

ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

ЗІНКОВСЬКИЙ Геннадій Валентинович  
МЕХАНІЗМ ТА КІНЕТИКА ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ  
ПЕРИТЕКТИЧНОГО ТИПУ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ  
СИСТЕМАХ Ф1.04.07. - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Дніпропетровськ - 1997

Дисертацією є рукопис .

Робота виконана в Дніпропетровському державному університеті.

Наукові керівники: академік АІН України, доктор технічних наук  
професор Спиридонова І.М., доктор технічних наук, професор

Варіч М.І.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук,  
професор Калінушкін Євген Павлович,

доктор фізико-математичних наук,  
професор Воробйов Геннадій Михайлович

Провідна установа: Інститут чорної металургії НАН України  
м. Дніпропетровськ

Захист відбудеться : 8 липня 8 13<sup>00</sup> 1997 р на засіданні  
спеціалізованої вченої ради К 03 01 06 Дніпропетровського  
державного університету за адресою: 320625 м. Дніпропетровськ,  
пров. Науковий 13, корп 11, ауд 300

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці  
Дніпропетровського державного університету

Автореферат розісланий

*Березин*

1997 р

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

*І.М. Спиридонова*

СПИРИДОНОВА І.М.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00737921 (Т)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дефіцит бази сировини та постійно зростаюча коштовність легуючих елементів робить дуже важливою задачу поліпшення якості вже існуючих та створення нових промислових сплавів. Вирішення цих питань тісно пов'язано як з поліпшенням формування структури сплавів при кристалізації, так і з фазовими та структурними перетвореннями, що мають місце при термообробці.

В значній мірі це може бути досягнуто шляхом вивчення основних закономірностей фазових перетворень перитектичного типу в багатокомпонентних сплавах. З одної сторони, це зумовлено великою поширеністю перитектичних перетворень серед відомих систем легування промислових сплавів та малою ступінню вивченості перитектичної реакції з такою ж поширеною евтектичною. З другого боку, вивчення фазових перетворень зосереджено в основному на дослідженні бінарних систем, в той час, як практично всі існуючі сплави є по суті багатокомпонентними.

Наява порівняно повільно проходячого перитектичного перетворення в сплаві призводить до того, що при швидкостях охолодження, досягаємих в промислових умовах, воно відбувається лише частково і в затверділому сплаві можуть знаходитись нерівноважні фази, що дає можливість широко регулювати властивості шляхом зміни його структури. У зв'язку з, цим вивчення основних закономірностей перитектичних перетворень в багатокомпонентних системах постає актуальним в галузі фізики твердого тіла.

Мета роботи. Встановлення закономірностей структуроутворення в багатокомпонентних сплавах з перитектичною реакцією, вивчення механізму та кінетики фазових перетворень перитектичного типу та розробка на основі здобутих фактів прийомів керування

структурою і властивостями матеріалів. Реалізація мети роботи здійснювалась шляхом вирішення наступних задач:

1. Дослідження процесів формування структури та фазового складу потрійних модельних систем Al-Cu-(Mn,Cr,Mo;W,V) та їх властивостей, дослідження механізму та кінетики перетворень перитектичного типу в твердо-рідкому стані в потрійних модельних сплавах алюмінію з міддю та перехідними металами та розробка методики розрахунків ступіні перитектичного перетворення.

2. Вивчення особливостей протікання перетворень перитектичного типу в умовах сильного переохолодження, при температурах нижче солідуса, на прикладі алюмінієво-мідних модельних сплавів.

3. Порівняльний аналіз структуроутворення і вивчення властивостей багатокомпонентних сплавів на основі заліза, та розробка методів керування структурою та властивостями багатокомпонентних сплавів з перитектичними перетвореннями.

Наукова новизна. Вперше на основі дослідження трикомпонентних алюмінієво-мідних сплавів з перехідними металами методами мікроструктурно-загартувального аналізу та порівнянням експериментально побудованих кінетичних кривих перетворень перитектичного типу з теоретичними показано, що перетворення може відбуватися по комбінованому механізму - обідковому і автономному, що помітно впливає на швидкість перетворення. Вивчені структура, фазовий склад та побудовані політермічні розрізи діаграм плавкості потрійних систем Al-Cu-(Mn,Cr,W,Mo,V), виявлені нові метастабільні фази і для деяких з них встановлена кристалічна структура та хімічний склад. Розроблена розрахункова схема оцінки кінетичних параметрів перитектичного перетворення. Виявлено складний характер впливу третього компонента на параболічну сталу росту обідку, а також можливість існування багатофазних

обідків в разі перетворень перитектичного типу в багатокомпонентних системах.

Проаналізовано структурування в сплавах систем Fe-B-Cr, Fe-C-W-Cr, Fe-Nb-Cr-C, що використовуються для електродугової наплавки зносостійких покриттів, з використанням здобутих знань про особливості механізму і кінетики перетворень перитектичного типу в багатокомпонентних системах.

Практична цінність роботи. В результаті проведених досліджень запропоновані якісно нові методи керування властивостями і структурою матеріалів, що зазнають перетворень перитектичного типу, метод термообробки сплавів з подавленим перитектичним перетворенням та спосіб отримання методами порошкової металургії дрібнозернистих композицій для систем, в яких існує чотирифазне перитектичне перетворення.

Розроблені електродні матеріали для електродугової наплавки порошковий дріт (а.с. 1223548) та порошкова стрічка (а.с. 1197285), які мають структуру наплавленого металу, що формується з участю перитектичного перетворення і мають високі експлуатаційні властивості при відносно невисокій коштовності їх виробництва.

Розробки наукового дослідження реалізовані у Відділі наплавки Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона при оптимізуванні складу присадочного матеріалу для плазменної наплавки з метою підвищення ресурсу роботи наплавлених композиційними матеріалами на основі системи Fe-C-W виробів.

#### Основні наукові положення, що вносяться на захист

1. Існування додаткових можливостей керування структурним складом і властивостями в багатокомпонентних сплавах з каскадом перитектичних перетворень, зумовлених появою потрібних та метастабільних фаз і особливостями механізму та кінетики перитектичного перетворення.

2. Зміна механізму перитектичного перетворення в бік автономного росту і розчинення перитектичних кристалів-партнерів, яка відбувається в багатокомпонентних системах за наявою особливостей дифузійних процесів в рідкому стані, та впливу складу фаз, що приймають участь у перетворенні, на кінетику зародження і росту перитектичних фаз.

3. Узагальнений концентраційний критерій для три- та чотирифазних перитектичних перетворювань в трикомпонентних системах і методика розрахунків ступені перитектичного перетворення, обґрунтована на урахуванні розподілу по розмірам первинної фази та кінетичних параметрів процесу росту нової фази.

4. Здійснення переважно обідкового механізму перетворення перитектичного типу при температурах нижче солідусу в багатокомпонентних системах, параболічний закон росту обідків ( $X = k\sqrt{t} + b$ ) та можливість появи двофазних обідків у разі чотирифазних перетворень

Апробація роботи та публікації. Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на: III Всесоюзной научной конференции «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа».- Днепропетровск-1986; IV Украинской республиканской научно-технической конференции «Современные методы наплавки, управляющие защитные покрытия и используемые материалы», 20-22 ноября,- Харьков.- 1990; Московской международной конференции по композитам (МИСС)14-16 декабря 1990;The 5<sup>th</sup> int. Conf. «Carbides,nitrides, borides».- Kolobrzeg.-1990; VI Международной научно-технической конференции Кристаллизация : компьютерные модели, эксперимент технология.- Ижевск.- 1994; Metal'96 5 Int. Metalurgical symposium.- Ostrava-Ceska- 1996.Основні положення дисертаційної роботи відображені у 12 наукових працях.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів та висновку. Зміст дисертації викладено на 166 стор., 65 малюнків, 16 таблиць, перелік літератури із 123 назв.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність теми, сформульована мета, завдання роботи, її наукова новизна і практична цінність.

В першій главі розглянуто та проаналізовано сучасний стан питань про формування структури в процесі перитектичного перетворення, закономірності протікання процесів реакційної дифузії в бінарних та потрійних сплавах.

В другій главі приведені матеріали та методика досліджень.

Моделльні алюмінієво-мідні сплави виготовляли з матеріалів високої чистоти. При витопі сплавів використовувались матеріали та методики, що виключають забруднення первинних матеріалів. Сплави, що моделюють склад наплавленого металу, виплавили із технічно чистих матеріалів. Склад і структура витоплених сплавів попередньо досліджували за допомогою диференціально-термічного, рентгеноструктурного і дюрOMETричного аналізів.

При дослідженні кінетики перетворень у твердо-рідкому стані зразки переносили з печі, в якій формувалась первинна структура, у піч з фіксованою температурою, а при температурах нижче солідусу відпалювались зразки попередньо загартовані у воду, щоб не завищувати термін досягнення зразком температури відпалу, в результаті плавлення і кристалізації твердого розчину алюмінію. Для відпалу сплавів використовувались спеціально сконструйовану установку, з точністю підтримки температури  $\pm 2\text{K}$ .

Механізм та кінетику фазових перетворень досліджували за допомогою гартувально-мікроструктурного, рентгеноструктурного (ДРОН-2М, ДРОН-3М), локального мікрорентгеноспектрального

(CAMECA MS 46) аналізів. Для уточнення фазового складу використовувались методики високотемпературного центрифугування та високотемпературної рентгенографії (УРВТ-2000). Кількісний металографічний аналіз виконували на автоматичному структурному аналізаторі EPIQUANT. Механічні дослідження проводили на машині ЦДМ-2,5 т на малих п'ятикратних примірниках. Дослідження наплавленого металу на газоабразивну та ударно-абразивну зносостійкість проводили по методикам і на устаткуванні лабораторії наплавки ДОННДІ Чермету і ІЕЗ ім.С.О.Патона.

У третій главі наведені результати дослідження особливостей механізму та кінетики фазових перетворень перитектичного типу в потрійних алюмінієво-мідних сплавах з Mn, Cr, Mo, W та V. Вважаючи на недостатню вивченість діаграм стану цих систем, методами ДТА, рентгеноструктурним, мікроструктурно-загартувальним, локальним рентгеноспектральним та мікродіорометричним аналізами проведено дослідження фазового складу і побудовані по два політермічні розтини діаграми плавкості алюмінієвого куту потрійних систем. Додавання міді у всіх системах призводить до зниження температур потрійних перитектичних реакцій і початку (кінця) кристалізації твердого розчину алюмінію. Вплив легування перехідними металами (ПМ) на систему Al-Cu виявляється в зниженні граничної розчинності міді у алюмінії ( евтектика спостерігається вже при 1-2 % міді), зниженні евтектичної температури та зміщенню тальвегу в бік алюмінію (найбільш помітно для Mn). Підтверджено наяву Т фази -  $Al_{20}Cu_2Mn_{11}$ ,  $Al_{11}Cu$ , W та Al, Cu, Mo і зафіксовано не описані раніш потрійні фази в системі Al-V-Cu. При підвищених швидкостях охолодження встановлено існування в системах Al-Mo, Al-Mo-Cu метастабільних фаз - гексагональної з параметрами  $a=0.7384$  нм,  $c=0.8202$  нм та тетрагональної з параметрами  $a=0.4113$  нм,  $c=0.6402$  нм.

За даними локально-рентгеноспектрального аналізу розчинність міді в бінарних сполуках в ході перетворення (Таблиця 1) мінімальна для високотемпературних фаз і може досягати чутливих значень для проміжних фаз.

Таблиця 1. Склад інтерметалічних сполук у ході перетворення (алюміній - основа)

Сполука	Вміст,%мас.		Сполука	Вміст,%мас.		Сполука	Вміст,%мас.	
	Cu	ПМ		Cu	ПМ		Cu	ПМ
Al <sub>4</sub> Mn	0.6	37	Al <sub>4</sub> W	0.1	65	Al <sub>4</sub> Mo	0.1	48
Al <sub>6</sub> Mn	0.5	25	Al <sub>12</sub> W	1	36	Al <sub>12</sub> Mo	1	22
Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub>	13	22	Al <sub>11</sub> Cu <sub>3</sub> W	28	28	Al <sub>9</sub> (CuMo) <sub>2</sub>	2.5	42
			Al <sub>5</sub> W	2	57	Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Mo	32	23

Всі досліджені сплави характеризуються високою ступінню незавершеності (навіть при повільних швидкостях охолодження) перетворення перитектичного типу (ППТ) на лобому його етапі. В подальшому під ППТ масмо на увазі перетворення, що реалізується в умовах переохолодження (по метастабільній діаграмі стану) і містить в собі розчинення дифузійним шляхом первинної фази і ріст перитектичної фази - продукту перетворення, при безпосередній участі рідини (твердого розчину в умовах сильних переохолоджень).

З введенням третього компоненту перитектичне перетворювання відбувається в діапазоні температур, або стає чотирифазним. Тому пропонується модифікувати критерій перитектичної реакції (К), введений Ю.М.Тараном та І.М.Галушко для двоконцентних систем. Для моноваріантного перитектичного перетворення він дорівнює відношенню сторін конодного трикутника між складом рідини і складом перитектичної фази та між складом перитектичної і первинної фаз. Для подвійних систем з К, близькими до одиниці, введення третього компоненту може запобігати, або сприяти протіканню ППТ. У разі чотирифазного перетворення критерієм перитектичного перетворення буде служити відношення відрізків

діагоналі перитектичного чотирикутника, що поєднує склади рідини і первинної фази.

В рідинно-твердому стані були досліджені механізм та кінетика слідуючих ППТ при ізотермічній витримці в переохолодженому стані. Знайдено, що легування міддю сплавів Al-PM сприяє зміні механізму перетворення в бік автономного зароджування і росту перитектичної фази в рідині і розчиненню первинної фази, при постійному контакті трьох фаз і дифузії компонентів через рідину, особливо в умовах малих переохолоджень. Про це свідкують більш чітко виявлення габітусу перитектичної фази і менша залежність кінцевої структури сплавів від будови і взаєморозташування первинних кристалів. Зміна в результаті легування умов зародження і росту перитектичних фаз спричиняють збільшення їх дисперсності та розгалуженості. Спостерігаються характерні структурні об'єкти - сферолітні утворення пластівчатих фаз ( $Al_5Mo$ ,  $Al_3W$ ), що з'являються з причин великої анізотропії швидкості їх росту та легкості зародження на підкладці своєї фази, а не первинної; та конгломерати кристалів-продуктів перетворення, дисперсність яких збільшується в напрямку до центру, розмежованих рідиною (системи з Mn, W, Cr). На користь автономного механізму свідкує і різке уповільнення кінетики ППТ на заключній стадії при «захваті» островків первинної фази перитектичними кристалами та їх ізоляції від рідини. Пояснюється зміна механізму накопиченням третього компоненту на границі рідини з ростучою високотемпературною фазою на момент початку перетворення, що утруднює зародження перитектичної фази в цій області і віддаляє склад рідини від складу перитектичної фази, і таким чином запобігає формуванню суцільної оболонки.

При витримці з великими переохолодженнями, як і при неперервному охолодженні, коли значна частина рідини вже

закристалізувалась у твердий розчин, спостерігали обідковий механізм росту (системи Al-Cu-W, Cr, Mn і менш помітно Al-Cu-V, Mo).

Це пояснюється зростанням підкладочного ефекту, впливом кристалів твердого розчину алюмінію та значним зниженням швидкості розчинення первинних фаз.

Побудовані кінетичні криві початку і кінця перетворень. Максимум швидкості перетворень спостерігається, як правило, при значному переохолодженні, чому сприяє моноваріантність реакції. Запропоновано підхід, що дозволяє визначити об'ємні частки утворених перитектичних фаз та непрореагувавших первинних кристалів по відомому їх розподілу за розмірами до початку перетворення і закону росту перитектичної фази. Це дозволяє підрахувати об'єми фаз, що приймають участь в реакції в любий момент часу і ступінь завершеності перитектичної реакції:

$$\epsilon = 1 - \frac{\eta_1}{\eta_2}, \text{ де } \eta_1, \eta_2 \text{ - доли первинних кристалів, що розчинились і}$$

повинні розчинитись згідно з діаграмою стану, відповідно. Так, для сплавів, перетворення для яких кінчається з надлишком рідини, форма кристалів близька до сферичної, а закон росту нової фази параболічний, в заключний для конкретної частинки момент перетворення можна записати:  $\rho_1 r_B^3 + \rho_L (R_E^3 - r_B^3) = \rho_2 R_E^3$ ; де  $\rho_1, \rho_2, \rho_L$  - густини первинної, нової фаз та рідини, а  $r_B, R_E$  радіуси початковий та кінцевий. Тоді радіус частинки, для якої перетворення

$$\text{в момент часу } t \text{ закінчується: } r_m(t) = r_B = \sqrt[3]{\frac{(\rho_2 - \rho_L)(k\sqrt{t})^3}{\rho_1 - \rho_L}}, \text{ а}$$

для часток у яких початковий радіус був більший, можна записати

$$\rho_1 (r_B^3 - r_i^3) + \rho_L (R_i^3 - r_B^3) = \rho_2 (R_i^3 - r_i^3), \text{ а } R_i = r_i + k\sqrt{t}$$

- індекси "i" стоять при радіусах первинної та нової фаз. Розв'язуючи цю систему рівнянь відносно  $\eta_1$ , отримаємо:

$$\epsilon(t) = 1 - \frac{\int_{r_m(t)}^{\infty} r_i^3 f(r_B) dr_B}{\int_0^{\infty} r_B^3 f(r_B) dr_B}$$

Розподіл за розмірами первинних кристалів  $f(r_B)$  обчислювали з результатів стереологічного аналізу. Перехід від розподілу по довжині хорд до розподілу по розмірам проводили в припущенні нормально-логіарифмічного розподілу за формулою для частот

$$N_{i+\frac{1}{2}} = \frac{4}{\pi} \left( \frac{n_i}{l_i^2 - l_{i-1}^2} - \frac{n_{i+1}}{l_{i+1}^2 - l_i^2} \right)$$

З використанням цього, були обчислені теоретичні криві кінця перетворення, при цьому за кінець перетворення приймали час, коли зникають первинні кристали, значення інтегралу ймовірності розподілу за розмірами яких дорівнює 0.95. Порівняння їх з експериментальними для систем Al-Cu-W, Mn свідкує, що реально перетворення закінчується раніш, внаслідок автономного росту або кінетичної фази перетворення в початкові моменти часу.

Як і в подвійних системах у ході ППТ виявлено появу метастабільних (при даній температурі ізотермічної витримки) проміжних сполук. Так при перетвореннях  $L + Al_4W \rightarrow L + Al_3W$  та  $L + Al_3V \rightarrow L + Al_6V$  зароджуються автономно в рідині та ростуть на початкових етапах перетворень відповідно фази  $Al_{11}Cu_3W$ ,  $Al_{11}V$ , що зникають потім. В реакції  $L + Al_4Mo \rightarrow L + Al_5Mo$  при великому вмісті міді зафіксували появу метастабільної потрійної фази, що з'являється на поверхні кристалів  $Al_4Mo$ . Поява метастабільних сполук призводить до значного збільшення швидкості розчинення первинних фаз. Автономний механізм сприяє подрібненню фаз-продуктів перетворення. Розміри ж метастабільних сполук можуть значно перевищувати первинні, що пояснюється співвідношенням швидкості зародження і росту стабільних і метастабільних сполук.

На відміну від подвійних систем, зміна складу значно впливає на швидкість перетворення. При цьому збільшення вмісту міді прискорює перетворення в системах, де продуктом ППТ є потрійна сполука (Al-Cu-Mn,V,Mo), та уповільнює його, якщо в ППТ приймають участь тільки подвійні фази (Al-Cu-Cr,W).

4 глава присвячена вивченню механізму та кінетики ППТ в потрійних сплавах Al-Cu-Mn, Mo, W, V, Cr в значно переохолодженому стані при температурах нижче за солідус. Аналогічно до бінарних систем Al-ПМ, всім дослідженням перетворенням притаманне зародження нової фази на поверхні первинних кристалів і формування оболонки перитектичної фази навколо них. Але в системах з ванадієм і особливо з хромом при високому вмісті міді утворення суцільної оболонки значно ускладнено. В потрійних сплавах Al-Cu-Mn, V, Mo спостерігали появу багатофазних обідків, існування яких припустимо, на відміну від подвійних сплавів, по правилу фаз Гіббса. Результатами мікроструктурного, рентгеноструктурного, мікродіорометричного та локального мікрорентгено-спектрального аналізів виявлено наявність чотирьох типів перетворень алюмінідів. Три з них характерні і для подвійних систем:

I тип - без виникнення метастабільних фаз. Має місце при перетворюванні  $\text{Cr}_2\text{Al}_{11} \rightarrow \text{CrAl}_7$  та, на відміну від подвійних, в системі Al-W-Cu, але тут при високому вмісті міді на границі розділу первинної та перитектичної фази з'являлись характерні трикутні (конічні в об'ємі) включення фази  $\text{Al}_{11}\text{WCu}_3$  - стоки розчинених в алюмінідах атом.в міді, що активно дифундують по границі розподілу.

II тип - з утворенням метастабільної сполуки між похідною та перитектичною фазами на проміжному етапі перетворення ( $\text{Mo}_4\text{Al} \rightarrow \text{MoAl}_{12}$ ).

III тип - з утворенням метастабільної сполуки з боку твердого розчину алюмінію на початковій стадії перетворення. Стереологічним аналізом підтверджено III тип ППТ  $Al_3V \rightarrow Al_6V$ , з виникненням на початку на поверхні кристалів  $Al_3V$  фази  $Al_{11}V$ , яке при високій концентрації міді замінюється на перетворення з участю двох нових потрійних сполук - стабільної та метастабільної.

У системі Al-Cu-Mn розпад сполуки  $Al_4Mn$  відбувається по IV механізму - виникаюча оболонка являє собою мілкодисперсну суміш фаз  $Al_4Mn$  та T- фази, обидві фази - стабільні при температурі ізотермічної витримки. Збільшення вмісту міді у сплаві призводить до більшої дисперсності фазових складових оболонки. Морфологічні особливості будови і дані високотемпературного PCA свідкують про те, що ці фази не продукти розпаду, а виникли у ході ППТ, яке таким чином є чотирифазним. Вивчення залежності товщини оболонки ( $x$ ) від часу ізотермічної витримки ( $t$ ) показує, що вона є параболічною:  $x = k\sqrt{t} + b$ , причому  $b \neq 0$ , внаслідок впливу інкубаційного періоду зародження і кінетичної стадії росту в початковий період. Але легування міддю в значних кількостях (більш ніж 5-10%) в системах з Cr, V, Mo призводить до відхилення від параболічної залежності, як наслідок зміни механізму перетворення. В системі Al-Cu-Mo, і з більшими відхиленнями в системі Al-Cu-Cr, це виглядає як зміна значення параболічної константи росту фази ( $k$ ). Для системи Al-Cu-V, стає неможливим проміряти товщину оболонки, вважаючи на великі відхилення, як по окремим часткам, так і в межах одного кристалу первинної фази  $Al_{11}Cr$ .

Вивчення параболічної константи росту шару перитектичної фази від легування міддю показує на сильну залежність кінетики ППТ від складу сплаву, що зовсім не характерно для подвійних систем. При цьому спостерігали як збільшення (Al-Mn), так і зменшення (Al-Cr), а також екстремальне змінювання  $k$  (Al-W, Al-Mo) в залежності

від збільшення вмісту міді. Знайдено, що параболічна константа росту експоненціально залежить від температур перетворення в твердому стані і для потрійних систем.

Виявилось, що при обідковому механізмі перетворення, виникнення метастабільних фаз зменшує швидкість росту перитектичної сполуки (Al-Cu-Mo,V), але при цьому збільшується швидкість розчинення первинної фази.

Побудовані кінетичні криві початку та кінця твердофазних ППТ для модельних сплавів добре співпадають з теоретично розрахованими по запропонованій методиці, що показує на можливість її використання для побудови кривих час-температура-кінець перетворення в багатокомпонентних системах.

Рентгеноструктурно, методом апроксимації, зафіксовано зростання в ході перетворення в твердому розчині алюмінію мікронапруження, зв'язаний з різницею в питомих об'ємах фаз, але їх значення виявились несподіванно невеликими - максимумальне в сплаві з V:  $\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = 1,61 \cdot 10^{-3}$ , збільшене в 4 рази порівняно з початком перетворення. Для сплавів з вмістом міді в 1% значення напружень в 3 рази менші. Дуже близькі результати зафіксовані і для сплавів з Mo та W. А от в марганцевих сплавах мікронапруження в твердому розчині алюмінію майже не змінюються в процесі перетворень, а з хромом - навіть зменшуються.

Ці факти, а також здобуті методом високотемпературної рентгенографії дані про поширення дифракційних максимумів фаз  $Al_6Mn$  та  $Al_{20}Mn_3Cu_3$ , свідкують про те, що напруження в оболонці ростучої перитектичної фази навряд чи можуть руйнувати її, як це висловлювали в літературі, при обговоренні механізму перитектичного перетворення.

За даними мікродифрактометричного та рентгеноструктурного аналізів введення третього компоненту - міді знижує ефект пересичення твердого розчину алюмінію в процесі перетворення, за рахунок його підживлення ПН в ході перетворення, відмічених для бінарних сплавів. В середньому період твердого розчину алюмінію збільшується в ході перетворення на 0.0002 нм, і зменшується після його закінчення.

У п'ятій главі наведені результати дослідження перетворень перитектичного типу в багатокомпонентних сплавах для електродугової наплавки на залізній основі.

На прикладі перетворень  $L + Fe_2B \rightarrow L + Fe_3(C,B)$ ,  $L + WC \rightarrow L + Fe_3W_3C$  та  $L + \delta-Fe \rightarrow L + \gamma-Fe$  показано, що для багатокомпонентних сплавів на основі заліза, як і для вивчення модельних, характерна тенденція до автономного росту кристалів перитектичної фази із розплаву та розчинення первинних кристалів, а також спостерігається подрібнення та розгалуження перитектичних фаз у порівнянні з первинними. Виявлені особливості механізму ППТ не позначені в алюмінієво-мідних сплавах. В багатокомпонентній системі на основі Fe-Nb-C відбувається перетворення  $L + \delta-Fe \rightarrow L + \gamma-Fe$  з постійним збереженням потрібного контакту перитектичної і первинної фаз та рідини.

Результати досліджень впливу швидкості охолодження на вихід перитектичної реакції в  $L + Fe_2B \rightarrow L + Fe_3(C,B)$  та  $L + \delta-Fe \rightarrow L + \gamma-Fe$  свідчать про різкий перехід від стабільної до метастабільної діаграми стану при швидкості охолодження  $>500K/c$ . Так, в багатокомпонентних сплавах з бором на основі заліза, в діапазоні швидкості охолодження 0,5-400K/c співвідношення між кількістю залишившихся боридів заліза та утворених карбоборидів суттєво не змінюється, а при більших швидкостях, практично не залежно від

складу, різко змінюється механізм перетворення - подавлюється виділення кристалів  $Fe_2B$ , а карбоборид зароджується і росте в рідині неперитектичним шляхом.

При суттєво автономному механізмі перетворення  $L + \delta-Fe \rightarrow L + \gamma-Fe$  підвищення швидкості охолодження від 0,5 К/с до 500 К/с в сплавах системи Fe-C- призводить до зменшення об'ємної долі аустеніту, а при більших швидкостях - виникають структури типу відманштеттових, таким чином, може бути частково, аустеніт утворюється зсувним - неперитектичним шляхом. На основі отриманих результатів проведено аналіз додаткових можливостей керування структурою і властивостями сплавів з ППТ.

Як практична реалізація цих можливостей для сплавів, що зазнають чотирифазного перитектичного перетворення, запропоновано метод формування мікрокристалічної структури для масивних деталей, яку неможливо отримати в процесі безперервного охолодження.

Експериментально обґрунтовано новий спосіб термообробки для алюмінієвих сплавів, з великою кількістю інтерметалідів, що складається з трьох ступенів. Перша ступінь - гомогенізуючий відпал 803К, 8 годин; друга - високотемпературний відпал при температурах трохи нижчих за солідус, час відпалу визначається кінетикою ППТ, і на заключній стадії штучне старіння при 453К. Показано, що термообробка на 15-20% покращує міцність сплавів і може бути рекомендована для створення жароміцних матеріалів.

По результатам дослідження механізму ППТ в композиційних сплавах на основі системи Fe-C-W розроблена методика оцінки ступіні переходу вуглецю та вольфраму в залізу матрицю композиту при розчиненні частинок реліту при плазменій наплавці, що базується на стереологічному аналізі структури сплавів.

У висновках сформульовані основні результати роботи:

1. Методами загартувально-мікроструктурного, рентгеноструктурного, мікрорентгеноспектрального і термографічного аналізів вивчені механізм і кінетика перетворень перитектичного типу в трикомпонентних алюмінієво-мідних сплавах з Mn, Cu, W, Mo і V та в багатокомпонентних сплавах на залізній основі, що використовується для електродугової наплавки.
2. Багатокомпонентне легування в сплавах сприяє зміні механізму перитектичного перетворення в бік автономного розчинення первинних кристалів і росту із розплаву перитектичних фаз, без створення суцільної оболонки навкруги первинної сполуки.
3. В процесі перитектичного перетворення можуть з'являтися (до або після зародження стабільної перитектичної фази) проміжні метастабільні сполуки, що цілковито зникають на заключних етапах перетворення. При обідковому механізмі росту перитектичних фаз метастабільні кристали розташовуються між фазами, найбільш близькими їм по складу, а при автономному - проміжна фаза незалежно зароджується і росте в рідині.
4. При автономному механізмі розчинення і росту фаз характерно відносне зменшення розмірів кристалів стабільних перитектичних фаз порівняно з первинними. Розміри метастабільних сполук можуть перевищувати розміри первинних фаз, що пояснюється відношенням швидкостей росту і зародження учасників перитектичного перетворення.
5. Для оцінки схильності трикомпонентних перитектичних сплавів до реалізації перитектичного перетворення можливо використання узагальненого концентраційного критерія перитектичної реакції, що враховує близькість складу рідини до перитектичної та первинної фаз, запропонованого для подвійних систем.

6. Розроблена розрахункова схема для оцінки кінетичних параметрів перитектичного перетворення по розподілу кристалів первинних фаз по розмірам і з урахуванням механізму перетворення.

7. В потрійних та багатокомпонентних сплавах інкубаційний період зародження рівноважної сполуки і кінетика її росту на початковому етапі перетворення по обідковому механізму в значній мірі впливають на вид залежності товщини оболонки від часу ізотермічної витримки, і при значно розвиненій оболонці її можна записати, як  $x = k\sqrt{t} + b$ , - з нерівним 0 значенням вільного члену  $b$ .

8. При температурах нижчих за солідус спостерігали обідковий механізм росту оболонки, а в системах Al-Cu-Mn, Al-Cu-V - багатофазні обідки, існування яких припустиме за правилом фаз Гіббса. Легування міддю може призвести до відхилення від параболічної залежності, пов'язаному зі зміною механізму перетворення (Al-V, Al-Cr).

9. На відміну від подвійних систем, склад сплаву помітним чином впливає на величину параболічної сталої росту оболонки ( $k$ ) і з збільшенням вмісту міді в модельних сплавах спостерігали зменшення  $k$  (Cr, Mo) та зміну з екстремумом - (W, Mn), пов'язані зі змінами механізму росту.

10. Виникнення метастабільних фаз може зменшити швидкість росту стабільної перитектичної фази, але при цьому збільшується швидкість розчинення первинної фази, що не суперечить правилу ступінів Оствальда.

11. Вивчені структура і фазовий склад, побудовані діаграми плавкості для систем Al-Cu-(Mn, Cr, V, Mo, W). В системах Al-Mo, Al-Mo-Cu при високих швидкостях охолодження зареєстровано подвійні метастабільні фази: гексагональна з параметрами  $a = 0.7384\text{нм}$ ,  $c = 0.8202\text{нм}$  при швидкості охолодження ( $V_{ox}$ ) до  $5 \cdot 10^3\text{К/с}$  і тетрагональна  $a = 0,4113\text{нм}$ ,  $c = 0.6402\text{нм}$  при  $V_{ox} 10^5\text{-}10^6\text{К/с}$ . В

системах Al-Cu-(W,Mo,V) знайдено потрібні фази. В сплаві з вольфрамом їх склад відповідає формулі  $Al_{11}WCu_3$ , з молібденом -  $Al_7MoCu_2$ .

12. В багатокомпонентних сплавах для електродугової наплавки на основі заліза, використовуючи дані про механізм та кінетику перитектичного типу в модельних сплавах, встановлені закономірності структуроутворення в процесі перетворень:  $L + Fe_2B \rightarrow Fe_3(C,B)$ ;  $L + Fe_2B \rightarrow \gamma-Fe + Fe_3(C,B)$ ;  $L + \delta-Fe \rightarrow \gamma-Fe$ ;  $L + WC \rightarrow Fe_3W_3C$ .

13. Для багатокомпонентних сплавів з перетворенням перитектичного типу з'являються додаткові можливості керування структурою і властивостями, які можуть бути реалізовані шляхом нетрадиційних методів термічної обробки і порошкової металургії.

14. Варіюванням складу багатокомпонентних залізоробувуглецевих сплавів створені нові високоефективні електродні матеріали - порошковий дріт (а.с. 1223548) і порошкова стрічка (а.с. 1197285) - з боридно-карбідним зміцненням і матрицею, що формується як результат чотирифазного перитектичного перетворення; електроди відрізняються економічним легуванням та високими зварювально-технологічними і експлуатаційними властивостями.

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВІДОБРАЖЕНО В НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. Литвин Б.Н., Зинковский Г.В. Влияние скорости охлаждения на структуру и фазовый состав алюминиево-молибденовых сплавов/Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов.-Днепропетровск: ДГУ, 1981.-С.46-51.

2. Литвин Б.Н., Зинковский Г.В. Влияние переходных элементов на диаграмму плавкости системы алюминий медь /Электронные свойства твердых тел и фазовые превращения.-Саранск: СГУ, 1982.-С.124-128.

3. Варич Н.И., Зинковский Г.В., Конобрицкая О.И., Литвин Б.Н. Механизм и кинетика фазовых превращений в сплавах системы Al-Cu-Cr/Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов.-Днепропетровск: ДГУ, 1982.-С.37-43.

4. Литвин Б.Н., Вукелич С.Б., Зинковский Г.В. Механизм и кинетика фазовых превращений в сплавах алюминия с медью и марганцем/Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов.-Днепропетровск:ДГУ,1983.-С.126-135.

5. Варич Н.И., Зинковский Г.В., Литвин Б.Н., Шелестова Л.А. Влияние меди на кинетику фазовых превращений в алюминиевых сплавах с марганцем, хромом и вольфрамом/Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов.-Днепропетровск:ДГУ,1984.-С.109-116.

6. А.с. 1223548 (СССР) МКИ В 23 К 35/3687.-СССР.-Заявлено 17.10.84. Состав порошковой проволоки для наплавки //И.М.Спиридонова, А.М.Бондаренко, О.Д.Макаренко, Г.В.Зинковский, В.И.Хилько, В.А. Гардашников//Для служебного пользования.

7. А.с. 1197285 (СССР) МКИ В 23 К 35/3687.-СССР.-Заявлено 14.06.84. Состав порошковой ленты для наплавки/ И.М.Спиридонова, А.М.Бондаренко, О.Д.Макаренко, Г.В.Зинковский, С.Я.Шехтер и др.//Для служебного пользования.

8. Спиридонова И.М., Зинковский Г.В. Формирования неравновесных структур в перитектических сплавах/Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов.-Днепропетровск: ДГУ,1985.-С.94-100.

9. Мозок В.М., Данилец А.И., Крыжановская Л.П., Спиридонова И.М., Зинковский Г.В.Влияние состава и структуры комплексно легированных углеродхромниобиевых сплавов на

железной основе на стойкость к абразивному изнашиванию //Автоматическая сварка.-1991.- N12 (465).-С.43-45.

10. Зинковский Г.В. Исследование кристаллизации алюминидов переходных металлов в ходе перитектического превращения/В кн. Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технология. Тез.докл.VI Международной научно-технической конференции.-Ижевск:Из-во Удмурдского ун-та.-1994.-С.112.

11. Spiridonova I.M., Tverdokhlebova S.V., Zinkovsky G.V. The accelerated technologies of proceses control at the development of welding wires and ribbons composition/ Metal'96' 5' Int. Metalurgical symposium.-Ostrava-Ceska.-1996.-P.204-205.

12. Спиридонова И.М., Твердохлебова С.В., Зинковский Г.В. Влияние легирования на электрическую эрозию межфазной поверхности борсодержащих сплавов//Известия вузов. Черная металлургия.-1996.-N9.-С.58-62.

Summary:

Zinkovsky G.V. The Mechanism and Kinetics of Phase Transformations of Peritectic Type in Multicomponent Systems.

Thesis applied for Ph.D. in Physics and Mathematics in Solid State Physics speciality 01.04.07. Dniepropetrovsk State University. Dniepropetrovsk. 1997.

Manuscript contains the results of experimental investigation of peculiarities of mechanism and kinetics of phase transformations of peritectic type in aluminium-copper alloys with Mn,Cr,W,Mo,V and iron based welding alloys. Changing of mechanism of peritectic transformation to autonomeous dissolution and growth of peritectic crystals were established. Additional possibilities to control structure end properties in the alloys are discribed. Generalised concentration criterium for peritectic

reaction of triplet systems and method of calculation power of peritectic transformation were suggested.

Аннотация: Зинковский Г. В. Механизм и кинетика фазовых превращений перитектического типа в многокомпонентных системах.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. Днепропетровский государственный университет. Днепропетровск. 1997.

Защищается рукопись, которая содержит результаты экспериментального исследования особенностей механизма и кинетики фазовых превращений перитектического типа в алюминиево-медных сплавах с Mn, Cr, W, Mo, V и в сплавах на железной основе, применяемых для электродуговой износостойкой наплавки. Установлено изменение механизма перитектического превращения в сторону автономного роста и растворения перитектических кристаллов-партнеров. Показано существование дополнительных возможностей управления структурой и свойствами в многокомпонентных сплавах с перитектическими превращениями. Предложены обобщенный концентрационный критерий для трех и четырехфазных перитектических превращений и методика расчета степени перитектического превращения

Ключові слова: Перитектична реакція, потрійні системи, алюмініди, фазові перетворення, реакційна дифузія, термообробка, електродугова наплавка

АВ 38.244