

О.В. Сухова, Ю.В. Сироватко

Особливості процесів розчинення евтектичних фаз WC і W₂C у зонах контактної взаємодії композиційних матеріалів

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, м. Дніпропетровськ, 49010, e-mail: ula_syrovatko@mail.ru

У роботі вивчено структурний і фазовий склад зон контактної взаємодії розчинно-дифузійного типу в структурі макрогетерогенних композиційних матеріалів, отриманих шляхом просочення евтектичного сплаву-наповнювача W–C розплавленою зв'язкою на основі заліза. Закономірності розчинення фаз наповнювача під час просочення пояснено в рамках розрахункової моделі, що дозволяє оцінити середні частоти коливань атомів у кристалічних ґратках досліджених фаз.

Ключові слова: композиційний матеріал, просочення, границі поділу, процеси розчинення, константа розчинення, середня частота коливань атомів.

Стаття поступила до редакції 12.06.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

Вступ

Макрогетерогенні композиційні матеріали, що отримують методом пічного просочення, займають важливе місце серед функціональних матеріалів [1]. Їх ефективно використовують для створення зносостійких покриттів на промислових деталях. Працездатність цих матеріалів залежить від їх структури і властивостей, якими можна керувати за рахунок правильного вибору складу та режимів отримання. Це потребує вивчення процесів, що відбуваються на границях поділу між наповнювачем і зв'язкою. А відтак, часто ці границі поділу розглядають як самостійну структурну складову композиційних матеріалів. Враховуючи поширеність границь поділу розчинно-дифузійного типу між наповнювачем і затверділою зв'язкою (матрицею), дуже важливо як експериментально вивчати, так і прогнозувати їх структуру та властивості. Тому в цій роботі проведено експериментальні й теоретичні дослідження процесів контактної взаємодії, що відбуваються на границях поділу в макрогетерогенних композиційних матеріалах при просоченні.

I. Методика дослідження

Для виготовлення макрогетерогенних композиційних матеріалів використовували гранульований сплав-наповнювач W–3,5 % C

(промисловий сплав марки «реліт»). Розміри гранул склали 0,2 - 2,5 мм. Зв'язкою слугував сплав Fe–3,5 % B - 0,2 % C, що мав доевтектичну структуру α -Fe + евтектика Fe–Fe₂(B,C) (рис. 1).

Просочення гранул сплаву-наповнювача виконували при температурах $T = 1363 - 1423$ К протягом $\tau = 10 - 30$ хвилин [2]. Мікроструктуру композиційних матеріалів досліджували на металографічних мікроскопах «GX-51», «Neophot» і

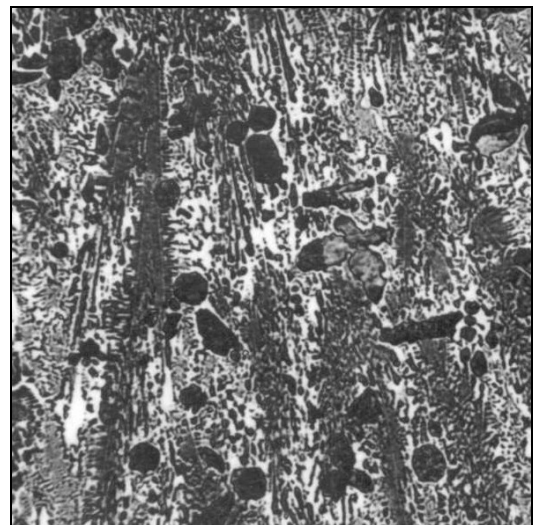


Fig. 1. Microstructure of Fe–3,5%B–0,2%C binder, x300.

«Eriquant». Для визначення складу і ширини зон контактної взаємодії, що утворюються в структурі композиційних матеріалів між наповнювачем і затверділою зв'язкою, використовували методику сканування мікрофотографій зразків і подальшого їх аналізу за допомогою спеціальної комп'ютерної програми [3,4]. Лінійну швидкість розчинення фаз наповнювача в розплавленому металі зв'язки оцінювали як відношення ширини зон контактної взаємодії, що утворюються на границях поділу, до тривалості просочення.

Дослідження методом рентгеноспектрального мікроаналізу виконували на растровому електронному мікроскопі РЭММА102-02 із застосуванням енергодисперсійного аналізатора. Мікротвердість фаз і структурних складових визначали на приборі «DuraScan 20».

II. Результати експерименту

Після просочення композиційних матеріалів на границях поділу між сплавом-наповнювачем W-C і розплавленою зв'язкою Fe-3,5%B-0,2%C утворюються зони контактної взаємодії [5, 6]. Їх розміри залежать від температури та тривалості просочення наповнювача розплавленою зв'язкою і можуть досягати ~ 75 мкм.

На границі поділу з боку наповнювача спостерігаються фаза WC, легована незначно залізом, і фаза Fe₃W₃C (рис. 2). Потім розташований шар евтектики WC-W₂C, вміст заліза в фазах якої, а особливо в фазі W₂C, поблизу границі поділу підвищений (рис. 3). Він поступово зменшується при переміщенні всередину гранули наповнювача, де

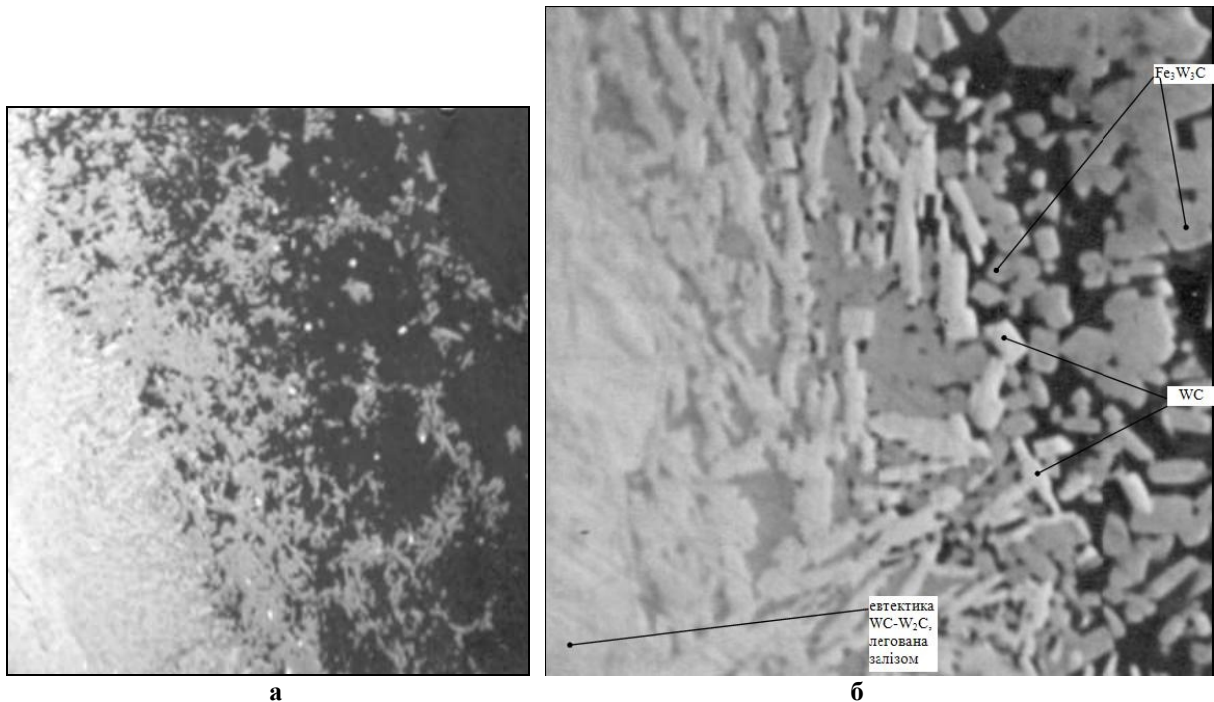


Fig. 2. SEM-image of (W-C)/(Fe-3,5%B-0,2%C) interface of composites infiltrated at $T = 1393$ K, $\tau = 30$ minutes: a – x 400; b – x 2000.

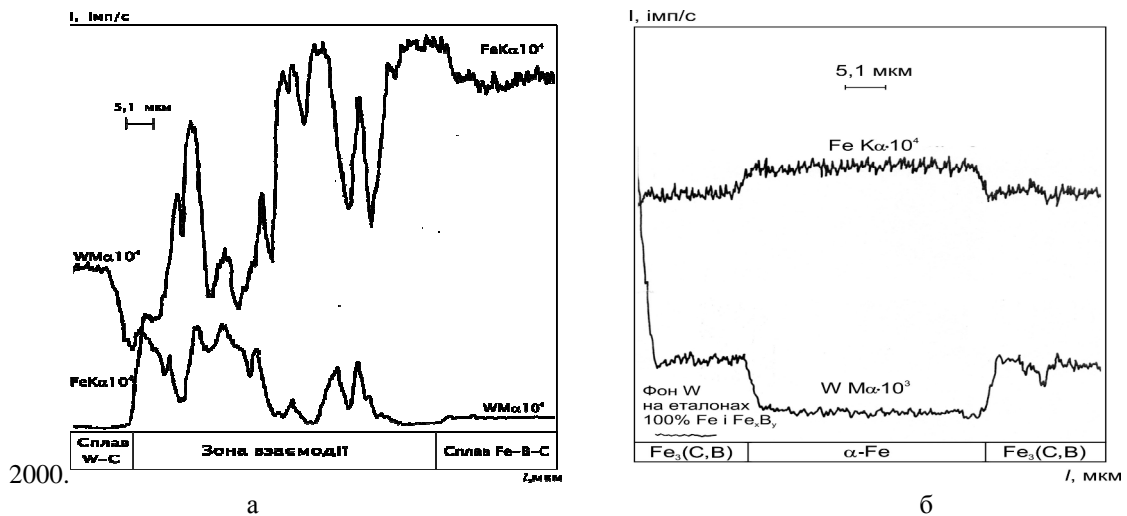


Fig. 3. Components distribution diagram for: a – (W-C)/(Fe-3,5%B-0,2%C) interface; b – Fe₃(C,B)-Fe-Fe₃(C,B) section of eutectic binder of composite material.

Table. 1

Total microhardness of structural constituents of composites interfacial zones, GPa

Структурна складова	Біля границі	На відстані від границі	Відносна зміна мікротвердості, %
матриця	$6,9 \pm 1,0$	$5,4 \pm 0,3$	27,7
наповнювач	$15,8 \pm 1,2$	$15,9 \pm 1,8$	0,5

спостерігається евтектика WC–W₂C, склад якої відповідає вихідному. Однак, у деяких випадках (при збільшенні температури, тривалості просочення і/чи зменшенні розміру гранул наповнювача), сліди заліза виявлені навіть у центрі гранули наповнювача. З боку матриці в моноваріантній евтектиці Fe–(Fe,W)₃(C,B) поблизу границі поділу з наповнювачем присутні чисельні включення фази Fe₃W₃C (рис. 2). Порівняно з вихідною евтектикою Fe–Fe₂(B,C), ця евтектика легована вольфрамом і вуглецем (рис. 3,а), що викликає збільшення її мікротвердості у зоні взаємодії на ~ 1,5 ГПа (табл. 1). Причому, вольфрам переважно розчиняється в фазі Fe₃(C,B) і в невеликій кількості – у α-Fe (рис. 3,б).

Отримані результати визначення структурного і фазового складу зон контактної взаємодії у структурі досліджених композиційних матеріалів свідчать про те, що у розплавленій залізній зв'язці переважно розчиняється менш стійка фаза W₂C наповнювача. Середня швидкість розчинення фази W₂C у розплаві Fe–B–C при температурі 1373 К досягає $2,28 \pm 0,09$ мкм/хв, а фази WC – $0,12 \pm 0,05$ мкм/хв.

Тому при подальшому охолодженні в зонах контактної взаємодії з боку наповнювача утворюється суцільний шар фази Fe₃W₃C. Чисельні включення цієї фази також спостерігаються в матриці композиційного матеріалу. Крім того, у структурі матриці поблизу границі утворюється евтектика Fe–(Fe,W)₃(C,B) у результаті збагачення розплаву, який відповідає складу вихідної евтектики Fe–Fe₂(B,C), вольфрамом і вуглецем, що надходять з наповнювача.

III. Обговорення результатів

Під час просочення композиційних матеріалів у процесі формування зон контактної взаємодії між наповнювачем і матрицею відбувається внаслідок розчинення напівкарбіду вольфраму зі значно більшою швидкістю, ніж розчинення монокарбіду вольфраму. Відповідно до літературних даних ймовірність α переходу атомів через границю поділу наповнювач/розплавлена зв'язка в одиницю часу визначається за формулою [7]

$$\alpha = \bar{\omega} \cdot \exp\left(-\frac{A}{RT}\right), \quad (1)$$

де $\bar{\omega}$ – середньгеометрична частота коливань поверхневих атомів біля положення рівноваги; A – робота, яку необхідно виконати для того, щоб видалити поверхневий атом із положення рівноваги; T – температура. Характер розчинення евтектичних фаз наповнювача можна пояснити на основі

порівняння усереднених частот коливань атомів у кристалах WC і W₂C. Середньгеометричну частоту визначають як:

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3Nv} \sum_a \ln \omega_a, \quad (2)$$

де ω_a – частота коливань a-го атома; N – кількість елементарних комірок у молі речовини; v – кількість атомів у комірці.

Гельмгольцеву енергію для твердих фаз (для 3Nv осциляторів) можна записати у вигляді [8]:

$$F = \varepsilon_0 - 3NvkT \ln kT + 3NvkT \ln h\bar{\omega}, \quad (3)$$

Ентропію можна представити виразом [8]:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = 3Nnk \left[\ln kT - \ln \frac{h\nu}{e} \right], \quad (4)$$

де e – основа натурального логарифму.

Для внутрішньої енергії і теплоємності маємо [8]:

$$E = e_0 - 3NnkT,$$

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nnk. \quad (5)$$

З виразу (5) можна з'ясувати фізичний зміст величини 3Nn·k, яка не залежить від температури (закон Дюлонга і Пті). Ця закономірність у досить великому інтервалі температур справедлива для простих кристалічних систем, якщо кількість елементарних комірок збігається з кількістю атомів. У цьому випадку 3n·k дорівнює теплоємності c, що припадає на одну елементарну комірку, а величина 3Nnk = Nc уявляє собою теплоємність кристала.

Тоді з урахуванням (4) можна записати:

$$S = C(T) \ln \left[\frac{kTe}{h\nu} \right]. \quad (6)$$

Якщо дріб помножити в чисельнику і знаменнику на число Авогадро, то вийде вираз, що зв'язує між собою мольну теплоємність і мольну ентропію:

$$S(T) = C(T) \ln \left(\frac{RTe}{N'h\nu} \right), \quad (7)$$

де N' – число Авогадро, S(T) – мольна ентропія, C(T) – мольна теплоємність. Зауважимо, що теплоємність C(T) кристалів WC і W₂C залежить від температури, що має експериментальне підтвердження [10]. Зі співвідношення (7) можна отримати вираз для середньгеометричних частот $\bar{\omega}$ коливань атомів у евтектичних кристалах WC і W₂C:

$$\bar{\omega} = \frac{RTe}{N'h \exp\left(\frac{S(T)}{C(T)}\right)}. \quad (8)$$

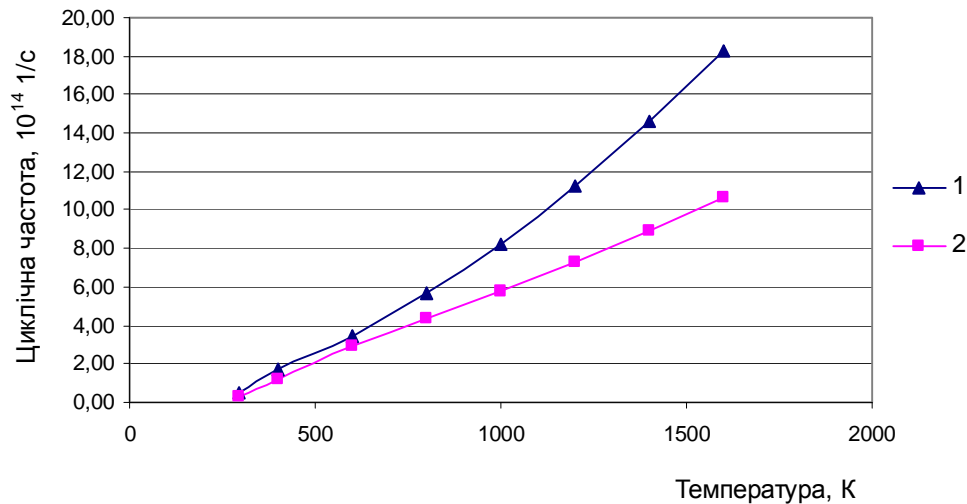


Fig. 4. Temperature dependence of average geometric frequency for atoms of: a – W_2C crystal; b – WC crystal.

Таким чином, використовуючи відповідні значення ентропії і теплоємності можна розрахувати частоту $\omega(T)$. Для проведення цих розрахунків за допомогою запропонованої нами методики фрагментарного сканування оцифрованих знімків [3, 4] було отримано наступні значення ентропії фаз: 29,65 Дж/моль·К (для WC) і 25,50 Дж/моль·К (для W_2C) [9, 12]. Долучаючи значення мольної теплоємності фаз [11], за виразом (8) розраховано середньгеометричні частоти за кімнатної температури, а саме: $4,61 \cdot 10^{13}$ Рад/с (для WC) і $7,62 \cdot 10^{13}$ Рад/с (для W_2C). Таким чином, за цієї температури середньгеометрична частота коливань атомів у кристалах W_2C у $\sim 1,65$ рази перевищує середньгеометричну частоту коливань атомів у кристалах WC (рис. 4).

Якщо значення вірогідності α переходу атомів через границю поділу з співвідношення (1) трактувати як значення константи швидкості процесу, то швидкість процесу розчинення можна описати рівнянням

$$\frac{dm(t)}{dt} = -am(t), \quad (9)$$

де $m(t)$ – маса кристалів WC або W_2C . Відношення $\exp[a(W_2C)] / \exp[a(WC)]$ відповідних рішень рівняння (9) для фаз за температури 1373 К становить ~ 20 , тобто гемікарбід вольфраму розчиняється у

зв'язці у двадцять разів швидше ніж монокарбід вольфраму. Отримані розрахункові результати добре збігаються з отриманими експериментально значеннями швидкості розчинення евтектичних фаз наповнювача під час просочення.

Висновки

Механізм і кінетику формування границь поділу в досліджених композиційних матеріалах зі сплавами-наповнювачами W–C визначає характер процесів розчинення евтектичних фаз W_2C і WC. При просоченні залізною зв'язкою відбувається розчинення менш стійкої фази W_2C з більшою у ~ 20 разів швидкістю, ніж розчинення фази WC.

Різна швидкість розчинення фаз наповнювача в розплавленій залізній зв'язці під час просочення пов'язана з більшою середньгеометричною частотою коливань атомів у кристалах W_2C порівняно з частотою коливань атомів у кристалах WC.

Сухова О.В. – доктор технічних наук, професор, професор кафедри експериментальної фізики і фізики металів;

Сироватко Ю.В. – аспірант кафедри експериментальної фізики і фізики металів.

- [1] L.I. Tuchinskij, Kompozicionnye materialy, poluchaemye metodom propitki (Metallurgija, 1986).
- [2] A.F. Belov, Metallurgija granul (Tehnika i nauka, 1977).
- [3] E.V. Suhovaja, Ju.V. Syrovatko, Visnik Shidnoukraїns'kogo nacional'nogo universitetu im. V. Dalja 2(8), 177(2011).
- [4] E.V. Suhovaja, V.A. Syrovatko, Ju.V. Syrovatko, Fizicheskaja inzhenerija poverhnosti 9(3), 269(2011).
- [5] E.V. Suhovaja, Ju.V. Syrovatko, N.V. Karpenko, Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu 18(17), 69(2010).
- [6] E.V. Suhovaja, V.A. Syrovatko, Ju.V. Syrovatko, Visnik Dnipropetrovs'kogo nacional'nogo universitetu zaliznchnogo transportu im. akad. V. Lazarjana (37), 238(2011).

- [7] I.M. Spiridonova, A.D. Panasjuk, E.V. Suhovaja, A.P. Umanskij, Stabil'nost' kompozicionnyh materialov (Svidler A.L., Dnepropetrovsk, 2011).
- [8] L.D. Landau, E.M. Lifshic, Statisticheskaja fizika (Nauka, Moskva, 1976).
- [9] Ju.V. Sirovatko, O.V. Suhova, Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu 20(16), 258(2012).
- [10] G.V. Samsonov, V.K. Vitranjuk, F.I. Chaplygin, Karbidy vol'frama (Naukova dumka, Kiev, 1974).
- [11] U.D. Verjatin, V.P. Mashirev, N.G. Rjabcev, V.I. Tarasov, B.D. Rogozkin, I.V. Korobov, Termodinamicheskie svojstva neorganicheskikh veshhestv. Spravochnik (Atomizdat, Moskva, 1965).
- [12] V.F. Bashev, E.V. Suhovaja, Ju.V. Syrovatko, Stroitel'stvo, materialovedenie, mashinostroenie 90, 34(2016).

O.V. Sukhova, Yu.V. Syrovatko

Peculiarities in WC and W₂C Eutectic Phases Dissolution in Interfacial Zones of Composites

The Oles' Honchar Dnipropetrovs'k National University, 72 Gagarin Ave., Dnipropetrovs'k, 49010

Annotation: The structural and phase composition of dissolution-and-diffusion interfacial zones at the particle-matrix interfaces of the composites reinforced with W-C particles infiltrated by a molten iron-base binder has been investigated. The peculiarities in the filler's phases dissolution during infiltration have been explained within the framework of computed model allowing the estimation of an average atom oscillation frequency of the investigated phases.

Key words: composite, infiltration, interfaces, dissolution processes, dissolution constant, average atom oscillation frequency.