

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
"Київський політехнічний інститут"

*на правах рукопису*

УДК 541.183:64-183

ГОРБАЧ Олександр Всеволодович

ВСТАНОВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ КОНТАКТНОЇ  
ВЗАЄМОДІЇ МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВІВ НА ОСНОВІ  
НІКЕЛЮ З ГРАФІТОМ ПРИ АТМОСФЕРНОМУ ТА  
ВИСОКОМУ ТИСКАХ

02.00.04 - "Фізична хімія"

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата  
хімічних наук

Київ - 1996



Дисертація

Робота виконана в Інституті підтвердження  
ім. В. М. Бакуля НАН України (м. Київ)

Науковий керівник: доктор хімічних наук  
Персвертайло Василь Михайлович

Офіційні споненти: доктор хімічних наук  
Ниженко Валентин Іванович

доктор технічних наук  
Шурин Анатолій Климентійович

Провідна організація: Інститут проблем лиття НАН України.

Захист відбудеться "8" квітня 1996 р. о "15" годині на за-  
сіданні спеціалізованої вченої ради К 01.02.03 у Національному  
технічному університеті України (КПІ) за адресою 252056, Київ  
56, проспект Перемоги, 37, корп. 4, ауд. 118.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Університету.

Автореферат розіслано "5" березня 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради, доцент

Т. Л. Первішко

ЛННБ України ім. В. Стефаника

4B-54.247

**АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ.** Контакт рідини з поверхнею вуглецевих матеріалів здійснюється в багатьох фізико-хімічних явищах та технологічних процесах: у металургійному виробництві, паянні та зварюванні, нанесенні покриттів, просочуванні, синтезі алмазів. Термодинаміка та кінетика цих явищ залежить як від властивостей межі розділу фаз, так і від зовнішніх умов (тиску, температури, швидкості нагріву та охолодження). Частіш за все такі системи характеризуються інтенсивною взаємодією твердого тіла та рідини (взаємна розчинність, утворення хімічних сполук). Це викликає необхідність дослідження капілярних властивостей межі розділу при різному ступені відхилення контактної системи від стану термодинамічної рівноваги, що залежить від величини ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції металу з речовиною твердої фази і термодинамічної активності складових розплаву. Практично не вивчені процеси взаємодії вуглецевих матеріалів з розплавами, що містять елементи, що забезпечують "конкуруючу" взаємодію в зоні контакту (розчинення, карбідоутворення). Останнім часом зростає зацікавленість щодо структури зв'язки контактної взаємодії, оскільки від неї залежать механічні властивості кінцевого продукту або виробу і яка може стати тією ланкою, що з'єднує властивості межі розділу фаз з діаграмою стану системи. Актуальність проведення таких досліджень зумовлена також практичною відсутністю систематичних експериментальних даних, особливо щодо кінцевої структури межі розділу фаз після кристалізації в реальних умовах.

**МЕТА** цієї роботи - встановлення фізико-хімічних закономірностей змочування твердого тіла рідиною в умовах конкуруючої взаємодії компонентів розплаву між собою та твердою фазою і з'ясування взаємозв'язку між характером взаємодії розплаву з вуглецевою поверхнею, структурою межі розділу після кристалізації та видом діаграми стану системи.

**ЗАДАЧАМИ** роботи, в зв'язку з цим, стало:

- проведення систематичних досліджень змочування, контактної взаємодії в системах тверде тіло - рідина, які характеризуються проходженням конкуруючих процесів хімічної взаємодії (розчинення, карбідоутворення) на межі розділу фаз.
- встановлення закономірностей змочування графіту розплавами на основі нікелю, легованих карбідоутворюючими елементами IV-VII груп, залежно від концентрації легуючого додатку та від спорідненості його до вуглецю при атмосферному та високому тиску;

- розгляд особливостей формування структури та фазового складу контактної межі після кристалізації та визначення відхилення від рівноважної діаграми фаз, викликаних нерівноважними умовами формування структури.

НАУКОВА НОВИЗНА. Проведено комплексне фізико-хімічне та структурне дослідження процесів змочування та контактної взаємодії вуглецевих матеріалів з металевими розплавами на основі нікелю з додатками Co, Mn, Cr, V, Ti, Mo і W, а також Ge і Ga, у вакуумі та при тиску 4,5 Гпа. Системи Ni-Ti-графіт, Ni-Ti-Ge графіт, Ni-V-графіт (при 4,5 Гпа) досліджені вперше.

Між характером капілярних явищ і структурою затверділого розплаву визначено певний взаємозв'язок, зумовлений тим, що процеси, які при цьому відбуваються, істотно впливають на формування структури розплаву, що кристалізується. Для аналізу таких процесів запропоновано новий методичний підхід, що полягає у застосуванні методів металографічного аналізу структури закристалізованої краплі розплаву в зоні контакту з поверхнею, що змочується. Структура та фактичний фазовий склад відрізняються від рівноважного. (що визначається діаграмою рівноваги фаз) через кінетичні та дифузійні особливості, але саме вони характеризують конкретні умови змочування та кристалізації. Запропонований підхід дозволяє врахувати умови контактної взаємодії, охолодження, вид матеріалу, які не враховуються рівноважною діаграмою, це особливо важливо у тих випадках, коли невідома діаграма стану системи, наприклад, для умов високих тисків.

ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ РЕЗУЛЬТАТІВ. Результати дослідження можуть бути використані при розробці технологічних процесів синтезу алмазу, одержання композиційних матеріалів на основі алмазу та вуглеграфітових матеріалів, сплавів для паяння.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ, ЩО ЗАХИЩАЮТЬСЯ.

1. Залежність адгезійних властивостей від складу розплавів нікелю з карбیدоутворюючими елементами, що полягає у практично лінійній залежності крайового кута від концентрації для сплавів, що кристалізуються у вигляді твердого розчину.
2. Закономірність зміни змочувчих властивостей розплаву, що полягає у різкій зміні нахилу кривої змочуваності, коли в структурі починають виникати карбіди, а концентрація легуючого елемента при цьому тим більша, чим менша його спорідненість до вуглецю.

3. Закономірність, що полягає в стабілізації значень крайового кута змочування для тих концентрацій, при яких на межі розплаву з графітом виникають суцільні шари карбидів.

ОСОБИСТИЙ ВНЕСОК автора полягає в наступному:

- вибір методів та аналіз результатів фізико-хімічних досліджень контактної взаємодії металевих розплавів з твердим тілом;
- вибір програмно-технічних засобів та реалізація комплексу для збору та обробки геометричних параметрів об'єктів досліджень та мікроструктури зони контактної взаємодії за допомогою БОМ;
- вибір методів і аналіз результатів металофізичних досліджень зони контактної взаємодії;
- проведення фізико-хімічних та металографічних досліджень;
- аналіз та узагальнення проведених досліджень.

АПРОБАЦІЯ РОБОТИ. Результати досліджень доповідались та обговорювалися на XVI, XVII міжнародних конференціях молодих вчених "Одержання, дослідження властивостей та застосування надтвердих тугоплавних матеріалів" (Київ, 1991, 1992 рр.); на науково-технічній конференції "Шляхи підвищення якості та надійності деталей з порошкових матеріалів" (Барнаул, 1991 р.); на науковому семінарі "Фізика і техніка високих тисків" (Туапсе, 1991 р.).

ПУБЛІКАЦІЇ. За матеріалами дисертації опубліковано 8 робіт.

СТРУКТУРА ТА ОБСЯГ РОБОТИ. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків та бібліографії. Робота містить 151 сторінку машинописного тексту, включаючи 34 малюнки, 14 таблиць та бібліографію із 107 найменувань.

#### ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступній частині обговорюється наукова і практична актуальність досліджень капілярних явищ у багатокомпонентних металевих розплавах, процесів формування структури в нерівноважних умовах кристалізації. Формулюються основні завдання, що повинні бути розв'язані в дисертації, наводяться основні положення, винесені на захист.

У ПЕРШОМУ РОЗДІЛІ дається огляд літератури з теоретичних та експериментальних досліджень контактної взаємодії (рідкофазної та твердофазної) металевих сплавів з поверхнею графіту і алмазу при різних тисках. Для випадку рідкофазної взаємодії викладені закономірності зміни капілярних властивостей межі розділу тверде тіло - рідина, шляхи і можливості варіювання змочуванням у системі. В кінці розділу підводяться підсумки огляду, формулюються завдання дослід-

ження.

ДРУГИЙ РОЗДІЛ присвячений опису методичних розробок та апаратури для дослідження капілярних характеристик межі розділу металевого розплаву і вуглецевого матеріалу, засобів дослідження структури та фазового складу зони контактної взаємодії, а також об'єктів досліджень.

Ступінь змочування графіту розплавами визначалася методом "лежачої" краплини. Дослди у вакуумі ( $1 \cdot 10^{-3}$  Па) або в захисній атмосфері ( $3 \cdot 10^4$  Па) для більшості систем проводили методом роздільного нагріву розплаву та підложки, проводячи їх контакт при заданій температурі (експерименти проведені спільно з Логіновим О.Б., ІНМ НАНУ). Крайовий кут визначали за формою рідкої краплі. Сплави, що мають високу адгезію до твердого тіла, нагрівалися спільно з підложкою, також як і для вивчення змочування при високих тисках. В останньому випадку середовищем, що передає тиск, використовували розплав NaCl (експерименти проведені спільно з Андрєєвим А.В., ІНМ НАНУ). Кут змочування визначали за формою закристалізованої краплі.

Для дослідження кристалічної структури та фазового складу сплавів застосовувалися методи оптичної металографії та мікрорентгеноспектрального аналізу (дослідження проведені спільно з Черепеніною Є.С., Делеві В.Г., ІНМ НАНУ). Рекструвалися К $\alpha$ -лінії відповідних елементів. Їх вміст в окремих фазах та структурних складових визначали за відносною інтенсивністю ліній з введенням поправок, розрахованих на ЕОМ. Структуру виявляли за допомогою хімічного травлення. Для окремих систем використовували методи ДТА (спільно з Мгебровіч А.Г., ІНМ НАНУ), рентгенівського фазового аналізу (спільно з Беляжкіною А.В., ІНМ НАНУ) та кількісної металографії.

Дослідження проводилися з розплавами наступних металів та сплавів:

- перехідні 3d-елементи: Co, Ni, Mn, Cr, V, Ti. В цьому ряду величина спорідненості металу до вуглецю збільшується;
- бінарні сплави: Ni-Co, Ni-Mn, Ni-V, Ni-Ti, Ni-Mo, Ni-W. Завдяки поєднанню двох активних до вуглецю елементів були реалізовані умови конкуруючої взаємодії та простежено вплив зміни сил міжатомних зв'язків на контактні властивості у системі. Такий вибір систем дозволяє розглянути зміну термодинамічних властивостей розплаву, викликану як варіюванням концентрації легуючого додатку, так і зміною активності взаємодії легуючого компоненту з

вуглицем;

- потрібні розплави: Ni-Ti-Ge, Ni-Mn-Ga. Введення інактивного до вуглецю компонента викликає перерозподіл міжатомних зв'язків та істотно змінює розчинність вуглецю у розплаві.

У ТРЕТЬОМУ РОЗДІЛІ викладені результати досліджень змочування та контактної взаємодії графіту з розплавами вищевказаних систем в умовах вакууму або захисних середовищ.

Взаємодія графіту з металами, які мають високу спорідненість до вуглецю та інтенсивно взаємодіють з ним, у значній мірі контролюються кінетичними факторами зародження та росту карбідних фаз. Їх структурним станом (формою, дисперсністю, розподілом) та контактними якостями. Тому крайові кути, що утворюються рідкими Mn, Cr, V та Ti, не знаходяться у пропорційній залежності від величини ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції карбідоутворення.

При введенні Co у розплав нікелю крайовий кут спочатку знижується, а після 15 ат. % він лінійно збільшується. Є підстави зв'язувати мінімум, який спостерігається, з існуванням зони упорядкування в системі Ni-Co у діапазоні концентрацій, близьких до складу Ni-25 ат. % Co. Структура затверділого розплаву вище евтектику  $\alpha$ -Ni(Co)+C та пластини первинного графіту, що кристалізується з рідкої фази. Кількість графіту спочатку мало залежить від концентрації компонентів і зростає після 60-70% Co.

Зіставлення даних щодо змочування графіту розплавами Ni-Mn з діаграмою Ni-Mn-C показує, що до 60 ат. % Mn у твердому стані існує ряд інтерметалідів системи Ni-Mn, що зумовлено більш сильною взаємодією між Ni та Mn, ніж з вуглицем. З цієї ж причини термодинамічна активність Mn у розплаві низька, в системі виникають чималі від'ємні відхилення від закону Рауля. У поєднанні з невисокою спорідненістю Mn до вуглецю це не приводить до істотної зміни кутів змочування. Мікроструктура зони взаємодії цих сплавів з графітом ідентична та представлена інтерметалідами та евтектикою з включенням часток пластинчатого (поблизу межі), або сферичного графіту (в об'ємі). Склад інтерметалідів змінюється від Ni<sub>3</sub>Mn до NiMn, залежно від вмісту Mn у сплаві. При концентрації його понад 60 ат. % в системі відзначається утворення карбідних фаз, зумовлене появою атомів Mn, не зв'язаних у інтерметалід. У цій області відхилення від закону Рауля стрибкоподібно зменшуються і при 90 ат. % Mn стають позитивними, викликаючи зростання адгезійних властивостей розплаву до графіту. У структурі виявляються карбіди Mn<sub>7</sub>C<sub>2</sub>, укла-

дені в евтектичну матрицю. Склад інтерметалідів відповідає зоні сумісного існування  $NiMn$  та  $NiMn_3$ .

Дослідження сплавів систем, що містять метали підгрупи хрому показало, що міжфазна активність зростає в ряду  $Cr-Mo-W$ . При малих концентраціях  $Mo$  чи  $W$  структура представлена твердим розчином вуглецю та відповідного елемента в нікелі із включеннями часток пластинчастої (в об'ємі) та сферичної форми (поблизу межі з графітом). У системах  $Ni-Mo-C$  та  $Ni-W-C$  карбіди з'являються відповідно при 12 ат. % та 4 ат. %, надалі їх кількість і розмір збільшуються, вміст графіту зменшується. Карбід  $WC$  розташований поблизу межі з графітом і оточений фазою  $\alpha-Ni(W,C)$ . Збільшення концентрації  $W$  приводить до утворення суцільного шару  $WC$ . Це може бути однією з причин стабілізації значень краевого кута в цьому інтервалі концентрацій. Існування суцільного шару приводить до зниження розчинності вуглецю в сплаві, оскільки надалі у всьому об'ємі сплаву виявляється фаза  $Ni_3WC$  в евтектичній матриці  $Ni+Ni_4W$ , що не містить розчиненого вуглецю. У системі  $Ni-Mo-C$  тенденція до накопичення карбіду  $Mo_2C$  на міжфазній межі відсутня, що не перешкоджає дифузії вуглецю в сплав та поліпшенню змочування. Металографічно  $Mo_2C$  виявляється у всьому об'ємі у вигляді тонких довгих голочок.

Введення  $Ti$  в розплав  $Ni$ , в цілому, приводить до поліпшення змочування графіту, але в діапазоні 10-65 ат. %  $Ti$  крайовий кут стабілізується. Цьому інтервалу на діаграмі  $Ni-Ti$  відповідає зона існування ряду інтерметалідних фаз з високими значеннями ентальпії утворення. Існуючі тут значні від'ємні відхилення активності  $Ti$  від адитивного значення, не сприяють абсолютному змочуванню графіту, незважаючи на високу спорідненість  $Ti$  до вуглецю. Повне змочування спостерігається в зоні, де не відбувається утворення інтерметалідних фаз. Структура сплавів, що містять до 4 ат. %  $Ti$ , представлена фазою  $\alpha-Ni(Ti,C)$  із включеннями голкового графіту. При збільшенні концентрації  $Ti$  карбіди утворюються у складі евтектики  $\alpha-TiC$ , а після цього як окремі структурні складові. Згодом на межі з графітом формується суцільний шар  $TiC$  і металевий розплав, насправді, контактує вже не з графітом, а з карбідом. Для сплавів, що містять 15-55 ат. %  $Ti$ , цей шар повністю блокує дифузію вуглецю в сплав, структура якого представлена інтерметалідами  $Ni-Ti$ . При більш високих концентраціях  $Ti$  карбідний шар стає пористим, інтерметаліди в сплаві не виявляються, спостерігається інтенсивне проникання розплаву вглиб графіту по межах зерен.

Розплав Ni-60 ат. % Mn достатньо добре змочує графіт. У структурі після кристалізації виявлені фази  $Mn_7C_3$ , NiMn та потрійна евтектика. Введення до 7 ат. % Ga приводить до зниження  $\theta$ , але надалі адгезійні властивості розплаву різко знижуються. У складі інтерметаліда NiMn виявляються атоми Ga, кількість  $Mn_7C_3$  зростає. Система Ni-Ga характеризується утворенням великого числа інтерметалідів, що призводить до заміщення галієм частини атомів Mn, тобто термодинамічна активність останнього збільшується. Разом з тим Ga значно знижує розчинність вуглецю в розплаві, що проявляється як зникнення вільного вуглецю і потрібної вуглецевомісної евтектики. При 27 ат. % Ga зникають і карбідні фази, сплав містить інтерметаліди системи Ni-Mn-Ga. Відповідно до зниження термодинамічної активності Mn відбувається погіршення змочування у системі.

Ge, також як і Ga, утворює декілька інтерметалідів з Ni. Інтенсивна взаємодія Ge з Ti починається при 25-30 ат. % Ti. Більш висока спорідненість Ge до Ni, ніж до Ti, призводить до послаблення зв'язків між Ni та Ti. Завдяки цьому висока ступінь змочування досягається при менших, ніж у бінарному Ni-Ti сплаві, концентраціях Ti. У базовому сплаві Ni-5 ат. % Ti, який складається з  $\alpha$ -Ni (Ti) та  $\alpha+C$ , при введенні 7 ат. % Ge виявляються окремі кристали TiC, проте утворення інших вуглецевомісних фаз не відбувається. TiC у вигляді тонкого (3-5 мкм) шару на межі з графітом утворюється при 24 ат. % Ge та існує аж до 60 ат. %, проте зниження абсолютної концентрації Ti, зменшення розчинності вуглецю призводить до зростання кравих кутів:

ЧЕТВЕРТИЙ РОЗДІЛ присвячений дослідженням контактних процесів при високих тисках. Крайові кути в системі Ni-Mn при 4,5 ГПа менші, а точка перегину на ізотермі змочування спостерігається при меншій концентрації Mn, ніж в умовах низьких тисків. Згідно з діаграмою Ni-Mn-C, при 6 ГПа стійкість інтерметалідів знижується, тобто термодинамічна активність Mn зростає. Структура сплавів, що містять до 30 ат. % Mn, представлена  $\gamma$ -Ni(Mn,C) та евтектикою  $\gamma+C$ . При 50 ат. % Mn і більше, утворюються NiMn та евтектика  $Mn_7C_3 + NiMn + C$ .

Компоненти системи Ni-Cr не утворюють проміжних сполук, що призводить до плавного зростання активності Cr у розплаві та поліпшенню змочуваності графіту. До 25 ат. % Cr в структурі виявляються  $\alpha$ -Ni(Cr,C) та евтектика  $\alpha+C$ . При більшій концентрації утворюється потрібна евтектика  $\alpha+Cr_3C_2+C$ , а при 49 ат. % Cr і понад

карбід існує у вигляді окремої структурної складової, кількість та розміри кристалів збільшуються.

Ізотерма змочування графіту Ni-V сплавами аналогічна кривій в системі Ni-Cr-графіт. Сплав при малих концентраціях V складається з  $\alpha$ -Ni(V,C), евтектики  $\alpha$ +C та первинного графіту (у вакуумі евтектика не виявлена). При 12 ат. % утворюється VC, кількість та розмір його збільшується по мірі зростання вмісту V, надалі з'являється  $\beta$ -фаза.

У П'ЯТОМУ РОЗДІЛІ обговорені та проаналізовані експериментальні результати, встановлено основні фізико-хімічні закономірності міжфазної взаємодії металевих розплавів з вуглецем у вакуумі та при високому тиску.

Введення в нікель хрому, молібдену, вольфраму (рис. 1.а) та марганцю, хрому, ванадію, титану (рис. 1.б) призводить до поліпшення змочування графіту розплавом. Для всіх контактних систем існує початковий інтервал концентрацій введеного додатку, де зберігається однаковий вигляд залежності крайового кута від концентрації. Активність додатку для розбавлених розчинів збільшується у ряду Mn→Cr→V→Ti та Cr→Mo→W, відповідно зміні їх властивостей у періодичній системі елементів. Відповідно до єдиного механізму процесів, які відбуваються при взаємодії розбавленого розплаву з вуглецем, мікроструктура міжфазної зони однотипна для всіх систем та становить  $\alpha$ -твердий розчин відповідного елемента у нікелі, як це має місце у системі нікель-кобальт для безперервного ряду твердих розчинів.

По мірі збільшення концентрації введеного компонента в структурі сплаву з'являються карбідні фази, що знаходяться у рівновазі з графітом та металевою матрицею. Сама матриця в цьому випадку є або твердим розчином відповідного карбідоутворюючого елемента у нікелі (для більшості систем), або інтерметалідною фазою, або сумішшю цих фаз, як, наприклад, у системі нікель-марганець-вуглець.

Критична концентрація легуючого додатку, відповідна початку утворення карбідних фаз у мікроструктурі сплаву, збільшується в ряду Ti→V→Cr→Mn (від 4 ат. % для Ti до 61 ат. % для Mn) та в ряду W→Mo→Cr (від 4 для W до 31 ат. % Cr), відповідно до зменшення ступеня спорідненості металу-дodatку до вуглецю (рис. 2). Утворення карбідних фаз у мікроструктурі сплаву починається поблизу міжфазної межі розділу з графітом. Ділянки твердого розчину мають при цьому характерну структуру дендритів. Надалі розмір та кількість зерен карбідів росте, кожній системі відповідає визначена їх фор-

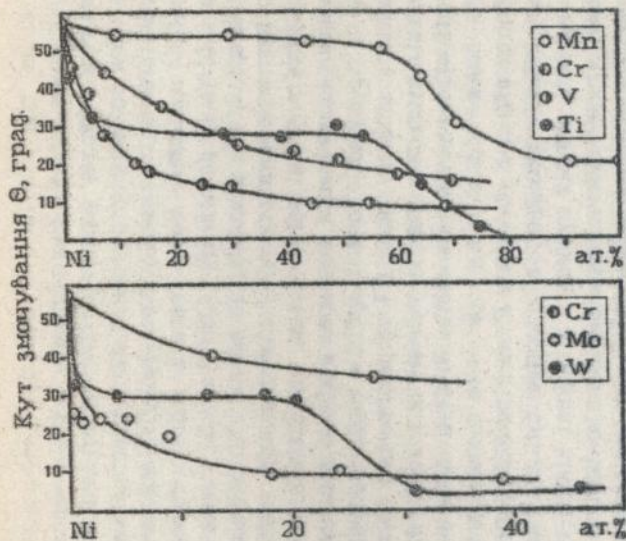


Рис. 1. Крайові кути змочування графіту розплавами на основі нікелю

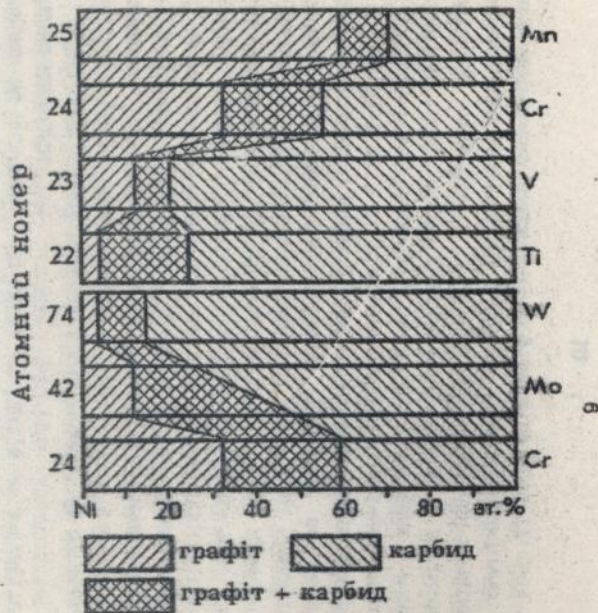


Рис. 2. Закономірності зміни фазового складу межі контактної взаємодії нікелевих сплавів з графітом

ма. У нікель-марганцевих розплавах карбіди марганцю мають здебільшого гексагональну форму, хоч зустрічаються і пластинчасті кристали. Пластинчасту форму також мають кристали карбідів хрому. Для карбідів ванадію, титану і вольфраму характерна прямокутна форма, карбіди молібдену мають вигляд довгих тонких голок. З формою карбідів та їх розподілом може бути пов'язаний ступінь екранування матеріалу від розплаву, що змочує. Зі збільшенням концентрації карбідоутворюючого додатку у сплаві розмір карбідних фаз та їх кількість у об'ємі збільшується, кількість вільного вуглецю зменшується. Концентрація введеного у нікель додатку, відповідна переходу з трифазної зони (карбід + твердий розчин (інтерметалід) + графіт) у двофазну (карбід + твердий розчин (інтерметалід)), загально збільшується у ряду  $Ti-V-Cr-Mn$  та  $W-Mo-Cr$ . Порушення цієї тенденції відзначається для систем  $Ni-Ti-C$  та  $Ni-W-C$ , де лінія рівноваги поміж відповідними три- та двофазними зонами виявляється зсунутою відносно положення її на рівноважній діаграмі стану. Причиною цьому, очевидно, є утворення суцільних карбідних шарів, що ускладнюють дифузію вуглецю. У системі нікель-титан-вуглець цьому також сприяє низька термодинамічна активність титану у розплаві нікелю. Формуванню щільних карбідних шарів на міжфазній межі відповідає стабілізація значень кутів змочування у системі, металевий розплав за цих умов, по суті, контактує не з графітом, а з відповідним карбідом.

Введення деякої кількості інактивного до вуглецю компонента в бінарний сплав призводить до поліпшення змочування графіту цим розплавом. Значне збільшення концентрації інактивного додатку в рідині викликає збільшення кута краєвого кута. Таким чином, на ізотермах змочування з'являється мінімум, що не спостерігається при змочуванні твердих тіл розплавами бінарних систем. Збільшення адгезійних властивостей трикомпонентних сплавів проходить більш інтенсивно, а мінімальний крайовий кут у ряді випадків нижчий, ніж для відповідного бінарного сплаву при тій же концентрації адгезійно-активного додатку. Цей ефект розглянуто для двох випадків. У сплаві  $Ni-5$  ат. %  $Ti$  відхилення термодинамічної активності титану від закону Рауля незначні, для  $60$  ат. % марганцю у нікелі ці відхилення від'ємні, тобто сили зв'язку поміж різноіменними атомами достатньо великі. У обох системах виявлений початковий інтервал концентрацій інактивного додатку, в якому практично не походить зміни адгезійних властивостей рідини до графіту. Цей інтервал від-

повідас зоні твердих розчинів германію в  $\alpha$ -Ni(Ti) або галію в інтерметаліді NiMn. Збільшення концентрації галію чи германію значно посилює адгезійні властивості сплавів. В усіх випадках інактивний компонент заміщає атоми карбідоутворюючого елементу сплаву, оскільки спорідненість галію та германію до нікелю вище, ніж до марганцю або титану, про що свідчить наявність більшого числа хімічних сполук у системах Ni-Ga та Ni-Ge. Це відповідає виявленому збільшенню кількості карбідних фаз у структурі сплавів та поліпшенню змочування. При цьому мінімум, що спостерігається на ізотермі змочування, відповідає максимальному для даної системи вмісту карбідних фаз. Титан зберігає високу термодинамічну активність у рідині і утворює щільні карбідні шари безпосередньо на поверхні, що змочується, аж до концентрацій менших 1 ат.%, незважаючи на практично повне подавлення розчинності вуглецю в сплаві. Марганець завдяки достатньо високій спорідненості до нікелю та галію, у наслідок утворення великої кількості інтерметалідних сполук, різко знижує свою термодинамічну активність і втрачає спроможність до утворення карбідів у вигляді окремих структурних складових.

Крайові кути змочування графіту нікель-марганець-галієвими розплавами, що утворюються під тиском 4,5 ГПа, і у складі яких концентрація галію не перевищує 45 ат.%, виявляються меншими, ніж при нормальному тиску, а мінімум на кривій змочування відзначається при меншій концентрації марганцю у сплаві. Найбільш інтенсивне зниження адгезійних властивостей цих сплавів до графіту спостерігається при практично повному подавленні розчинності вуглецю в рідині, тобто після 35 ат.% галію.

Таким чином, у розплавах потрібних систем адгезійні властивості рідини визначаються поєднанням кількох конкуруючих процесів. При невеликих концентраціях інактивного додатку найбільш вагомим фактором є зростання термодинамічної активності карбідоутворюючого додатку. У подальшому, різке зниження розчинності вуглецю, що супроводжується зниженням абсолютної концентрації карбідоутворюючого компоненту, викликає різке збільшення крайових кутів.

#### ВИСНОВКИ

1. Проведені комплексні фізико-хімічні та металофізичні дослідження змочування та контактної взаємодії вуглецевих матеріалів з металевими розплавами на основі нікелю з добавками кобальту, марганцю, хрому, ванадію, титану, вольфраму і молібдену, а також германію і галію в широкому діапазоні концентрацій легуючого до-

датку у вакуумі та при 4,5 ГПа.

2. Для аналізу процесів, які проходять у зоні контакту з поверхнею, що змочується, запропоновано новий методичний підхід, що полягає в застосуванні методів металографічного аналізу структури закристалізованого розплаву. Показано, що фактичний фазовий склад та структура сплаву, що змочує, відрізняється в зоні контакту від рівноважного (визначеного діаграмою фазових рівноваг) через кінетичні та дифузійні особливості і характеризують конкретні умови змочування та кристалізації.

3. Встановлено, що в певному початковому інтервалі концентрацій легуючого додатку залежність змочуваності від складу сплаву близька до лінійної, значення крайових кутів змінюються пропорційно величині ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції карбідоутворюючого додатку з вуглецем. Цим концентраціям відповідає однофазна структура металевої частини сплаву (кристали твердого розчину) із включенням частинок первинного графіту.

Збільшення концентрації легуючого елементу до критичної (коли кількість фаз у структурі змінюється на 1 за рахунок появи карбідів) викликає різку зміну нахилу кривої змочуваності. Для подвійних сплавів, які контактують з графітом, ця критична концентрація збільшується у ряду Ti-V-Cr-Mn і в підгрупі W-Mo-Cr відповідно до зменшення ступеня спорідненості металу-додатку до вуглецю.

4. В умовах змочування графіту розплавом, склад якого відповідає двофазним зонам на бінарних діаграмах стану, тобто в умовах конкуруючого утворення фаз (твердих розчинів, карбідів та інтерметалідів), умови термодинамічної рівноваги не завжди досягаються внаслідок особливостей формування інтерметалідних та карбідних фаз, їх морфології і розміщення відносно межі розділу.

Утворення щільних карбідних шарів на межі з графітом призводить до виникнення горизонтальних відрізків на ізотермі змочування. У цих випадках процеси змочування визначаються умовами взаємодії не між розплавом і графітом, а між розплавом та карбідними фазами, що виникають.

5. Встановлено механізми впливу інактивного додатку на процеси взаємодії компонентів у бінарних розплавах. При слабкому зв'язку між різноіонними атомами і високій спорідненості елементу сплаву до вуглецю його висока адгезійна активність зберігається в усьому інтервалі концентрацій, що призводить до утворення карбідних шарів на межі з графітом. У системах з сильним міжатом-

ним зв'язком, введення інактивного до речовини твердої фази компонента збільшує активність сплаву в обмеженому інтервалі концентрації.

6. Під тиском 4,5 ГПа критична концентрація, що розділяє двофазні та трифазні зони, зменшується. Цей ефект тим більш помітний, чим вище концентрація карбідоутворюючого елементу в сплаві. Тиск також впливає на форму кристалів фаз, призводячи до суттєвого диспергування карбідів та сфероїдизації первинного графіту.

ОСНОВНІ РОБОТИ, опубліковані за результатами досліджень:

1. Перевертайло В.М., Делєви В.Г., Логинова О.Б., Труневич Л.В., Черепенина Е.С., Горбач А.В. Смачиваемость и контактное взаимодействие в системе графит-никель-титановый расплав // Сверхтвердые материалы. - №5. -1991. - С.8-12. Автором проведені металографічні дослідження мікроструктури сплавів у області існування інтерметалідів системи нікель-титан.
2. В.М.Перевертайло В.Г.Делеви, О.Б.Логинова, Труневич Л.В., Черепенина Е.С., Горбач А.В. Смачиваемость и контактное взаимодействие в системе графит-никель-титан-германиевый расплав // Сверхтвердые материалы. -№2. -1992 г. -С.31-34. Автором проведені металографічні дослідження мікроструктури сплавів.
3. Перевертайло В.М., Логинова О.Б., Горбач А.В. Смачиваемость графита никель-молибденовыми и никель-вольфрамовыми расплавами и их контактное взаимодействие // Сверхтвердые материалы. - №2. -1993. - С.6-11. Автором проведені металографічні дослідження мікроструктури сплавів, проаналізовані результати металографічних, мікрорентгеноспектральних досліджень та досліджень змочуваності.
4. Перевертайло В.М., Логинова О.Б., Черепенина Е.С., Горбач А.В. Смачиваемость и контактное взаимодействие в системе графит-никель-марганцевый расплав // Сверхтвердые материалы. - №6. -1993. - С.25-30. Автором проведений аналіз комплексу даних щодо термодінамічних, адгезійних та контактних властивостей Ni-Mn розплавів до графіту.
5. Перевертайло В.М., Логинова О.Б., Горбач А.В. Смачиваемость графита расплавами системы никель-кобальт и их контактное взаимодействие // Сверхтвердые материалы, №4, 1994 г. Проаналізовано зв'язок між діаграмою стану системи, структурою зони взаємодії та характером капілярних властивостей Ni-Co розплавів.
6. Перевертайло В.М., Золотухин А.В., Логинова О.Б., Макаренко

- Л.Г., Островская Л.Ю., Горбач А.В., Василенко В.И. Установка для изучения характеристик металлических расплавов //Сверхтвердые материалы. -№2. -1994.-С.7-11. Автором розглянути питання щодо реалізації методів реєстрації та обробки параметрів експерименту за допомогою ЕОМ.
7. Перевертайло В.М., Логинова О.Б., Горбач А.В., Андреев А.В. Контактное взаимодействие и смачиваемость графита никель-ванадиевыми сплавами при 4,5 ГПа // Сверхтвердые материалы. - №4. -1995. -С.3-7. Автором проведено порівняння процесів взаємодії у вакуумі та під тиском. Встановлено, що під тиском структура межі взаємодії значно змінюється, у той час як фазовий склад ідентичний умовам вакууму.
8. Perevertailo V.M., Zolotukhin A.V., Loginova O.B., Gorbach A.V., Ostrovskaya L.Yu. The Study of thermodynamic surface and contact characteristics by a new method of simultaneous thermo-optical analysis // Heat Treatment and Surface Engineering. Proceeding IFHT 95. Iran, 1995. Проаналізовані результати досліджень змочуваності різних марок графіту розплавами Ni-Co за допомогою реєстрації теплових ефектів контактної взаємодії методом ДТА.

*Handwritten signature*

Гурбач А. В. Установление закономерностей контактного взаимодействия металлических расплавов на основе никеля с графитом при атмосферном и высоком давлении. Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - "Физическая химия". Национальный технический университет Украины "КПИ", г. Киев, 1996 г.

Защищаются результаты комплексных физико-химических и металлофизических исследований смачиваемости графита сплавами на основе никеля с добавками Co, Mn, Cr, V, Ti, Mo, W, Ga и Ge и их контактного взаимодействия в вакууме и при давлении 4,5 ГПа.

Для анализа этих процессов предложен новый методический подход, заключающийся в металлографическом изучении структуры закристаллизовавшегося расплава в зоне контакта с графитом.

Установлена закономерная связь между капиллярными характеристиками расплава к графиту, фактической структурой зоны взаимодействия после кристаллизации и видом равновесной диаграммы состояния системы, а также влияние высокого давления на положение фазовых полей, структуру, состав и морфологию образующихся фаз.

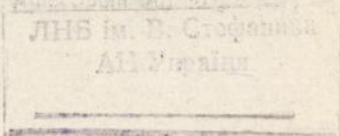
Gorbach A.V. The study of the contact interaction between Carbon and Nickel-base melts under atmospheric and high pressure. Synopsis of thesis for the candidate's degree in speciality 02.00.04 "Physical Chemistry", National technical university of Ukraine. Kiev. 1996.

The wettability and contact interaction between graphite and nickel-base melts alloyed with Co, Mn, Cr, Ti, Mo, W, Ga and Ge were systematically studied in vacuum and under pressure of 4,5 GPa.

The metallographic analysis of the structure inside the graphite - melt contact area of the solidified melt was suggested as a new approach for investigation of the contact phenomena.

By using this sort of approach in addition to physical-chemical investigations, the correlation between the actual structure of the solidified melt and type of equilibrium diagram was established. The influence of high pressure on the position of the regions of phase states, on the structure, compound and morphology of possible phases were also investigated.

Ключові слова: змочування, контактна взаємодія, фазовий склад, структура, діаграма стану.



---

Підп. до друку 22.02.96. Формат 60x90/16. Папір пис. № 1.  
Друк офс. Ум. друк. арк. 1,0. Ум.ф-відб. 1,0. Обл.-вид. арк. 0,9.  
Тираж 100 екз. Зам. № 215. Безплатно.

Інститут надтвердих матеріалів НАН України  
254074, Київ-74, вул. Автозаводська, 2

Фотопринт ІНМ НАН України

445103

AB 34.241  
**AB 34.241**