

Міністерство освіти і науки України
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

СИРОВАТКО ЮЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 538.97:536.77: 538.911

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Дніпро – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара
МОН України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Сухова Олена Вікторівна,
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара, м. Дніпро,
професор кафедри експериментальної фізики
та фізики металів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Лисенко Олександр Борисович,
Дніпровський державний технічний університет,
м. Кам'янське,
завідувач кафедри фізики конденсованого стану;

доктор фізико-математичних наук, доцент
Штапенко Едуард Пилипович,
Дніпропетровський національний університет
залізничного транспорту
імені академіка В. Лазаряна, м. Дніпро,
завідувач кафедри фізики

Захист відбудеться «2» лютого 2018 р. о 14¹⁵ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02 Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпро, вул. Наукова, 9, корп. 12, ауд. 512.

З дисертацією можна ознайомитися у Науковій бібліотеці Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49050, м. Дніпро, вул. Казакова, 8.

Автореферат розісланий «23» грудня 2017 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 08.051.02



О.М. Галдіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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, очевидною 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, мікорентгеноспектральний 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 зносу, 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 металу, 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 [3] здійснено за допомогою к.ф.-м.н. Карпенко Н.В., рентгеноструктурний аналіз [6, 7, 15] – разом з інж. Головкин 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); 7th 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-ї 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, визначено об'єкт та предмет дослідження, перелічено методи дослідження, відзначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, наведено відомості про апробацію та публікації, а також структуру дисертаційної роботи.

У **першому розділі «Закономірності нерівноважних процесів на границях поділу розчинно-дифузійного типу»** наведено огляд літератури за темою дисертаційної роботи. Розглянуто основні закономірності контактної взаємодії металевих розплавів з твердими тілами, змочування твердих тіл рідкими металами. Проаналізовано механізм та кінетику розчинення твердих фаз та фактори, що впливають на розчинність. Показано, що на швидкість розчинення фаз впливають їх фізичні властивості, величина поверхневого натягу, об'єм речовини, атомний об'ємний фактор, частота коливань атомів, будова атомів твердого тіла, що розчиняється. Розглянуто методи дослідження процесів змочування та розчинення, а саме метод краплі і метод просочення. Також описано характеристики структури та властивості кристалічних і мікрокристалічних сплавів W–C, квазікристалічних сплавів Al–Co–Cu і Al–Co–Ni. Аналіз літературних відомостей про дослідження процесів контактної взаємодії з урахуванням вихідної структури твердого сплаву показав, що цій проблемі приділено недостатньо уваги. Неповністю розкриті

питання щодо методів регулювання процесами контактної взаємодії евтектичних кристалів сплаву W–C з розплавами на основі заліза шляхом введення легуючих елементів до складу контактуючих фаз та впливу швидкості охолодження твердих фаз на інтенсивність процесів контактної взаємодії. У літературі при вивченні процесів контактної взаємодії мікрокристалічних фаз з розплавами питання про вплив їх структури та розмірів висвітлені не у повному обсязі.

Також у літературі не знайдено відомостей про контактну взаємодію квазікристалічних сплавів Al–Co–Cu і Al–Co–Ni з розплавленими металами. Показано, що характер розчинення може бути пов'язаний з надлишковою теплоємністю квазікристалічної фази, яка зростає з температурою.

У другому розділі «Методика експерименту» викладено методологію експериментальних досліджень. Процеси контактної взаємодії досліджували за методом краплі й просочення. Зону контактної взаємодії вивчали на шліфах, виготовлених у поперечному перерізі краплі на підкладці, або у довільному перерізі зразків композиційних матеріалів після просочення, із застосуванням методів металографічного аналізу і рентгеноспектрального мікроаналізу.

Для визначення відносного вмісту фаз і ширини зон контактної взаємодії застосовували статистичний метод. Для цього сканували цифрові мікрофотографії поперечного перерізу краплі на підкладці з однаковою густиною пікселів. Отриманий цифровий знімок трансформували у двовірну цифрову матрицю (рис. 1).

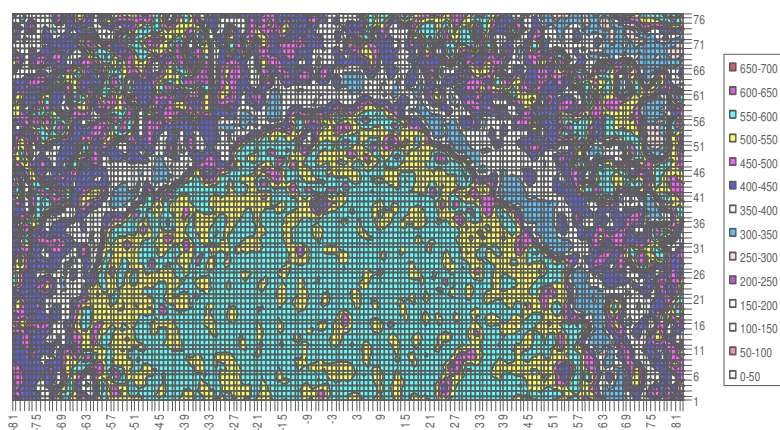


Рис. 1. Приклад двовірної кольорової інтерпретації цифрової матриці зони контактної взаємодії

Далі аналізували розподіл густини ймовірності P значень інтенсивності I відбитого світла від поверхні шліфа. Після логарифмування та апроксимації явно виражених ділянок кривої густини розподілу, знаходили параметри розподілу для кожної гаусіани та будували криві теоретичного розподілу (рис. 2). Кожна гаусіана відповідала певній фазі в структурі границі поділу. Для визначення відносного вмісту фаз у зоні контактної взаємодії знаходили відношення площі відповідної гаусіани до сумарної площі всіх гаусіан. Ширину зон контактної взаємодії визначали за графіками залежності інтенсивності відбитого світла від координати перерізу поверхні поділу шліфа. Найбільш осцилюючі ділянки кривої відповідали багатозонній структурі зон контактної взаємодії.

Мікроструктуру сплавів досліджували на оптичних мікроскопах «GX-51», «Неофот», «Епітіп-2», «МІМ-8». Кількісні металографічні дослідження проводили на

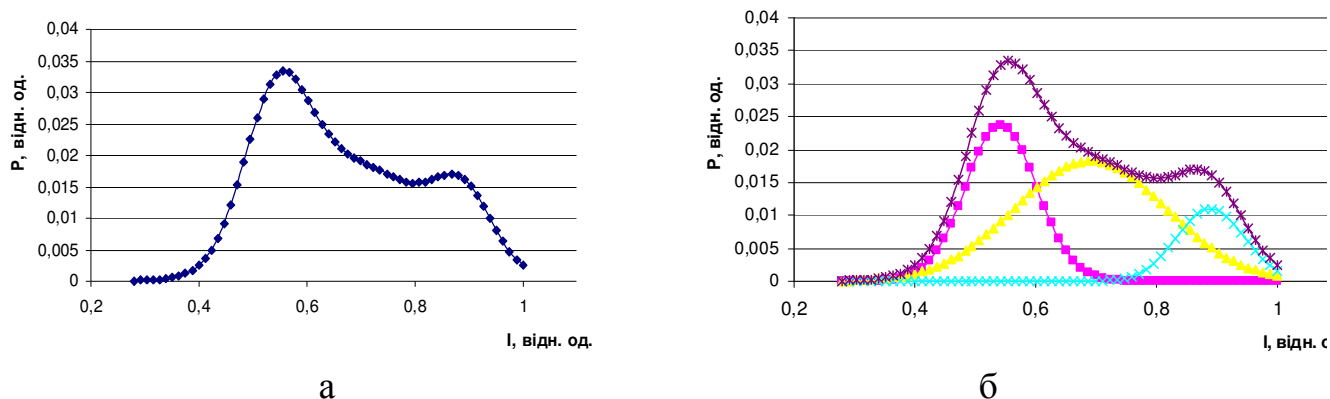


Рис. 2. Приклад аналізу зон контактної взаємодії за допомогою статистичного методу: а – сумарний розподіл; б – складові гаусіани у сумарному розподілі

структурному аналізаторі «Епиквант». Фазові складові ідентифікували за методом рентгеноструктурного аналізу шляхом зйомки порошкових дифрактограм на апаратах ДРОН-УМ1 і HZG-4A у відфільтрованому K_{α} -залізному і мідному випромінюваннях. Середній хімічний склад визначали за допомогою рентгенофлюоресцентного аналізу на портативному рентгенівському аналізаторі S1 Turbo SD-R. Рентгеноспектральний мікроаналіз виконували на електронному скануючому мікроскопі JSM-6490LV, на приладах МС-46, РЕММА102-02, на мікроскопі-мікроаналізаторі «Камебакс». Температури фазових перетворень, що відбуваються у сплавах, визначали за допомогою диференціального термічного аналізу. МікродюрOMETричний аналіз проводили на приладах Durascan 20, ПМТ-3.

Композиційні матеріали отримували методом пічного просочення за температури, яка на 30–50 К перевищувала температуру плавлення зв'язки на протязі 30–60 хвилин. Сплави-наповнювачі попередньо подрібнювали на фракції 0,2–2,5 мм. Мікрокристалічні сплави-наповнювачі виготовляли методом термовідцентрового розпилення обертового стрижня. Випробування на абразивний знос виконували на установці НК-М, на газоабразивний знос – на ОБ-876. Швидкість корозії вивчали гравіметричним методом у розчинах 0,5н H_2SO_4 , 5н H_3PO_4 , 0,8н HNO_3 , 1н HCl . Склад агресивних середовищ підбирали з метою вивчення корозійних процесів, які відбуваються з киснево-водневою деполяризацією. Експерименти проводили за температури 295 ± 2 К впродовж 4 годин. Швидкість корозії вимірювали щогодини.

У третьому розділі «Нерівноважні процеси на границях поділу між розплавленими металами і твердими фазами з кристалічною, мікрокристалічною та квазікристалічною структурою» дисертації представлено експериментальні дослідження закономірностей формування структури та властивостей границь поділу між кристалічними, мікрокристалічними, квазікристалічними фазами і розплавами на основі заліза, міді і алюмінію. В якості розплавів, що змочують кристалічну і мікрокристалічну підкладки, виготовлені з евтектичного сплаву W-C, було обрано сплави Fe-3% C-1,8% B-1% P і Fe-1,8% B-3% C-1% P-0,5% Mo. Такий вибір обумовлений тим, що введення фосфору більше 1,5 % у сплави Fe-C-B евтектичного складу спричиняло зсув ліній на діаграмі стану у заевтектичну область і появу в структурі первинних кристалів $Fe_2(B,C)$ у перитектичній оболонці $Fe_3(C,B)$. Наявність у структурі надлишкових кристалів призводила до збільшення температури плавлення сплавів і погіршення їх рідкоплинності.

Дослідження структури границь поділу між кристалічними і мікрокристалічними сплавами W–C і розплавом Fe–C–B–P показали, що в структурі границь поділу утворюються зони контактної взаємодії (рис. 3, 4). Їх структурний і фазовий склад пояснюється формуванням за розчинно-дифузійним механізмом. Евтектична фаза W_2C підкладки майже повністю розчиняється при контакті з металевим розплавом і відсутня в зоні контактної взаємодії. Після перекристалізації в її структурі утворюються кристали аустеніту, евтектика Fe–Fe₃(C,B) і карбіди Fe₃W₃C.

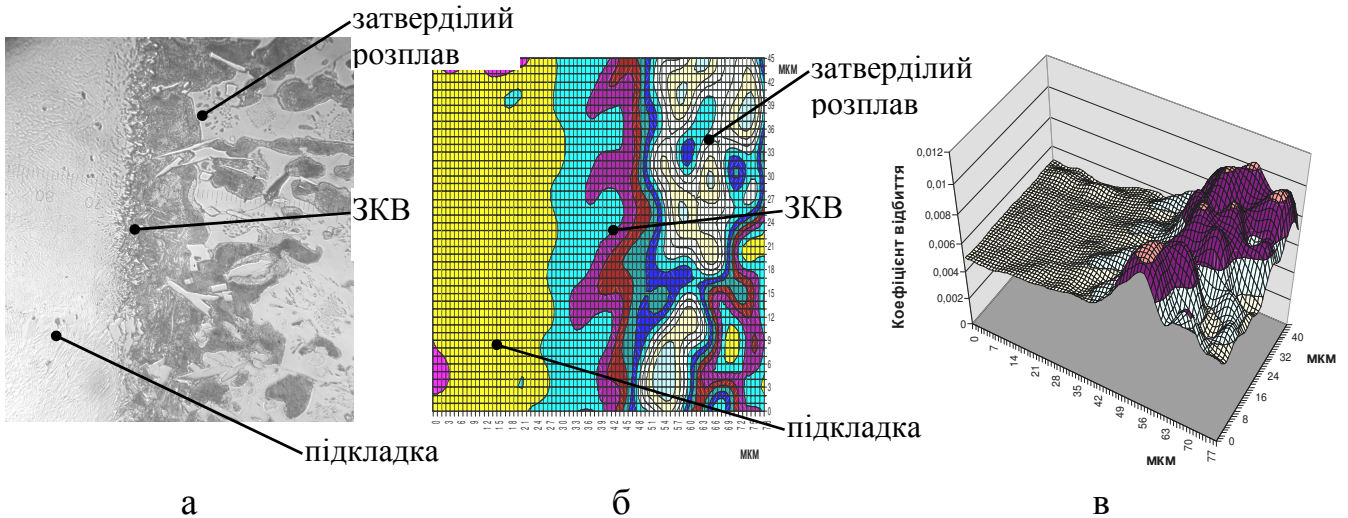


Рис. 3. Зона контактної взаємодії між кристалічною підкладкою W–C і розплавом Fe–C–B–P: а – мікроструктура, х400; б – двовимірний модель; в – тривимірний модель

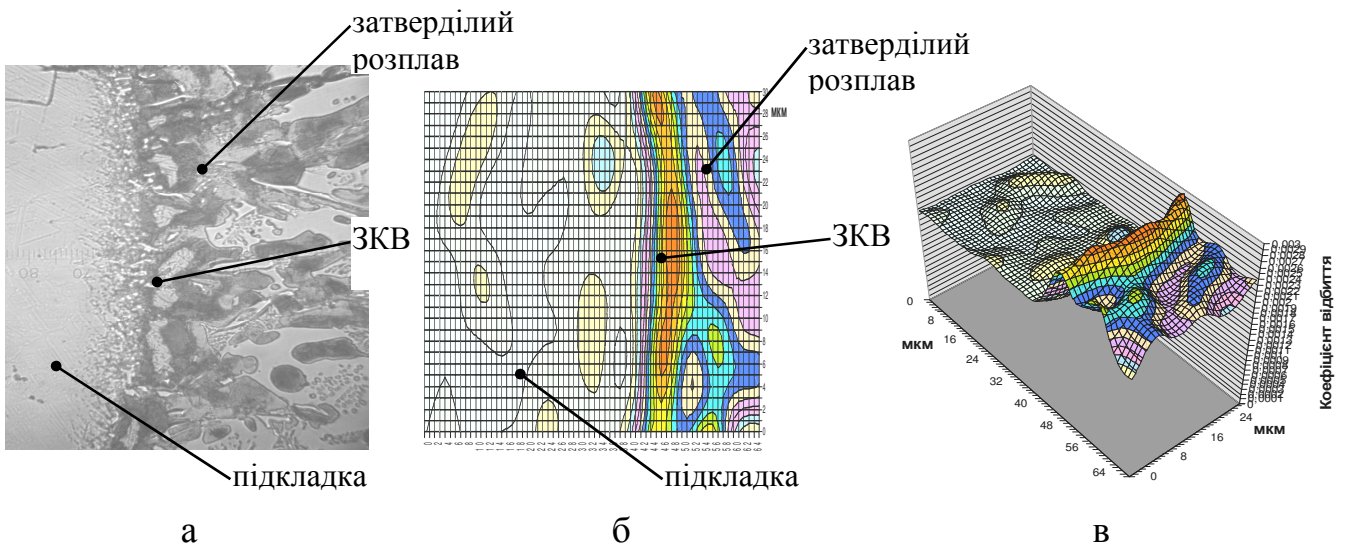


Рис. 4. Зона контактної взаємодії між мікрокристалічною підкладкою W–C і розплавом Fe–C–B–P: а – мікроструктура, х400; б – двовимірний модель; в – тривимірний модель

Графіки залежності відносного вмісту фаз K у зоні контактної взаємодії, отримані за допомогою статистичного методу, ілюструють більш швидке розчинення фази W_2C порівняно з фазою WC у розплаві Fe–C–B–P (рис. 5).

Результати визначення відносного вмісту фаз і 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.

У випадку легування молібденом розплаву Fe–C–B–P, ширина зон контактної взаємодії та відносний вміст небажаних фаз (аустеніту та Fe₃W₃C) знижуються в

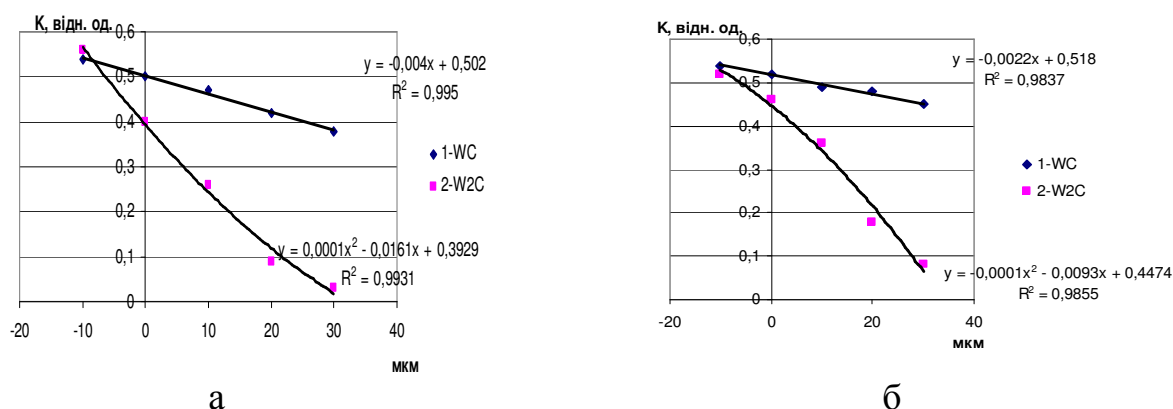


Рис. 5. Відносний вміст фаз WC і W₂C у зонах контактної взаємодії залежно від координати: а – кристалічна підкладка W–C; б – мікрокристалічна підкладка W–C

середньому на 15–20 % у разі використання як кристалічної, так і мікрокристалічної підкладки. Це свідчить про зниження інтенсивності процесів контактної взаємодії.

Таким чином, максимально зменшити інтенсивність процесів контактної взаємодії, які відбуваються при змочуванні підкладки W–C розплавом на основі заліза, можна одночасно використовуючи мікрокристалічний сплав W–C як підкладку і легуючи змочуючий розплав Fe–C–B–P молібденом.

У структурі квазікристалічних сплавів-підкладок Al–Co–Cu і Al–Co–Ni за даними мікрорентгеноспектрального аналізу спостерігається декагональна квазікристалічна D-фаза (рис. 6). Крім того, наявні кристалічні фази, склад яких наведено у таблиці (табл. 1). У сплаві Al–Co–Cu квазікристалічна фаза Al₆₃Co₂₄Cu₁₃ утворюється за перитектичною реакцією $P + Al_4(Co, Cu)_3 \rightarrow D$, у сплаві Al–Co–Ni квазікристалічна фаза Al₆₉Co₂₁Ni₁₀ має первинне походження.

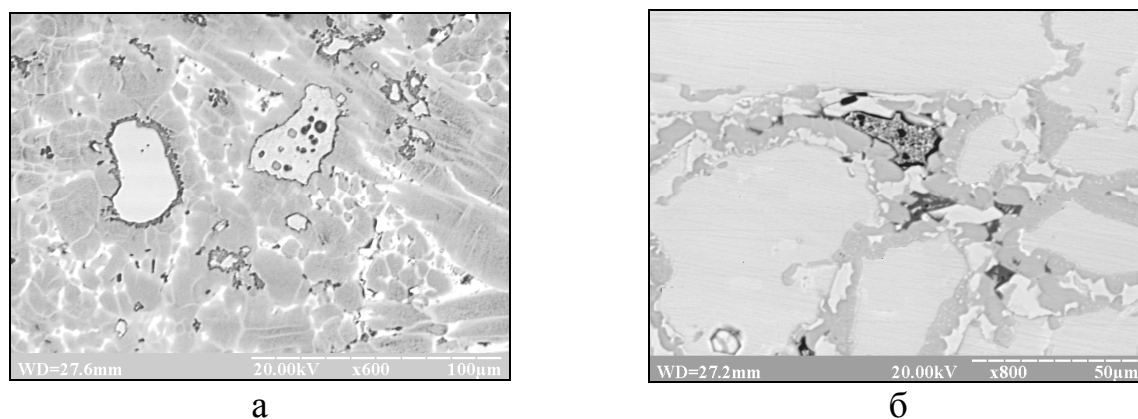


Рис. 6. Скановані мікрограми структур: а – Al–Co–Cu, x600; б – Al–Co–Ni, x800

Встановлено, що структуроутворення границь поділу між квазікристалічними сплавами на алюмінієвій основі і розплавленими бронзою БрОЦ 10-2 і латунню Л62 відбувається за розчинно-дифузійним механізмом. Квазікристалічна фаза первинного походження сплаву Al–Co–Ni більш стійка до дії розплавленого металу, ніж перитектична квазікристалічна фаза сплаву Al–Co–Cu. На тривимірних графічних моделях (рис. 7, 8) можна спостерігати структуру границі поділу, що утворюється між квазікристалічними підкладками і змочуючим розплавом на основі латуні.

Розплавлений метал проникає вглиб сплавів по границях D-фази, що призводить до її часткового розчинення. Цим пояснюється зміна морфології

Результати визначення відносного вмісту фаз у сплавах Al-Co-Cu і Al-Co-Ni

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

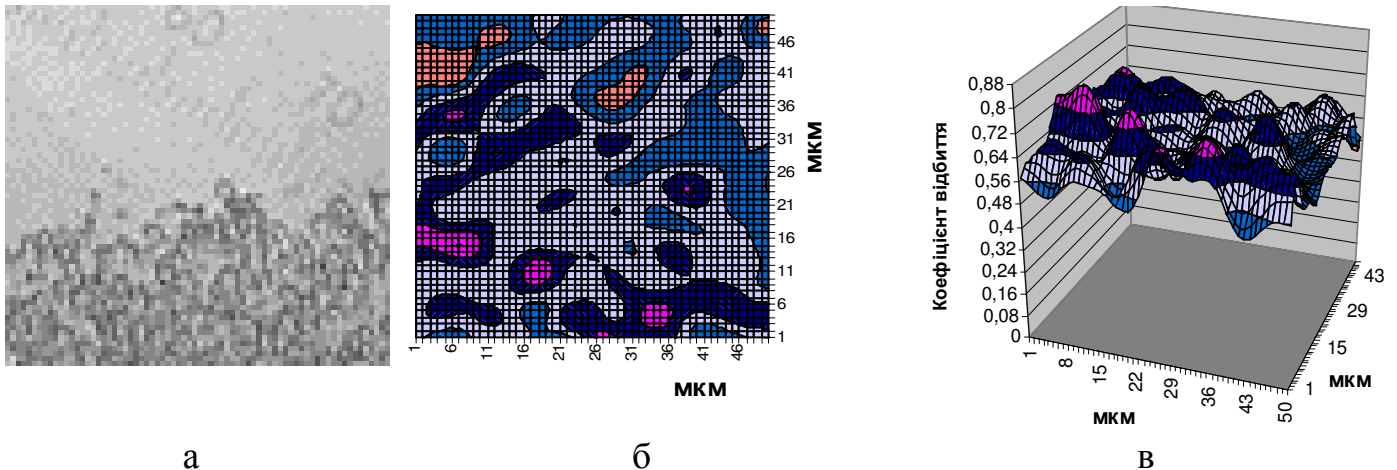


Рис. 7. Структура зони контактної взаємодії на границі поділу Al-Co-Cu/латунь Л62: *а* – мікроструктура, $\times 100$; *б* – двовимірний модель; *в* – тривимірний модель

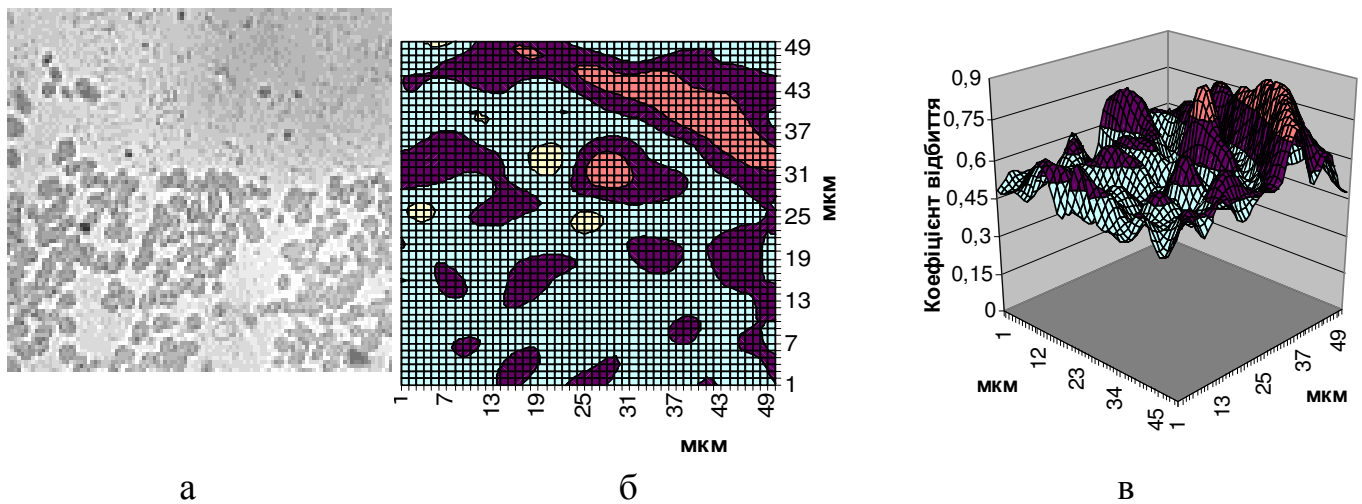


Рис. 8. Структура зони контактної взаємодії на границі поділу Al-Co-Ni/латунь Л62: *а* – мікроструктура, $\times 100$; *б* – двовимірний модель; *в* – тривимірний модель

квазікристалів з плоскогранної на округлу та зменшення розмірів до 30–40 мкм. У структурі зони контактної взаємодії ця фаза спостерігається у вигляді окремих включень. Піки на тривимірній площині відображають нерозчинені залишки квазікристалічної фази (рис.7,8). За вмістом нерозчиненої квазікристалічної фази можна зробити висновок про те, що порівняно з Al-Co-Cu сплав Al-Co-Ni має переваги і може бути обраний для контакту з мідними сплавами.

На рис. 9 представлено розподіл коефіцієнтів світлового відбиття у випадку границь поділу між розплавами на основі алюмінію і квазікристалічною підкладкою

Al–Co–Cu. Характерною особливістю наведеної системи є відсутність «наскрізного» просочення, тобто не відбувається повного розчинення кристалічних фаз і проникнення розплаву на основі алюмінію вглиб підкладки вздовж всього її перерізу. Зони контактної взаємодії виникають тільки на границях поділу між підкладкою і розплавом.

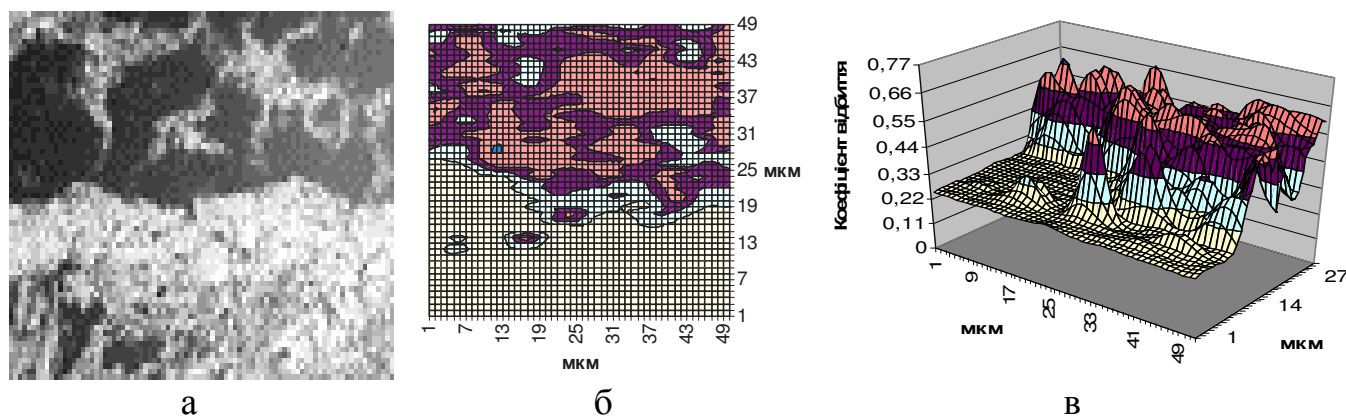


Рис. 9. Структура зони контактної взаємодії Al–Co–Cu/сплав AlMg30: а – мікроструктура, х100; б – двовимірний модель; в – тривимірний модель

Встановлено, що ширина зон контактної взаємодії, які утворюються на границях поділу, в разі використання сплаву на основі алюмінію як змочуючого розплаву, зменшується у 1,4–1,5 рази. Тому найбільш перспективною для практичного застосування є комбінація (Al–Co–Cu) / сплав AlMg30. Завдяки особливостям структуроутворення при формуванні границь поділу вдається досягти найменшого часу контакту і найнижчої температури контактної взаємодії. Обидва вказаних фактори сприяють зниженню інтенсивності контактної взаємодії та збереженню квазікристалічної фази у структурі границі поділу (Al–Co–Cu) / сплав AlMg30.

Четвертий розділ «Аналіз процесів формування зон контактної взаємодії на границях поділу між твердими фазами і змочуючими розплавами» дисертації присвячено теоретичному аналізу нерівноважних процесів, які відбуваються на границях поділу між кристалічними, мікрокристалічними або квазікристалічними фазами підкладок та розплавами на основі заліза, алюмінію або міді.

У підрозділі 4.1 «Формування зон контактної взаємодії на границях поділу між кристалічною підкладкою W–C і змочуючим розплавом Fe–C–B–P» оцінено швидкості розчинення евтектичних фаз W_2C і WC підкладки у евтектичному розплаві Fe–C–B–P. Для цього спочатку було знайдене середнє відхилення σ для гаусіан фаз W_2C і WC за допомогою статистичного методу. Для розрахунку ентропії фаз розглянуто формулу

$$\omega(K) = \text{const} \cdot e^{\frac{S(K)}{R}} = \text{const} \cdot e^{S'(K)}, \quad (1)$$

де K – значення інтенсивності світла, відбитого від поверхні шліфа; $\omega(K)$ – густина ймовірності розподілу; $S(K)$ – значення ентропії; $S'(K)$ – ентропія як функція реалізації статистичних станів твердих фаз евтектики, розподілених у площині шліфа. Оціночною характеристикою таких реалізацій слугувала величина K .

Розкладаючи в ряд густину ймовірності та порівнюючи її з розподілом Гауса, отримано наступний вираз для ентропії

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

Далі визначено середньгеометричну частоту коливань атомів, від якої залежить швидкість розчинення фаз, наступним чином:

$$\bar{\omega} = \frac{RTe}{N' \hbar \exp\left(\frac{S(T)}{C(T)}\right)}, \quad (3)$$

де N' – число Авогадро, $S(T)$ – мольна ентропія, $C(T)$ – мольна теплоємність, T – температура. Розрахунок $\bar{\omega}$ показав, що для фази W_2C ця характеристика більша у 1,6 рази.

Швидкість розчинення фаз було знайдено за наступним виразом

$$\frac{dm(t)}{dt} = -\alpha m(t), \quad (4)$$

де $m(t)$ – маса кристалів WC чи W_2C ; α – коефіцієнт, який лінійно залежить від частоти коливань атомів. Розв'язок рівняння показав, що фаза W_2C розчиняється у ~ 20 разів швидше ніж фаза WC , що підтверджується експериментально. Таким чином, за допомогою статистичного методу, використовуючи числові значення інтенсивності відбитого світла, можна прогнозувати швидкість розчинення фаз у процесі контактної взаємодії.

У підрозділі 4.2 «Формування зон контактної взаємодії на границях поділу між мікрокристалічною підкладкою $W-C$ і змочуючим розплавом $Fe-C-B-P$ » визначено, що у разі використання мікрокристалічної підкладки $W-C$, розміри кристалів у структурі якої у 25 разів менші ніж у структурі кристалічної підкладки, інтенсивність процесів контактної взаємодії знижується. При дії розплавленого металу швидше розчиняється фаза, в якій більший середній зсув $\langle x \rangle$ атомів від положення рівноваги. У вираз $\langle x \rangle$ входить константа g , яка залежить від лінійних розмірів кристала

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{U(x)}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U(x)}{kT}} dx} = \frac{3g}{4a^2} kT, \quad (5)$$

де $U(x) = cx^2 - gx^3$ – потенційна енергія класичного осцилятора з урахуванням ангармонічних членів, c – константа, g – параметр, що описує асиметрію взаємного відштовхування атомів. Сталу g оцінено через силову сталу, яка входить до виразу дисперсійного закону

$$B_p = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega_k^2 \cos pkadk, \quad (6)$$

де ω – частота коливань, M – маса відповідного шару в кристалічній ґратці, B_p – коефіцієнт, що відображає взаємодію шарів, які знаходяться на відстані P_a , a – постійна ґратки, k – хвильовий вектор.

У першому наближенні коефіцієнт B_p пропорційний масі шару, яка виражена другим степенем від лінійних розмірів. Якщо врахувати можливість аналогічної будови наступних шарів у перпендикулярному напрямку до попередніх, то інтегральна

залежність взаємодії між шарами ґратки виражається як четвертий степінь від лінійних розмірів. Тоді коефіцієнт, що відображає асиметричну взаємодію, має наступну залежність:

$$g \approx \text{const} \cdot l^{1/4}, \quad (7)$$

де l – лінійні розміри. У нашому випадку $g \approx \text{const} \cdot 2,2$. Тому середній зсув атомів від положення рівноваги зменшується. А відтак, швидкість розчинення мікрокристалічних фаз теж знижується у середньому в 2 рази, що підтверджується експериментально.

У підрозділі 4.3 «Формування зон контактної взаємодії на границях поділу між кристалічною і мікрокристалічною підкладками і змочуючим розплавом Fe–C–B–P, легованим молібденом» для пояснення позитивної дії легування молібденом розплаву Fe–C–B–P на зниження інтенсивності процесів контактної взаємодії застосовано формалізм регулярного розчину. В системі, де розплав є однорідною матрицею іонів заліза, екранованих валентними електронами, внаслідок того, що поверхня поділу спричиняє енергетичний вплив на іони, з'являється їх розподіл, аналогічний розподілу Больцмана. Виходячи з цього, отримано вираз для поверхневого натягу

$$\sigma = \frac{Le^2}{vN_{Fe}} \sum_a n_a Z_a^2 \ln \frac{1}{\chi a_0}, \quad (8)$$

де $1/\chi$ – радіус Дебая, L – загальний коефіцієнт, N_{Fe} – кількість атомів розплаву, що змочує підкладку, $vN_{Fe} = V$ – об'єм цього розплаву; a_0 – радіус іона. Співвідношення коефіцієнтів поверхневого натягу σ_2/σ_1 у присутності Мо в розплаві Fe–C–B–P і без нього було знайдено за виразом

$$\sigma_2/\sigma_1 = \left[\sum_{a=1}^4 n_a Z_a^2 \ln \left(\frac{1}{\chi a_0} \right) \right] / \left[\sum_{a=1}^3 n_a Z_a^2 \ln \left(\frac{1}{\chi a_0} \right) \right]. \quad (9)$$

Кількість адсорбованих іонів і ширина зон контактної взаємодії тим більші, чим менший коефіцієнт поверхневого натягу. Для розглянутого випадку, розраховане співвідношення σ_2/σ_1 свідчить, що ширина зон контактної взаємодії при легуванні розплаву молібденом зменшується на 15–20 %. Цей розрахунок добре узгоджується з результатами, отриманими експериментально. Таким чином, використовуючи формулу (9), можливо прогнозувати вплив інших легуючих елементів на інтенсивність процесів контактної взаємодії.

У підрозділі 4.4 «Формування зон контактної взаємодії на границях поділу між квазікристалічними підкладками і змочуючими розплавами на основі міді» за результатами рентгеноспектрального мікроаналізу показано, що кристалічні фази підкладок Al–Co–Cu і Al–Co–Ni зі значно більшою швидкістю розчиняються у мідних розплавах, ніж квазікристалічні фази. Згідно формалізму теорії сильно анізотропних кристалів, який було використано для пояснення цього явища, кристалічну і квазікристалічну фази можна розглядати як шаруваті структури. У випадку кристалічної фази, яка розчиняється в розплавлених металах з більшою швидкістю, зв'язком між шарами можна знехтувати. Відповідно, дисперсію частот знайдено за наступним виразом:

$$\omega_3^2 = \gamma^2 \chi^4, \quad (10)$$

де γ – групова швидкість, χ – коефіцієнт жорсткості, ω_3 – дисперсія частот у гілці спектра звукової хвилі. Вільну енергію F для кристалічної фази при взаємодії з мідним розплавом виражено як

$$F = 4T \int_0^\infty \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \gamma \chi^2}{T}} \right) 2\pi \chi d\chi = \frac{4\pi T^2}{\hbar \gamma} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-z}) dz, \quad (11)$$

де $z = \frac{\hbar \gamma \chi^2}{T}$. Оскільки розглядається область високих температур $T \gg \hbar \omega_3$, то застосували формалізм Дебая, замінивши верхню межу інтегрування на кінцеву величину $\frac{\theta}{T} = \frac{\hbar \omega_D}{T} \approx \frac{\hbar \gamma \chi_{\max}^2}{T} = x$. У результаті отримано вираз для вільної енергії

$$F = \frac{4\pi T^2}{\hbar \gamma} \int_0^x \ln(1 - e^{-z}) dz = \frac{4\pi T^2}{\hbar \gamma} z \ln(1 - e^{-z}) \Big|_0^x - \frac{4\pi T^2}{\hbar \gamma} \int_0^x \frac{z dz}{e^z - 1}, \quad (12)$$

де $x = \frac{\hbar \omega_{3\max}}{T} = \frac{\hbar \gamma \chi_{\max}^2}{T}$. Звідси

$$F = \frac{2V}{\pi^2} \chi_{\max}^2 \ln \frac{\hbar \gamma \chi_{\max}^2}{eT}. \quad (13)$$

З виразу (13) розраховано ентропію фази $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, внутрішню енергію

$$E = F + TS \text{ і теплоємність для кристалічної фази } C_V = \frac{2V}{\pi^2} \chi_{\max}^2 = \text{const}. \quad (14)$$

Вираз (14) не залежить від температури і відповідає закону Дюлонга і Пті.

Середньогометрична частота коливань атомів пов'язана з коефіцієнтом теплового розширення кристалів, який лінійно залежить від теплоємності згідно закону Грюнайзена

$$\lambda / C = \frac{1}{\theta V_0(P)} \frac{d\theta}{dP}. \quad (16)$$

З наведених рівнянь виходить, що чим більша теплоємність фази, тим більша швидкість її розчинення у розплаві. У випадку квазікристалічної фази, яка розчиняється в розплавленому металі зі значно меншою швидкістю, зв'язки між шарами залишаються. Відповідно, дисперсію частот знайдено за наступним виразом:

$$\omega_3^2 = u_z^2 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4, \quad (17)$$

де u_z – швидкість звукової хвилі, k_z – хвильовий вектор.

Енергію F для квазікристалічної фази при взаємодії з розплавом на основі міді виражено як

$$F = \frac{2VT}{(2\pi)^3} \int_0^{k_{z\max}} dk_z \int_0^{\chi_{\max}} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar}{T} \sqrt{u_z^2 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4} \right) \right) 2\pi \chi d\chi, \quad (18)$$

де V – об'єм, $\frac{V}{(2\pi)^3}$ – кількість мод, k_z – хвильовий вектор. Звідси внутрішній інтеграл має вигляд

$$F = \frac{4\pi T}{\gamma\hbar} \int_0^x \ln(1 - e^{-z}) dz = \frac{4\pi T}{\gamma\hbar} \left[x \ln(1 - e^{-x}) - \int_0^x \frac{z dz}{e^z - 1} \right], \quad (19)$$

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

Після додаткової заміни змінної $x = \frac{\hbar}{T} \sqrt{u^2 k_z^2 + b}$, $b = \gamma^2 \chi_{\max}^4$ – параметр, $y = \frac{\hbar}{T} \sqrt{u^2 k_{z\max}^2 + b}$ – границя інтегрування і розкладання виразу під інтегралом у ряд до четвертого члена, отримано наступний вираз для вільної енергії

$$F = \frac{4VL^2}{8\pi^2 \gamma u} \left[T \ln \hbar L - T \ln T - \frac{3}{2} T + \frac{1}{6} \hbar L - \frac{1}{24} \frac{\hbar^2 L^2}{T} + \frac{1}{80} \frac{\hbar^3 L^3}{T^2} \right], \quad (20)$$

де $L = \sqrt{(u^2 k_{z\max}^2 + \gamma^2 \chi_{\max}^4)}$. Звідси

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{VL^2}{2\pi^2 \gamma u} \left[1 + \frac{1}{12} \frac{\hbar^2 L^2}{T^2} - \frac{3}{40} \frac{\hbar^3 L^3}{T^3} \right]. \quad (21)$$

Оскільки вираз $\hbar L = \hbar \sqrt{u^2 k_{z\max}^2 + \gamma^2 \chi_{\max}^4}$ за змістом аналогічний температурі Дебая θ , вираз (21) записано у вигляді

$$C_V = 3R \left[1 + \frac{1}{12} \frac{\theta^2}{T^2} - \frac{3}{40} \frac{\theta^3}{T^3} \right]. \quad (22)$$

Отже, теплоємність квазікристалічної фази залежить від температури, відхиляється від закону Дюлонга і Пті і перебільшує теплоємність кристалічної фази (другий член у дужках виразу). Проте кількість ступенів вільності у квазікристалічній фазі більша. Тому надлишкова енергія квазікристалічної фази розподіляється між більшим числом ступенів вільності. Відповідно зменшуються теплоємність, середньгеометрична частота коливань атомів та швидкість розчинення квазікристалічної фази.

У підрозділі 4.5 «Формування зон контактної взаємодії на границях поділу між квазікристалічними підкладками і змочуючим розплавом на основі алюмінію» встановлено, що у випадку змочування квазікристалічних підкладок розплавом на основі алюмінію також зберігаються зв'язки між шарами і дисперсія частот виражається формулою (17). Вільна енергія і теплоємність для кристалічної і квазікристалічної фаз описуються виразами відповідно (20) і (22). Проте температура Дебая θ з виразу (22) для цих випадків різна. Випадку взаємодії квазікристалічної фази з мідним розплавом відповідає температура Дебая θ_1 , випадку взаємодії квазікристалічної фази підкладки з алюмінієвим розплавом – θ_2 , кристалічної фази з алюмінієм – θ_3 . Причому ці температури співвідносяться наступним чином: $\theta_2 > \theta_3 > \theta_1$. Отже, теплоємність після взаємодії фаз із алюмінієвим сплавом буде більшою за теплоємність фаз після взаємодії з мідними сплавами. Проте кількість ступенів вільності для кристалічної та квазікристалічної фаз у випадку взаємодії з алюмінієвим розплавом більша, що зменшує питому теплоємність, і, відповідно, розчинність фаз у розплаві.

У п'ятому розділі «Нерівноважні процеси на границях поділу композиційних матеріалів» дисертації розглянуто структуру та властивості композиційних матеріалів, виготовлених за методом пічного просочення.

У структурі композиційних матеріалів, зміцнених кристалічним наповнювачем W–C, спостерігаються частинки наповнювача, рівномірно розподілені в матриці (рис. 10). На границях поділу між наповнювачем і матрицею утворюються зони контактної взаємодії. В їх структурі у великій кількості утворюються такі небажані фази, як аустеніт і $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$. Структурний та фазовий склад зон контактної взаємодії пояснюється їх формуванням за розчинно-дифузійним механізмом.

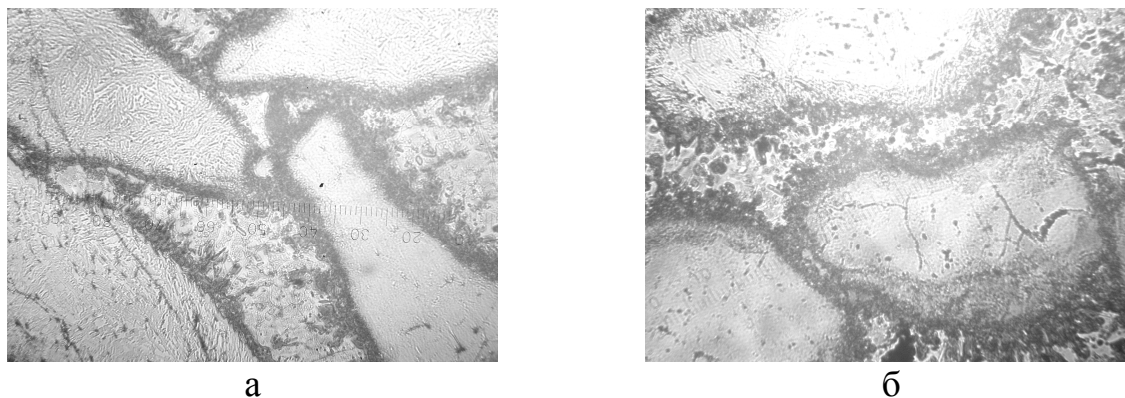


Рис. 10. Мікроструктура композиційних матеріалів (x100) з кристалічним наповнювачем W–C і зв'язкою: а – Fe–C–B–P; б – Fe–C–B–P–Mo

Ширина зон контактної взаємодії обернено пропорційна розміру частинок наповнювача. У випадку присутності Мо у зв'язці Fe–C–B–P значення ширини зон контактної взаємодії зменшуються. Для оцінки фактора впливу легування зв'язки молібденом побудовано залежність відношення значень ширини зон контактної взаємодії з нелегованою і легованою молібденом зв'язкою Fe–C–B–P від розміру частинок кристалічного наповнювача. Отримано регресійну залежність, яка підтверджує, що легування молібденом зменшує ширину зон контактної взаємодії на 25 %.

Загальна мікротвердість границь поділу композиційних матеріалів знижується при легуванні зв'язки молібденом на 45 %. Це є наслідком того, що у присутності молібдену зменшується вміст небажаних фаз, таких як аустеніт і $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, що мають високі твердість і крихкість. Внаслідок цього збільшується абразивна і газоабразивна зносостійкість композиційних матеріалів (табл. 2).

Таблиця 2

Коефіцієнти відносної абразивної ϵ_A та газоабразивної $\epsilon_{Г-А}$ зносостійкості композиційних матеріалів

Коефіцієнт	Зв'язка Fe–C–B–P		Зв'язка Fe–C–B–P–Mo	
	Кристалічний наповнювач	Мікрокристалічний наповнювач	Кристалічний наповнювач	Мікрокристалічний наповнювач
ϵ_A	1,0	1,19±0,02	1,35±0,05	1,24±0,06
$\epsilon_{Г-А}$ при 293 К	1,0	1,13±0,05	1,20±0,08	1,32±0,15
$\epsilon_{Г-А}$ при 673 К	1,0	1,06±0,1	1,08±0,02	1,14±0,05

У разі використання мікрокристалічного сплаву-наповнювача W–C у структурі композиційних матеріалів спостерігаються сферичні гранули наповнювача, рівномірно розподілені у матриці (рис. 11).

У зонах контактної взаємодії відсутній аустеніт. Також спостерігається зменшення

вмісту фази $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ на 50 %. Степенева залежність менш виражена, ніж у кристалічного наповнювача (рис. 12). Отже, крім легування зв'язки молибденом додатково понизити інтенсивність процесів контактної взаємодії можна шляхом заміни кристалічного наповнювача мікрокристалічним. Завдяки відсутності аустенітної фази зростає газоабразивна зносостійкість композиційних матеріалів, зміцнених мікрокристалічним наповнювачем W–C (табл. 2).

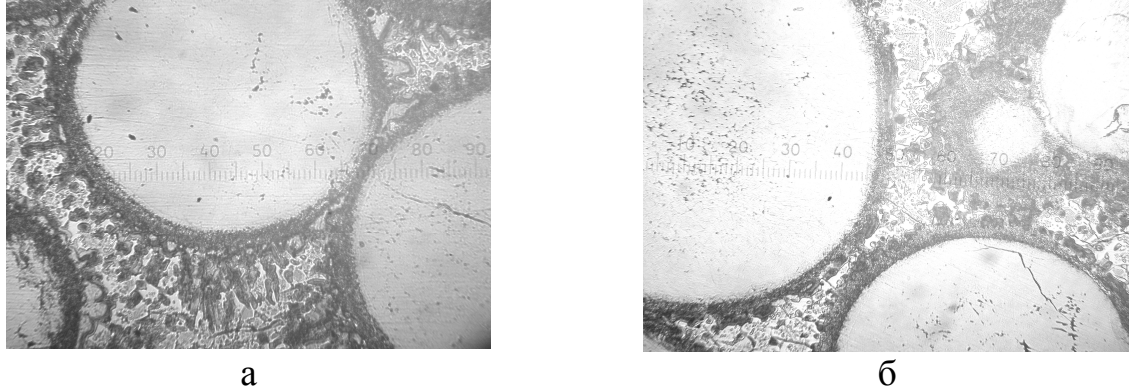


Рис. 11. Мікроструктура композиційних матеріалів (x100) з мікрокристалічним наповнювачем W–C і зв'язкою: а – Fe–C–B–P; б – Fe–C–B–P–Mo

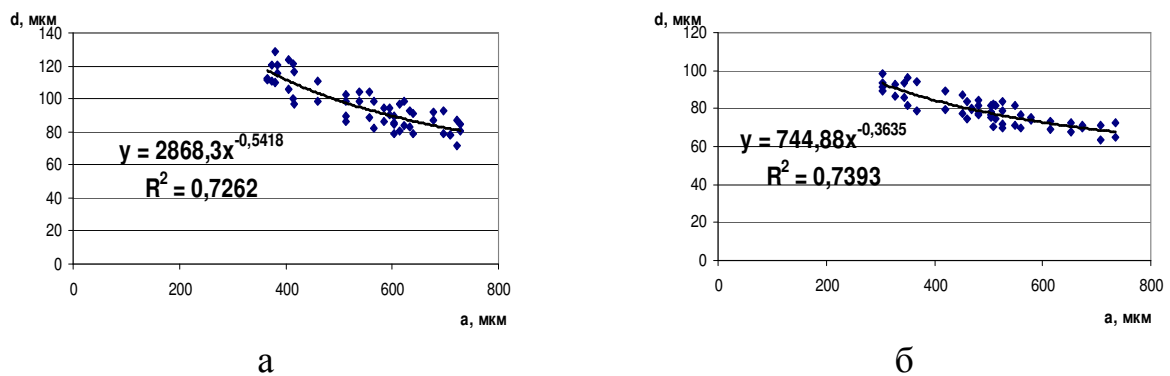


Рис. 12. Ширина зон контактної взаємодії залежно від розміру частинок мікрокристалічного наповнювача W–C для композиційних матеріалів зі зв'язкою: а – Fe–C–B–P; б – Fe–C–B–P–Mo

Для виготовлення композиційних матеріалів з підвищеною корозійною стійкістю було обрано наповнювач Al–Co–Cu і зв'язка АМг30 (рис. 13). Після просочення зони контактної взаємодії утворюються тільки на границях поділу між наповнювачем і матрицею. Це свідчить про те, що при просоченні алюмінієва зв'язка не проникає вглиб наповнювача вздовж границь квазікристалічної фази вздовж усього перерізу частинки.

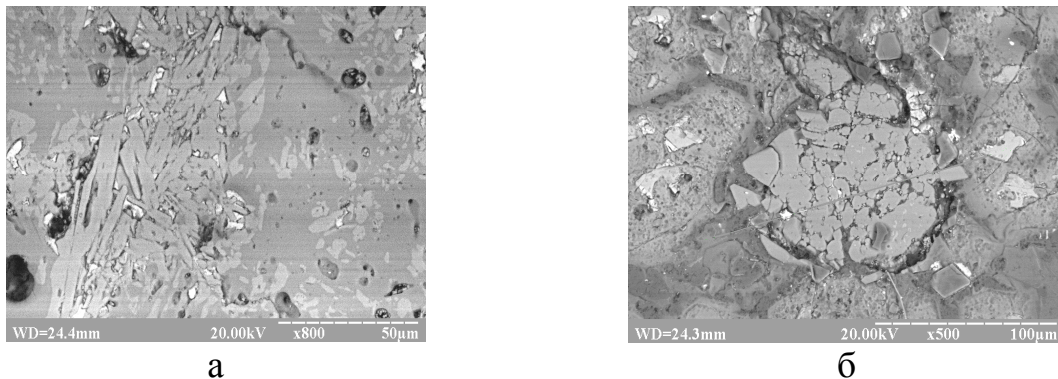


Рис. 13. Скановані мікрограми композиційних матеріалів з квазікристалічним наповнювачем Al–Co–Cu і зв'язкою АМг30: а – x800; б – x500

Дослідження корозійної стійкості підтвердили обраний склад композиційних матеріалів (табл. 3).

Таблиця 3

Результати визначення швидкості корозії композиційних матеріалів, зміцнених квазікристалічними сплавами-наповнювачами (г/м²·год)

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

Зміцнення наповнювачем Al–Co–Cu забезпечує зниження швидкості корозії у кислотах порівняно з матеріалами, зміцненими наповнювачем Al–Co–Ni.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну наукову 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→мікрокристалічна→квазікристалічна фаза. Із застосуванням оригінальної методики статистичного аналізу побудовано дво- та тривимірні моделі зон контактної взаємодії на границях поділу, що дозволило підвищити точність визначення структурно-фазового складу, відносного вмісту структурних складових та ширини зон контактної взаємодії.

2. Меншу стійкість кристалічних фаз WC та W₂C при дії розплавів на основі заліза порівняно зі стійкістю мікрокристалічних фаз такого ж складу пояснено більшою у 1,65 разів середньгеометричною частотою коливань їх атомів. З дією цього фактору також пов'язано більшу приблизно у 20 разів швидкість розчинення як кристалічної, так мікрокристалічної фази W₂C, ніж фази WC.

3. Показано, що інтенсивність контактних процесів на границях поділу між кристалічною та мікрокристалічною фазами WC та W₂C можна знизити за рахунок легування 0,5 % Мо 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 із 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 газо-абразивного та абразивного зносу рекомендовано композиційні матеріали зі зв'язкою Fe–3%С–1,8%B–1%P–0,5%Mo, зміцнені відповідно кристалічним та мікрокристалічним сплавом-наповнювачем W–C, а в умовах дії кислих середовищ – композиційний матеріал зі зв'язкою AMg30, зміцнений сплавом наповнювачем Al–Co–Cu.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз

1. Суховая Е.В. Особенности структурообразования композиционных материалов растворо-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 W₂C 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. ун-ту. Серія Фізика. Радіoeлектроніка. – 2010. – Вип. 17. – Т.18. – № 2 – С. 69–73.

4. Суховая Е.В. Процессы контактного взаимодействия в композиционных материалах с микрокристаллическим 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. ун-ту 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. ун-ту. 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. ун-ту. 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. ун-ту. 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. ун-ту. 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. ун-ту. 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–Cu / 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. научн. 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 Укр. 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. научн. 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 окт. 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 7th 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 6th International conf., 23-26 May 2017. – Dnipro, 2017. – P. 176.

АНОТАЦІЇ

Сироватко Ю.В. Нерівноважні процеси формування границь поділу між розплавленими металами і твердими фазами різної структури. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, 2017.

Дисертацію присвячено вивченню закономірностей процесів структуроутворення зон контактної взаємодії на границях поділу між розплавленим металом і твердими фазами сплавів W–C, Al–Co–Cu, Al–Co–Ni, що мали кристалічну, мікрокристалічну або квазікристалічну структуру. У роботі досліджено вплив легуючих розплав елементів, а також швидкості охолодження твердих фаз на інтенсивність процесів контактної взаємодії, що відбуваються на границях поділу між розплавом Fe–C–B–P і підкладкою W–C. За допомогою аналітичних рішень пояснено меншу розчинність евтектичної фази WC сплаву W–C у розплаві Fe–C–B–P–(Mo), ніж фази W₂C, а також вплив розміру кристалів підкладки W–C на ширину зон контактної взаємодії. Вивчено границі поділу між квазікристалічними сплавами Al–Co–Cu і Al–Co–Ni і розплавами на основі міді та алюмінію. Пояснено меншу розчинність квазікристалічних фаз підкладок у розплавах у порівнянні з кристалічними. На основі отриманих теоретичних і експериментальних даних створені нові композиційні матеріали для експлуатації в абразивних, газоабразивних та кислих середовищах.

Ключові слова: підкладка, змочуючий розплав, границя поділу, середньгеометрична частота коливань атомів, ентропія, теплоємність, композиційний матеріал.

Сыроватко Ю.В. Неравновесные процессы формирования границ раздела между расплавленными металлами и твердыми фазами различной структуры. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепр, 2017.

Диссертация посвящена изучению закономерностей процессов структурообразования зон контактного взаимодействия на границах раздела между расплавленными сплавами на основе железа, меди, алюминия и фазами твердой подложки, имеющими кристаллическую, микрокристаллическую или квазикристаллическую структуру. Структуру и свойства границ раздела между подложкой и расплавленным металлом изучали с помощью металлографического, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального и предложенного статистического методов.

В работе исследовано влияние легирования железного расплава молибденом, а также скорости охлаждения твердых фаз на интенсивность процессов контактного взаимодействия, происходящих на границах раздела между расплавом и подложкой. Установлено, что эвтектическая фаза WC подложки W–C растворяется с меньшей в 20 раз скоростью в расплавленном металле на основе железа по сравнению с фазой W_2C . Для объяснения этого результата были найдены энтропии фаз по параметру среднеквадратичного отклонения с помощью статистического метода и рассчитывали среднегеометрические частоты колебаний атомов. Средняя геометрическая частота колебаний атомов фазы W_2C больше, следовательно, данная фаза растворяется с большей в 20 раз скоростью.

Легирование смачивающего расплава Fe–C–W–P молибденом приводит к уменьшению ширины зон контактного взаимодействия на 15-20 %, что свидетельствует о снижении интенсивности процессов контактного взаимодействия. Данное явление объясняется тем, что легирование молибденом увеличивает коэффициент поверхностного натяжения расплава. Для количественной оценки уменьшения ширины зон контактного взаимодействия расчетным путем находили отношения коэффициентов поверхностного натяжения расплавов в присутствии молибдена и без него. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментально полученными результатами.

Также ширина зон контактного взаимодействия между подложкой и смачивающем расплавом уменьшается в среднем в 2 раза в случае применения подложки W–C, имеющей микрокристаллическую структуру. Этому способствует снижение скорости растворения эвтектических микрокристаллических фаз в расплаве. Скорость растворения этих фаз определяется средним отклонением узлов их кристаллической решетки от положения равновесия при воздействии расплава, что зависит от линейных размеров кристаллов.

Изучены границы раздела между квазикристаллическими сплавами Al–Co–Cu и Al–Co–Ni и расплавами на основе меди или алюминия. При взаимодействии квазикристаллических сплавов с расплавами на основе меди расплавленный металл проникает вглубь подложки по границам квазикристаллической фазы и наблюдается «сквозная» пропитка.

Показано, что в случае контакта квазикристаллического сплава Al–Co–Cu с расплавом на основе алюминия, расплавленный металл почти не проникает вглубь

подложки по границам квазикристаллической фазы. С использованием формализма анизотропных кристаллов объяснена большая в 40-50 раз скорость растворения кристаллических фаз подложек, чем квазикристаллических. С помощью модели Дебая найдены выражения для свободной энергии и теплоемкости квазикристаллической D-фазы. Меньшая растворимость квазикристаллической фазы объяснена тем, что избыточная энергия этой фазы распределяется между большим числом степеней свободы.

На основе полученных экспериментальных и теоретических данных созданы новые композиционные материалы. Предложены составы и технологии пропитки композиционных материалов для работы в условиях абразивного, газоабразивного износов. Композиционные материалы со связкой Fe–C–B–P–Mo и кристаллическим или микрокристаллическим наполнителем W–C для работы в условиях абразивного или газобразивного износов соответственно. Впервые методом пропитки получены композиционные материалы, упрочненные уварикристаллическими наполнителями Al–Co–Cu и Al–Co–Ni, рекомендованные для эксплуатации в условиях действия кислотных сред.

Ключевые слова: подложка, смачивающий расплав, граница раздела, среднегеометрическая частота колебаний атомов, энтропия, теплоемкость, композиционный материал.

Syrovatko Yu. V. Non-equilibrium interfacial processes between the molten metals and solid phases of different structures. – Qualifying scientific paper printed as manuscript.

Candidate's degree thesis in Physics and Mathematics on speciality 01.04.07 – Solid State Physics. – The Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, 2017.

Dissertation is devoted to the study of the regularities in the structure formation of the contact interaction zones at the interfaces between the molten metal and solid phases of W–C, Al–Co–Cu, Al–Co–Ni alloys, that have crystalline, microcrystalline or quasicrystalline structure. The influence of elements alloying binder and also a solid phase cooling rate on the intensity of contact interaction processes that take place at interfaces between the binder Fe–C–B–P and substrate W–C has been investigated in this work. The lower solubility of WC eutectic phase of W–C alloys in Fe–C–B–P–(Mo) binder compared to that of W₂C phase, and also the influence of size of W–C substrate on contact interaction zones width have been explained on the basis of the analytical solutions. The interfaces between the Al–Co–Cu or Al–Co–Ni quasicrystal alloys and the copper- or aluminum-base binder were studied. Lower solubility of quasicrystal phase of substrate in binder compared to that of crystal phases has been explained. On the basis of the obtained theoretical and experimental results the new composites for performance under abrasive, gas-abrasive and sour conditions are worked out.

Keywords: wetting binder, interface, average geometric atom vibration frequency, entropy, heat capacity, substrate, composite.

Підписано до друку 20.12.2017 р.
Формат 60х84/16. Ум. друк. арк. 0,9.
Наклад 100 пр. Зам. № 290.

Видавництво і друкарня «Ліра»
49050, м. Дніпро, вул. Наукова, 5
Свідоцтво про внесення до Держреєстру
ДК № 188 від 19.09.2000