій  $R$ . Із (4.25) справедливе співвідношення [21]

$$V = V_0 + \frac{\partial \Phi}{\partial P} = V_0 + \frac{NcT}{\varpi} \frac{d\varpi}{dP}, \quad (4.31)$$

де  $V$  – об'єм, який залежить від температури,  $V_0$  – початковий об'єм.

Тоді для коефіцієнта теплового розширення  $\lambda$  можна записати [21]

$$\lambda = \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{Nc}{V_0 \varpi} \frac{d\varpi}{dT}, \quad (4.32)$$

де  $\frac{d\varpi}{dT} > 0$ , тобто  $\lambda > 0$ .



$$\text{Звідси виходить вираз } \varpi = \varpi_0 e^{\frac{\lambda V_0 P}{Nc}}, \quad (4.33)$$

тобто середньгеометрична частота експоненціально залежить від наступних трьох параметрів: коефіцієнта теплового розширення, об'єму фази і тиску. Найбільш цікавим параметром, безумовно, є коефіцієнт теплового розширення  $\lambda$ .

Використовуючи закон відповідних станів, тобто ствердження про те, що термодинамічний потенціал є функцією тільки відношення  $T/\theta$ , можна записати [21]

$$\Phi = \Phi_0(P) + \theta f\left(\frac{T}{\theta}\right), \quad (4.34)$$

де  $\theta$  – температура Дебая,  $f(T/\theta)$  – температурна функція.

$$\text{Тоді} \quad V = V_0(P) + \frac{dP}{d\theta} \left[ f\left(\frac{T}{\theta}\right) - \frac{T}{\theta} f'\left(\frac{T}{\theta}\right) \right], \quad (4.35)$$

де  $f'(T/\theta)$  – похідна від температурної функції.

Звідси для коефіцієнта теплового розширення виходить

$$\lambda = -\frac{T}{V_0 \theta} \cdot \frac{d\theta}{dP} f''\left(\frac{T}{\theta}\right), \quad (4.36)$$

де  $f''(T/\theta)$  – друга похідна від температурної функції.

Для ентальпії  $W = \Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T}$  і теплоємності  $C = \frac{\partial W}{\partial T}$  маємо вираз

$$C = -\frac{T}{\theta} f''\left(\frac{T}{\theta}\right). \quad (4.37)$$

Використовуючи (4.36) і (4.37), можна записати відношення, яке відповідає закону Грюнейзена [21]

$$\lambda / C = \frac{1}{\theta V_0(P)} \frac{d\theta}{dP}, \quad (4.38)$$

тобто відношення коефіцієнта теплового розширення і теплоємності не залежить від температури. Тоді оскільки у нашому випадку при взаємодії підкладки і розплаву на основі міді немає значних варіацій тиску, можна зробити висновок про те, що  $d\theta/dP \approx \text{const}$ . А відтак саме значення  $\theta$  є мало

варіабельним у цьому інтервалі тиску. Враховуючи ці міркування, можливо також зробити висновок про наявність лінійної залежності між теплоємністю і коефіцієнтом теплового розширення. Виходячи з цих припущень для кристалічної і квазікристалічної фаз у підкладці, можна оцінити величини середньгеометричних частот коливань атомів у виразі (4.33). Для цього розглянемо найбільш можливі варіанти формування величин теплоємностей і середньгеометричних частот для кристалічних і квазікристалічних фаз із позицій теорії сильно анізотропних кристалів.

Кристалічну і квазікристалічну фази можна розглядати як шаруваті структури, в яких присутня взаємодія між шарами. У таких структурах наявні коливання (основна компонента коливальних процесів атомів) як у самих шарах, так і коливання шарів один відносно одного. Також наявні коливання вигинів самих шарів. Згідно цих уявлень дисперсію частот у трьох гілках спектра звукових хвиль можна виразити наступними формулами [21]:

$$\begin{aligned}\omega_1^2 &= U_1 \chi^2 + u_3^2 k_z^2, \\ \omega_2^2 &= U_2 \chi^2 + u_3^2 k_z^2, \\ \omega_3^2 &= u_3^2 \chi^2 + u_4^2 k_z^2,\end{aligned}\tag{4.39}$$

де  $(\chi^2 = k_x^2 + k_y^2)$ ;  $k_x, k_y, k_z$  – відповідні хвильові вектори;  $U_1, U_2, u_3, u_4$  – швидкості звукових хвиль, пов'язані з наступними коливаннями атомів у площині шарів,  $u_3$  – коливаннями зсуву шарів один відносно одного, а також вигинів шарів,  $u_4$  – коливаннями відносної відстані між шарами. Причому  $U_1, U_2 \gg u_3, u_4$ .

Зважаючи на малі величини коефіцієнтів у квадратних членах дисперсійного закону частот, у цих розкладаннях набувають значимості також і члени наступного четвертого порядку [21]. При повному нехтуванні зв'язку між шарами, закони дисперсії частот мають вигляд

$$\omega_1^2 = U_1 \chi^2, \quad \omega_2^2 = U_2 \chi^2, \quad \omega_3^2 = \gamma^2 \chi^4.\tag{4.40}$$

Приблизні дисперсійні співвідношення остаточно можна виразити наступним чином [21]:

$$\omega_{1,2}^2 = U_{1,2}\chi^2 + u_3^2 k_z^2, \quad \omega_3^2 = u_3\chi^2 + u_4 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4, \quad (4.41)$$

де  $\gamma$  – групова швидкість.

Будемо вважати  $U_1 \sim U_2$ ,  $u_3 \sim u_4$  і введемо позначення для малого відношення  $\eta \sim u/U$ , яке характеризує відносну величину енергії зв'язку між атомами в одному шарі. Також введемо до розгляду найбільшу із дебаєвських температур  $\theta = \eta\omega_m$ , де  $\omega_m \approx U/a$  – гранична частота жорстких коливань ( $a$  – стала ґратки). Гранична частота хвиль вигину того самого порядку, що і  $\omega_m$ . Це означає, що  $\gamma \approx \omega_m a^2$ . Коефіцієнт  $\gamma$  пов'язаний із поперечною жорсткістю шарів.

З урахуванням внеску від звукових коливань, вільна енергія  $F$  кристалічної фази визначається за формулою [21]

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_{\alpha=1}^3 \int \ln \left( 1 - e^{-\frac{\eta\omega_{\alpha}}{T}} \right) \frac{V dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3}, \quad (4.42)$$

де  $N$  – кількість елементів у системі (шарів),  $\varepsilon_0$  – енергія взаємодії за температури  $T=0$ ,  $\alpha$  – кількість напрямків,  $\omega_{\alpha}$  – відповідні частоти, кожна з яких обмежена своєю максимальною частотою Дебая,  $V$  – об'єм,  $k_x, k_y, k_z$  – відповідні хвильові вектори,  $\frac{V}{(2\pi)^3}$  – кількість мод.

Якщо припустити, що дія розплаву на основі міді призводить до послаблення взаємодії між шарами для кристалічної фази, то основна компонента у сумі (4.42) буде представляти коливання вигину шарів з частотою  $\omega_3 = \gamma \cdot \chi^2$ . Тоді

$$F = N\varepsilon_0 + \frac{NTV}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha=1}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left( 1 - e^{-\frac{\eta\omega_{\alpha}}{T}} \right) dk_x dk_y. \quad (4.43)$$

Границі інтегрування  $-\infty$  і  $\infty$  обрані із загальноприйнятого припущення щодо швидкої збіжності інтеграла за низьких температур  $\eta\omega_3 \gg T$ . Інтегрування у площині  $dk_x dk_y$  по декартовим координатам можна замінити інтегруванням у

полярних координатах по елементу площі кола  $dS = \frac{d(\pi r^2)dr}{dr} = 2\pi r dr$ , де  $r^2 = \chi^2 = k_x^2 + k_y^2$ . Тоді для окремого шару можна записати

$$F = 4T \int_0^\infty \ln \left( 1 - e^{-\frac{\eta\chi^2}{T}} \right) 2\pi\chi d\chi = \frac{4\pi T^2}{\eta\gamma} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-z}) dz, \quad (4.44)$$

де  $z = \frac{\eta\chi^2}{T}$ . У виразі (4.44) враховано заміну інтегрування по всім напрямкам від  $-\infty$  до  $+\infty$  на інтегрування від 0 до  $+\infty$ .

Але оскільки розглядається область високих температур  $T \gg \eta\omega_3$ , застосуємо формалізм Дебая, а саме замінимо верхню границю інтегрування на кінцеву величину, за змістом аналогічну відношенню  $\frac{\theta}{T} = \frac{\eta\omega_D}{T} \approx \frac{\eta\chi_{\max}^2}{T} = x$ . Величина  $\gamma\chi_{\max}^2 = \omega_{3\max}$  являє собою максимальну частоту в області задавання функції  $D(\omega)$ .  $D(\omega)$  являє собою густину розподілу за частотами коливань, визначаємих вигинами шарів, а величина  $\eta\omega_{3\max}$  є аналогом температури Дебая. Тоді з (4.44) можна записати

$$F = \frac{4\pi T^2}{\eta\gamma} \int_0^x \ln(1 - e^{-z}) dz = \frac{4\pi T^2}{\eta\gamma} z \ln(1 - e^{-z}) \Big|_0^x - \frac{4\pi T^2}{\eta\gamma} \int_0^x \frac{z dz}{e^z - 1}, \quad (4.45)$$

$$\text{де } x = \frac{\eta\omega_{3\max}}{T} = \frac{\eta\chi_{\max}^2}{T}.$$

Звідси за високих температур, тобто за умови  $\eta\chi^2 \ll T$ , що дозволяє розкласти  $e^{-z}$  до першого члена, отримаємо

$$F = 4\pi T \chi_{\max}^2 \ln \frac{\eta\omega_{3\max}}{T} - \pi T \chi_{\max}^2 = 4\pi T \chi_{\max}^2 \left[ \ln \frac{\eta\omega_{3\max}}{e} - \ln T \right]. \quad (4.46)$$

Для ентропії  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$  можна записати

$$S = -4\pi \chi_{\max}^2 \ln \eta\omega_{3\max} + 8\pi \chi_{\max}^2 + 4\pi \chi_{\max}^2 \ln T. \quad (4.47)$$

$$\text{Внутрішня енергія} \quad E = F + TS = 4\pi T \chi_{\max}^2. \quad (4.48)$$

Тоді для теплоємності можна отримати вираз

$$C = \frac{\pi\omega_{3\max}}{\eta\gamma} = 4\pi\chi_{\max}^2, \quad (4.49)$$

що нагадує наближення Дюлонга і Пті та дає можливість припустити, що теплоємність кристалічної фази підкладки в інтервалі розглядаємих температур не залежить від температури і визначається тільки коефіцієнтами жорсткості у площині  $dx \cdot dy$ , тобто  $\chi^2 = k_x^2 + k_y^2$ . Даний висновок справедливий при значному послабленні зв'язків між шарами. Це обумовлює прояв особливостей, характерних закону Дюлонга і Пті, та досягнення тих граничних частот  $\omega$ , за яких відбувається розчинення кристалічної фази в розплавлених металах [185].

Будемо вважати, що анізотропія квазікристалічної фази проявляється у відмінності дисперсійних законів у площині  $xy$  і в напрямку  $z$ . У площині  $xy$  дисперсійний закон представлений квадратичною залежністю  $\chi^2 = k_x^2 + k_y^2$ , а у напрямку  $z$  має лінійну залежність  $\approx \text{const} \cdot k_z$ . Відзначимо, що для квазікристалічної фази характерне значно нижче значення поверхневого натягу порівняно з кристалічною фазою [21]. Це у свою чергу обумовлює низьку змочуваність цієї фази мідним розплавом та збереження зв'язків між шарами анізотропної структури. Для гілки  $\omega_3$  можна записати

$$\omega_3^2 = u_z^2 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4. \quad (4.50)$$

У цьому випадку для вільної енергії можна отримати інтегральне співвідношення [21]

$$F = 4T \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\eta}{T} \sqrt{u_z^2 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4} \right) \right] \frac{V}{(2\pi)^3} 2\pi\chi d\chi dk_z. \quad (4.51)$$

У нашому дослідженні використано принцип анізотропії кристалічних і квазікристалічних структур. В основу були покладені ті методичні прийоми, які використовуються в моделі Дебая. Вони пов'язані з заміною верхніх границь інтегрування на кінцеві значення – частоти Дебая  $\sim \omega_D$  або відповідні їм

хвильові вектори. Такий підхід дозволяє використати таке зручне з точки зору розмірності поняття як температура Дебая. Вільну енергію анізотропного твердого тіла можна записати

$$F = \frac{8VT}{(2\pi)^3} \int_0^{k_{z\max}} dk_z \int_0^{k_{\max}} \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\eta}{T} \sqrt{u_z^2 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4} \right) \right) 2\pi \chi d\chi. \quad (4.52)$$

Слід відзначити, що вираз (4.52) відображає наявність анізотропії у структурі фаз. Так, у площині  $k_x k_y$  передбачається наявність дисперсійного розподілу, аналогічного розподілу Дебая у трьохвимірному просторі, а саме:  $const \cdot \pi \chi^2$  для площини і  $const \cdot \frac{4}{3} \pi k_R^3$  для об'єму сфери. Для напрямку вздовж вісі  $z$  передбачається дисперсійний розподіл  $const \cdot k_z$  ( $\chi^2 = k_x^2 + k_y^2$ ), де  $k_R$  – інтегральний дебаєвський хвильовий вектор,  $k_z$  – хвильовий вектор у напрямі  $z$ .

У даному випадку за наявності анізотропії можливо виділити взаємодію атомів як більш сильну у площині  $dx dy$  в порівнянні з координатою  $z$ . Отримаємо для внутрішнього інтеграла наступний вираз

$$\frac{\pi T}{\gamma \eta} \int_0^x \ln(1 - e^{-z}) dz = 4 \frac{\pi T}{\gamma \eta} \left[ x \ln(1 - e^{-x}) - \int_0^x \frac{z dz}{e^z - 1} \right], \quad (4.53)$$

де  $z = \frac{\eta}{T} \sqrt{a + \gamma^2 \chi^4}$ ,  $a$  – параметр  $\sim u_z^2 k_z^2$ ,  $x = \frac{\eta}{T} \sqrt{a + \gamma^2 \chi_{\max}^4}$  – границя інтегрування.

Після розкладання у ряд  $e^z$  до третього члена, а  $e^x$  до другого, отримаємо вираз

$$\frac{\pi T}{\gamma \eta} \left[ x \ln x - 2 \ln \left( 1 + \frac{x}{2} \right) \right]. \quad (4.54)$$

Для подальшого інтегрування у напрямі хвильового вектора  $k_z$ , додатково розкладемо функцію  $\ln \left( 1 + \frac{x}{2} \right)$  до четвертого члена. Як відзначалося у роботі [21], з огляду на малу величину деяких коефіцієнтів у квадратичних членах дисперсійного закону частот, у розкладанні починають відігравати суттєву роль



також члени наступних порядків, у тому числі і четвертого порядку. Тоді внутрішній інтеграл виразу (4.52) буде мати вигляд

$$\frac{\pi T}{\gamma \eta} \left( x \ln x - 2 \left[ \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \frac{x^3}{24} - \frac{x^4}{64} \right] \right). \quad (4.55)$$

Для інтегрування по  $k_z$  зробимо додаткову заміну змінного

$$x = \frac{\eta}{T} \sqrt{u_z^2 k_z^2 + b}, \text{ де } b = \gamma^2 \chi_{\max}^4 - \text{параметр, } y = \frac{\eta}{T} \sqrt{u_z^2 k_{z\max}^2 + b}.$$

Тоді з урахуванням коефіцієнта, що знаходиться перед подвійним інтегралом у (4.52), отримаємо

$$F = \frac{VT^3}{\pi^2 \gamma u \eta^2} \left[ \int_0^y x \ln x dx - 2 \int_0^y \left( \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \frac{x^3}{24} - \frac{x^4}{64} \right) dx \right]. \quad (4.56)$$

Після інтегрування почленно, запишемо

$$\begin{aligned} 1) \int_0^y x \ln x dx &= \frac{1}{2} y^2 \ln y - \frac{1}{4} y^2; & 2) -2 \int_0^y \frac{x}{2} dx &= -\frac{1}{2} y^2; \\ 3) 2 \int_0^y \frac{x^2}{8} dx &= \frac{1}{12} y^3; & 4) -2 \int_0^y \frac{x^3}{24} dx &= -\frac{1}{48} y^4; & 5) 2 \int_0^y \frac{x^4}{64} dx &= \frac{1}{160} y^5. \end{aligned} \quad (4.57)$$

Для вільної енергії

$$F = \frac{VT^3}{\pi^2 \gamma u \eta^2} \left[ \frac{y^2}{2} \ln y - \frac{3}{4} y^2 + \frac{1}{12} y^3 - \frac{1}{48} y^4 + \frac{1}{160} y^5 \right]. \quad (4.58)$$

приймаючи, що  $y = \frac{\eta}{T} \sqrt{u^2 k_{z\max}^2 + \gamma^2 \chi_{\max}^4} = \frac{\eta}{T} L$ , отримаємо

$$F = \frac{VL^2}{2\pi^2 \gamma u} \left[ T \ln \eta L - T \ln T - \frac{3}{2} T + \frac{1}{6} \eta L - \frac{1}{24} \frac{\eta^2 L^2}{T} + \frac{1}{80} \frac{\eta^3 L^3}{T^2} \right]. \quad (4.59)$$

Ентропія системи має вигляд

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{VL^2}{2\pi^2\gamma u} \left[ -\ln \eta L + \ln T + \frac{5}{2} - \frac{1}{48} \frac{\eta^2 L^2}{T^2} + \frac{2}{80} \frac{\eta^3 L^3}{T^3} \right]. \quad (4.60)$$

Тоді для внутрішньої енергії з (4.59) і (4.60) запишемо

$$E = F + TS = \frac{VL^2}{2\pi^2\gamma u} \left[ T + \frac{1}{6} \eta L - \frac{1}{12} \frac{\eta^2 L^2}{T} + \frac{3}{80} \frac{\eta^3 L^3}{T^2} \right]. \quad (4.61)$$

Відповідно, для теплоємності отримаємо

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{VL^2}{2\pi^2\gamma u} \left[ 1 + \frac{1}{12} \frac{\eta^2 L^2}{T^2} - \frac{3}{40} \frac{\eta^3 L^3}{T^3} \right]. \quad (4.62)$$

Вираз  $\eta L = \eta \sqrt{u^2 k_{z\max}^2 + \gamma^2 \chi_{\max}^4}$  за змістом аналогічний температурі Дебая  $\sim \eta \omega_D$ , оскільки  $u k_{z\max}$  і  $\gamma \chi_{\max}^2$  власне й являють собою складові виразу для максимальної частоти узагальненої за простором осцилюючої системи. Множник  $\frac{VL^2}{2\pi^2\gamma u}$  є аналогічним за змістом дебаєвській сфері  $3Nv \approx \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k^3 \approx 3R$ , де  $k$  – узагальнений за сферичним об'ємом хвильовий вектор. Дійсно, прийmemo, що швидкість звука  $\gamma$  у площині  $xu$  дорівнює швидкості звука  $u_z$  у напрямі  $z$ , і має деяке значення  $u$ . Тоді множник дорівнює  $\frac{V}{2\pi^2} \frac{u^2 (k_{z\max}^2 + \chi_{\max}^4)}{u^2}$ . Вектор  $\chi^2$  у площині  $xu$  визначається сумою квадратів векторів  $k_x$  і  $k_y$ :  $\chi^2 = k_x^2 + k_y^2$ . Будемо далі складати вектор, напрямлений по осі  $z$   $k_{z\max}$  з вектором  $\chi^2$ , який утворюється векторами  $k_x$  і  $k_y$  у площині. Звідси маємо хвильовий вектор  $K$  у просторі  $xuz$ , який дорівнює  $K^2 = k_{z\max}^2 + \chi_{\max}^4$ . Тоді множник у виразі для теплоємності стає рівним  $\frac{V}{2\pi^2} K^2$ .

Квазікристалічні структури, у тому числі декагональні мають упорядковану структуру, але не періодичну. Їх атомна структура характеризується наявністю високосиметричних кластерів Маккея [152, 186, 187]. Це викликає зміщення

векторів  $k_{\text{zmax}}$  і  $\chi_{\text{max}}^2$ . Тому, щоб виразити теплоємність  $C_v$  в цілому по об'єму треба розглядати  $K^2$  як деяку змінну і інтегрувати множник, який буде дорівнювати  $\frac{V}{2\pi^2} \int_0^k K^2 dK = \frac{V}{2\pi^2} \frac{k^3}{3}$ . Вираз закону Дюлонга і Пті такий:

$3R = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_D^3 = \frac{V}{2\pi^2} \frac{k_D^3}{3}$ . Якщо вважати  $k = k_D$ , то множник у виразі для теплоємності співпадає з загальноприйнятим  $3R$ .

Тоді (4.62) можна представити у вигляді

$$C_v = 3R \left[ 1 + \frac{1}{12} \frac{\theta^2}{T^2} - \frac{3}{40} \frac{\theta^3}{T^3} \right]. \quad (4.63)$$

Вираз (4.63) складається з трьох членів, два з яких залежать від температури і мають різні знаки. Дана обставина передбачає наявність надлишкової теплоємності у певному інтервалі температур. Причому цей показник суттєво залежить від узагальненої температури Дебая. На рис. 4.4 представлені розрахункові теплоємності системи для відповідних температур.

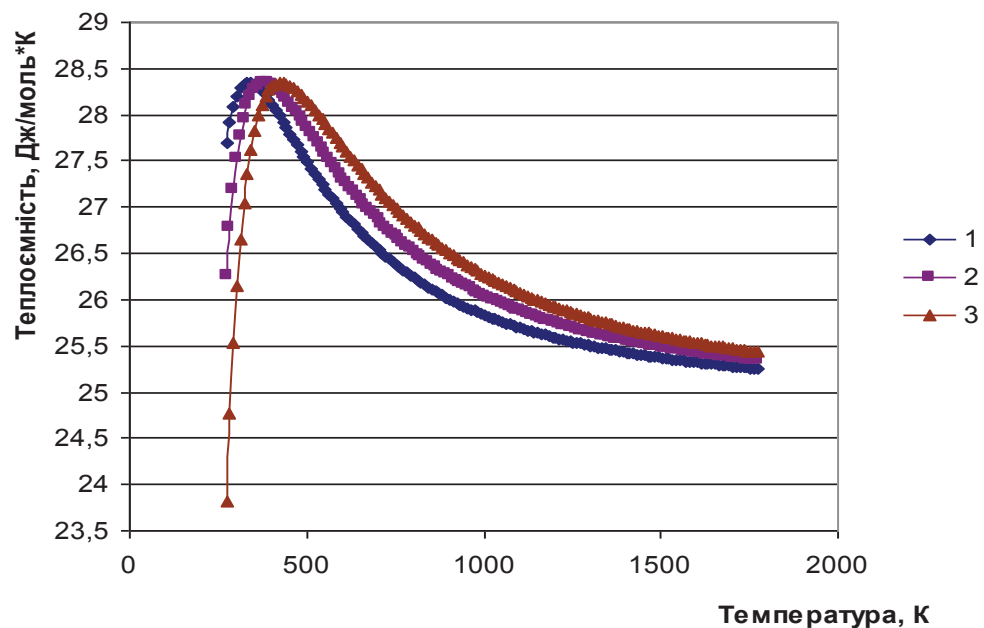


Рис. 4.4. Температурна залежність розрахованої теплоємності для різних температур Дебая: 1 – 600 К; 2 – 700 К; 3 – 900 К.

Таким чином, для теплоємності квазікристалічних фаз можна прогнозувати відхилення від величини  $3R$  – закону Дюлонга і Пті. Дана закономірність, так звана надлишкова теплоємність квазікристалів, дійсно спостерігається згідно проведених експериментальних досліджень [148–150].

Теплоємність у діапазоні температури взаємодії з розплавом складає  $\sim 28,4$  Дж/моль·К, що перебільшує рівень Дюлонга і Пті  $\sim 25$  Дж/моль·К.

Проведений аналіз дозволяє зробити висновок про те, що мідний розплав не повністю порушує зв'язки між шарами анізотропної структури квазікристалічної фази в підкладках Al–Co–Cu і Al–Co–Ni. Цей результат пов'язаний з феноменом надлишкової теплоємності декагональної фази.

Згідно досліджень низки авторів [148–150], зростання надлишкової теплоємності квазікристалічної фази наближається в інтервалі температур 400–600 К до лінійної залежності, що підтверджує зроблені теоретичні висновки (рис. 4.4) в інтервалі. Надлишкова теплоємність у відповідності до закону рівнорозподілу енергії розподіляється між більшим числом ступенів вільності, ніж у випадку кристалічної фази. Тим самим досягається зниження середньгеометричної частоти коливань атомів та запобігається її розчинення в мідних розплавах.

Значення теплоємності  $C_V$  для квазікристалічної фази більші, ніж для кристалічної з огляду на те, що кількість ступенів вільності  $l$  у цієї фази більша.

У цьому випадку середньгеометрична частота  $\ln \varpi = \frac{1}{l} \sum_a \ln \omega_a$  коливань атомів квазікристалічної фази буде менша. Це, у свою чергу, пояснює стійкість квазікристалічних фаз сплавів Al–Cu–Co і Al–Ni–Co порівняно з кристалічними фазами при взаємодії з мідними розплавами.

#### **4.3.2 Границі поділу, утворені між квазікристалічними підкладками і розплавами на основі алюмінію**

При змочуванні квазікристалічної підкладки розплавом на основі алюмінію відбувається часткове розчинення кристалічних фаз. Використовуючи

формалізм теорії сильно анізотропних кристалів, у першому наближенні можна скласти комбінований вираз для кристалічних і квазікристалічних фаз підкладок, який у цілому є аналогічним наведеному вище співвідношенню (4.63), оскільки для кристалічної фази зберігаються зв'язки між шарами.

Відмінності у формуванні інтегральної теплоємності між кристалічною і квазікристалічною фазами будуть в першу чергу пов'язані з відмінностями частот Дебая  $\gamma\chi_{\max}^2$  та  $u_z k_{z\max}$  фаз. Це в свою чергу відобразиться на

формуванні відповідних температур Дебая  $\sim \eta \sqrt{u^2 k_{z\max}^2 + \gamma^2 \chi_{\max}^4}$ . У ряді робіт [149,150] зазначено, що інтегральна температура Дебая квазікристалічних фаз внаслідок зміщення векторів трансляційної симетрії буде вищою. Враховуючи відмінності дисперсійних законів у трьох напрямках вплив другого позитивного члену в виразі (4.63) знижується. Це максимально наблизить останній вираз до виразу, отриманого з інтерполяційної формули Дебая  $C_V = 3R \left[ 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 \right]$  [21].

У нашому ж дослідженні  $C_V = 3R \left[ 1 - \frac{3}{40} \left( \frac{\theta}{T} \right)^3 \right]$ . Таким чином, при достатньо високих температурах для кристалічної фази буде виконуватися закон Дюлонга і Пті, але ця фаза буде розчинятися частково.

При дії розплавів на основі алюмінію та міді на квазікристалічні підкладки Al–Cu–Co і Al–Ni–Co спостерігаються суттєві відмінності у формуванні зон контактної взаємодії. Розміри включень квазікристалічної фази, розподілені у затверділому розплаві на основі міді, складають 20–25 мкм. Це свідчить про повне розчинення кристалічних фаз підкладок при змочуванні. Ця особливість може призводити до зниження експлуатаційних властивостей границь поділу.

Ширина зони контактної взаємодії при змочуванні розплавом на основі алюмінію становить 4–5 мкм. У даному випадку кристалічні фази підкладки розчиняються частково, що обумовлює значні переваги порівняно з «наскрізним» просоченням при взаємодії з мідними розплавами.

Зниження розчинності кристалічних фаз при дії розплаву на основі алюмінію у першому наближенні можна пояснити за допомогою теоретичних модельних побудов, представлених подвійним інтегралом (4.52). При цьому враховуються основні ідеї теорії анізотропних структур з урахуванням анізотропії дисперсійних розподілів частот, яка зрештою визначає значення коефіцієнтів у виразі (4.63). Очевидно, що розплав на основі алюмінію впливає на саму структуру дисперсійних розподілів у зоні контактної взаємодії. Також, напевно, у зоні контактної взаємодії збільшується і температура Дебая  $\theta \approx \eta \sqrt{u^2 k_{z\max}^2 + \gamma^2 \chi_{\max}^4}$ , яка опосередковано виражається через групові швидкості  $u$  і  $\gamma$ . Значення даних параметрів може збільшуватися, що й приводить до зростання значень  $\theta$ . Це в свою чергу збільшує надлишкову теплоємність і зменшує швидкість розчинення фаз у цілому в 1,2 – 1,4 рази.

#### **Висновки по розділу 4:**

1. За допомогою статистичного методу оцінено швидкості розчинення фаз, що мають кристалічну, мікрокристалічну і квазікристалічну структури, в розплавах на основі заліза, міді та алюмінію. Для цього розраховано ентропії фаз, та порівняно середньогометричні частоти коливань атомів. Показано, що то розчиняється швидше та фаза, у якої остання характеристика більша, а отже вища ймовірність переходу атомів через границю поділу (тверда фаза)/(розплав).

2. За допомогою формалізму теорії регулярних розчинів пояснено вплив легування молібденом евтектичного розплаву Fe–C–B–P на інтенсивність процесів контактної взаємодії. З урахуванням значень коефіцієнтів поверхневого натягу змочуючих розплавів, можна прогнозувати, в якому розплаві буде більша розчинність фаз підкладки. Ширина зон контактної взаємодії тим більша, чим менший коефіцієнт міжфазного поверхневого натягу.

3. Причиною зниження інтенсивності процесів контактної взаємодії у випадку використання мікрокристалічної підкладки є зменшення розміру фаз у  $\sim 25$  разів. Дане явище можна пояснити тим, що у вираз для середнього зсуву



атомів від положення рівноваги входить константа, яка залежить від лінійних розмірів кристала. Цю константу можна оцінити через силову сталу, яка входить до виразу дисперсійного закону.

4. Для квазікристалічної фази спостерігається лінійна залежність надлишкової теплоємності від температури, що є відхиленням від закону Дюлонга і Пті. Надлишкова теплоємність визначається різницею дисперсійних законів у різних напрямках. Значення температури Дебая суттєво впливають на характер температурної залежності теплоємності декагональних квазікристалів. Причому чим більше значення температури Дебая, тим більше виражена надлишкова теплоємність, яка відображує більшу стабільність системи при взаємодії з розплавами.

5. Меншу швидкість розчинення квазікристалічної фази підкладки порівняно з кристалічною пояснено наявністю у квазікристалічної фази більшого числа ступенів вільності. У зв'язку з цим, надлишкова теплоємність розподіляється між більшим числом ступенів вільності, що знижує середньгеометричну частоту коливань атомів фази і перешкоджає її розчиненню.

6. У випадку дії змочуючого розплаву на основі алюмінію у кристалічних та квазікристалічних фаз підкладки зберігається більше ступенів вільності, ніж у випадку застосування розплаву на основі міді. Це визначає більш низьку середньгеометричну частоту коливань атомів фаз та зменшення їх розчинності у розплаві на основі алюмінію.

## РОЗДІЛ 5 НЕРІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ НА ГРАНИЦЯХ ПОДІЛУ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Результати вивчення процесів, які відбуваються на границі поділу твердих сплавів з розплавленими металами, можуть бути використані для розробки композиційних матеріалів. У цьому розділі розглянуто можливість створення композиційних матеріалів з металевою матрицею Fe–C–B–P(–Mo), зміцнених сплавами-наповнювачами W–C з кристалічною та мікрокристалічною структурою. Також проведені дослідження структури композиційних матеріалів з мідними і алюмінієвими зв'язками, зміцнених квазікристалічними наповнювачами Al–Co–Cu та Al–Co–Ni.

### 5.1 Композиційні матеріали зі зв'язками Fe–C–B–P та Fe–C–B–P–Mo, зміцнені кристалічним сплавом-наповнювачем W–C

З урахуванням результатів, представлених у розділі 3, для створення композиційних матеріалів були обрані кристалічний сплав-наповнювач W–C і зв'язка на основі системи Fe–C–B–P, у тому числі легована Mo. Швидкість охолодження кристалічного наповнювача становила 10 К/с. Композиційні матеріали просочували за температури 1453 К впродовж 30 хвилин. До просочення зв'язка Fe–C–B–P мала евтектичну структуру  $\alpha\text{-Fe-Fe}_3(\text{C,B})$ . Легування зв'язки Fe–C–B–P молібденом приводить до появи у структурі зв'язки боридів  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ , практично не змінюючи морфологію евтектики [169]. Як було показано у розділі 3, при збільшенні вмісту фосфору у структурі зв'язки з'являються кристали  $\text{Fe}_3(\text{C,B})$ , у центрі яких спостерігаються нерозчинені первинні кристали фази  $\text{Fe}_2(\text{B,C})$  [174]. При збільшенні вмісту фосфору від 1 до 3 % мікротвердість евтектики зростає (рис. 5.1), а мікротвердість кристалів  $\text{Fe}_2(\text{B,C})$  збільшується (рис. 5.2). Фосфор переважно розчинюється в евтектиці зв'язки. Мікротвердість зв'язки, легованої Mo, більша ніж мікротвердість зв'язки, не легованої Mo (рис. 5.3).

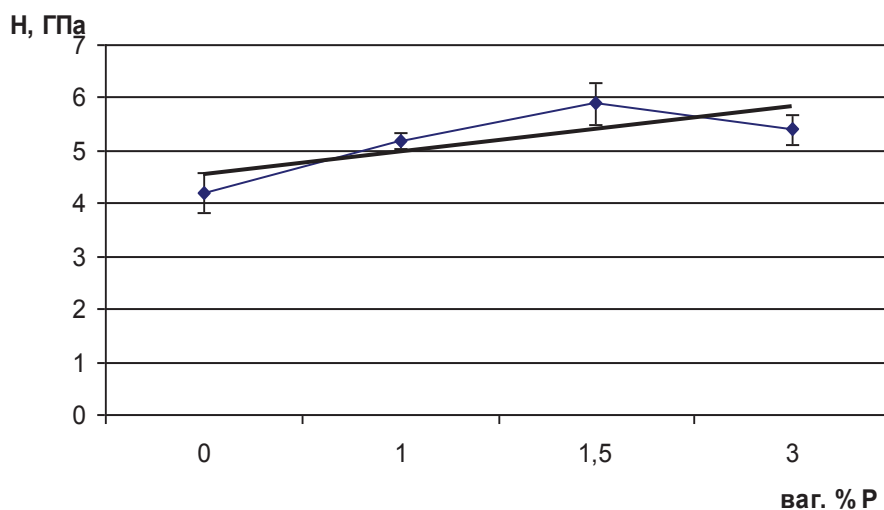


Рис. 5.1. Залежність мікротвердості евтектики від вмісту фосфору в сплаві Fe–3%C–1,8%B

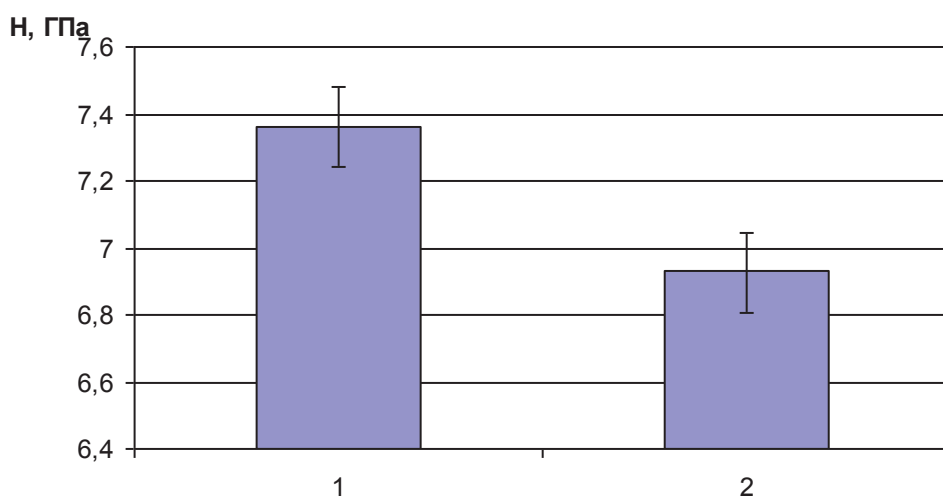


Рис. 5.2. Залежність мікротвердості надлишкових кристалів  $\text{Fe}_2(\text{B,C})$  від вмісту фосфору в сплаві Fe–3%C–1,8%B:

1 – Fe–3%C–1,8%B–1,5%P; 2 – Fe–3%C–1,8%B–3%P

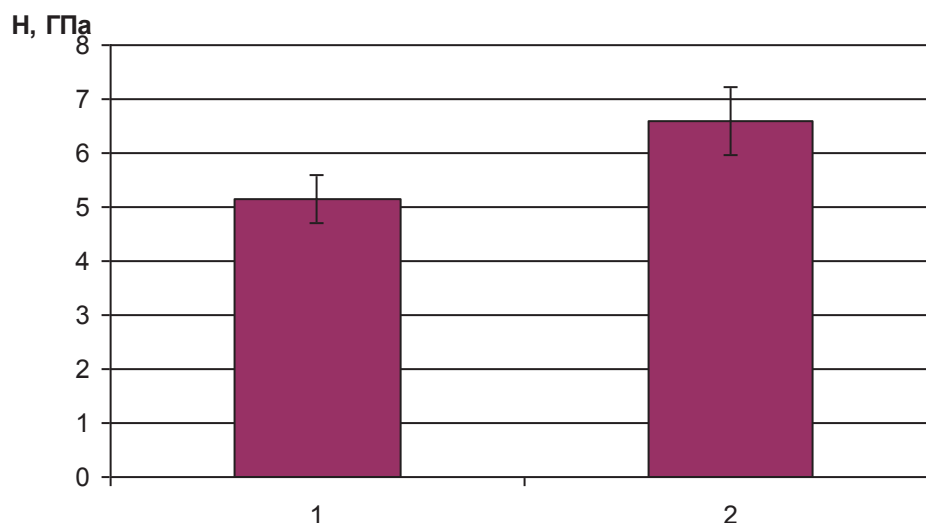


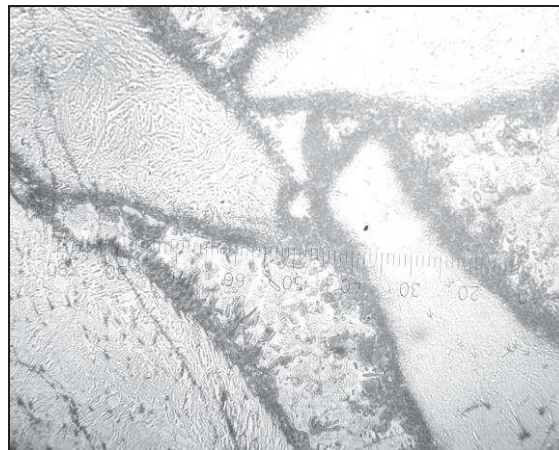
Рис. 5.3. Мікротвердість евтектики  $\alpha$ -Fe-Fe<sub>3</sub>(C,B) у сплавах-зв'язках:

1 – Fe-3%C-1,8%B-1%P; 2 – Fe-3%C-1,8%B-1%P-0,5%Mo

У структурі композиційних матеріалів частинки кристалічного наповнювача мають неправильну форму і рівномірно розподілені у матриці на залізній основі (рис. 5.4, 5.5). Об'ємний вміст наповнювача становить близько 50 об. % (табл. 5.1).



а



б

Рис. 5.4. Мікроструктура композиційних матеріалів, зміцнених кристалічним наповнювачем W-C, зі сплавом-зв'язкою Fe-3%C-1,8%B-1%P:

а – x400; б – x100

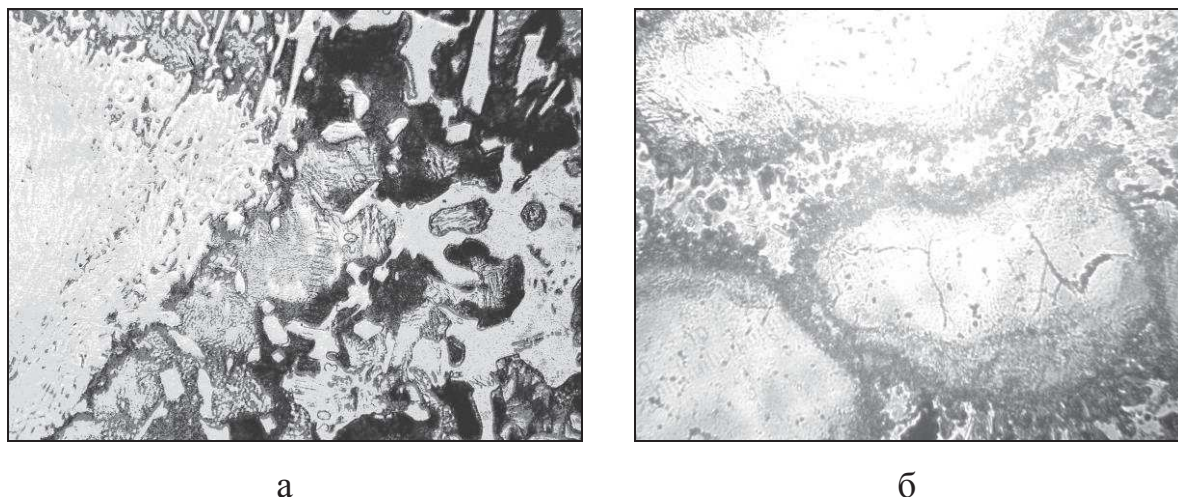


Рис. 5.5. Мікроструктура композиційних матеріалів, зміцнених кристалічним наповнювачем W–C, зі сплавом-зв'язкою Fe–3%С–1,8%B–1%Р–0,5%Мо:  
а – x400; б – x100

Таблиця 5.1

Результати кількісного металографічного аналізу зразків композиційних матеріалів

| Зв'язка                 | Об'ємний вміст наповнювача, об. % | Середній розмір наповнювача, мкм | Середня відстань між частинками наповнювача, мкм |
|-------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------|
| Fe–3%С–1,8%B–1%Р        | $47,4 \pm 5,9$                    | $418,71 \pm 28,31$               | $464,70 \pm 52,50$                               |
| Fe–3%С–1,8%B–1%Р–0,5%Мо | $45,0 \pm 4,4$                    | $434,43 \pm 11,73$               | $547,13 \pm 39,66$                               |

На границях поділу між сплавом-наповнювачем W–C і затверділою зв'язкою виникають зони контактної взаємодії. З боку наповнювача на границях поділу присутня фаза  $Fe_3W_3C$ , а також спостерігається шар фази WC. Фаза  $W_2C$  майже повністю відсутня. З боку залізної матриці у моноваріантній евтектиці Fe-(Fe,W)<sub>3</sub>(C,B) поблизу поверхні поділу з наповнювачем присутні чисельні включення фази  $Fe_3W_3C$  (рис. 5.1, 5.2). Порівняно з вихідною, ця евтектика легована вольфрамом і вуглецем [188]. У структурі зон контактної взаємодії з боку матриці також спостерігаються глобулярні виділення фази на основі заліза,

ідентифіковані як легований вольфрамом аустеніт, що зазнав перлітного розпаду.

Відносний вміст фаз у зонах контактної взаємодії для досліджених композиційних матеріалів наведений у табл. 5.2. З результатів видно, що у випадку легування зв'язки Fe–C–B–P молібденом відносний вміст небажаних фаз, таких як  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  і аустеніт, у зонах контактної взаємодії зменшується [189].

Таблиця 5.2

Результати визначення відносного вмісту фаз у зонах контактної взаємодії композиційних матеріалів з кристалічним наповнювачем W–C

| Зв'язка                 | Вміст структурної складової, об. % |                  |                                    |                                  |            |
|-------------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------|
|                         | WC                                 | W <sub>2</sub> C | Евтектика Fe-Fe <sub>3</sub> (C,B) | Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C | Аустеніт   |
| Fe–3%C–1,8%B–1%P        | 30,7 ± 0,8                         | 9,3 ± 0,8        | 11,5 ± 0,4                         | 26,5 ± 0,8                       | 22,0 ± 0,6 |
| Fe–3%C–1,8%B–1%P–0,5%Mo | 33,6 ± 0,6                         | 12,5 ± 0,4       | 17,2 ± 0,8                         | 17,3 ± 0,4                       | 19,4 ± 0,8 |

Значення ширини зон контактної взаємодії, що були виміряні на границях поділу композиційних матеріалів з кристалічним наповнювачем W–C металографічним і статистичним методами, наведені у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Ширина зон контактної взаємодії на границях поділу композиційних матеріалів з кристалічним наповнювачем W–C (в мкм)

| Зв'язка                 | Металографічний метод | Статистичний метод |
|-------------------------|-----------------------|--------------------|
| Fe–3%C–1,8%B–1%P        | 138,46 ± 8,32         | 133,65 ± 11,73     |
| Fe–3%C–1,8%B–1%P–0,5%Mo | 123,13 ± 8,35         | 113,50 ± 6,41      |

Порівнюючи дані значення зі значеннями ширини зон контактної взаємодії, отриманими при вивченні границі поділу між підкладкою і розплавленим металом (розділ 3), можна відзначити, що вони відрізняються



майже у 2 рази. Це явище можна пояснити зростанням температури і тривалості контакту розплавленої зв'язки з частинками наповнювача, гідродинамічними ефектами та іншими факторами при отриманні композиційних матеріалів.

Крім того, у структурі композиційних матеріалів ширина зон контактної взаємодії на границях поділу залежить обернено пропорційно від розміру частинок наповнювача (рис. 5.6, додаток В, табл. Д.В.1). Саме тому спостерігається різке збільшення ширини зон контактної взаємодії на ділянках наповнювача, де кут між його площинами становить близько 7–10°. Максимальних розмірів зони контактної взаємодії досягають на вістрі частинки. Отримані результати відповідають залежності розчинності кристалів від їх радіусу кривизни згідно з формулою У. Томсона [190]

$$\ln \frac{S_r}{S_\infty} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r}, \quad (5.1)$$

де  $S_r$ ,  $S_\infty$  – розчинність сферичних кристалів радіусом  $r$  і  $\infty$ ;  $M$  – молекулярна маса;  $\sigma$  – коефіцієнт міжфазного поверхневого натягу;  $T$  – абсолютна температура;  $R$  – універсальна газова стала;  $\rho$  – густина кристалів.

Ширина зон контактної взаємодії у структурі композиційних матеріалів зі зв'язкою Fe–C–B–P, легованою Мо, зменшується у середньому в 1,18 разів. Отже, інтенсивність процесів контактної взаємодії знижується при легуванні зв'язки Мо. Це підтверджує зроблений раніше висновок щодо впливу легування Мо на інтенсивність процесів контактної взаємодії (підрозділ 3.1).

Для більш детального аналізу ширини зон контактної взаємодії були побудовані залежності площі піків інтенсивності відбитого під мікроскопом світла від розміру частинок кристалічного наповнювача. За шириною і висотою піка можна судити про розміри контактних зон і наявність у них небажаних фаз. Чим вищий та ширший пік, тим більш інтенсивно проходять процеси контактної взаємодії на границях поділу. Відповідні залежності наведені на рис. 5.7. Як видно, зі збільшенням розмірів частинок наповнювача зменшується ширина зон контактної взаємодії та кількість небажаних фаз [191]. У випадку використання зв'язки Fe–C–B–P–Мо середні значення площ піків зменшуються.

Для кристалічних наповнювачів також характерні степенева залежність між їх розмірами, шириною зон контактної взаємодії та площею піка (рис. 5.6, 5.7). Для випадку кристалічних наповнювачів спостерігаються високі значення показників степеня (рис. 5.6).

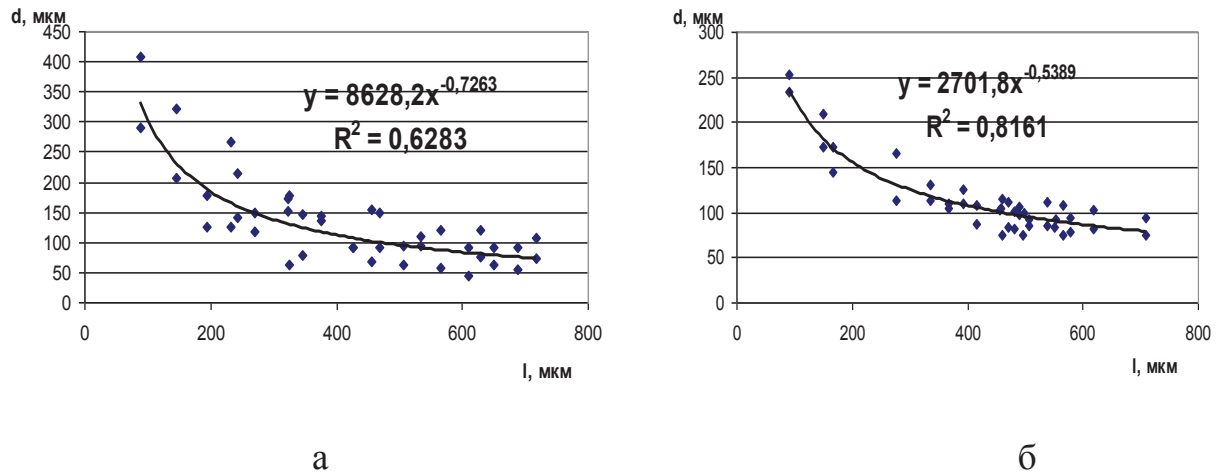


Рис. 5.6. Залежність ширини зон контактної взаємодії ( $d$ ) від розміру ( $l$ )

частинок наповнювача для композиційних матеріалів з кристалічним

наповнювачем W-C: а – сплав-зв'язка Fe-3%C-1,8%B-1%P;

б – сплав-зв'язка Fe-3%C-1,8%B-1%P-0,5%Mo

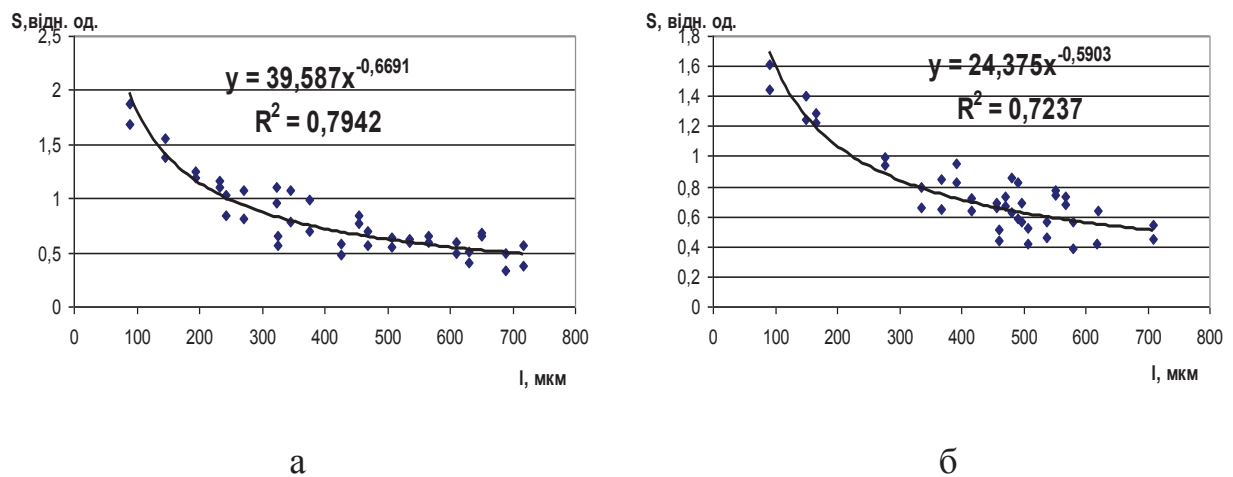


Рис. 5.7. Залежність площі ( $s$ ) піків інтенсивності відбитого світла від розміру ( $l$ )

частинок наповнювача для композиційних матеріалів з кристалічним

наповнювачем W-C: а – сплав-зв'язка Fe-3%C-1,8%B-1%P;

б – сплав-зв'язка Fe-3%C-1,8%B-1%P-0,5%Mo

Чим більший степінь, тим більш вираженою є залежність ширини зон контактної взаємодії від розміру частинок наповнювача. Особливо вираженою є

дана залежність на клиновидних ділянках наповнювачів (рис. 5.8). Проте у присутності Мо у зв'язці Fe–C–B–P спостерігається зменшення ширини зон контактної взаємодії на клиновидних ділянках у 2,0 – 2,5 рази порівняно з нелегованою зв'язкою. Відповідно зменшується у 2,0 – 3,0 рази відносний вміст небажаних фаз на цих ділянках. Ці відмінності проілюстровані регресійними залежностями на рис. 5.6 і 5.7.

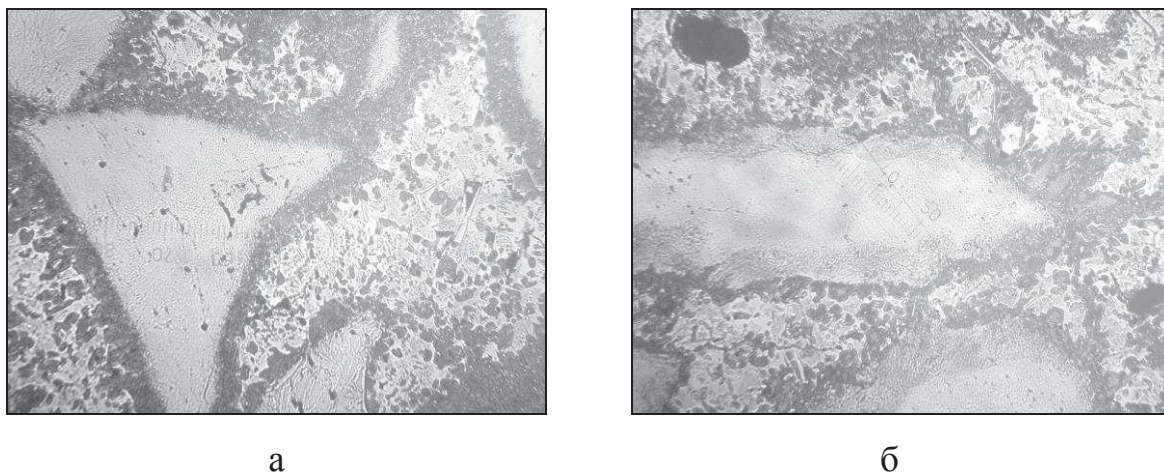


Рис. 5.8. Мікроструктура композиційних матеріалів, зміцнених кристалічним наповнювачем W–C зі сплавом-зв'язкою Fe–3%C–1,8%B–1%P:  
а – x400; б – x100

Розрахунок відношення коефіцієнтів при степеневій регресії для випадків нелегованої та легованої молібденом зв'язок Fe–C–B–P (рис. 5.6) показує, що для нелегованої зв'язки даний коефіцієнт дорівнює 8628, а для легованої молібденом – 2701. Відношення становить 3,19. Ця величина справедлива для частинок наповнювача розміром близько 100 мкм. Відношення показників степеня за абсолютною величиною становить  $0,7263/0,5389 \approx 1,35$ . Це свідчить про менший вплив розмірів і форми кристалічного наповнювача на ширину зон контактної взаємодії у випадку використання зв'язки Fe–C–B–P–Mo.

Таким чином, на ширину зон контактної взаємодії впливають два наступні фактори: легування зв'язки молібденом і розміри частинок наповнювача. Для того, щоб виділити фактор впливу легування зв'язки молібденом, використовували

ступеневу регресію [192]. За регресійними відношеннями розміру наповнювача і ширини зони контактної взаємодії розрахунковим методом порівнювали відповідні значення ширини зон для розмірів частинок у інтервалі 300–700 мкм. Значення ширини контактної зони, у випадку нелегованої та легованої зв'язок Fe–C–B–P, співвідносили між собою і апроксимували квадратичною залежністю. Потім отримували залежність відношення ширини зон контактної взаємодії ( $n$ ) і розмірів частинок наповнювача. Мультиплікативні коефіцієнти відображали вплив на ширину зон контактної взаємодії розмірів частинок наповнювача, а адитивна складова – вплив легування молібденом зв'язки (рис. 5.9).

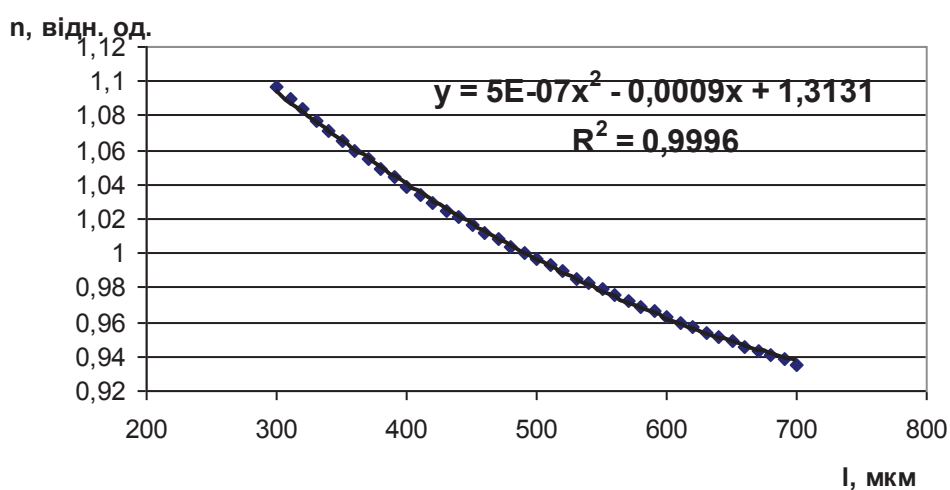


Рис. 5.9. Залежність відношення ( $n$ ) ширини зон контактної взаємодії і розмірів частинок кристалічного наповнювача W–C при використанні нелегованої та легованої Мо зв'язки Fe–C–B–P

З урахуванням залежності ширини зон контактної взаємодії від розміру частинок, можна рекомендувати оптимальний розмір частинок кристалічного наповнювача 350 мкм. Зв'язку Fe–3%С–1,8%B–1%Р рекомендується легувати молібденом.

Про наявність процесів контактної взаємодії, на границях поділу композиційних матеріалів також свідчать значення мікротвердості (рис. 5.10, табл. 5.4).

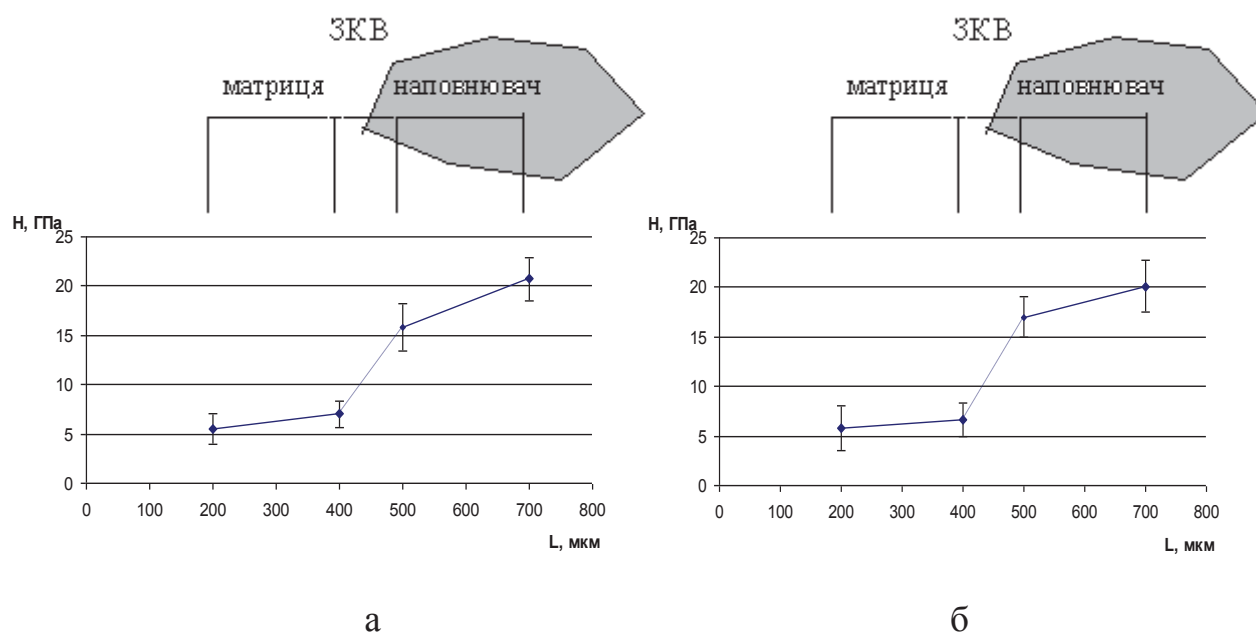


Рис. 5.10. Розподіл мікротвердості  $H$  вздовж довільного перерізу зразка композиційного матеріалу з кристалічним наповнювачем W–C:

а – сплав-зв'язка Fe–3%C–1,8%B–1%P;

б – сплав-зв'язка Fe–3%C–1,8%B–1%P–0,5%Mo

Таблиця 5.4

Результати визначення мікротвердості зон контактної взаємодії у композиційних матеріалах з кристалічним наповнювачем W–C, ГПа

| Зв'язка                 | Сплав-зв'язка   |                    |                   | Сплав-наповнювач |                    |                   |
|-------------------------|-----------------|--------------------|-------------------|------------------|--------------------|-------------------|
|                         | Біля ГП*        | На відстані від ГП | Відносна зміна, % | Біля ГП          | На відстані від ГП | Відносна зміна, % |
| Fe–3%C–1,8%B–1%P        | $6,97 \pm 0,35$ | $5,46 \pm 0,57$    | 27,7              | $15,82 \pm 1,39$ | $20,70 \pm 2,14$   | 30,8              |
| Fe–3%C–1,8%B–1%P–0,5%Mo | $6,57 \pm 0,34$ | $5,77 \pm 0,47$    | 14,0              | $17,04 \pm 3,14$ | $20,12 \pm 4,12$   | 18,0              |

Примітка: ГП\* – границя поділу.

Зміна значень мікротвердості біля границі поділу пояснюється дифузією заліза з матриці у поверхневі шари наповнювача, а також розчиненням вольфраму та вуглецю з наповнювача у розплавленій зв'язці [188]. Як видно, при використанні зв'язки Fe–B–C–P, легованої молібденом, зміна значень

мікротвердості знижується. Це свідчить про те, що на границях поділу композиційних матеріалів зменшується кількість небажаних крихких фаз. У результаті зростає абразивна і газоабразивна зносостійкість композиційних матеріалів (табл. 5.5).

Таблиця 5.5

Коефіцієнти відносної абразивної  $\epsilon_A$  і газоабразивної  $\epsilon_{Г-А}$  зносостійкості композиційних матеріалів, зміцнених кристалічним наповнювачем W–C

| Коефіцієнт                 | Зв'язка Fe–C–B–P | Зв'язка Fe–C–B–P–Mo |
|----------------------------|------------------|---------------------|
| $\epsilon_A$               | 1,0              | $1,35 \pm 0,05$     |
| $\epsilon_{Г-А}$ при 293 К | 1,0              | $1,20 \pm 0,08$     |
| $\epsilon_{Г-А}$ при 673 К | 1,0              | $1,08 \pm 0,02$     |

## 5.2 Композиційні матеріали зі зв'язками Fe–C–B–P(–Mo), зміцнені мікрокристалічним сплавом-наповнювачем W–C

Результати дослідження формування границь поділу між мікрокристалічною підкладкою та металічним розплавом, отримані у підрозділі 3.2, були використані для створення композиційних матеріалів з мікрокристалічним наповнювачем і залізною зв'язкою Fe–B–C–P, у тому числі легованою молібденом. Швидкість охолодження наповнювача складала 1000 К/с. Композиційні матеріали просочували за температури 1453 К протягом 30 хвилин. У структурі композиційних матеріалів, отриманих після просочення наповнювача зв'язкою, спостерігалися сферичні гранули наповнювача, які рівномірно розподілялися у матриці на залізній основі (рис. 5.11, 5.12). Об'ємний вміст наповнювача становив близько 60 % (табл. 5.6).





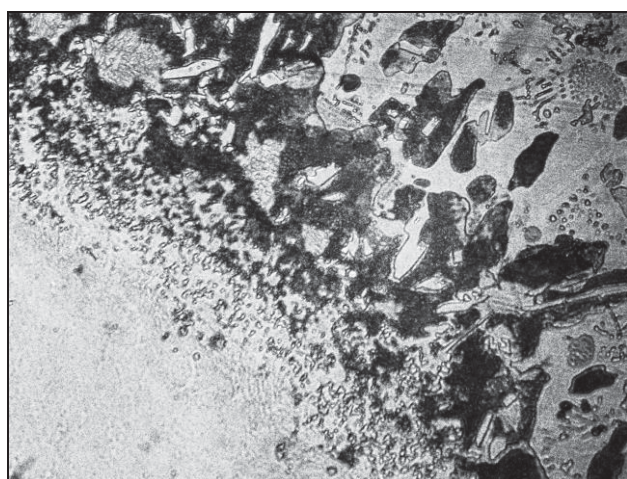
а



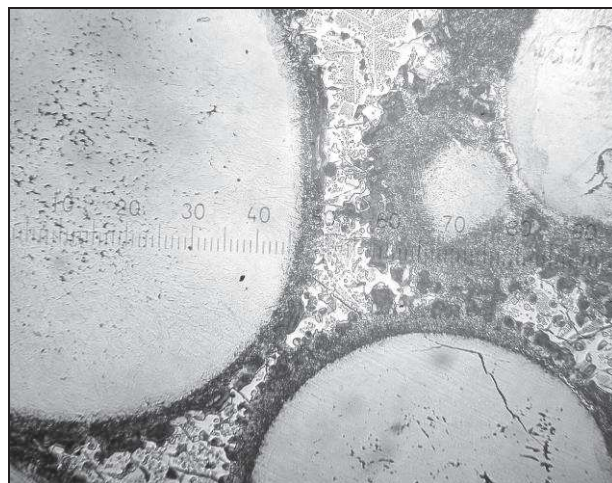
б

Рис. 5.11. Мікроструктура композиційних матеріалів, зміцнених мікрокристалічним наповнювачем W–C, зі сплавом-зв'язкою Fe–3%С–1,8%B–1%Р:

а – х400; б –х100



а



б

Рис. 5.12. Мікроструктура композиційних матеріалів, зміцнених мікрокристалічним наповнювачем W–C, зі сплавом-зв'язкою Fe–3%С–1,8%B–1%Р–0,5%Мо:

а – х400; б –х100

На границях поділу між сплавом-наповнювачем W–C і розплавленою зв'язкою виникають зони контактної взаємодії (рис. 5.11, 5.12). З боку наповнювача евтектична фаза  $W_2C$  майже повністю розчиняється у розплавленій зв'язці. У результаті біля границі поділу присутня в основному тільки евтектична фаза WC. З боку зв'язки у евтектиці присутні включення фаз  $Fe_3W_3C$  і WC [173, 176].

Таблиця 5.6

Результати кількісного металографічного аналізу зразків композиційних матеріалів з мікрокристалічним наповнювачем W–C

| Зв'язка                 | Об'ємний вміст наповнювача, об. % | Середній розмір наповнювача, мкм | Середня відстань між частинками наповнювача, мкм |
|-------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------|
| Fe–3%C–1,8%B–1%P        | $57,3 \pm 9,0$                    | $550,68 \pm 16,19$               | $364,80 \pm 18,09$                               |
| Fe–3%C–1,8%B–1%P–0,5%Mo | $63,8 \pm 7,7$                    | $496,50 \pm 16,51$               | $325,75 \pm 38,40$                               |

У випадку застосування в якості наповнювача мікрокристалічного сплаву W–C ширина зон контактної взаємодії та відносний вміст небажаних фаз у їх структурі зменшуються порівняно з композиційними матеріалами, зміцненими кристалічним наповнювачем (табл. 5.7, 5.8).

Таблиця 5.7

Ширина зон контактної взаємодії на границях поділу композиційних матеріалів з мікрокристалічним наповнювачем W–C, мкм

| Зв'язка                 | Металографічний метод | Статистичний метод |
|-------------------------|-----------------------|--------------------|
| Fe–3%C–1,8%B–1%P        | $82,22 \pm 3,87$      | $96,08 \pm 1,93$   |
| Fe–3%C–1,8%B–1%P–0,5%Mo | $78,12 \pm 3,89$      | $79,26 \pm 1,17$   |

Таблиця 5.8

Результати визначення відносного вмісту фаз у зонах контактної взаємодії композиційних матеріалів з мікрокристалічним наповнювачем W–C

| Зв'язка                 | Вміст структурної складової, об. % |                  |                                    |                                  |
|-------------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|----------------------------------|
|                         | WC                                 | W <sub>2</sub> C | Евтектика Fe–Fe <sub>3</sub> (C,B) | Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C |
| Fe–3%C–1,8%B–1%P        | $33,4 \pm 0,5$                     | $13,8 \pm 0,7$   | $38,7 \pm 0,6$                     | $14,1 \pm 0,7$                   |
| Fe–3%C–1,8%B–1%P–0,5%Mo | $30,8 \pm 0,6$                     | $12,3 \pm 0,4$   | $48,7 \pm 0,8$                     | $8,2 \pm 0,5$                    |

Легування Мо зв'язки Fe–B–C–P композиційного матеріалу також приводить до зменшення ширини зон контактної взаємодії та зміни відносного вмісту фаз. Крім того, майже повністю зникає аустенітна фаза у зонах контактної взаємодії.

Залежність ширини зон контактної взаємодії від діаметра мікрокристалічних гранул представлена на рис. 5.13, у додатку В, табл. Д.В.2.

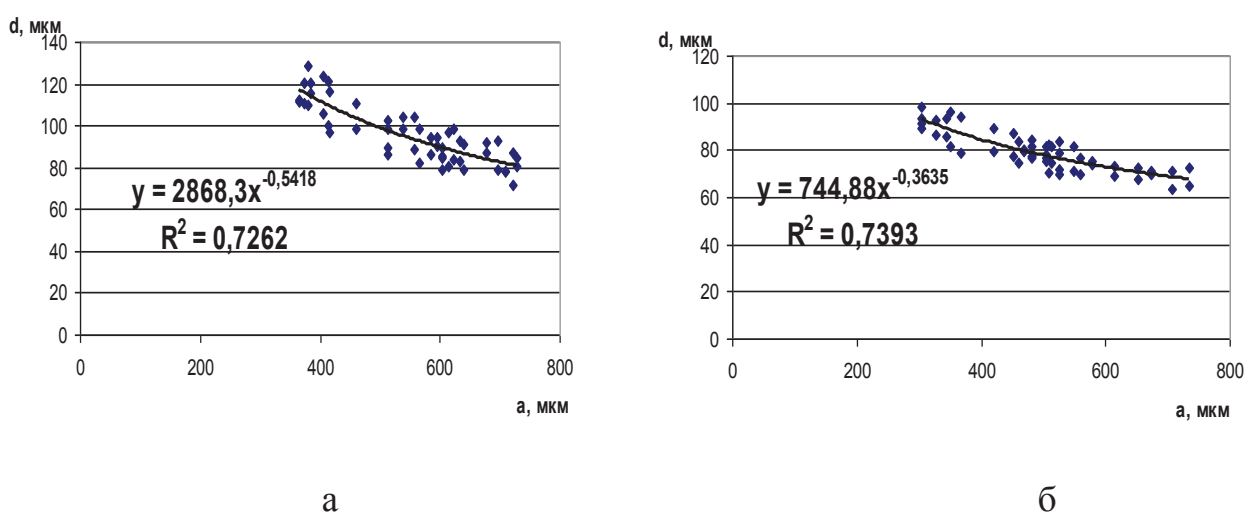


Рис. 5.13. Залежність ширини  $d$  зон контактної взаємодії від розміру  $a$  частинок мікрокристалічного наповнювача для композиційних матеріалів зі сплавом-зв'язкою: а –Fe–3%C–1,8%B–1%P; б –Fe–3%C–1,8%B–1%P–0,5%Mo

У випадку застосування зв'язки Fe–C–B–P і мікрокристалічного наповнювача W–C, середня ширина зон контактної взаємодії та площа піків зменшилися приблизно у 1,7 разів порівняно з випадком застосування кристалічного сплаву W–C у якості наповнювача (підрозділ 5.1). Легування зв'язки Fe–C–B–P молібденом додатково зменшує ширину зон контактної взаємодії у середньому в 1,15 рази. Середні значення площ піків зменшуються як у випадку зв'язки Fe–C–B–P, так і у випадку зв'язки Fe–C–B–P–Mo (рис. 5.14).

Слід відзначити ще одну особливість порівняльного аналізу регресійних кривих залежності ширини зон контактної взаємодії від розмірів сферичних гранул наповнювача. Відношення коефіцієнтів степеневої залежності (для частинок діаметром 300–350  $\mu\text{m}$ ) і показників степеня складає  $2868/745 \approx 3,84$  і  $0,5418/0,3635 \approx 1,49$  відповідно (рис. 5.13).

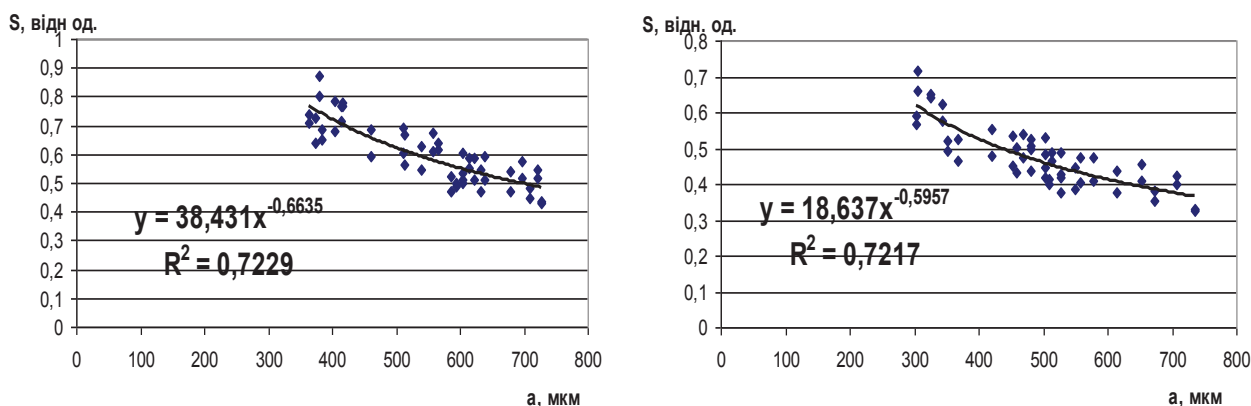


Рис. 5.14. Залежність площі  $s$  піків інтенсивності відбитого світла від розміру  $a$  частинок мікрокристалічного наповнювача для композиційних матеріалів зі сплавом-зв'язкою: а – Fe-3%C-1,8%B-1%P; б – Fe-3%C-1,8%B-1%P-0,5%Mo

Ці відношення є досить близькими до відношень цих показників для кристалічного наповнювача. Проте абсолютні розміри даних показників відрізняються. У випадку мікрокристалічного наповнювача коефіцієнти степеневі залежності і показники степеня мають набагато нижчі абсолютні значення (2868,3; 744,88; 0,5418; 0,3635), ніж у випадку кристалічного наповнювача (8628,2; 2701,8; 0,7263; 0,5389). З цього виходить, що розміри мікрокристалічних гранул не так суттєво впливають на ширину зон контактної взаємодії, як розміри кристалічних наповнювачів.

На рис. 5.13,б спостерігається менш виражена степенева залежність для композиційного матеріалу, зв'язка Fe-C-B-P якого легована молібденом, порівняно із залежністю для композиційного матеріалу з нелегованою зв'язкою. Так як степінь функції менший, то при легуванні зв'язки молібденом спостерігається менша залежність ширини зон контактної взаємодії від розміру мікрокристалічних гранул. Тобто не слід очікувати значного зростання ширини зон контактної взаємодії при зменшенні розмірів наповнювача і, відповідно, різкого збільшення вмісту небажаних фаз.

Причиною такої значної різниці у показниках степеня є вплив додаткових електрохімічних взаємодій у присутності молібдену на поверхневий натяг на



границі поділу рідкої та мікрокристалічної твердої фаз у процесі просочення. Дані процеси спрямовані на збільшення міжфазного поверхневого натягу, що, у свою чергу, зменшує ширину зон контактної взаємодії.

Показники степеневої залежності площі піків для композиційних матеріалів зі зв'язкою Fe–C–B–P без молібдену і у присутності молібдену досягають значень  $\sim 0,7262$ – $0,7393$ . А коефіцієнти, пов'язані з розмірами зон контактної взаємодії, відрізняються і знаходяться в межах  $0,5418$ – $0,3635$ . Це відповідає описаному вище впливу розмірів зон контактної взаємодії на кількість небажаних фаз, таких як аустеніт та  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ .

Степенева регресія для випадку мікрокристалічного наповнювача представлена на рис. 5.15. Результати визначення відношення ширини зон контактної взаємодії та розмірів частинок ( $n = 0,5 \%$ ) при використанні нелегованої і легованої Мо зв'язок Fe–C–B–P значно перебільшують результати визначення  $n$  для кристалічного наповнювача.

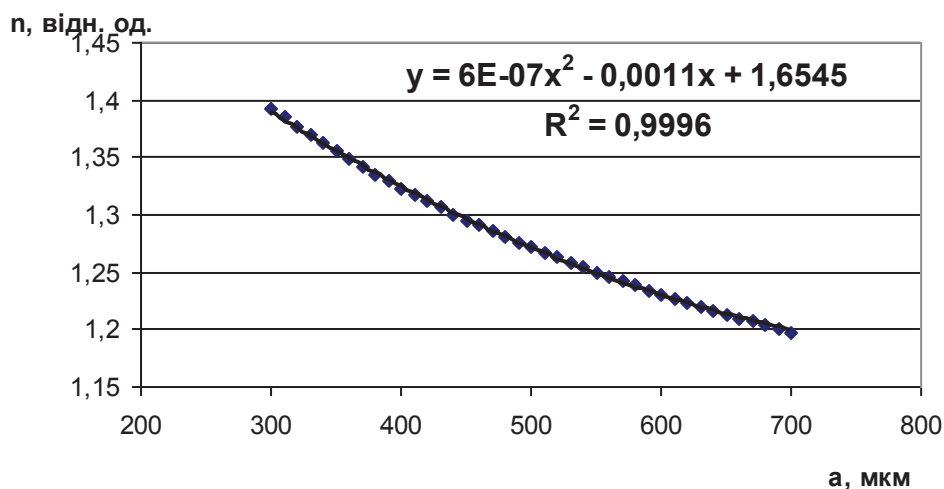


Рис. 5.15. Залежність відношення ( $n$ ) ширини зон контактної взаємодії і розміру частинок мікрокристалічного наповнювача при використанні зв'язки Fe–C–B–P і зв'язки Fe–C–B–P, легованої Мо

Це відображується й на адитивному члені, який дорівнює 1,65. Тобто у випадку мікрокристалічного наповнювача W–C легування Мо зв'язки Fe–C–B–P зменшує ширину зон контактної взаємодії значно більшою мірою, ніж у випадку кристалічного наповнювача.

Значення мікротвердості (рис. 5.16, табл. 5.9) указують на те, що у випадку використання мікрокристалічного сплаву-наповнювача W–C інтенсивність процесів контактної взаємодії на границі поділу нижча, ніж у випадку використання кристалічного сплаву.

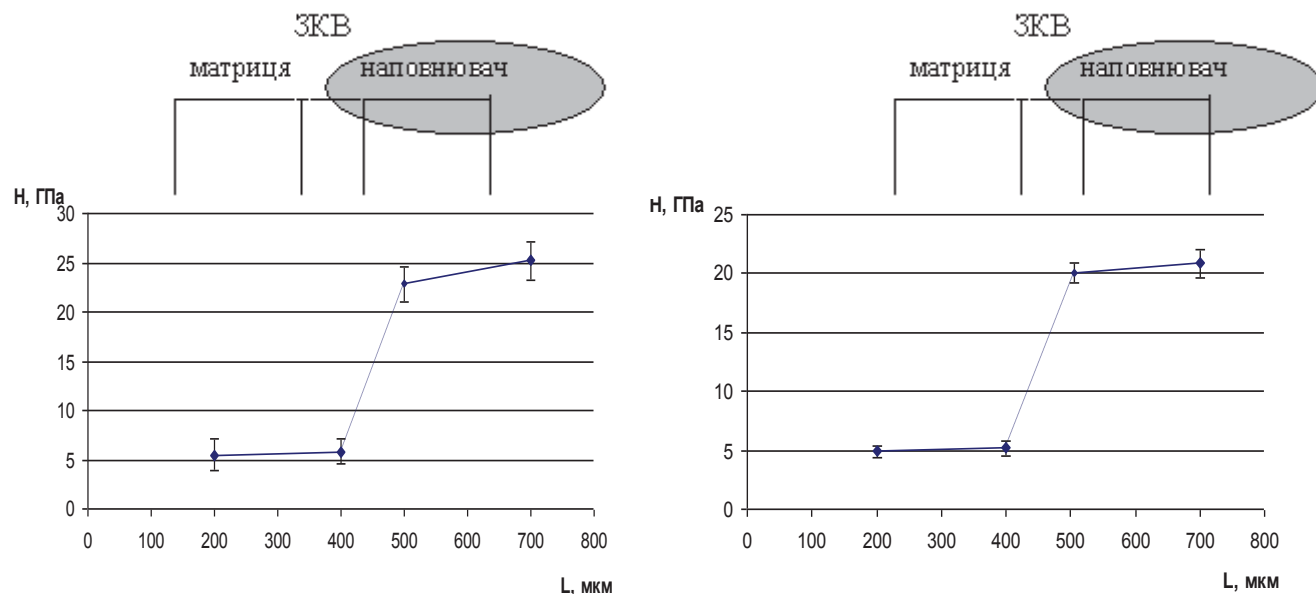


Рис. 5.16. Розподіл мікротвердості вздовж довільного перерізу зразка композиційного матеріалу з мікрокристалічним наповнювачем W–C:

а – сплав-зв'язка Fe–3%С–1,8%B–1%Р;

б – сплав-зв'язка Fe–3%С–1,8%B–1%Р–0,5%Мо

Таблиця 5.9

Результати визначення мікротвердості зон контактної взаємодії у композиційних матеріалах з мікрокристалічним наповнювачем W–C, ГПа

| Зв'язка                 | Матриця      |                    |                      | Наповнювач   |                    |                      |
|-------------------------|--------------|--------------------|----------------------|--------------|--------------------|----------------------|
|                         | Біля ГП*     | На відстані від ГП | Відносне змінення, % | Біля ГП      | На відстані від ГП | Відносне змінення, % |
| Fe–3%С–1,8%B–1%Р        | 5,81 ± 0,50  | 5,46 ± 0,82        | 6,2                  | 22,27 ± 2,68 | 25,20 ± 3,57       | 13,1                 |
| Fe–3%С–1,8%B–1%Р–0,5%Мо | 52,24 ± 0,31 | 49,06 ± 0,46       | 6,5                  | 20,04 ± 1,10 | 20,86 ± 2,47       | 4,0                  |

Примітка: ГП\* – границя поділу.



Про це свідчить менша зміна значень мікротвердості поблизу та на віддаленні від границі поділу між наповнювачем і затверділою зв'язкою.

Результати досліджень газоабразивної зносостійкості композиційних матеріалів [188], зміцнених мікрокристалічним наповнювачем W–C, свідчать про зростання цієї характеристики (табл. 5.10). Це є наслідком зменшення кількості фази  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  і майже повної відсутності аустенітної фази у зонах контактної взаємодії.

Таблиця 5.10

Коефіцієнти відносної абразивної  $\epsilon_A$  і газоабразивної  $\epsilon_{Г-А}$  зносостійкості композиційних матеріалів, зміцнених мікрокристалічним наповнювачем W–C

| Коефіцієнт                 | Зв'язка Fe–C–B–P | Зв'язка Fe–C–B–P–Mo |
|----------------------------|------------------|---------------------|
| $\epsilon_A$               | $1,19 \pm 0,02$  | $1,24 \pm 0,06$     |
| $\epsilon_{Г-А}$ при 293 К | $1,13 \pm 0,05$  | $1,32 \pm 0,15$     |
| $\epsilon_{Г-А}$ при 673 К | $1,06 \pm 0,1$   | $1,14 \pm 0,05$     |

### **5.3 Композиційні матеріали зі зв'язками на основі міді чи алюмінію, зміцнені квазікристалічними сплавами-наповнювачами Al–Co–Cu чи Al–Co–Ni**

Враховуючи результати, отримані у підрозділі 3.3, для створення композиційних матеріалів були обрані квазікристалічні сплави-наповнювачі Al–Co–Cu, Al–Co–Ni і зв'язки на основі міді Л62, БрОЦ 10-2 та алюмінію АМг30. До просочення сплав-наповнювач Al–Co–Cu мав трьохфазну структуру – квазікристалічна фаза  $\text{Al}_{63}\text{Co}_{24}\text{Cu}_{13}$  (D-фаза), кристалічна фаза  $\text{Al}_4(\text{Co,Cu})_3$ , яка спостерігається у центрі дендритів квазікристалічної фази, та фаза  $\text{Al}_3(\text{Cu,Co})_2$  (H-фаза), яка утворюється по границях дендритів. Результати визначення мікротвердості показують, що найбільші значення цієї характеристики мають кристали D-фази (табл. 5.11).

Сплав-наповнювач Al–Co–Ni має двофазну структуру, що містить квазікристалічну D-фазу ( $\text{Al}_{69}\text{Co}_{21}\text{Ni}_{10}$ ) і кристалічну фазу  $\text{Al}_9(\text{Co},\text{Ni})_2$ , яка розташовується по границях D-фази. Мікротвердість фази  $\text{Al}_9(\text{Co},\text{Ni})_2$  (табл. 5.11) змінюється внаслідок варіювання складу фази [193] через дендритну ліквідацію.

Таблиця 5.11

## Результати визначення мікротвердості фаз у сплавах

| Сплав    | Фази                                         | Мікротвердість, МПа   |
|----------|----------------------------------------------|-----------------------|
| Al–Co–Cu | $\text{Al}_{63}\text{Co}_{24}\text{Cu}_{13}$ | $10740,87 \pm 389,31$ |
|          | $\text{Al}_4(\text{Co},\text{Cu})_3$         | $8453,86 \pm 586,35$  |
|          | $\text{Al}_3(\text{Co},\text{Cu})_2$         | $8942,50 \pm 657,71$  |
| Al–Co–Ni | $\text{Al}_{69}\text{Co}_{21}\text{Ni}_{10}$ | $8684,93 \pm 437,54$  |
|          | $\text{Al}_9(\text{Co},\text{Ni})_2$         | $7262,88 \pm 595,40$  |
|          | $\text{Al}_9(\text{Ni},\text{Co})_2$         | $1073,20 \pm 113,74$  |

Після просочення сплавів-наповнювачів Al–Co–Cu і Al–Co–Ni розплавленим латунним сплавом-зв'язкою (марка Л62) за температури 1273 К протягом 45–60 хвилин макроретерогенна структура композиційних матеріалів зберігається (рис. 5.17). У структурі композиційних матеріалів, просочених бронзовою зв'язкою (марка БрОЦ 10-2) за тих же умов, нерозчинені квазікристалічні фази наповнювача розподілені рівномірно (рис. 5.18). Це свідчить про значну інтенсивність процесів контактної взаємодії між частинками наповнювача і розплавленою бронзою за температури просочення. Перебіг цих процесів призводить до негативних наслідків через втрату унікальних властивостей макроретерогенних композиційних матеріалів. Тому бронзову зв'язку небажано використовувати для просочення досліджуваних квазікристалічних наповнювачів [177].

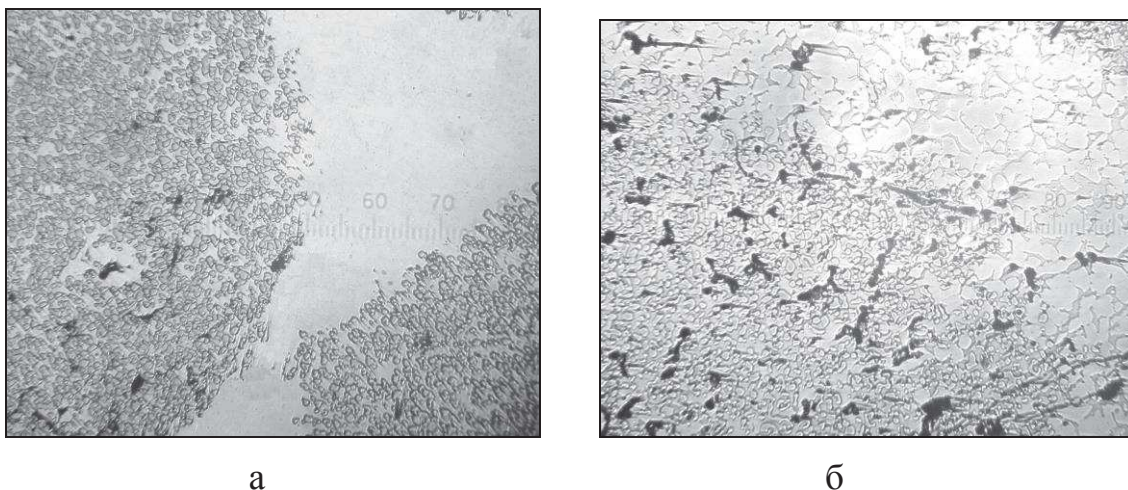


Рис. 5.17. Мікроструктура композиційних матеріалів зі зв'язкою Л62 та наповнювачем: а – Al–Co–Cu, x100; б – Al–Co–Ni, x100

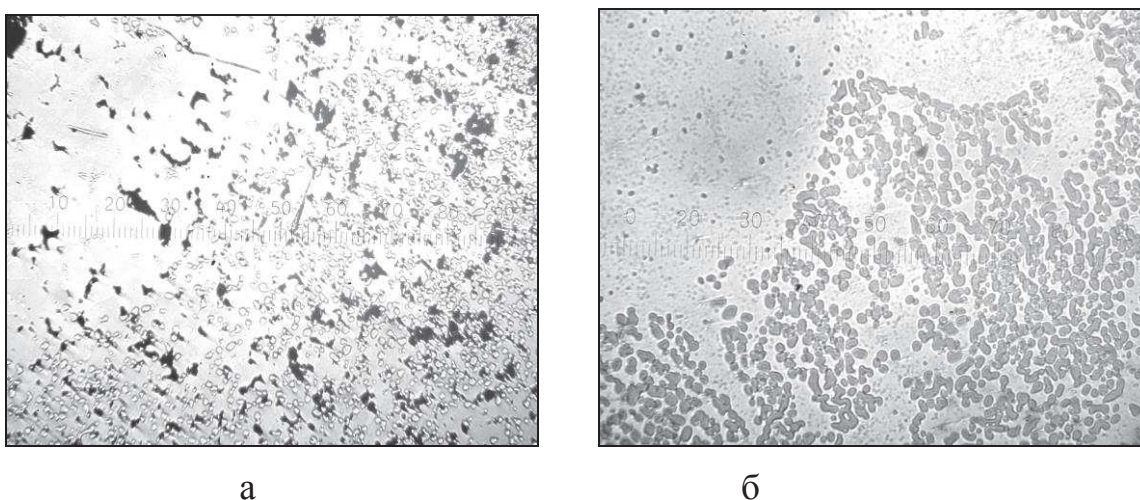


Рис. 5.18. Мікроструктура композиційних матеріалів зі зв'язкою БрОЦ 10-2 та наповнювачем: а – Al–Co–Cu, x100; б – Al–Co–Ni, x100

На відміну від бронзи розплавлена латунна зв'язка при контакті з частинками наповнювача викликає лише часткове їх розчинення. Причому з більшою швидкістю розчиняються кристалічні фази  $Al_3(Cu,Co)_2$  і  $Al_9(Co,Ni)_2$  сплавів Al–Co–Cu і Al–Co–Ni відповідно. В результаті спостерігається так зване «наскрізне» просочення, при якому просочуючий метал проникає по границях квазікристалічної D-фази по усьому перерізу частинки наповнювача [180]. Схоже явище спостерігалось при розгляді границь поділу між підкладкою і краплею змочуючого розплаву (розділ 3).



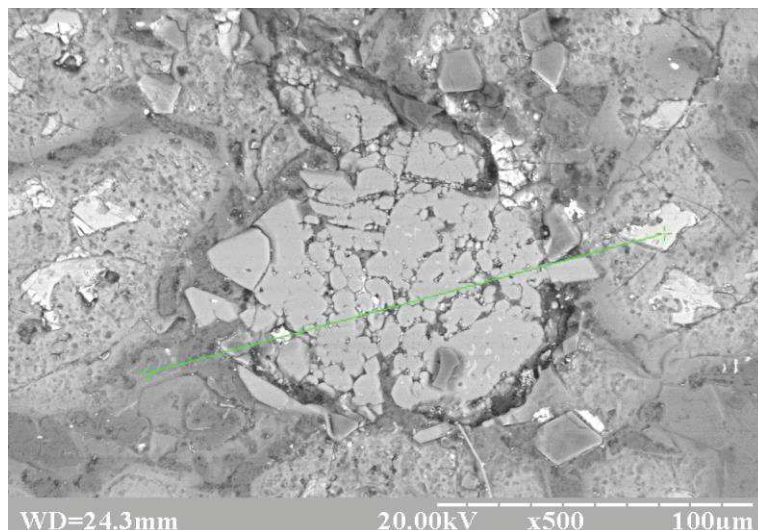


цій фазі складає у середньому 0,53 % (ваг.). У разі віддалення від границі поділу в бік наповнювача концентрація елемента зростає до 6,97 %. Відповідно збільшується вміст кобальту з 33,13 до 38,10 % та зменшується вміст алюмінію з 65,87 до 53,99 %. Максимальна розчинність магнію у цій фазі становить не більше 1 % і знижується у напрямі від центру кристалів  $Al_{13}(Co,Cu)_4$  до їх периферії. На фоні М-фази також спостерігаються окремі округлі включення D-фази розміром 10–25 мкм. Їх відносний вміст у зоні контактної взаємодії складає близько 15 об. %.

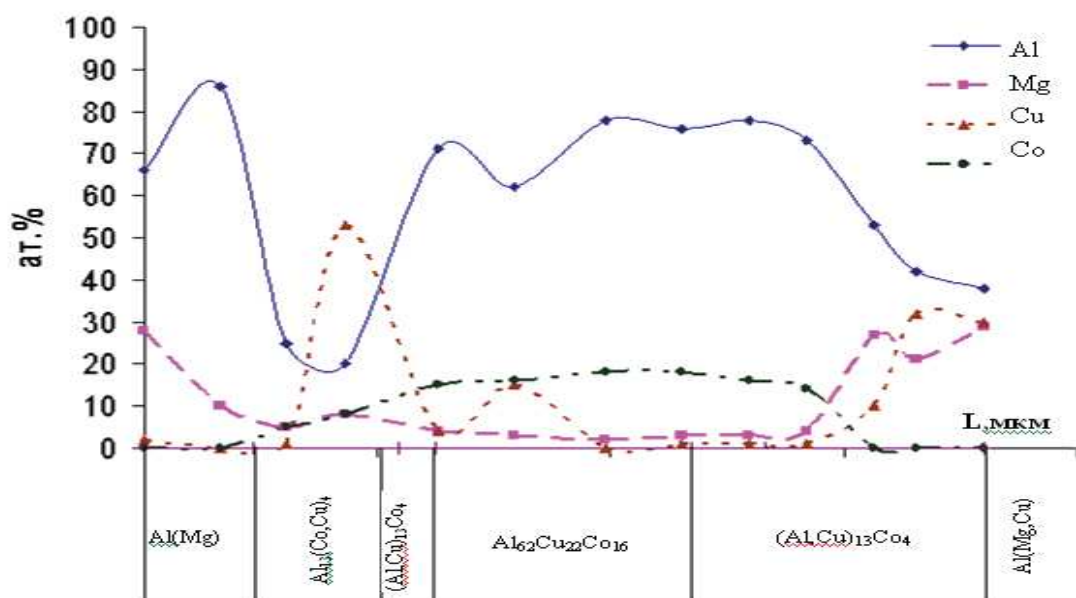
Поблизу границі поділу з боку алюмінієвої матриці замість вихідної евтектичної структури ( $\alpha + \beta$ ) утворюється конгломерат двох твердих розчинів на основі  $\alpha$ -Al і проміжної  $\beta$ -фази. Перший з них містить 85,27–87,86 % (ат.) Al, 7,82–10,35 % (ат.) Mg, 1,79–6,91 % (ат.) Cu. Другий має наступний склад: 13,58–23,54 % (ат.) Mg, 39,73–50,90 % (ат.) Al, 25,56–46,78 % (ат.) Cu. Кобальт у структурних складових затверділої зв'язки практично не розчиняється (рис. 5.20).

Описані структурні та фазові зміни, які відбуваються при просоченні частинок сплаву-наповнювача Al–Co–Cu зв'язкою АМг30, можна пояснити наступним чином [180, 193]. Внаслідок розчинення фази  $Al_3(Cu,Co)_2$  наповнювача підвищується вміст алюмінію у розплавленому металі. Тому при наступному охолодженні кристалізація наповнювача починається з утворення фази  $Al_{13}(Co,Cu)_4$ . Зародження її кристалів полегшено на поверхні нерозчинених квазікристалічних фаз наповнювача. У результаті з боку наповнювача утворюється практично суцільний обідок фази  $Al_{13}(Co,Cu)_4$  з явно вираженими ознаками дендритної ліквідації. По завершенні кристалізації у структурі зони контактної взаємодії присутні включення нерозчиненої квазікристалічної D-фази. Розчинення компонентів наповнювача також приводить до зміни складу вихідної зв'язки АМг30 [194]. Її склад виходить за межі концентраційної області, обмеженої евтектичною горизонталлю. Як наслідок, при кристалізації зв'язки спочатку з рідини виділяється твердий розчин на основі  $\alpha$ -Al. При подальшому охолодженні за обмеженою розчинністю утворюється твердий розчин на основі

$\beta$ -фази. Відповідно, структура затверділої зв'язки являє собою конгломерат двох твердих розчинів. Описаний фазовий склад сплаву підтверджується мікрорентгеноспектральним аналізом (Додаток Б, табл. Д.Б.3, Д.Б.4).



а



б

Рис. 5.20. Мікроструктура (а) у відбитих електронах композиційного матеріалу зі сплавом-наповнювачем Al–Co–Cu і зв'язкою АМг30 (х500) та розподіл Al, Mg, Cu, Co на границі поділу між наповнювачем і зв'язкою (б)



Корозійні випробування досліджуваних композиційних матеріалів у розчинах кислот показують істотне зниження швидкості корозії порівняно з еталоном (табл. 5.12).

Таблиця 5.12

Результати визначення швидкості корозії композиційних матеріалів на основі квазікристалічних сплавів-наповнювачів, г/м<sup>2</sup>·год

| Наповнювач                                         | 5н·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 5н·H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 0,8н HNO <sub>3</sub> | 1н·HCl    |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------|
| W–C<br>(еталон)                                    | 2,43±0,31                         | 1,08±0,09                         | 16,03±0,24            | 1,97±0,11 |
| Al <sub>66</sub> Co <sub>18</sub> Cu <sub>16</sub> | 1,34±0,18                         | 0,52±0,17                         | 9,33±0,42             | 0,55±0,07 |
| Al <sub>64</sub> Co <sub>21</sub> Cu <sub>15</sub> | 1,28±0,07                         | 0,55±0,03                         | 9,10±0,30             | 0,50±0,02 |
| Al <sub>72</sub> Co <sub>18</sub> Ni <sub>10</sub> | 2,11±0,15                         | 0,45±0,08                         | 11,41±0,56            | 0,73±0,06 |

Комбінація сплаву-наповнювача Al–Co–Cu і Al–Co–Ni з алюмінієвою зв'язкою забезпечує високі антикорозійні властивості композиційних матеріалів [195]. Зменшення швидкості корозії у кислих середовищах обумовлено поєднанням антикорозійних властивостей як наповнювача, так і зв'язки. Позитивний вплив має також легування зв'язки компонентами наповнювача, які надходять із зміцнюючих гранул під час просочення.

### Висновки по розділу 5:

1. У структурі композиційних матеріалів зі зв'язками Fe–C–B–P та Fe–C–B–P–Mo, зміцнених кристалічним наповнювачем W–C, спостерігаються частинки наповнювача неправильної форми, рівномірно розподілені у матриці композиційного матеріалу. На границях поділу між наповнювачем і матрицею утворюються зони контактної взаємодії. В їхній структурі спостерігаються такі небажані фази, як аустеніт і Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C. Структурний і фазовий склад зон контактної взаємодії пояснюється їх формуванням за розчинно-дифузійним механізмом.

2. Установлено степеневу залежність ширини зон контактної взаємодії від розміру частинок кристалічного наповнювача. Степенева залежність

спостерігається також для площі піка кривої значень інтенсивності відбитого світла від розміру частинок наповнювача.

3. Одним із шляхів зниження інтенсивності процесів контактної взаємодії на границях поділу композиційних матеріалів з кристалічним наповнювачем W–C є легування зв'язки Fe–C–B–P молібденом. У цьому разі степеневая залежність ширини зон контактної взаємодії від розміру частинок менш виражена. Таким чином, у присутності Mo розміри і форма частинок наповнювача меншою мірою впливають на ширину зон контактної взаємодії.

4. Формування структури композиційних матеріалів зі зв'язками Fe–C–B–P(–Mo) та мікрокристалічним наповнювачем W–C також відбувається за розчинно-дифузійним механізмом. Частинки наповнювача сферичної форми рівномірно розподілені у матриці на залізній основі. В структурі зон контактної взаємодії між частинками наповнювача та затверділою металевою зв'язкою майже повністю відсутня аустенітна фаза.

5. У випадку використання мікрокристалічного сплаву W–C в якості наповнювача степеневая залежність ширини зон контактної взаємодії та площі піка від діаметра частинок наповнювача менш виражена, ніж у випадку застосування кристалічного наповнювача. Таким чином, крім легування сплавів зв'язок Fe–C–B–P молібденом, додатково знизити інтенсивність процесів контактної взаємодії можливо шляхом заміни кристалічного наповнювача W–C мікрокристалічним.

6. Композиційні матеріали зі зв'язкою Fe–C–B–P–Mo та кристалічним сплавом-наповнювачем W–C володіють підвищеною стійкістю в умовах абразивного зносу. Застосування мікрокристалічного сплаву-наповнювача W–C забезпечує високу газо-абразивну стійкість.

7. Вперше виготовлено композиційні матеріали із зв'язками Л62, Бр, АМг та квазікристалічними наповнювачами Al–Co–Cu та Al–Co–Ni із застосуванням методу просочення. Під час просочення в розплавлених зв'язках переважно розчиняються кристалічні фази наповнювачів. Незважаючи на часткове

розчинення квазікристалічної фази її вміст у структурі композиційних матеріалів досягає  $\sim 30\%$  від об'єму.

8. Через зростання інтенсивності процесів контактної взаємодії при просоченні зв'язками Л62 і, особливо, БрОЦ 10-2 для отримання композиційних матеріалів рекомендовано застосовувати зв'язку АМг30 та наповнювач Al–Co–Cu. Процеси контактної взаємодії при структуроутворенні цього композиційного матеріалу відбуваються тільки по границях поділу з частинками наповнювача. Зв'язка не проникає вглиб наповнювача при просоченні вздовж усього перерізу його частинки. В результаті зберігається макронеоднорідна структура композиційного матеріалу. Завдяки цьому забезпечується висока корозійна стійкість у кислих середовищах.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-технічну задачу встановлення експериментальних та теоретичних закономірностей впливу структури твердої фази на процеси контактної взаємодії з розплавленими металами з метою створення зносостійких та корозійностійких композиційних матеріалів.

1. Встановлено, що інтенсивність процесів на границях поділу розчинно-дифузійного типу знижується в разі контакту розплавленого металу з твердими фазами, структура яких змінюється в такій послідовності: кристалічна  $\rightarrow$  мікрокристалічна  $\rightarrow$  квазікристалічна фаза. Із застосуванням оригінальної методики статистичного аналізу побудовано дво- та тривимірні моделі зон контактної взаємодії на границях поділу, що дозволило підвищити точність визначення структурного та фазового складу, відносного вмісту структурних складових та ширини зон контактної взаємодії.

2. Меншу стійкість кристалічних фаз WC та  $W_2C$  при дії розплавів на основі заліза порівняно зі стійкістю мікрокристалічних фаз такого ж складу пояснено більшою в  $\sim 1,65$  разів середньгеометричною частотою коливань їх атомів. З дією цього фактору також пов'язано більшу в  $\sim 20$  разів швидкість розчинення як кристалічної, так мікрокристалічної фази  $W_2C$ , ніж фази WC.

3. Показано, що інтенсивність контактних процесів на границях поділу між кристалічною та мікрокристалічною фазами WC та  $W_2C$  можна знизити за рахунок легування 0,5 % Mo змочуючого розплаву Fe-3%C-1,8%B-1%P. З урахуванням формалізму регулярного розчину визначено вплив молібдену на коефіцієнт поверхневого натягу розплаву, що дозволило пов'язати експериментально визначене зменшення на 15–20% ширини зон контактної взаємодії на границях поділу зі вмістом молібдену у складі розплаву на основі заліза.

4. Встановлено, що при змочуванні квазікристалічних сплавів Al-Co-Cu та Al-Co-Ni розплавами латуні Л62 або бронзи БрОЦ 10-2 кристалічні фази розчиняються повністю, а алюмінієвим розплавом АМг30 – частково. Високу

стійкість квазікристалічної D-фази до дії розплавів пояснено найменшою середньгеометричною частотою коливань їх атомів, пов'язаною з надлишковою теплоємністю квазікристалів. Отримано комбінований вираз для теплоємності фаз, що обґрунтовує різну швидкість розчинення квазікристалічної фази в розплавах на основі міді та алюмінію.

5. Розроблено склад та технології отримання композиційних матеріалів на металевій основі, зміцнених гранулами сплавів-наповнювачів, що мають кристалічну, мікрокристалічну та квазікристалічну структуру. Визначено оптимальний розмір гранул наповнювача, за якого досягаються задана інтенсивність контактних процесів на границях поділу і запобігається утворення в їх структурі небажаних фаз. Для експлуатації в умовах абразивного та газо-абразивного зносу рекомендовано композиційні матеріали зі зв'язкою Fe–3%С–1,8%B–1%Р–0,5%Мо, зміцнені відповідно кристалічним та мікрокристалічним сплавом-наповнювачем W–С, а в умовах дії кислих середовищ – композиційний матеріал зі зв'язкою АМг30, зміцнений сплавом наповнювачем Al–Co–Cu.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Поверхности раздела в металлических композитах* / Под ред. А. Меткалф // Композиционные материалы. – М.: Машиностроение, 1978. – Т. 1. – 438 с.
2. *Затуловский С.С.* Литые композиционные материалы / С.С. Затуловский, В.Я. Кезик, Р.К. Иванова. – К.: Техника, 1990. – 240 с.
3. *Петрунин И.Е.* Физико-химические процессы при пайке / И.Е. Петрунин. – М.: Высшая школа, 1972. – 280 с.
4. *Никитин В.И.* Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые / В.И. Никитин. – М.: Атомиздат, 1967. – 442 с.
5. *Сидоренко С.И.* Материаловедческие основы инженерии поверхности / С.И. Сидоренко, В.Н. Пашенко. – К.: Наукова думка, 2001. – 2390 с.
6. *Ершов Г.С.* Диффузия в металлических расплавах / Г.С. Ершов, В.П. Майборода. – К.: Наук. думка, 1990. – 215 с.
7. *Гегузин Л.Е.* Диффузионная зона / Л.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1979. – 343 с.
8. *Kwok C.T.* Laser surface modification of stainless steels. Part 1 / C.T. Kwok, F.T. Cheng, H.C. Van // Material Science and Engineering A 290. – 2000. – P. 55–73.
9. *Дурягина З.А.* Кинетические параметры формирования диффузионных слоев в системе нержавеющая сталь – тугоплавкий металл / З.А. Дурягина, Е.Р. Бондарь // Физика и химия обработки материалов. – 1991. – № 4. – С. 107–110.
10. *Duriagina Z.A.* The enhancement of the corrosional and mechanical resistance of stainless steel using a surface treatment / Z.A. Duriagina // Solidification of Alloys, PAN-Katowice, Pl ISSN 0208-9386. – 2000. – Vol. 2, N 42. – P. 155–162.
11. *Гладков С.О.* Физика композитов. Термодинамические и диссипативные свойства / С.О. Гладков. – М.: Наука, 1999. – 330 с.
12. *Burarowski T.* Inzynieria powierzchni metali / T. Burarowski, T. Wierzchon. – Warszawa. – 1995. – 554 s.
13. *Сухова О.В.* Вплив механізмів структуроутворення границь поділу в композиційних матеріалах на їх властивості / О.В. Сухова // Металлофізика и новейшие технологии. – 2009. – Т. 31, № 7. – С. 1001–1012.



14. *Ward A.G.* Kinetics of external dissolution of metals in metallic metals / A.G. Ward, J.W.J. Taylor // *Inst. Metals.*, 1956. 86. No. 1. – P. 145–148.
15. *Kerridge D.H.* A theory of adhesion at a bimetallic interface overlap effects / D.H. Kerridge // *Reactor Technology*, 1960. No. 3. – P. 215–219.
16. *Уикс Дж. Р.*, Гурински Д.Х. В сб. «Жидкие металлы и их затвердевание». Перев. с англ. Под ред. Б.Я. Любова. – М.: Металлургиздат, 1962. – С. 126.
17. *Адамова Л.В.* Процессы на поверхности раздела фаз. Курс лекций / Л.В. Адамова. – Екатеринбург, 2007. – 125 с.
18. *Дерягин Б.В.* Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1986. – 238 с.
19. *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках* / Под ред. проф. Н.Т. Гладких. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
20. *Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении* / Ю.В. Найдич, И.А. Лавриненко, Г.А. Колесниченко, В.С. Журавлев. – Киев: Наук. думка, 1991. – 280 с.
21. *Ландау Л.Д.* Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
22. *Шумихин В.С.* Кинетика растворения модификаторов в жидком чугуна / В.С. Шумихин, А.М. Верховлюк, В.Л. Лахненко // *Расплавы*. – 2001. – № 4. – С. 15–19.
23. *Верховлюк А.М.* Кинетические особенности растворения твердых материалов в расплавах на основе железа / А.М. Верховлюк // *Процессы литья*. – 2004. – № 3. – С. 10–20.
24. *Strauss S.W.* Further evidence for the atomic size effect in dilute binary liquid metal solutions / S.W. Strauss // *Acta Metallurgica*, 1962. Vol. 10, Issue 2. – P. 171–172.
25. *Френкель Л.И.* Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
26. *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель. – М.: Гос. изд-во физико-матем. лит-ры, 1958. – 368 с.

27. *Найдич Ю.В.* Адгезия и контактное взаимодействие металлических расплавов с титанатом бария и другими перовскитными материалами / Ю.В. Найдич, Т.В. Сидоренко. – Киев: Наукова думка, 2013. – 156 с.
28. *Шалимова К.В.* Физика полупроводников / К.В. Шалимова. – М.: Энергия, 1976. – 416 с.
29. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
30. *Дуров О.В.* Смачивание и контактное взаимодействие материалов на основе диоксида циркония с металлическими расплавами: Автореф. дис... к.х.н. – Киев, 2004. – 26 с.
31. *Найдич Ю.В.* Контактные явления в металлургических расплавах / Ю.В. Найдич. – К.: Наукова думка, 1972. – 196 с.
32. *Исследование процессов* соединения (пайки) керамических материалов с использованием наноплёнок металлов / Ю.В. Найдич, И.И. Габ, Б.Д. Костюк и др. // Доп. НАН України. – 2007. – № 35. – С. 97–104.
33. *Eustathopoulos N.* Progress in understanding and modeling reactive wetting of metals on ceramics / N. Eustathopoulos // Curr. Opin. Solid State and Mater. Sci. – 2005. – Vol. 9. – P. 152–160.
34. *Гиббс Дж.* Термодинамические работы / Дж. Гиббс. – М.-Л.: ИЛ, 1950. – 414 с.
35. *Zisman W.A.* Relation of the Equilibrium Contact Angle to liquid and Solid Constitution / W.A. Zisman. – В кн.: Contact Angl., Wettability, and Adhesion; Advance in Chemistry Series, 43, Washington, 1964, p. 1.
36. *Adamson A.W.* Physical Chemistry of Surfaces / A.W. Adamson, 5<sup>th</sup> ed. – NY: Wiley, 1990. – 777 p.
37. *Eustathopoulos N.* Wettability at high temperatures / N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet. – Oxford: Pergamon Press, 1999. – 440 p.
38. *Gallois B.M.* Wetting in non-reactive liquid-metal system / B.M. Gallois // J. Minerals, Metals and Mater. Soc. – 1997. – Vol. 49, iss. 6. – P. 48–51.

39. *Weil K.S.* The effect of  $\text{TiO}_2$  on the wetting behavior of silver-copper oxide braze filler metals / K.S. Weil, J.Y. Kim, J.S. Hardy, J.T. Darsell // *Ser. Mater.* – 2006. – Vol. 54. – P. 1071–1075.
40. *Григоренко М.Ф.* Дослідження змочування та кінетики розтікання у деяких модельних системах з фізичним типом взаємодії / Н.Ф. Григоренко, Е.П. Черниговцев, В.В. Полуянська // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* – 2012. – Вып. 45. – С. 48–54.
41. *Найдич Ю.В.* Смачиваемость галлоидных соединений расплавленными металлами. Физико-химический и практический аспекты / Ю.В. Найдич // *Порошковая металлургия.* – 2000. - № 7/8. – С. 38–47.
42. *Директор Б.* Усовершенствованный метод лежащей капли для определения поверхностного натяжения жидкостей / Б. Директор, В. Зайченко, И. Майков // *Теплофизика высоких температур.* – 2010. – 48, № 2. – С. 193–197.
43. *Исследование смачивания* водой поверхностей твердых неорганических и органических материалов в зависимости от объема капель / И.И. Габ, Т.В. Стецюк, Д.И. Куркова и др. // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* – 2004. – Вып. 37. – С. 31–39.
44. *Єременко В.Н.* Змочування рідкими металами поверхонь тугоплавких сполук / В.Н. Єременко, Ю.В. Найдич. – Львів: Вид-во АН УРСР, 1958. – 60 с.
45. *Gann D.P.* Segregation in bimetallic alloys and its influence on wetting on a positive temperature coefficient resistor  $\text{BaTiO}_3$  ceramic / D.P. Gann, C.A. Randall // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 90. – P. 5698-5702.
46. *Миссол В.* Поверхностная энергия раздела фаз в металлах / В. Миссол. – М.: Металлургия, 1978. – 176 с.
47. *Gallois B.M.* Wetting in non-reactive liquid-metal system / B.M. Gallois // *J. Minerals, Metals. and Mater. Soc.* – 1997. – Vol. 49, iss. 6. – P. 48-51.
48. *Смачивание. Капиллярные явления* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://tims.ucoz.ru/svoistva/smachivanie>.

49. *Howe J.M.* Bonding, structure and properties of metal/ceramic interfaces: Part 1 / J.M. Howe / Chemical bonding, chemical reaction and interfacial structure // *Int. Mater. Rev.* – 1993. – Vol. 38. – P. 233-255.
50. *Eustathopoulos N.* Contact angle and work of adhesion at high temperature / N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone, K. Nogi // *J. Mater. Sci.* – 2005. – Vol. 40. – P. 2271 – 2280.
51. *Поверхностная энергия твердых металлических фаз* / Д.М. Скоров, А.И. Дашковский, В.Н. Москалец, В.К. Хижный. – М.: Атомиздат, 1973. – 172 с.
52. *Дусягіна З.А.* Фізика та хімія поверхні / З.А. Дусягіна. – Львів: Вид-во нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2009. – 204 с.
53. *Shigeyasu Amada.* Influence of grit blasting pre-treatment on the adhesion strength of plasma sprayed coatings: fractal analysis of roughness / Amada Shigeyasu, Hirose Tohru // *Surface and Coatings Technology.* – 1998. – N 102. – P. 132–137.
54. *Введение в физику поверхности* / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
55. *Киселев В.Ф.* Основы физики поверхности твердого тела / В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. – М.: Наука, 1999. – 285 с.
56. *Сухова Е.В.* Структурообразование в области контакта хромтитанового карбида с железобористым расплавом / Е.В. Сухова, В.Ф. Бутенко. – В кн.: Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов. – Днепропетровск: Изд-во ДГУ, 1984. – С. 52–58.
57. *Самсонов Г.В.* Карбиды вольфрама / Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И. Чаплыгин. – К.: Наукова думка, 1974. – 176 с.
58. *Шаскольская М.П.* Кристаллография / М.П. Шаскольская. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.
59. *Самсонов Г.В.* Смачивание тугоплавких карбидов расплавленными металлами и сплавами / Г.В. Самсонов, А.Д. Панасюк, Г.К. Козина // *Физическая химия поверхностных явлений в расплавах.* – 1971. – С. 34–42.
60. *Влияние добавок бора, углерода, молибдена и хрома на межфазное взаимодействие в системах: тугоплавкое соединение – жидкий сплав* /

- Г.В. Самсонов, А.Д. Панасюк, Г.К. Козина, М.С. Боровикова // Физическая химия поверхности расплавов. – Тбилиси: Мецниереба, 1977. – С. 183–188.
61. *Фурман Е.Я.* Кинетика пропитки карбидов вольфрама расплавами на основе железа / Е.Я. Фурман, Б.В. Царевский, В.В. Хлынов. – Изв. вуз. черн. мет. – 1977. – № 10. – С. 127–129.
62. *Суховая Е.В.* Износостойкие композиционные покрытия с наполнителями Fe–B–C / Е.В. Суховая, И.М. Спиридонова, С.Б. Пиляева // Автоматическая сварка. – 2003. – № 1. – С. 31–34.
63. *Пропитка пористых тугоплавких металлов* растворами на основе железа / Б.В. Царевский, Ю.И. Терсков, М.И. Митрофанов и др. – В кн.: Поверхностные свойства расплавов. – К.: Наук. думка, 1982. – С. 228–231.
64. *Суховая Е.В.* Взаимодействие металлических расплавов с твердым эвтектическим сплавом WC–W<sub>2</sub>C / Е.В. Суховая, И.М. Спиридонова, Ю.С. Шмелев // Теория и практика металлургии. – 2003. – № 3. – С. 59–64.
65. *Царевский Б.В.* Кинетика пропитки пористых тел расплавами / Б.В. Царевский, Е.Л. Фурман, В.В. Хлынов. – Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1977. – Вып. 2. – С. 23–24.
66. *Spiridonova I.M.* The structure and properties of the composites based on iron alloys containing boron and carbon designated for service in aggressive media / I.M.Spiridonova, E.V. Sukhova, A.P.Vashchenko // Тр. 3-й междунар. конф. "Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий". – Кацивели, 2004. – С. 453–454.
67. *Сухова О.В.* Закономірності структуроутворення та властивості композиційних матеріалів з метастабільними складовими: Дис. ... д.т.н., 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів. – ДНУ ім. Олеса Гончара, Дніпропетровськ, 2003.
68. *Арсентьев П.П.* Метаболические расплавы и их свойства / П.П. Арсентьев, Л.А. Коледов. – М.: Металлургия, 1976. – 375 с.

69. *Кинетические закономерности* высокотемпературной неизотермической пропитки / Е.Л. Фурман, В.В. Хлынов, Ю.И. Терсков, Б.В. Царевский. – Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1978. – Вып. 3. – С. 28–30.
70. *Ишимов В.И.* Скорость смачивания железом карбидов вольфрама / В.И. Ишимов, В.В. Хлынов, О.А. Есин. – Журнал физической химии. – 1968. – 42, № 10. – С. 2528–2630.
71. Гранулированные борсодержащие железные материалы для износостойких композиционных покрытий / И.М. Спиридонова, Е.В. Суховая, О.Г. Безрукавая, А.П. Ващенко // Техника машиностроения. – 2006, № 2. – С.75–78.
72. *Попель С.И.* Кинетика растекания расплавов по твердым поверхностям и кинетика смачивания / С.И. Попель. – Адгезия и пайка материалов. – 1976. – № 1. – С. 3–28.
73. *Шурыгин П.М.* Растворение металлов в железоуглеродистых расплавах / П.М. Шурыгин, В.Д. Шантарин. – Изв. вузов черн. мет. – 1953. – № 10. – С. 5–11.
74. *Спиридонова И.* Фазовые превращения в высокобористых железных сплавах, легированных углеродом / И.Спиридонова, Е. Суховая, Г.Сергеев // Теория и практика металлургии. – 2006, №4-5 (53-54). – С.57–59.
75. *Жудра А.И.* Новые композиционные сплавы и результаты исследования их свойств / А.И. Жудра, А.И. Белый. – В кн.: Теоретические и технологические основы наплавки. Наплавленный металл. – К.: ИЭС им. Е.О. Патона. – 1977. – С. 151–157.
76. *Фрумин Е.И.* Ленточный релит – материал для наплавки буровых долот / Е.И. Фрумин, А.П. Жудра, А.М. Пащенко // Сварочное производство. – 1977. – № 2. – С. 16–17.
77. *Светлополянский В.И.* Электрошлаковая наплавка тугоплавких соединений / В.И. Светлополянский // Автоматическая сварка. – 1976. – № 2. – С. 55–56.
78. *Бондаренко В.П.* Разработка коррозионно стойких композиционных материалов на основе карбида вольфрама со связкой из нержавеющей стали



- ПХ 18115 / В.П. Бондаренко, А.Ю. Ганопольский // Порошковая металлургия. – 1986. – № 5. – С. 69–75.
79. *Сухова Е.В.* Особенности контактного взаимодействия и технология изготовления многослойных композиционных материалов / Е.В. Сухова, Н.В.Карпенко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т.30, Спец. вып. – С. 585–594.
80. *Юзвенко Ю.А.* Новые пути получения дуговой наплавкой композиционных слоев особо высокой износостойкости / Ю.А. Юзвенко // Автоматическая сварка. – 1975. – № 1. – С. 49–52.
81. *Фруль В.А.* Условия образования и свойства износостойкого композиционного сплава / В.А. Фруль // Литейное производство. – 1977. – № 4. – С. 22–24.
82. *Сухова О.В.* Механізм і кінетика розчинення евтектичних твердих сплавів у розплавлених металах / О.В. Сухова // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Фізика. Радіoeлектроніка. – 2009. – Т.16(2). – Вип. 16. – С. 42–46.
83. *Ткачев В.Н.* Индукционная наплавка твердых сплавов / В.Н. Ткачев, Б.М. Фиштейн, Н.В. Козинцев и др. – М.: Машиностроение. – 1970. – 183 с.
84. *Индукционная наплавка зубьев ковша композиционным шихтовым материалом* / А.А. Панюта, В.Т. Зыкин, С.Б. Рожкова и др. // Сварочное производство. – 1987. – № 2. – С. 7 – 12.
85. *Кузмак Е.М.* К вопросу о растворении и перемешивании карбидов вольфрама в стали при армировании зернистым твердым сплавом / Е.М. Кузмак, К.П. Ефремова // Автоматическая сварка. – 1958. – № 9. – С. 13.
86. *Спиридонова И.М.* Влияние особенностей формирования межфазных границ раздела в структурно-неоднородных материалах на их свойства / И.М.Спиридонова, Е.В. Сухова, Хохлова Т.С. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2010. – № 1. – С.41–44.
87. *Сухова О.В.* Принципи аналізу потрійних систем / О.В. Сухова. – Дніпропетровськ: РВВ ДНУ, 2011. – 68 с.
88. *Новодран А.Н.* Применение железобористых сплавов для композитной наплавки / А.Н. Новодран, Е.В. Сухова, В.Ф. Бутенко. – В кн.: Тезисы

- Всесоюз. научно-техн. семинара «Внедрение прогрессивных методов наплавки деталей и изготовления металлоконструкций в условиях металлургического завода. – 1984. – С. 25–26.
89. *Sukhova E.V.* Fe-B-C alloys for high temperature applications / E.V. Sukhova // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Фізика. Радіоелектроніка. – 2010. – Т. 18(2). – Вип. 17. – С.56–60.
  90. *Попель С.И.* Кинетика растекания расплавов по твердым поверхностям и кинетика смачивания / С.И. Попель. – Адгезия расплавов и пайка материалов, 1976, вып. 1, С. 3–28.
  91. *Влияние легирующих компонентов* на скорость растворения вольфрама и ВК-8 в расплаве железа / В.Г. Бабкин, М.А. Пашенко, Е.И. Фруммин, А.Э. Туговиков. – Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1982. – Вып. 10. – С. 62–64.
  92. *Суховая Е.В.* Управление процессами контактного взаимодействия при пропитке композиционных материалов / Е.В. Суховая // Материалы VI междунар. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела» (г. Минск, 15-18 октября 2013). – Минск, 2013. – С. 56–57.
  93. *Борсодержащие* композиционные материалы для наплавки клапанов доменных печей / И.М. Спиридонова, Е.В. Суховая, В.Ф. Бутенко и др. // Наплавка при изготовлении деталей машин и оборудования. – К.: ИЭС им. Е.О. Патона. – 1986. – С. 34–40.
  94. *Сухова О.В.* Застосування сплавів Fe-P-B для створення зносостійких композиційних матеріалів / О.В. Сухова, Н.В.Карпенко, І.М. Спиридонова // Тези доп. VI конф. молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування». – Київ, 2012. – С. 29–31.
  95. *Формирование структуры* и свойств железных сплавов-наполнителей, легированных бором, углеродом и фосфором, и композиционных покрытий на их основе / И.М.Спиридонова, О.В. Суховая, Н.В.Карпенко, Д.М. Слезко

- // Тр. 26-й междунар. научно-практ. конф. "Композиционные материалы в промышленности. – Киев, 2006. – Ч. 1. – С. 206–209.
96. *Спиридонова И.* Фазовые превращения в высокобористых железных сплавах, легированных углеродом / И.Спиридонова, Е. Суховая, Г.Сергеев // Теория и практика металлургии. – 2006. – № 4-5 (53-54). – С.57–59.
  97. *Мирошниченко И.С.* Адсорбционные процессы при контакте стали с расплавами Fe-B-C / И.С. Мирошниченко, И.М. Спиридонова, Е.В. Суховая // Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов. – Днепропетровск: ДГУ. – 1985. – С. 35–41.
  98. *Fe-B-C alloys for applications in abrasive and aggressive media* / I.M.Spiridonova, E.V. Sukhova, A.P.Vashchenko, O.G.Bezrukava // Тр. 4-й междунар. конф. "Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий". – Большая Ялта, Жуковка. – 2006. – С. 234.
  99. *Спиридонова И.М.* Фазовый состав сплавов системы Fe-B-C, используемых в композиционных покрытиях / И.М. Спиридонова, Е.В. Суховая, К.А. Ющенко // Автоматическая сварка. – 1995. – № 6. – С. 13–16.
  100. *Спиридонова И.М.* Влияние структуры композитов с железной матрицей, содержащей бор на процессы износа / И.М. Спиридонова, Е.В. Суховая, К.А. Ющенко // Автоматическая сварка. – 1995. – № 7. – С. 25–27.
  101. *Spiridonova I.M.* Structure and deformation peculiarities of Fe(B,C) crystals / I.M. Spiridonova, E.V. Sukhova, V.P. Balakin // Metallurgia. – 1996. – Vol. 35, № 2. – P. 65–68.
  102. *Spiridonova I.M.* Multicomponent diffusion processes in boride-containing composite materials / I.M. Spiridonova, E.V. Sukhova, A.P. Vashchenko // Metal Physics and Advanced Technologies. – 1999. – Vol. 21, № 2. – P. 122–125.
  103. *Spiridonova I.M.* Dewformation and fracture of structural materials under high-rate strain / I.M. Spiridonova, E.V. Sukhova, A.P. Vashchenko // Metallurgia. – 2000. – Vol. 39, № 2. – P. 89–92.

104. *Spiridonova I.M.* Peculiarities in steel behavior under high-rate tension / I.M. Spiridonova, E.V. Sukhova, A.P. Vashchenko // *Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів та конструкцій*. – Львів: Каменяр. – 2000. – № 4. – С. 260–265.
105. *Sukhova E.V.* Microstructure and properties of Fe-B-C/W-C interfaces in metal matrix composites / E.V. Sukhova // *Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія Фізика. Радіоелектроніка*. – 2002. – № 9. – С. 15 – 18.
106. *Спиридонова І.М.* Фазові перетворення в композиційних матеріалах з залізними зв'язками, що містять бор та вуглець / І.М. Спиридонова, О.В. Сухова, О.Г. Безрукава // *Доповіді НАН України*. – 2002. – № 10. – С. 93–97.
107. *Ремонт деталей* металлургического оборудования с использованием композиционных покрытий, содержащих бориды железа / И.М. Спиридонова, Е.В. Суховая, С.Б. Пиляева, О.Г. Безрукавая // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2002. – № 3. – С. 58–61.
108. *Спиридонова И.М.* Особенности структурообразования при взаимодействии карбидов вольфрама, хрома и титана с расплавами на железной основе / И.М. Спиридонова, Е.В. Суховая, Ю.С. Шмелев // *Металловедение и термическая обработка*. – Днепропетровск. – 2001. – № 2(13). – С. 38–45.
109. *Покрытие частиц карбида вольфрама* никель-молибденовым сплавом / В.Н. Сухоребрий, О.В. Заверуха, Я.О. Горичок и др. // *Процессы взаимодействия на границе раздела фаз*. – К.: ИСМ АН УССР. – 1983. – С. 135–143.
110. *Жудра А.П.* Наплавочные материалы на основе карбидов вольфрама / А.П. Жудра // *Автоматическая сварка*. – 2014. – 6-7. – С. 69–74.
111. *Патент* 20516AB22F9/10 Украина. Способ получения гранулированных тугоплавких материалов / К.А. Ющенко, А.П. Жудра, А.И. Белый и др. – Заявл. 14.10.94; Оpubл. 15.07.97.

112. *Еременко В.Н.* Спекание в присутствии жидкой металлической фазы / В.Н. Еременко, Ю.В. Найдич, И.А. Лавриненко. – К.: Наукова думка, 1968. – 123 с.
113. *Салли И.В.* Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения / И.В. Салли. – К.: Наукова думка, 1972. – 135 с.
114. *Trebin H.-R.* Quasicrystals: Structure and Physical Properties / H.R. Trebin. – Weinheim: Wiley – VCH GmbH & Co. KGaA, 2003. – 665 p.
115. *Denoer F.* Phase transformation in decagonal Al-Cu-Co-S. – Materials Science and Engineering / F.Denoer, R. Reich, J.P. Lausiat. 294 – 296 (2000) 287 – 290.
116. *Jnoue A.* Quasicrystalline phase in Al-Si-Mn system prepared by annealing of amorphous phase / A. Jnoue, Y. Bizen, T. Masumoto // Metall. Trans. – 1988. – Vol. 19A. – P. 383–385.
117. *Metal matrix composites* reinforced by gas-atomised Al–Cu–Fe powders / S. M. Lee, J. H. Jung, E. Fleury etc. // Materials Science and Engineering. – 2000. – V. 294 – 296. – P. 99–103.
118. *Structure and properties* of mechanically alloyed composite materials Al/ Al–Cu–Fe quasicrystal / V. V. Cherdyntsev, S. D.Kaloshkin, I. A. Tomilin etc. // The Physics of Metals and Metallurgy. – 2007. – V. 104, No. 5. – P. 497–504.
119. *Zhenyuan L.* Microstructure and mechanical properties of Al–7%Si matrix composites reinforced by Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub> icosahedral quasicrystal particles / L. Zhenyuan, G. Haoran, Q. Haiou // Applied Mechanics and Materials. – 2011. – V. 55–57. – P. 1022–1027.
120. *Influence of oxidation* of i-AlCuFeB particles on the formation of Al-based composites prepared by solid state sintering / S. Kenzari, P. Weisbecker, G. Geandier etc. // Philosophical Magazine. – 2006. – V. 86, No. 3 – 5. – P. 287–292.
121. *Formation and properties* of Al composites reinforced by quasicrystalline AlCuFe particles / S. Kenzari, P. Weisbecker, M. Curulla etc. // Philosophical Magazine. – 2008. – V. 88, No. 5. – P. 755–766.

122. *Microstructures and mechanical properties of Al-base composite materials reinforced by Al–Cu–Fe particles* / G. Laplanche, A. Joulain, J. Bonneville etc. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 493. – P. 453–460.
123. *Carreno-Morelli E.* Processing and characterization of aluminium-based MMCs produced by gas pressure infiltration / E. Carreno-Morelli, T. Cutard, R. Schaller, C. Bonjour // *Materials Science and Engineering*. – 1998. – V. A251. – P. 48–57.
124. Стабильность композиционных материалов / И.М. Спиридонова, А.Д. Панасюк, Е.В. Суховая, А.П. Уманский. – Днепропетровск: Свидлер А.Л., 2011. – 244 с.
125. *Tsai A.-P.* A stable decagonal quasicrystal in the Al–Cu–Co system / A.-P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto // *Materials Transactions, JIM*. – 1989. – V. 30, No. 4. – P. 300 – 304.
126. *Tsai A.* Stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system / A. Tsai, A. Inoue, T.A. Masumoto // *Yph. J. Appl. Phys.* 1987. – Vol. 26-P. – P. 1505–1507.
127. *Gryshko B.* The composition of the decagonal quasicrystalline phase in the Al-Cu-Co alloy system / B. Gryshko // *Philos. Mag. Lett.* – 1992. – Vol. 66. – P. 151–157.
128. *Tsai A.* A stable decagonal quasicrystal in the Al–Cu–Co system / A. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto // *Mater. Transactions, JIM*. – 1989. – 30, No.4. – P. 300–304.
129. *Stable ten fold faceted single-frain decagonal quasicrystals of Al<sub>65</sub>Cu<sub>15</sub>Co<sub>20</sub>* / A.R. Kortan, F.A. Thiel, H.S.Chen et. al. // *Phys. Rew. B*. – 1989. – 40, No. 13. – P. 9397–9399.
130. *Murty G.V.S.* Transformation of the decagonal quasicrystalline phase to a B<sub>2</sub> crystallin phase in Al-Cu-Co system by high-energy ball milliug. Mukhopadhyay / G.V.S. Murty, B.S. Murty, G.C. Weatherly // *Philosophical Magazine Lrtters*, 2002. Vol. 82, № 7, 383–392.
131. *Tsai A.-P.* A stable Decagonal Quasicristal in the Al-Cu-Co system / An Pang Tsai, Akihisa Inoue, Tsuyoshi Masumoto // *Materials Transaction, JIV*, vol. 30, № 4 (1989), P. 300 – 304.
132. *Казённов Н.В.* Квазикристаллические фазы в системах Al-Mn-Si, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co (условия существования, структура, свойства). – Автореф. дис...



- к.х.н., 02.00.01 – Неорганическая химия. – МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2012. – 25 с.
133. *Cockayne E.* Ternary Model of an Al-Cu-Co Decagonal Quasicrystal / Eric Cockayne, Mike Widom // Physical review letters. – Vol. 81, No 3, 20 July 1998.
  134. *X-rays diffraction study* and theoretical calculations on the X-phase,  $\text{Al}_9(\text{Co}, \text{Ni})_4$  / S. Katrych, M. Mihalkosic, V. Gramlich etc. // Philosophical Magazine. – 2006. – Vol. 86. – P. 451–556.
  135. *Tsai A.P.* Stable Decagonal Al-Co-Ni and Al-Co-Cu Quasicrystals / A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto. – Materials Transactions JIM30, 1989. – P. 463–473.
  136. *Ritsch S.* A stable one-dimensional quasicrystal related to decagonal Al-Co-Ni / S. Ritsch, O. Radulescu, C. Beeli etc. // Physiol. Mag. Lett. 80. – 2000. – P. 107–118.
  137. *Gödecke T.* Liquidus projection surface and phase equilibria with liquid of the Al–AlCo–AlNi ternary subsystem / T. Gödecke. – Z. Metallkd. – 88. – 1997. – P. 557–569.
  138. *Temperature dependence* of the 8-Ångstrom superstructure in decagonal Al–Co–Ni / F. Frey, E. Weidner, K. Hradil etc. // J. Alloys. Comp. – 342. – 2002. – P. 57–64.
  139. *Isothermal sections* of phase equilibria in the Al–AlCo–AlNi system / T. Gödecke, M. Scheffer, R. Lück etc. // Z. Metallkd. – 1998. – 89. – P. 687–698.
  140. *Phase diagram* determination for modifications of the D-phase in the Al–AlCo–AlNi system / R. Lück, M. Scheffer, T. Gödecke etc. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1998. – 553. – P. 25–36.
  141. *Ritsch S.* The existence regions of structural modifications in decagonal Al–Co–Ni / S. Ritsch, C. Beeli, H. Nissen etc. // Phil. Mag. Lett. – 1998. – 78. – P. 67–75.
  142. *Phase equilibria* of the decagonal Al–Co–Ni phase / M. Scheffer, T. Gödecke, R. Lück etc. // Z. Metallkd. – 1998. – 89. – P. 270–278.
  143. *Hiraga K.* The structure of quasicrystals studied by atomic-scale observations of transmission electron microscopy / K. Hiraga // Adv. Imag. Electron Phys. – 2002 – 122. – P. 1 – 86.
  144. *Hiraga K.* A new crystalline phase related to an Al – Ni – Co decagonal phase / K. Hiraga, T. Ohsuna, S. Nishimura // J. Alloys Comp. – 2001. – 325. – P. 145–150.

145. Лобанова А.В. Получение икосаэдрических и декагональных квазикристаллов в системах Al-Cu-Fe и Al-Co-Ni и исследование их свойств. – Дис... к.ф.-м.н., 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. – ФГОУ ВПО «Национальный Исследовательский Технологический университет», Москва, 2010. – 111 с.
146. Janot C. Quasicrystals / C. Janot . – Oxford: Clarendon Press, 1994. – 409 p.
147. Edagawa K. High temperature specific heat of Al-Pd-Mn and Al-Cu-Co quasicrystals / K. Edagawa, K. Kojiyama // Mater. Sci. Eng. Vol. 294-296, 15 December 2000. – P. 646–649.
148. Высокотемпературная теплоемкость квазикристалла  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  / А.Ф. Прекул, В.А. Казанцев, Н.И. Щеголихина и др. // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 11. – С. 1933–1935.
149. Прекул А.Ф. Калориметрическое исследование электронных и решеточных возбуждений икосаэдрического квазикристалла в области умеренных температур / А.Ф. Прекул, Е.В. Шалаева, Н.И. Щеголихина // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып. 9. – С. 1675–1680.
150. Сравнительное исследование теплоемкости икосаэдрических квазикристаллов в твердом и жидком состоянии / А.Ф. Прекул, Н.И. Щеголихина, А.Б. Гайдученко, К.И. Грушевский // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 10. – С. 1885–1888.
151. Suck J.B. Quasicrystals: An Introduction to Structure, Physical Properties, and Application of Quasicrystals / J.B. Suck J.B., P. Häussler, M. Schreiber. – New York: Springer Verlag, 1998.
152. Stadnik Z.M. Physical Properties of Quasicrystals / Z.M. Stadnik // Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 126. – Berlin: Springer, 1999.
153. Sugiyava K. Structure of a W-(AlCoNi) crystalline phase related to Al-Co-Ni decagonal quasicrystals, studied by single crystal X-ray diffraction / K. Sugiyava, S. Nishimura, K. Hiraga. // Journal of alloys and compounds 342 (2002) 65-71.

154. *Edagawa K.* High temperature specific heat of quasicrystals and a crystal approximant / K. Edagawa, K. Kojiyama, R. Tomura, S. Takeuchi // *Mater. Sci. Eng.* Vol. 312, Issues 1-2, 15 August 2001. – P. 293–298.
155. *Коваленко В.С.* Металлографические реактивы / В.С. Коваленко. – М.: Металлургия, 1970. – 133 с.
156. *Зайдель А.Н.* Погрешности измерений физических величин / А.Н. Зайдель. – Л.: Наука, 1985. – 426 с.
157. *Пустыльник Е.И.* Статистические методы анализа и обработки наблюдений / Е.И. Пустыльник. – М.: Наука, 1968. – С.186–213.
158. *Diffraction data card file.* – Philadelphia: ASTM, 1973.
159. *Сухова Е.В.* Закономерности структурообразования межфазных границ раздела в композиционных материалах / Е.В. Сухова, Ю.В. Сыроватко // *Вісник Східноукраїнського націон. університету ім. В. Даля.* – 2011. – № 8(162). – С. 177–184.
160. *Башев В.Ф.* Статистический анализ микроструктуры композиционных материалов / В.Ф. Башев, Е.В. Сухова, Ю.В. Сыроватко // *Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов.* – Вып. 64. – Днепропетровск, ПГАСА, 2012. – С. 53–57.
161. *Сыроватко Ю.В.* Статистичний аналіз напружень у структурі просочених композиційних матеріалів / Ю.В. Сыроватко, О.В. Сухова // *Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія Ракетно-космічна техніка.* – 2012. – Вип. 16(2). – Т. 20. – № 4. – С. 258–263.
162. *Белов А.Ф.* Металлургия гранул / А.Ф. Белов // *Техника и наука.* – 1977. – №9. – С. 6–8.
163. *Юзвенко Ю.А.* Сферический релит. Способ получения и свойства / Ю.А. Юзвенко, Е.И. Фрумин, М.А. Пашенко // *Порошковая металлургия.* – 1975. – №7. – С. 1–5.
164. *Способ износостойкой наплавки* / А.с.260767 СССР, МКИ В23К 35/30. / Б.И. Максимович, Д.А. Дудко (СССР). – Оpubл. 1971. – Бюл. № 32. – 2 с.

165. *Шехтер С.Я.* Наплавка деталей металлургического оборудования / С. Я. Шехтер, А.Я. Шварцер. – М.: Металлургия, 1981. – 160 с.
166. *Юзвенко Ю.А.* Лабораторные установки для оценки износостойкости наплавленного металла / Ю.А. Юзвенко, В.А. Гавриш, В.Ю. Марьенко // Теоретические и технологические основы наплавки. Свойства и испытания наплавленного металла. – К.: Изд. ИЭС им.Е.О.Патона, 1979. – С. 23–27.
167. *Brophy J.H.* Thermodynamics of structure / J.H. Brophy, R.M.Rose, J. Wulff.- New York-London-Sydney: John Wiley and Son Inc., 1994. – 216 p.
168. *Микротвердость, микрохрупкость и хрупкая микропрочность карбидов переходных металлов* / Г.В. Самсонов, Ю.Г. Ткаченко, В.Ф. Бердилов и др. // Карбиды и сплавы на их основе. – К.: Наукова думка, 1976. – С. 98–104.
169. *Sukhovaya O.V.* X-ray microanalysis of Fe(B,C)-based solid solutions / O.V. Sukhovaya, K.V. Ustinova, Yu.V. Syrovatko // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія Фізика. Радіоелектроніка. – 2013. – Вип. 20. – Т.21. – № 2. – С. 76–81.
170. *Сухова Е.В.* Влияние фосфора и молибдена на структуру и свойства сплавов Fe–C–B / Е.В. Сухова, Ю.В. Сыроватко, Н.В. Карпенко // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія Фізика. Радіоелектроніка. – 2010. – Вип. 17. – Т.18 – № 2 – С. 69–73.
171. *Сухова О.В.* Особливості процесів розчинення евтектичних фаз WC і W<sub>2</sub>C у зонах контактної взаємодії композиційних матеріалів / О.В. Сухова, Ю.В. Сыроватко // Фізика і хімія твердого тіла.– 2016.–Т.17.– № 3 – С.363–367.
172. *Сухова Е.В.* Особенности структурообразования композиционных материалов растворно-диффузионного типа / Е.В. Сухова, Ю.В. Сыроватко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2012. – Т. 33 . – С. 371–378.
173. *Сухова Е.В.* Процессы контактного взаимодействия в композиционных материалах с микрокристаллическим наполнителем / Е.В. Сухова, В.А. Сыроватко, Ю.В. Сыроватко // Физическая инженерия поверхности. – 2011.– Т.9.– № 3.– С.269–273.
174. *Сухова Е.В.* Влияние фосфора и молибдена механизм и кинетику формирования границ раздела в композиционных материалах со связкой Fe–

- В–С / Е.В. Суховая, Ю.В. Сыроватко // Вісник Дніпропетр. націон. ун-ту залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна. – 2010. – Вип. 34. – С. 219–225.
175. *Формирование межфазных границ* раздела в двухслойных композиционных покрытиях, полученных методом пропитки / Е.В. Суховая, Н.В. Карпенко, Ю.В. Сыроватко, Н.С. Лябах // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2011. – Вып. 44. – С. 90–96.
176. *Суховая Е.В.* Процессы контактного взаимодействия в композиционных материалах с микрокристаллическим наполнителем / Е.В. Суховая, В.А. Сыроватко, Ю.В. Сыроватко // Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур: Сб. научн. трудов V междунар. конф. – Харьков, 2011. –Т.2. – С. 448–553.
177. *Сыроватко Ю.В.* Структурообразование композиционных материалов, упрочненных квазикристаллами / Ю.В. Сыроватко, Е.В. Суховая // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія Ракетно-космічна техніка. – 2013. – Вип. 17(2). – Т.21. – № 4. – С. 113–121.
178. *Sukhovaya O.V.* Structure formation of conventionally solidified Al–Co–Ni and Al–Fe–Ni quasicrystalline alloys / O.V. Sukhovaya, Yu.V. Syrovatko, K.V. Ustinova // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія Фізика. Радіоелектроніка. – 2014. – Вип 21. – Т.22. – № 1. – С. 112–116.
179. *Сыроватко Ю.В.* Применение статистического метода для анализа структуры и свойств композиционных материалов / Ю.В. Сыроватко // Надтверді композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Тези доп. 8-ї конф. молодих вчених та спеціалістів. – Київ, 2016. – С. 67–69.
180. *Суховая Е.В.* Структурообразование границ раздела в композиционных материалах, армированных квазикристаллическим сплавом-наполнителем Al–Co–Cu / Е.В. Суховая, Ю.В. Сыроватко // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2014. – Вып. 47. – С. 58–65.
181. *Verma A.R.* Crystallography for solid state physics / A.R. Verma, O.N. Srivastava. – New Delhi: Wiley Eastern Limited. – 1987. – 348 p.

182. *Башев В.Ф.* Разработка состава сплава-связки на железной основе для макроготерогенных композиционных материалов / В.Ф. Башев, Е.В. Суховая, Ю.В. Сыроватко // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. Серия «Стародубовские чтения 2016» – 2016. – Вып. 90. – С. 34–39.
183. *Суховая Е.В.* Управление процессами контактного взаимодействия при пропитке макроготерогенных композиционных материалов на основе железа / Е.В. Суховая, Ю.В. Сыроватко // Вісник Українського матеріалознавчого товариства імені І.М. Францевича. – 2016. – Вып. 9. – С. 113–119.
184. *Ниженко В.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Металлургия, 1987. – 208 с.
185. *Башев В.Ф.* Процессы контактного взаимодействия при пропитке квазикристаллических композиционных материалов / В.Ф. Башев, Е.В. Суховая, Ю.В. Сыроватко // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. Серия «Стародубовские чтения 2017». – 2017. – Вып. 96. – С. 24–29.
186. *Synthesis, structure, substructure, residual stresses and properties of Ti–Sr–Ni and Ti–Hf–Ni icosahedral quasicrystals* / V. Azhazha, S. Malykhin, A. Pugachov etc. // Crystal Materials, 2005. ICCM, 2005. – Kharkov, 30 May – 2 June, 2005. – Kharkov, 2005. – P. 26.
187. *Spiridonova I.M.* Structure and properties of phases on boundaries of iron boride-metal matrix / I.M. Spiridonova, E.V. Sukhovaya, Yu.S. Shemelev // Proc. International. oscar Conf. – London: Elsevier. – 1991. – P. 529–532.
188. *Суховая Е.В.* Управление структурой и свойствами износостойких композиционных материалов / Е.В. Суховая, Ю.В. Сыроватко // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2012. – Вып. 45. – С. 86–93.
189. *Суховая Е.В.* Фазовый и структурный состав эвтектических сплавов Fe–C–В, легированных Р и Мо / Е.В. Суховая, Ю.В. Сыроватко Д.И. Старцев // Сучасні проблеми фізики конденсованого стану: Зб. праць II міжнар. наук. конф. – Київ, 2010. – С. 130–132.



190. *Сухова О.В.* Фазові перетворення у сплавах / О.В. Сухова. – Дніпропетровськ: РВВ ДНУ, 2009. – 100 с.
191. *Сухова Е.В.* Особенности растворения твердых фаз наполнителя при пропитке композиционных материалов / Е.В. Сухова, Ю.В. Сыроватко, Д.И. Старцев // Актуальные проблемы физики твердого тела: Материалы V междунар. науч. конф. – Минск, 2011. – Т. 2. – С.378–380.
192. *Ивашев-Мусатов О.С.* Теория вероятностей и математическая статистика / О.С. Ивашев-Мусатов. – М.: Наука, 1979. – 256 с.
193. *Сухова Е.В.* Структурообразование границ раздела в композиционных материалах, армированных квазикристаллическим сплавом-наполнителем Al–Co–Cu / Е.В. Сухова, Ю.В. Сыроватко // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2014. – Вып. 47. – С. 58–65.
194. *Sukhovaya O.* Aluminum-based macroheterogeneous composites strengthened by quasicrystal-containing filler / O. Sukhovaya, N. Karpenko, A. Dyad'kov // Proc. of the 7<sup>th</sup> Int. Conf. “Materials and Coatings for Yu. Syrovatko Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization” (24-28 Sept., 2012, Katsively, Ukraine). – Katsively, 2012. – P. 315.
195. *Sukhova O.* Structure formation of the composites reinforced with crystal, microcrystal and quasicrystal fillers / O. Sykhova, Yu. Syrovatko // Space Technologies: Present and Future: Presentations theses of 6<sup>th</sup> International conf., 23-26 May 2017. – Dnipro, 2017. – P. 176.

## **Додаток А**

### **Результати рентгеноструктурного аналізу**

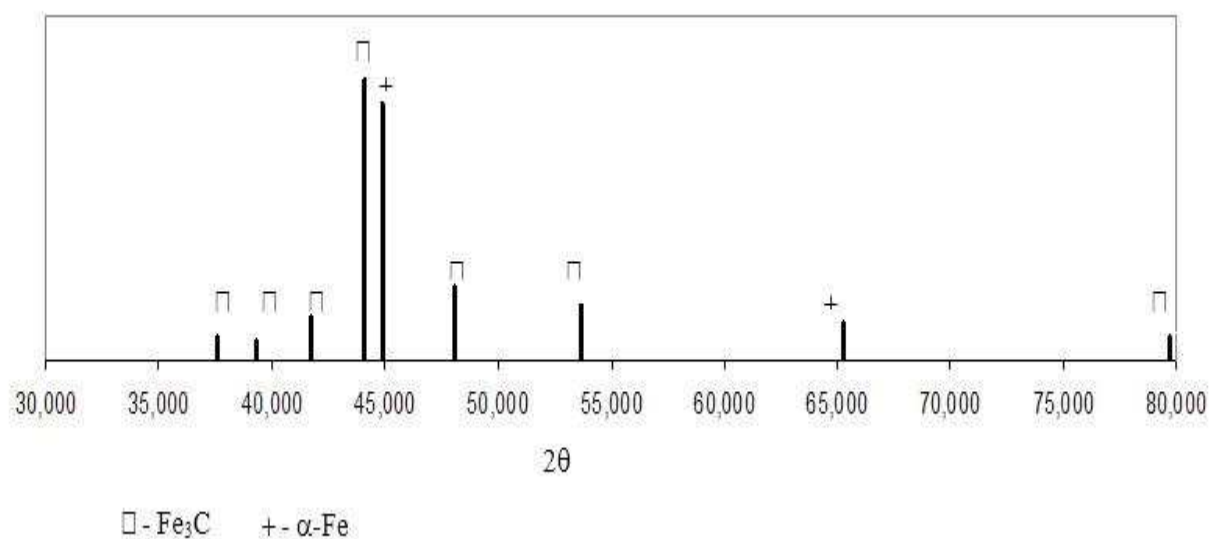


Рис. Д.А.1. Штрих-рентгенограмма сплаву Fe-3%C-1,8%B

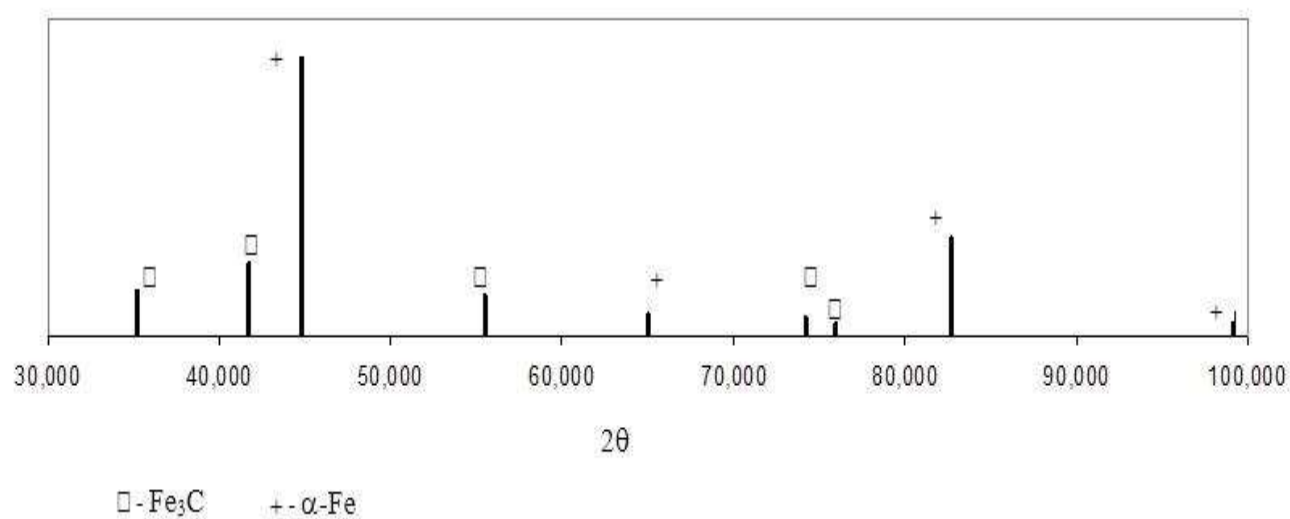


Рис. Д.А.2. Штрих-рентгенограмма сплаву Fe-3%C-1,8%B-1%P

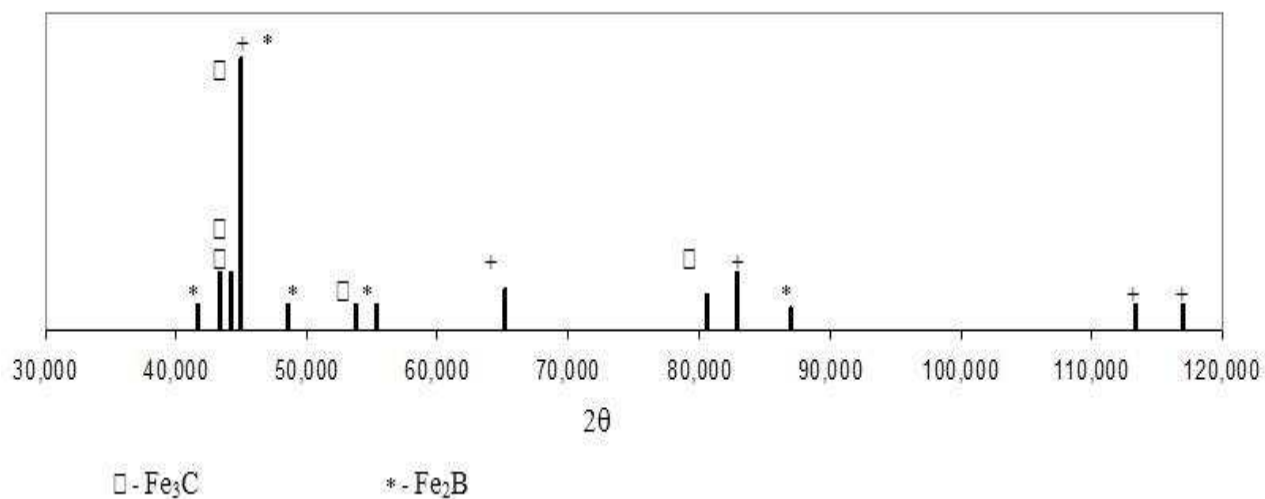


Рис. Д.А.3. Штрих-рентгенограмма сплаву Fe-3%C-1,8%B-1,5%P

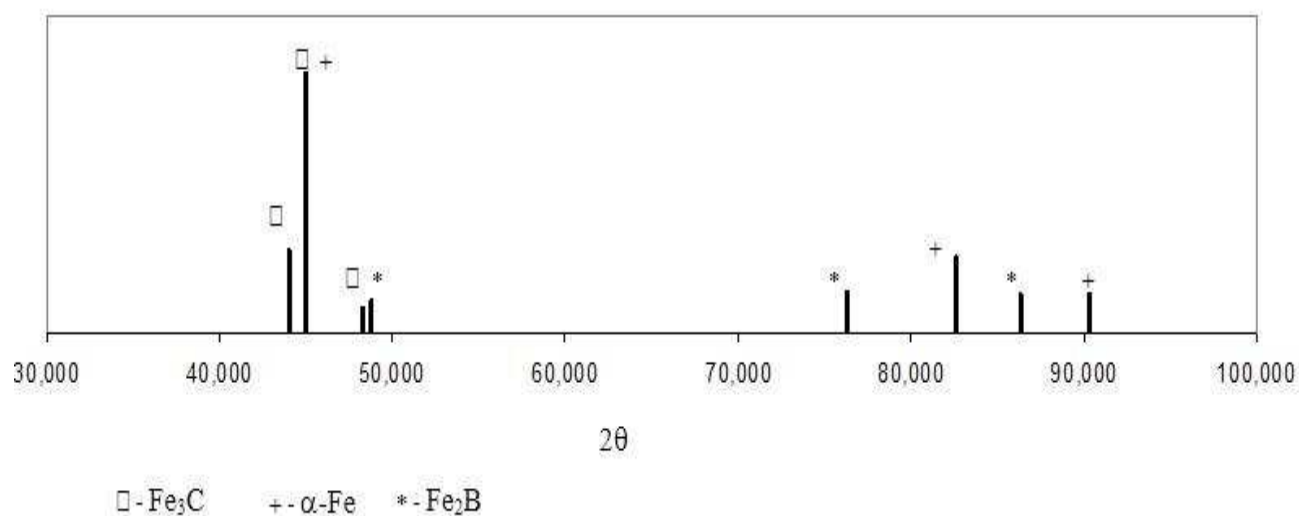


Рис. Д.А.4. Штрих-рентгенограмма сплаву Fe-3%C-1,8%B-3%P

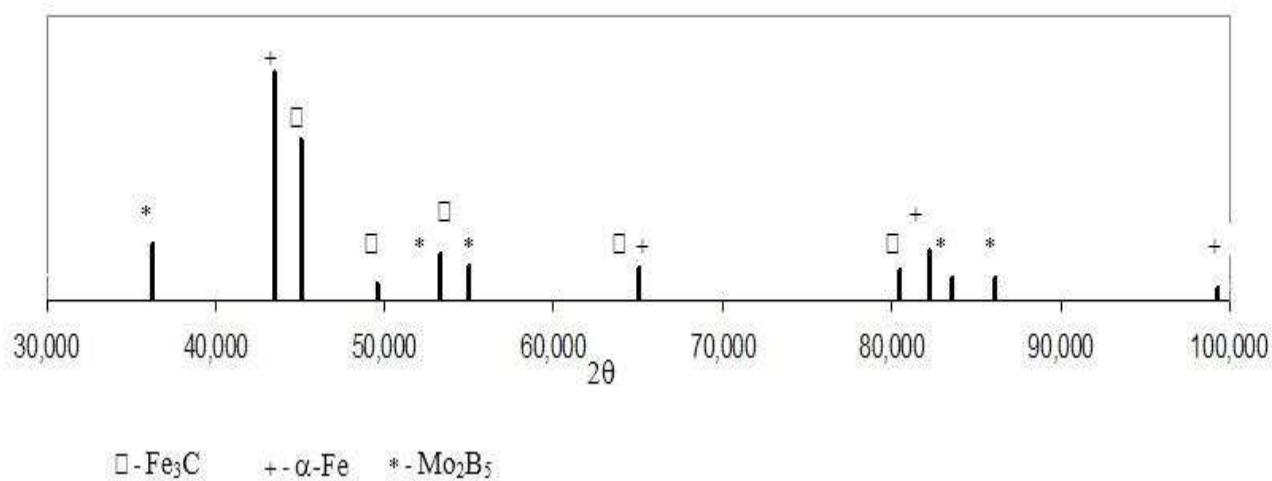


Рис. Д.А.5. Штрих-рентгенограмма сплаву Fe-3%C-1,8%B-1%P-0,5%Mo

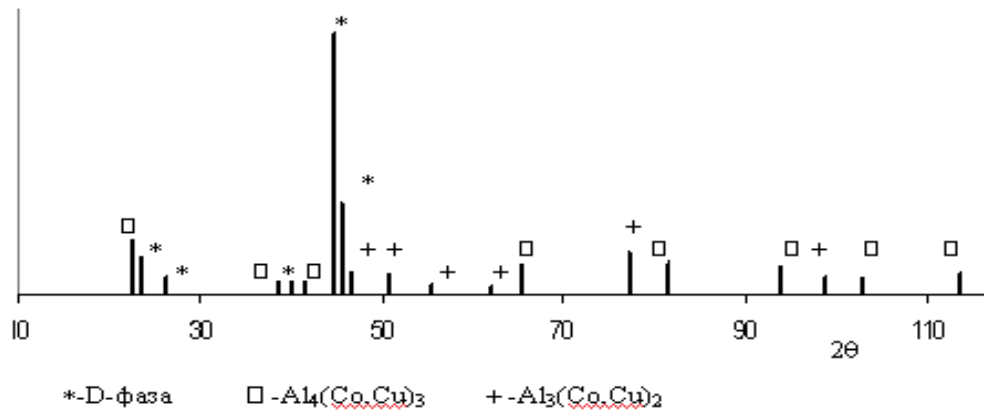


Рис. Д.А.6. Штрих-рентгенограмма сплаву Al–Co–Cu

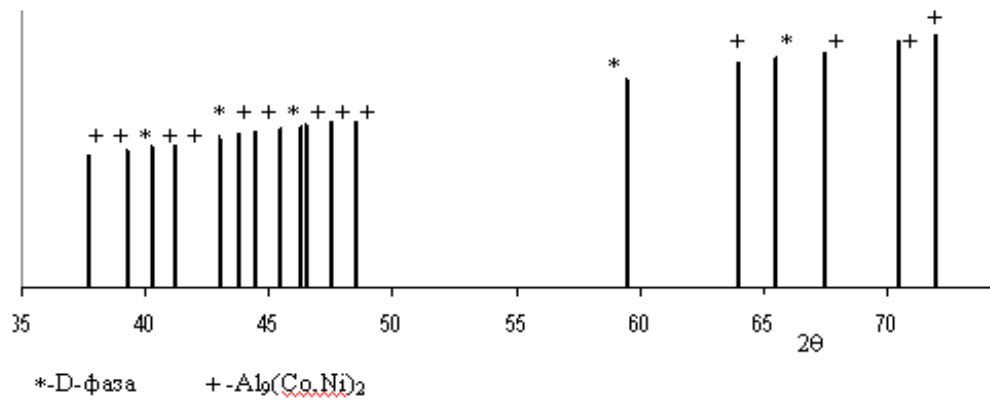


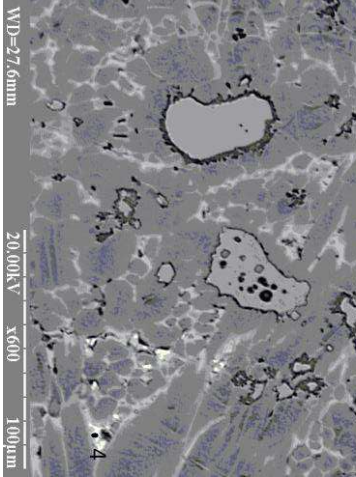
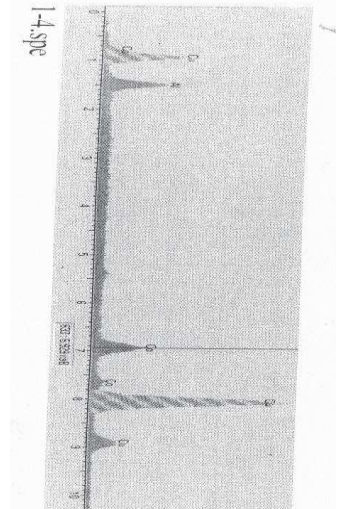
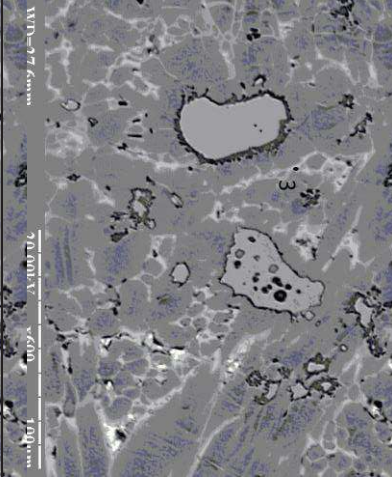
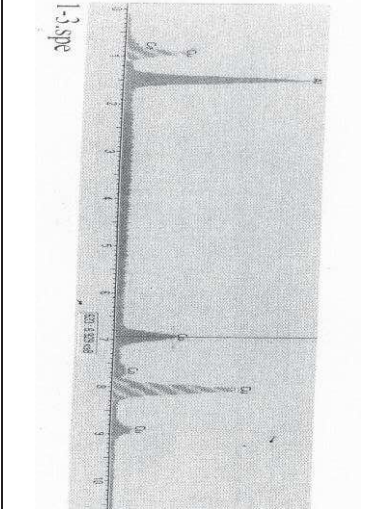
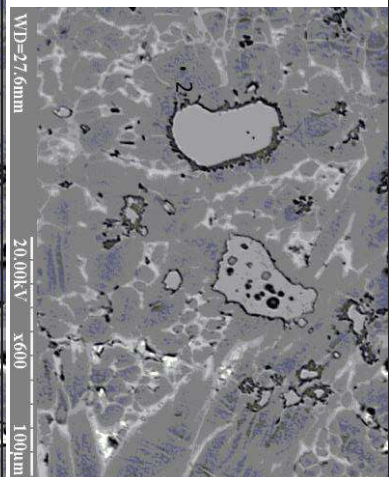
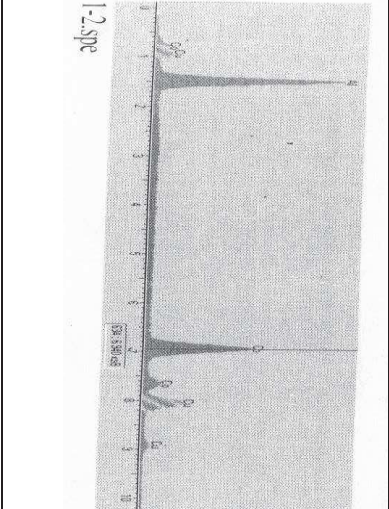
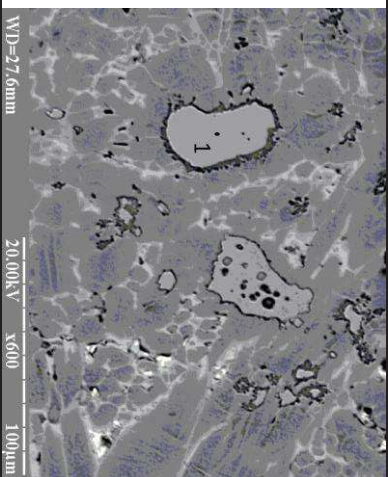
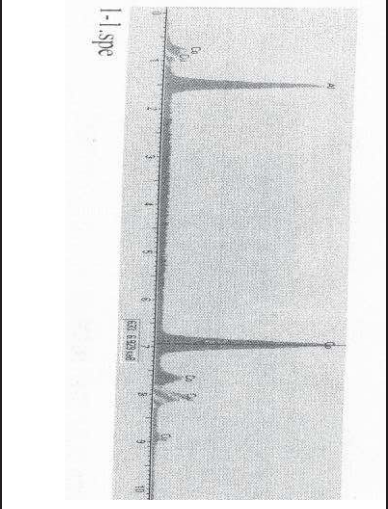
Рис. Д.А.7. Штрих-рентгенограмма сплаву Al–Co–Ni

## **Додаток Б**

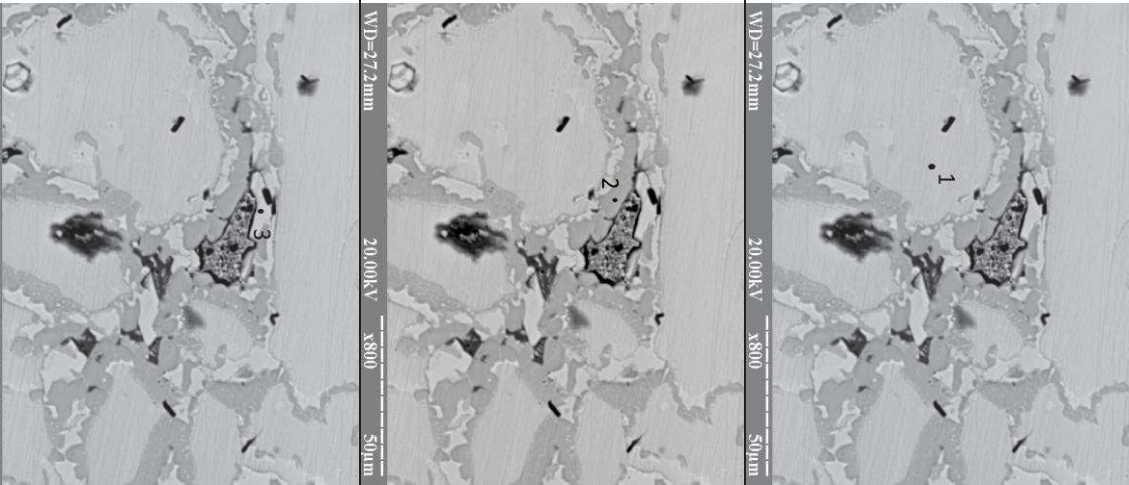
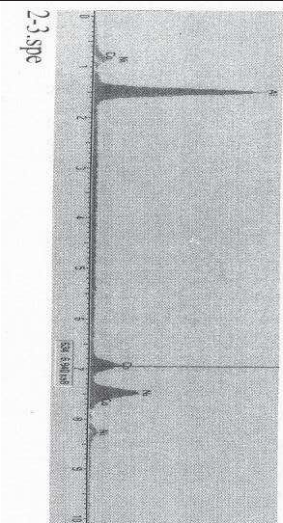
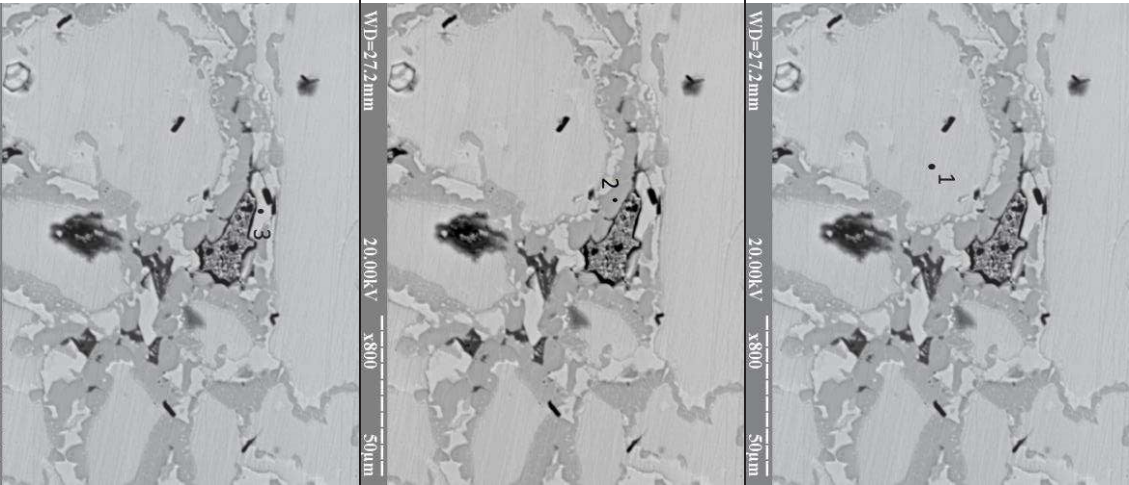
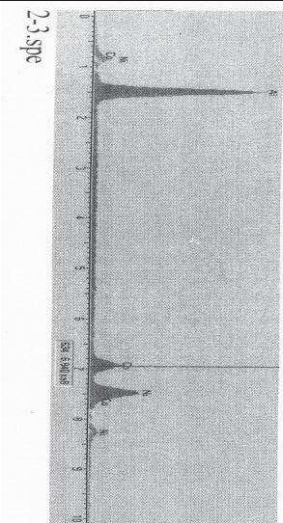
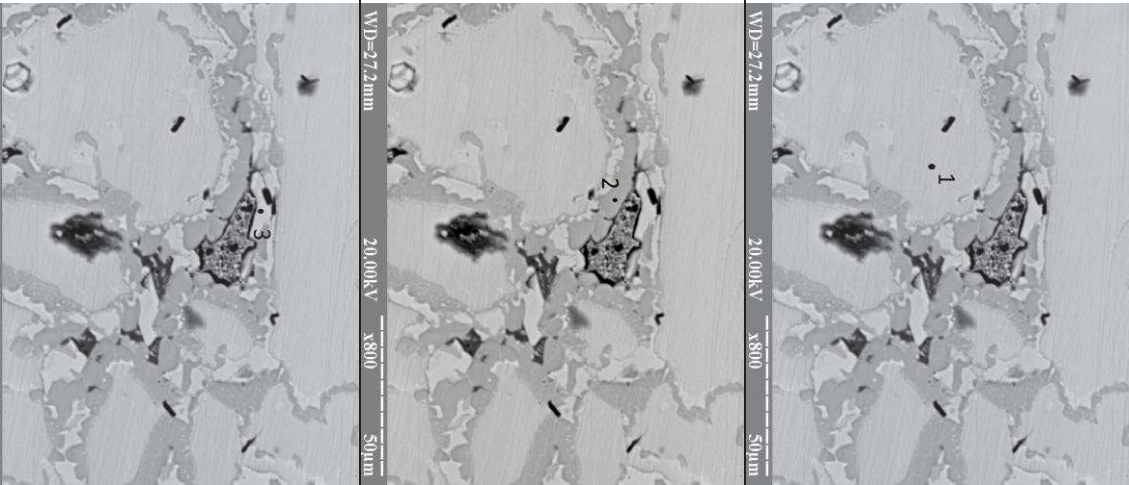
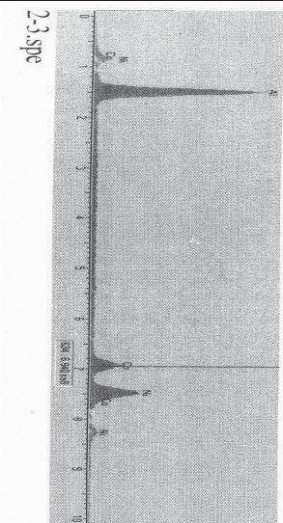
### **Результати мікрорентгеноспектрального аналізу**



Результати рентгеноспектрального аналізу сплаву Al-Co-Cu  
Таблиця Д.Б.1

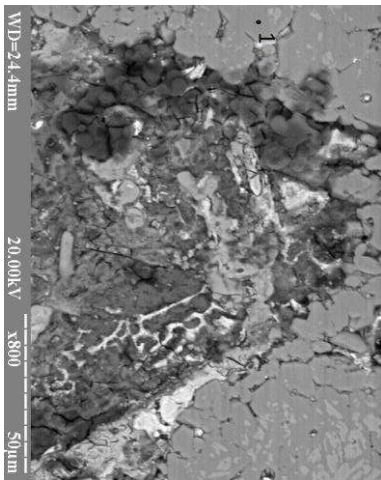
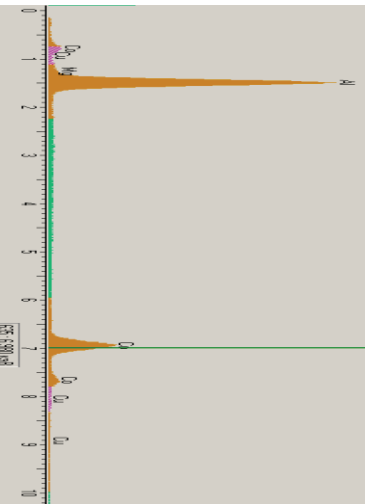
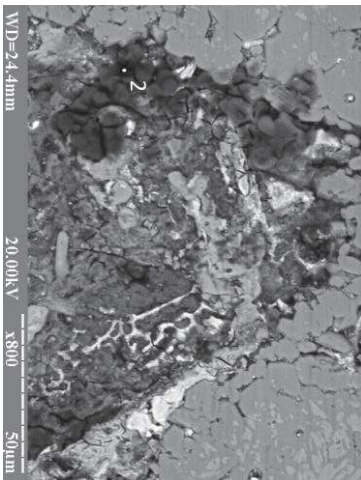
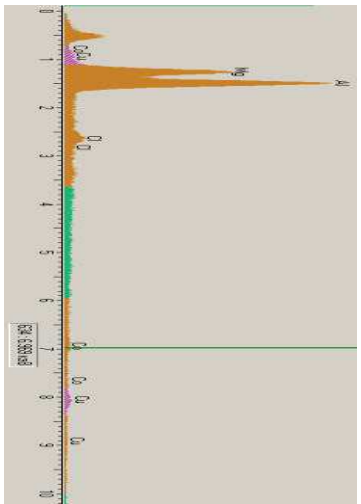
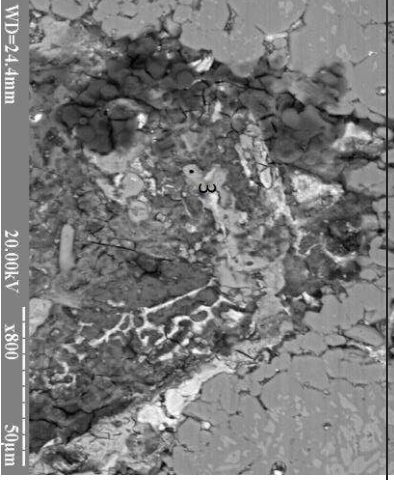
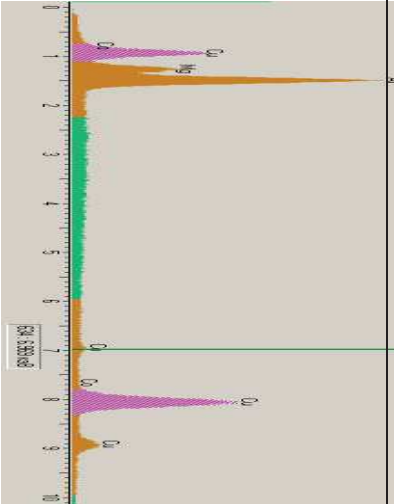
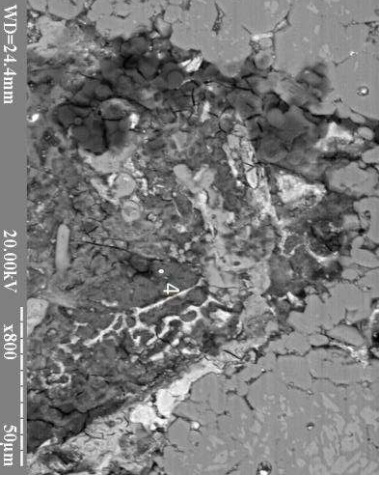
| Місце проби                                                                         |       |       | Спектр                                                                               |       |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| Al                                                                                  | Co    | Cu    | Al                                                                                   | Co    | Еле   |
| 15,32                                                                               | 9,78  | 74,90 | 36,73                                                                                | 13,62 | Ваг   |
| 29,69                                                                               | 8,85  | 61,46 | 57,38                                                                                | 9,71  | Ат. % |
|    |       |       |    |       |       |
|   |       |       |   |       |       |
|  |       |       |  |       |       |
|  |       |       |  |       |       |
| Al                                                                                  | Co    | Cu    | Al                                                                                   | Co    | Cu    |
| 43,18                                                                               | 35,73 | 21,09 | 34,03                                                                                | 51,36 | 14,61 |
| 62,99                                                                               | 24,02 | 12,99 | 53,39                                                                                | 36,86 | 9,75  |

Результати рентгеноспектрального аналізу сплаву Al-Co-Ni  
Таблиця Д.Б.2

| Місце проби                                                                        |       |       | Спектр                                                                              |       |       |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| Al                                                                                 | Co    | Ni    | Al                                                                                  | Co    | Ni    |
| 54,18                                                                              | 15,16 | 30,66 | 63,95                                                                               | 24,83 | 11,22 |
| 72,04                                                                              | 9,32  | 18,64 | 79,53                                                                               | 14,09 | 6,38  |
|  |       |       |  |       |       |
| Al                                                                                 | Co    | Ni    | Al                                                                                  | Co    | Ni    |
| 54,18                                                                              | 15,16 | 30,66 | 63,95                                                                               | 24,83 | 11,22 |
| 72,04                                                                              | 9,32  | 18,64 | 79,53                                                                               | 14,09 | 6,38  |
|  |       |       |  |       |       |
| Al                                                                                 | Co    | Ni    | Al                                                                                  | Co    | Ni    |
| 50,38                                                                              | 33,87 | 15,75 | 68,75                                                                               | 21,32 | 9,93  |
|  |       |       |  |       |       |

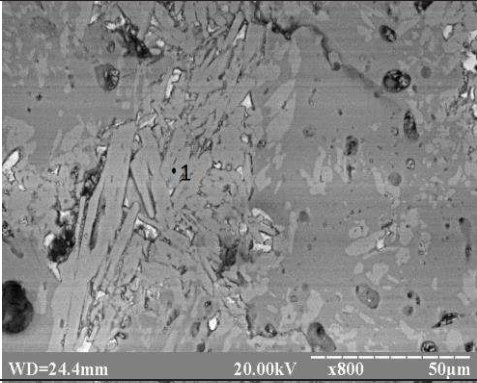
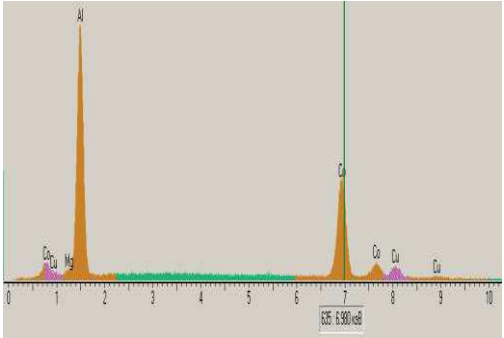
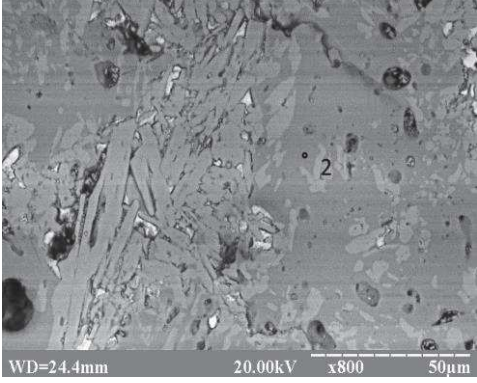
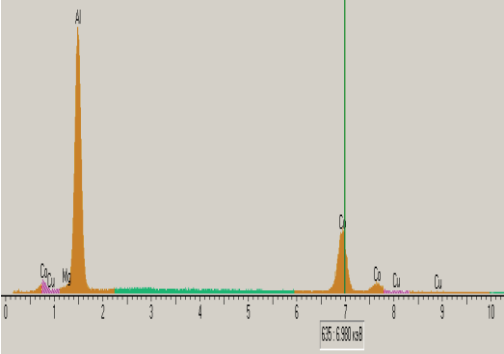


Результати рентгеноспектрального аналізу сплаву Al-Mg/Al-Co-Cu  
Таблиця Д.Б.3

| Місце проби                                                                         |       |       | Спектр                                                                               |       |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
|  |       |       |  |       |       |
|  |       |       |  |       |       |
|   |       |       |   |       |       |
|    |       |       |    |       |       |
| Al                                                                                  | Co    | Mg    | Al                                                                                   | Co    | Mg    |
| 90,50                                                                               | 1,89  | 7,34  | 39,39                                                                                | 47,03 | 13,58 |
| 91,00                                                                               | 0,87  | 8,15  | 51,77                                                                                | 32,09 | 16,85 |
| Al                                                                                  | Co    | Mg    | Al                                                                                   | Co    | Mg    |
| 67,11                                                                               | 8,89  | 24,00 | 68,60                                                                                | 4,13  | 27,27 |
| Al                                                                                  | Co    | Mg    | Al                                                                                   | Co    | Mg    |
| 65,87                                                                               | 33,13 | 1,00  | 80,26                                                                                | 18,42 | 1,32  |
| Еле                                                                                 |       |       | Ваг                                                                                  |       |       |
|                                                                                     |       |       | Ат. %                                                                                |       |       |

Таблиця Д.Б.4

Результати рентгеноспектрального аналізу сплаву Al–Mg/Al–Co–Cu

| Еле |       |       | Місце проби                                                                        | Спектр                                                                              |
|-----|-------|-------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Ваг | Ат. % |       |                                                                                    |                                                                                     |
| Cu  | 6,97  | 3,84  |   |   |
| Co  | 35,31 | 20,90 |                                                                                    |                                                                                     |
| Al  | 58,30 | 75,26 |                                                                                    |                                                                                     |
|     |       |       |                                                                                    |                                                                                     |
| Cu  | 0,39  | 0,30  |  |  |
| Co  | 33,44 | 18,60 |                                                                                    |                                                                                     |
| Al  | 65,82 | 81,1  |                                                                                    |                                                                                     |
|     |       |       |                                                                                    |                                                                                     |

## **Додаток В**

**Статистичні ряди для композиційних матеріалів зміцнених  
кристалічним і мікрокристалічним наповнювачем**

Таблиця Д.В.1

Статистичні ряди для композиційних матеріалів, зміцнених кристалічним наповнювачем W–C, отримані за результатами сканування і регресійних перетворень

| № з/п | Кристалічний наповнювач W–C |     |                              |      |                         |     |                              |      |
|-------|-----------------------------|-----|------------------------------|------|-------------------------|-----|------------------------------|------|
|       | Зв'язка Fe–C–B–P            |     |                              |      | Зв'язка Fe–C–B–P–Mo     |     |                              |      |
|       | Розмір–<br>ширина, мкм      |     | Розмір – площа,<br>відн. од. |      | Розмір –<br>ширина, мкм |     | Розмір – площа,<br>відн. од. |      |
| 1     | 2                           | 3   | 4                            | 5    | 6                       | 7   | 8                            | 9    |
| 1     | 89                          | 409 | 89                           | 1,88 | 92                      | 253 | 92                           | 1,61 |
| 2     | 89                          | 291 | 89                           | 1,68 | 92                      | 234 | 92                           | 1,44 |
| 3     | 146                         | 206 | 146                          | 1,38 | 149                     | 174 | 149                          | 1,25 |
| 4     | 146                         | 321 | 146                          | 1,56 | 149                     | 210 | 149                          | 1,41 |
| 5     | 194                         | 178 | 194                          | 1,26 | 166                     | 173 | 166                          | 1,29 |
| 6     | 194                         | 126 | 194                          | 1,19 | 166                     | 144 | 166                          | 1,22 |
| 7     | 231                         | 266 | 231                          | 1,11 | 277                     | 166 | 277                          | 0,94 |
| 8     | 231                         | 125 | 231                          | 1,17 | 277                     | 113 | 277                          | 0,99 |
| 9     | 242                         | 140 | 242                          | 1,02 | 335                     | 114 | 335                          | 0,80 |
| 10    | 242                         | 214 | 242                          | 0,85 | 335                     | 131 | 335                          | 0,66 |
| 11    | 270                         | 149 | 270                          | 0,81 | 367                     | 111 | 367                          | 0,65 |
| 12    | 270                         | 118 | 270                          | 1,07 | 367                     | 104 | 367                          | 0,85 |
| 13    | 323                         | 152 | 323                          | 1,11 | 393                     | 111 | 393                          | 0,96 |
| 14    | 323                         | 172 | 323                          | 0,96 | 393                     | 125 | 393                          | 0,83 |
| 15    | 325                         | 62  | 325                          | 0,65 | 461                     | 74  | 461                          | 0,51 |
| 16    | 325                         | 179 | 325                          | 0,56 | 461                     | 115 | 461                          | 0,44 |
| 17    | 346                         | 146 | 346                          | 0,79 | 481                     | 101 | 481                          | 0,63 |
| 18    | 346                         | 78  | 346                          | 1,08 | 481                     | 81  | 481                          | 0,86 |
| 19    | 376                         | 145 | 376                          | 0,99 | 491                     | 106 | 491                          | 0,83 |
| 20    | 376                         | 136 | 376                          | 0,70 | 491                     | 98  | 491                          | 0,59 |
| 21    | 425                         | 92  | 425                          | 0,47 | 506                     | 92  | 506                          | 0,42 |
| 22    | 425                         | 92  | 425                          | 0,58 | 506                     | 85  | 506                          | 0,52 |



| 1                            | 2             | 3             | 4   | 5            | 6             | 7             | 8   | 9            |
|------------------------------|---------------|---------------|-----|--------------|---------------|---------------|-----|--------------|
| 23                           | 455           | 153           | 455 | 0,78         | 567           | 108           | 567 | 0,68         |
| 24                           | 455           | 68            | 455 | 0,84         | 567           | 75            | 567 | 0,74         |
| 25                           | 469           | 91            | 469 | 0,70         | 710           | 75            | 710 | 0,54         |
| 26                           | 469           | 149           | 469 | 0,57         | 710           | 94            | 710 | 0,45         |
| 27                           | 507           | 63            | 507 | 0,56         | 416           | 87            | 416 | 0,63         |
| 28                           | 507           | 95            | 507 | 0,63         | 416           | 108           | 416 | 0,72         |
| 29                           | 535           | 111           | 535 | 0,62         | 457           | 104           | 457 | 0,69         |
| 30                           | 535           | 95            | 535 | 0,59         | 457           | 104           | 457 | 0,66         |
| 31                           | 565           | 58            | 565 | 0,59         | 470           | 83            | 470 | 0,67         |
| 32                           | 565           | 119           | 565 | 0,65         | 470           | 112           | 470 | 0,74         |
| 33                           | 610           | 90            | 610 | 0,60         | 497           | 100           | 497 | 0,70         |
| 34                           | 610           | 44            | 610 | 0,49         | 497           | 74            | 497 | 0,57         |
| 35                           | 630           | 121           | 630 | 0,41         | 538           | 112           | 538 | 0,46         |
| 36                           | 630           | 76            | 630 | 0,51         | 538           | 85            | 538 | 0,57         |
| 37                           | 650           | 63            | 650 | 0,66         | 552           | 84            | 552 | 0,75         |
| 38                           | 650           | 91            | 650 | 0,68         | 552           | 93            | 552 | 0,77         |
| 39                           | 688           | 92            | 688 | 0,49         | 579           | 95            | 579 | 0,56         |
| 40                           | 688           | 55            | 688 | 0,33         | 579           | 78            | 579 | 0,38         |
| 41                           | 717           | 73            | 717 | 0,37         | 619           | 81            | 619 | 0,42         |
| 42                           | 717           | 108           | 717 | 0,57         | 619           | 103           | 619 | 0,64         |
| Середнє,<br>МКМ              | <b>418,71</b> | <b>133,65</b> |     | <b>0,82</b>  | <b>434,43</b> | <b>113,50</b> |     | <b>0,76</b>  |
| Довірчий<br>інтервал,<br>МКМ | <b>28,313</b> | <b>11,734</b> |     | <b>0,055</b> | <b>24,140</b> | <b>6,410</b>  |     | <b>0,060</b> |

Таблиця Д.В.2

Статистичні ряди для композиційних матеріалів, зміцнених мікрокристалічним наповнювачем W–C, отримані за результатами сканування і регресійних перетворень

| № з/п | Мікрокристалічний наповнювач W–C |     |                           |      |                       |    |                        |      |
|-------|----------------------------------|-----|---------------------------|------|-----------------------|----|------------------------|------|
|       | Зв'язка Fe–C–B–P                 |     |                           |      | Зв'язка Fe–C–B–P–Mo   |    |                        |      |
|       | Діаметр – ширина, мкм            |     | Діаметр – площа, відн.од. |      | Діаметр – ширина, мкм |    | Діаметр–площа відн.од. |      |
| 1     | 2                                | 3   | 4                         | 5    | 6                     | 7  | 8                      | 9    |
| 1     | 380                              | 110 | 380                       | 0,87 | 304                   | 94 | 304                    | 0,71 |
| 2     | 380                              | 128 | 380                       | 0,80 | 304                   | 89 | 304                    | 0,66 |
| 3     | 364                              | 111 | 364                       | 0,71 | 304                   | 98 | 304                    | 0,57 |
| 4     | 364                              | 112 | 364                       | 0,74 | 304                   | 91 | 304                    | 0,59 |
| 5     | 417                              | 117 | 417                       | 0,78 | 326                   | 93 | 326                    | 0,65 |
| 6     | 417                              | 97  | 417                       | 0,77 | 326                   | 86 | 326                    | 0,64 |
| 7     | 384                              | 115 | 384                       | 0,68 | 351                   | 96 | 351                    | 0,52 |
| 8     | 384                              | 120 | 384                       | 0,65 | 351                   | 82 | 351                    | 0,49 |
| 9     | 415                              | 100 | 415                       | 0,71 | 343                   | 94 | 343                    | 0,58 |
| 10    | 415                              | 121 | 415                       | 0,77 | 343                   | 86 | 343                    | 0,62 |
| 11    | 374                              | 120 | 374                       | 0,73 | 367                   | 94 | 367                    | 0,53 |
| 12    | 374                              | 111 | 374                       | 0,64 | 367                   | 79 | 367                    | 0,47 |
| 13    | 405                              | 124 | 405                       | 0,68 | 421                   | 89 | 421                    | 0,48 |
| 14    | 405                              | 105 | 405                       | 0,78 | 421                   | 80 | 421                    | 0,55 |
| 15    | 461                              | 99  | 461                       | 0,69 | 459                   | 84 | 459                    | 0,50 |
| 16    | 461                              | 110 | 461                       | 0,59 | 459                   | 75 | 459                    | 0,43 |
| 17    | 514                              | 86  | 514                       | 0,56 | 452                   | 87 | 452                    | 0,45 |
| 18    | 514                              | 98  | 514                       | 0,67 | 452                   | 78 | 452                    | 0,53 |
| 19    | 512                              | 103 | 512                       | 0,69 | 468                   | 80 | 468                    | 0,54 |
| 20    | 512                              | 89  | 512                       | 0,61 | 468                   | 79 | 468                    | 0,47 |
| 21    | 539                              | 105 | 539                       | 0,55 | 481                   | 82 | 481                    | 0,43 |
| 1     | 2                                | 3   | 4                         | 5    | 6                     | 7  | 8                      | 9    |
| 22    | 539                              | 98  | 539                       | 0,63 | 481                   | 77 | 481                    | 0,50 |
| 23    | 558                              | 89  | 558                       | 0,67 | 504                   | 76 | 504                    | 0,53 |
| 24    | 558                              | 104 | 558                       | 0,61 | 504                   | 81 | 504                    | 0,48 |
| 25    | 605                              | 85  | 605                       | 0,50 | 504                   | 75 | 504                    | 0,42 |

|                              |               |              |     |              |               |              |     |              |
|------------------------------|---------------|--------------|-----|--------------|---------------|--------------|-----|--------------|
| 26                           | 605           | 85           | 605 | 0,53         | 504           | 78           | 504 | 0,45         |
| 27                           | 566           | 99           | 566 | 0,64         | 481           | 77           | 481 | 0,52         |
| 28                           | 566           | 82           | 566 | 0,62         | 481           | 84           | 481 | 0,51         |
| 29                           | 595           | 90           | 595 | 0,50         | 508           | 71           | 508 | 0,41         |
| 30                           | 595           | 95           | 595 | 0,49         | 508           | 82           | 508 | 0,40         |
| 31                           | 613           | 81           | 613 | 0,56         | 513           | 74           | 513 | 0,46         |
| 32                           | 613           | 97           | 613 | 0,59         | 513           | 81           | 513 | 0,49         |
| 33                           | 586           | 94           | 586 | 0,53         | 527           | 69           | 527 | 0,42         |
| 34                           | 586           | 86           | 586 | 0,47         | 527           | 84           | 527 | 0,38         |
| 35                           | 622           | 98           | 622 | 0,51         | 526           | 72           | 526 | 0,43         |
| 36                           | 622           | 84           | 622 | 0,59         | 526           | 79           | 526 | 0,49         |
| 37                           | 633           | 83           | 633 | 0,54         | 549           | 71           | 549 | 0,45         |
| 38                           | 633           | 93           | 633 | 0,47         | 549           | 81           | 549 | 0,39         |
| 39                           | 603           | 79           | 603 | 0,51         | 558           | 70           | 558 | 0,40         |
| 40                           | 603           | 90           | 603 | 0,60         | 558           | 77           | 558 | 0,48         |
| 41                           | 639           | 91           | 639 | 0,59         | 579           | 74           | 579 | 0,47         |
| 42                           | 639           | 79           | 639 | 0,51         | 579           | 76           | 579 | 0,41         |
| 43                           | 678           | 92           | 678 | 0,47         | 614           | 69           | 614 | 0,38         |
| 44                           | 678           | 87           | 678 | 0,54         | 614           | 74           | 614 | 0,44         |
| 45                           | 697           | 79           | 697 | 0,58         | 652           | 73           | 652 | 0,46         |
| 46                           | 697           | 92           | 697 | 0,52         | 652           | 68           | 652 | 0,41         |
| 47                           | 709           | 78           | 709 | 0,45         | 673           | 71           | 673 | 0,35         |
| 48                           | 709           | 78           | 709 | 0,48         | 673           | 70           | 673 | 0,38         |
| 49                           | 722           | 87           | 722 | 0,54         | 708           | 71           | 708 | 0,42         |
| 50                           | 722           | 72           | 722 | 0,52         | 708           | 63           | 708 | 0,40         |
| 51                           | 727           | 81           | 727 | 0,43         | 735           | 73           | 735 | 0,33         |
| 52                           | 727           | 85           | 727 | 0,43         | 735           | 65           | 735 | 0,33         |
| Середнє,<br>мкм              | <b>550,68</b> | <b>96,08</b> |     | <b>0,60</b>  | <b>496,50</b> | <b>79,26</b> |     | <b>0,48</b>  |
| Довірчий<br>інтервал,<br>мкм | <b>16,193</b> | <b>1,933</b> |     | <b>0,015</b> | <b>16,512</b> | <b>1,169</b> |     | <b>0,012</b> |

## **Додаток Г**

### **Довідка про впровадження результатів дисертаційної роботи**

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор

з науково-педагогічної роботи

Дніпропетровського національного

університету імені Олеся Гончара

Чернецький С.О.

2017 р.



## ДОВІДКА

про впровадження результатів дисертаційної роботи здобувача Сироватко Ю.В. на тему «Нерівноважні процеси формування границь поділу між розплавленими металами і твердими фазами різної структури» у навчальний процес кафедри експериментальної фізики та фізики металів.

Наукові результати та технічні рішення, що отримані Сироватко Юлією Володимирівною у рамках дисертаційної роботи на тему: «Нерівноважні процеси формування границь поділу між розплавленими металами і твердими фазами різної структури», впроваджені у навчальний процес на кафедрі експериментальної фізики та фізики металів у дисципліни «Фазові перетворення в конденсованих середовищах», «Фізика атома», «Термодинаміка та кінетика фазових перетворень», а також використовуються при виконанні студентами кафедри магістерських, дипломних та випускних робіт бакалаврів.

Завідуючий кафедри  
експериментальної фізики  
та фізики металів,  
д. ф.-м. н., проф.

Башев В.Ф.