

УДК 669.017

Д-р техн. наук Мазур В. І.

Національний технічний університет України КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ

МІКРОСКОПІЧНА КІНЕТИКА ПЕРИТЕКТИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ В ЛІГАТУРНИХ СПЛАВАХ Al-W

Мета роботи. Дослідити особливості мікроскопічної кінетики перитектичного перетворення в лігатурних сплавах системи Al-W.

Методи дослідження. Мікроскопічний аналіз зразків на світловому (Jenaphot 2000 фірми Carl Zeiss) та растровому електронному (РЭМ-106И фірми Selmi) мікроскопах, рентгеноспектральний мікроаналіз розподілу концентрацій елементів між фазовими складовими, рентгенофазовий аналіз (дифрактометр Rigaku Ultima IV).

Отримані результати. Показано, що атомному розчиненню вольфраму в рідкому алюмінію передуює ребіндерівське збагачення міжзеренних границь вольфраму атомами алюмінію з утворенням проміжної ε - або ζ - фази та наступним рафтингом вольфрамового кристалу в рідкій фазі. Аналогічно розчиняються і дендритні кристали ε - та інших проміжних фаз, що утворилися при взаємодії вольфраму та рідкого алюмінію по каскаду перитектичних реакцій.

Наукова новизна. Методом аналізу локальних дифузійних потоків атомів компонентів встановлено утворення рідко фазного прошарку на границі ε/W (або ζ/W) за дифузійним механізмом локального контактного плавлення.

Постановка завдання. Метою роботи є уточнення феноменологічної теорії перитектичного перетворення методом дослідження особливостей мікроскопічної кінетики в сплавах Al-W, в яких алюміній відіграє роль поверхнево-активного елементу.

Практична цінність. Виявлення рідко фазних прошарків між ε та W фазами утворює розвинену капілярну систему локальних дифузійних потоків атомів Al, які скеровані до границі з вольфрамом. Це підвищує швидкість перитектичного перетворення вольфраму, покращує макроскопічну однорідність лігатурного сплаву, зменшує високотемпературне випаровування алюмінію в просторі вакуумної печі, зменшує енергетичні витрати на технологічний процес.

Ключові слова: сплави Al-W, перитектичне перетворення, мікроскопічна кінетика, рафтинг, локальні дифузійні потіки, контактне плавлення.

Постановка проблеми

При виготовленні жаростійких металевих сплавів на основі системи Ti-Al-W виникають технологічні труднощі, які обумовлені великою різницею фізичних властивостей компонентів сплавів (табл. 1).

Таблиця 1 – Деякі фізичні властивості компонентів

| Властивість | W | Al |
|-------------------------------------|-------|-------|
| Питома щільність, г/см ³ | 19,25 | 2,699 |
| Температура плавлення, град. С | 3422 | 660 |
| Температура кипіння, град. С | 5555 | 2518 |
| Теплопровідність (300 К), Вт/(м*К) | 162,8 | 237 |

Різниця в температурі плавлення спричиняє інтенсивне випаровування легкоплавкого компоненту – Al при температурі розчинення вольфраму в рідкому алюмінії в вакуумній печі, а різниця в питомій щільності компонентів призводить до швидкої седиментації вольфрамової складової шихти навіть при порошковому методі приготування шихтових брикетів.

Застосування механічного легування [1] теж пов'язано з великою затратою часових і енергетичних ресурсів.

Таким чином для запобігання випаровування слід виготовляти лігатури, які в подальшому будуть вводитися в розплав для надання сплаву певних властивостей.

Аналіз останніх досліджень

Згідно з літературними даними, система Al-W є мало досліджена, а мікроскопічна кінетика структуроутворення взагалі не досліджена. Тому проблема дослідження структуроутворення в сплавах Al-W є актуальною.

Загальні відомості про термодинамічну систему Al-W

В фундаментальній роботі [2] в системі Al-W показано існування сполук Al₁₂W, Al₅W, Al₄W, Al₃W, Al₇W₃, Al₂W, які утворюються по перитектичних реакціях при температурах нижче 697, 870, 1327, 1344, 1420, 1650 °С,

відповідно. Генезис проміжних фаз Al_3W , Al_7W_3 встановлений приблизно. Сполуки Al_3W , Al_7W_3 , $Al_{12}W$ зазнають евтектоїдного розпаду при температурі нижче $1300\text{ }^\circ\text{C}$, $1317\text{ }^\circ\text{C}$, $1335\text{ }^\circ\text{C}$ відповідно. При температурі нижче $660,5\text{ }^\circ\text{C}$ має місце перитектична реакція $L + Al_{12}W \rightarrow (Al)$.

В роботі [2] встановлено, що проміжні фази мають не фіксований склад, а виявляють помітні області гомогенності (рис. 1).

Температурно-концентраційні інтервали гомогенності проміжних фаз та їх рівноважні концентрації в відповідних трифазних рівновагах перитектичного типу наведено в табл. 2.

Зафіксовано також три трифазні рівноваги евтектоїдного типу – табл. 3.

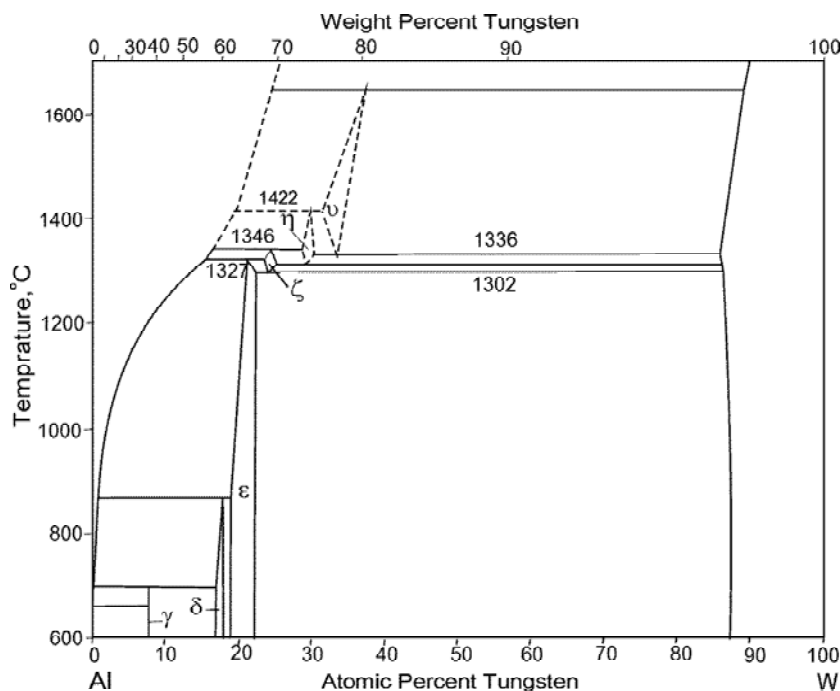


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг в системі Al-W [2]

Таблиця 2 – Перитектичні рівноваги в системі Al-W

| Фаза | Індекс | Рівноважна концентрація, мас.% W | Температурний інтервал стабільності фази, $^\circ\text{C}$ | Трифазна рівновага |
|-----------------|------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Al_2W | θ | 77,7 | 1652–1336 | $L + (W) \leftrightarrow Al_2W$ |
| Al_7W_3 | η | 73,3 | 1422–1318 | $L + Al_2W \leftrightarrow Al_7W_3$ |
| $Al_{77}W_{23}$ | ζ | 66,7 | 1345–1302 | $L + Al_7W_3 \leftrightarrow Al_{77}W_{23}$ |
| Al_4W | ϵ | 62,7 | 1327–600* | $L + Al_{77}W_{23} \leftrightarrow Al_4W$ |
| Al_3W | δ | 57,3 | 871–600* | $L + Al_4W \leftrightarrow Al_3W$ |
| $Al_{12}W$ | γ | 36 | 697–600* | $L + Al_3W \leftrightarrow Al_{12}W$ |

Примітка. *– нижня температурна границя дослідження фазової діаграми.

Таблиця 3 – Евтектоїдні рівноваги в системі Al-W [3]

| Евтектоїдна рівновага | Рівноважна температура, $^\circ\text{C}$ |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------|
| $Al_2W \leftrightarrow W + Al_7W_3$ | 1336 |
| $Al_7W_3 \leftrightarrow W + Al_{77}W_{23}$ | 1318 |
| $Al_{77}W_{23} \leftrightarrow W + Al(\epsilon)$ | 1302 |

Матеріали і методика досліджень

Для шихтовки сплавів використовували алюміній порошковий АСД 4 (вміст Al 98,6 %, крупність 20–40 мкм) та вольфрам порошковий ПВ 1 99,9%. В окремих експериментах застосовували алюміній АВ чушковий та вольфрам листовий. Порошки компонентів змішували в ексцентричному змішувачі, компактували на гідравлічному пресі. Отримані брикети переплавляли в

лабораторній вакуумній електродуговій печі ВДП-1М (потужність дуги 7 кВА) з невитратним вольфрамовим електродом. Тримач електроду, стінки та дверці печі мали водяне охолодження з незалежною подачею води. Робочий простір печі тричі відкачували до тиску 10^{-2} Па з наступною продувкою очищеним аргоном, після чого для видалення з атмосфери аргону залишкових газових домішок застосовували гетер з розплаву губчатого титану. Плавку проводили на водоохолоджуваному мідному поді в напівциліндричних човниках.

Підготовку зразків для металографічного дослідження проводили на шліфувально-полірувальному обладнанні фірми Buehler (Німеччина). Мікроструктуру сплавів досліджували на світловому мікроскопі Jenaphot 2000 фірми Carl Zeiss.

Електронно-мікроскопічні дослідження проводили на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И фірми Selmi (Україна) з енергодисперсійним рентгеновським мікроаналізатором ЭДАР. Для підвищення точності визначення хімічного складу використовували додаткову калібровку системи енергодисперсійного спектрометра по еталонам 100 % алюмінію і 100 % вольфраму.

Рентгенофазовий аналіз сплавів проводили на $2\theta / \theta$ дифрактометрі Rigaku Ultima IV, що працював в режимі

безперервного сканування при 30 кВ, 30 мА; швидкість сканування 2 град / хв; діапазон 30–100 град.

Результати досліджень та їх обговорення

Досліджували сплави Al-W з шихтовим складом 12 та 30 мас. % W. Процес плавки проводили не до повного вирівнювання концентрації по всьому об'єму зливка, а переривали після трикратного проходження дуги по всьому дзеркалу розплаву. Попередні експерименти показали, що такий режим плавки забезпечував проходження 2–3 перитектичних перетворень високотемпературної частини перитектичного каскаду.

Оскільки розплав в перебігу плавки утримували у водоохолоджуваному мідному човнику, то по перерізу зливку встановлювався певний температурний градієнт, а саме температура донної зони була менше, ніж на дзеркалі розплаву. Це обумовило певну різницю мікроструктур і фазового складу.

Мікроструктура та розподіл концентрацій компонентів між фазами нижніх шарів сплаву на границі з масивною пластиною вольфраму показана на рис. 2. Фазами на основі алюмінію є темні області і навпаки, світлі області – фази на основі вольфраму.

Розподіл концентрацій компонентів між фазами наведено в табл. 4.

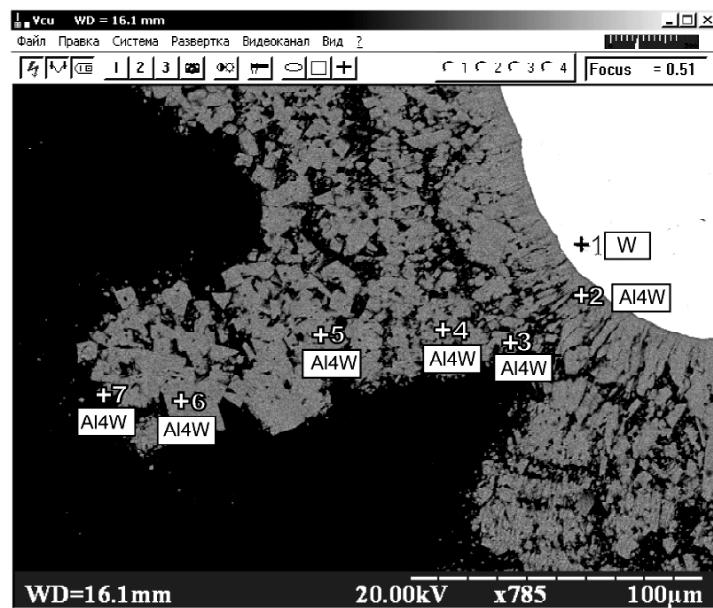


Рис. 2. Мікроструктура та фазовий склад нижніх шарів зливку. Растрова електронна мікроскопія

Таблиця 4 – Розподіл концентрацій між структурними складовими, W, % ат.

| №№ точки / елемент / фаза | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Al | 0 | 80,123 | 78,558 | 80,777 | 80,128 | 80,993 | 80,413 |
| W | 100 | 19,827 | 21,442 | 19,223 | 19,872 | 19,007 | 19,587 |
| Фаза | W | Al ₄ W | Al ₄ W | Al ₄ W | Al ₄ W | Al ₄ W | Al ₄ W |

Як свідчить рис. 2 та табл. 4 на поверхні розділу кристаліту вольфраму з рідким алюмінієм утворюються дендрити інтерметалідної фази Al_4W по реакції $Al_L + W \rightarrow Al_4W$. Рідкий алюміній поступає в реакційну зону по проміжкам між гілками дендриту. Але на відміну від класичних дендритів, які врастають в розплав краями гілочок, ріст дендритів Al_4W локалізований в поверхні контакту з вольфрамом. Таким чином дендрит випресовує себе в рідко фазну зону. По мірі просування дендриту як цілого, можна спостерігати фрагментацію його гілок, але форма огранки фрагментів не залежить від відстані та від фронту перетворення. Це з

урахуванням даних табл. 4 додатково свідчить про незмінність фазового складу продуктів фазового перетворення в цій зоні.

Результати рентгенофазового аналізу порошкового варіанту сплаву Al–12 % (мас.) W після першої стадії перитектичного перетворення наведено в табл. 5–7.

Співвідношення фазових складових за результатами рентгенофазового аналізу становить (%); Al–66,0; Al_4W –34.

Мікроструктура та розподіл концентрації структурних складових поверхневих шарів сплаву Al–12 % (мас.) W принципово відрізняється від таких самих характеристик придонних шарів – рис. 3.

Таблиця 5 – Результати рентгенофазового аналізу

| № | 2- theta (deg) | d (ang.) | Int. I (cps deg) | Int. W (deg) | Phase name |
|----|----------------|-------------|------------------|--------------|---------------------------------------------|
| 1 | 22.80(3) | 3.897(5) | 37.0(11) | 0.53(7) | Aluminum Tungsten(1,1,-1) |
| 2 | 26.79(9) | 3.325(11) | 21.3(18) | 1.0(3) | Aluminum Tungsten(0,4,1) |
| 3 | 30.68(9) | 2.912(8) | 11.9(14) | 0.8(3) | Aluminum Tungsten(0,6,0) |
| 4 | 34.85(10) | 2.572(7) | 4.9(8) | 0.6(3) | Aluminum Tungsten(2,0,0) |
| 5 | 38.625(6) | 2.3291(4) | 123(3) | 0.159(9) | Aluminium(1,1,1) |
| 6 | 40.53(3) | 2.2240(16) | 65(4) | 0.57(9) | Aluminum Tungsten(2,4,0) |
| 7 | 42.15(8) | 2.142(4) | 40(4) | 1.2(3) | Aluminum Tungsten(2,4,-1) |
| 8 | 44.866(5) | 2.0185(2) | 108.2(19) | 0.189(10) | Aluminium(2,0,0), Aluminum Tungsten(1,7,1) |
| 9 | 46.6075 | 1.94709 | 3.19239 | 0.302302 | Aluminum Tungsten(2,2,-2) |
| 10 | 47.9861 | 1.89433 | 1.87426 | 0.304267 | Aluminum Tungsten(2,6,-1) |
| 11 | 52.3649 | 1.74575 | 2.21976 | 0.310706 | Aluminum Tungsten(2,6,1) |
| 12 | 53.5812 | 1.70896 | 3.21704 | 0.312541 | Aluminum Tungsten(3,1,-1) |
| 13 | 54.6354 | 1.67845 | 3.14621 | 0.314146 | Aluminum Tungsten(2,8,0) |
| 14 | 55.5274 | 1.65358 | 4.1636 | 0.315513 | Aluminum Tungsten(3,3,-1) |
| 15 | 58.47(10) | 1.577(2) | 6.5(15) | 0.5(2) | Aluminum Tungsten(2,4,2), Unknown |
| 16 | 59.9062 | 1.54275 | 4.68196 | 0.322331 | Aluminum Tungsten(3,5,0) |
| 17 | 62.0957 | 1.49351 | 4.01943 | 0.325788 | Aluminum Tungsten(3,3,1) |
| 18 | 64.01(2) | 1.4533(4) | 3.7(6) | 0.17(6) | Aluminum Tungsten(1,11,1) |
| 19 | 65.223(13) | 1.4293(2) | 38.4(13) | 0.23(2) | Aluminium(2,2,0), Aluminum Tungsten(3,5,-2) |
| 20 | 73.29(17) | 1.291(3) | 18.3(15) | 1.6(6) | Aluminum Tungsten(4,0,-1) |
| 21 | 78.350(7) | 1.21939(10) | 41.6(12) | 0.209(19) | Aluminium(3,1,1), Aluminum Tungsten(1,5,-4) |
| 22 | 82.51(3) | 1.1681(3) | 13.8(8) | 0.27(5) | Aluminium(2,2,2) |
| 23 | 86.97(3) | 1.1193(3) | 8.1(8) | 0.54(18) | Aluminum Tungsten(3,11,1) |
| 24 | 99.16(2) | 1.01177(19) | 8.3(8) | 0.24(6) | Aluminium(4,0,0), Unknown |

Таблиця 6 – Параметри кристалічних решіток фазових складових сплаву Al–12 % (мас.) W після першої стадії перитектичного перетворення

| Phase name | a (Å) | b (Å) | c (Å) | Alpha (deg) | Beta (deg) | Gamma (deg) | V(Å ³) |
|-------------------|----------|-----------|----------|-------------|------------|-------------|--------------------|
| Al | 4,04746 | 4,04746 | 4,04746 | 90,000 | 90,000 | 90,000 | 66,305 |
| Al ₄ W | 5,254(2) | 17,752(9) | 5,222(2) | 90,000 | 100,223 | 90,000 | 479,3 |

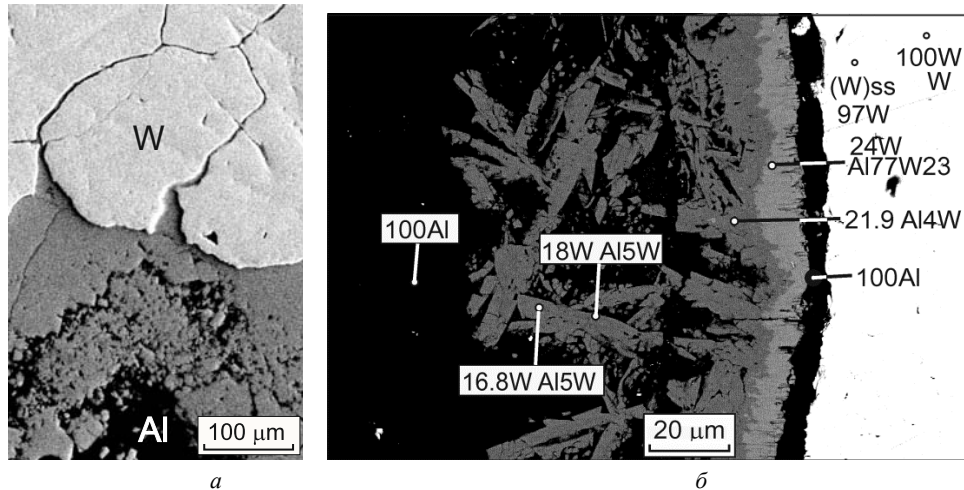


Рис. 3. Проникнення атомів Al по границям зерен W (біла фаза) з утворенням сірої твердої фази (а); послідовність фазових областей в ряду W → Al₇₇W₂₃ → Al₄W → Al₅W → Al (б)

Судячи з рис. 3а, в перебігу витримки вихідної шихти при температурі поверхні розплаву 1300 ± 10 °С, виникає інтенсивна дифузія атомів Al по міжзеренним границям W з утворенням проміжної ζ - фази. Про інтенсивність зернограничної дифузії свідчить той факт, що вона охоплює декілька рядів зерен вольфраму на границі з рідкою фазою. Таку високу дифузійну рухомість можна пояснити тим, що температура сплаву перевищує температуру плавлення алюмінію більш, ніж на 600 °С.

Привертає увагу, що численні вимірювання концентрації Al в зонах, що відповідають рідкій фазі на границі з твердими, незмінно показують 100 % Al, що свідчить про відсутність прямого розчинення вольфраму в рідкому алюмінії внаслідок малої хімічної активності атомів W за гомологічної температури $T = 1300$ °С $= 0,38 T_{m, W}$.

На границі рідкого алюмінію з проміжною фазою відбувається фрагментація кристалів проміжної фази – рис. 3а. Послідовність фазових переходів показана на рис. 3б. Атоми алюмінію дифундують по міжзеренним границям проміжних фаз і разом з рідким алюмінієм спричиняють каскад перитектичних перетворень за схемою $W + Al \rightarrow Al_{77}W_{23} + Al \rightarrow Al_4W + Al \rightarrow Al_5W$.

Мікроструктура реакційної зони поверхневих шарів характеризується важливою особливістю – наявністю рідко фазної полоси на границі з вольфрамом

(на рис. 3б помічена як 100 % Al). Це не є тріщина на ζ /W інтерфейсі, тому що профілі обох мікрорельєфів на відповідних ділянках ζ - та W- фаз не співпадають. Це може свідчити, що рідкофазна полоса утворилася в результаті контактного плавлення. Але таку гіпотезу треба довести на основі незалежного аналізу, наприклад методом аналізу локальних дифузійних потоків, що виникають в фазових складових в нерівноважних умовах [3].

Проаналізуємо мікроскопічну кінетику фазових перетворень при двох характерних температурах (рис. 4).

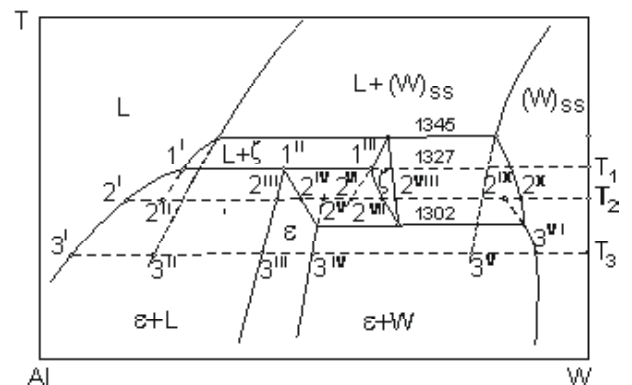


Рис. 4. Схема ділянки фазової діаграми Al-W

1. При нагріві шихти до температури T_3 алюміній плавиться і на інтерфейсі L_{Al}/W починається дифузія атомів алюмінію в кристалічну фазу W . Як свідчить рис. 3а, найбільш інтенсивно алюміній дифундує по дефектним зонам – міжзеренним границям і субграницям (рис. 5а). На діаграмі (рис. 4) цей процес відображається рухом фігуративної точки по ізотермі T_3 від точки з концентрацією 100 % W вліво. При цьому спочатку утворюється твердий розчин $(W)_{ss}$ атомів алюмінію в кристалічній решітці вольфраму, а при переході фігуративної точки через лінію граничної розчинності алюмінію (точка 3^{VI}) в двофазну $(\epsilon + W)$ область виникають термодинамічні умови для зародження і росту проміжної ϵ - фази (рис. 5б). Термодинамічним стимулом процесу дифузії є нерівність локальних рівноважних концентрацій алюмінію в ϵ - фазі на інтерфейсах $L_{Al}/$ (точка 3^{III} на рис. 4) і $/W$ (точка 3^{IV}): $c_{3^{III}} > c_{3^{IV}}$.

При подальшому насиченні ϵ - фази алюмінієм фігуративна точка переходить через лінію граничної розчинності алюмінію (точка 3^{III}) і попадає в двофазну $\epsilon + L$ область. Це означає, що в результаті пересичення ϵ - фази атомами алюмінію на інтерфейсі ϵ/W утворюється рідка фаза, тобто маємо локальне контактне плавлення (рис. 5в), що і потрібно було довести.

Але повністю розплавитися ϵ - фаза не встигає, тому що, як тільки інтерфейс ϵ/W підплавляється, тобто порушується механічний зв'язок між ϵ - і W - фазами, сили капілярного тиску витискують залишки ϵ - прошарку з клиновидних проміжків між W -зернами в навколишній розплав, що утворює дендритні кристаліти радіально орієнтовані до поверхні вольфрамового фронту, як це і спостерігається на рис. 2, 3 та 5г.

На новому інтерфейсі L/W знову зароджуються і ростуть прошарки ϵ - фази, знову підправляється інтерфейс ϵ/W (рис. 5г) і процес повторюється. Так починає працювати своєрідний термодинамічний тригер.

В цьому виявляється певна аналогія з роботою термодинамічного тригера в перебігу перитектичного перетворення в сплавах Fe-C [4], де періодичність роботи тригера була зафіксована на металографічному шліфі у вигляді концентричних прошарків дочірньої (γ) і продуктів розпаду рідкої фази.

При аналізі причино-наслідкових зв'язків, що приводять до контактного плавлення на ϵ/W інтерфейсі необхідно враховувати існування метастабільної двофазної рівноваги при $T = T_3$ в концентраційному інтервалі між точками метастабільних W - ліквідусу ($c_{\downarrow}(3^{\uparrow II})$) і W - солідусу ($c_{\downarrow}(3^{\uparrow V})$). Така локальна рівновага може реалізуватися якщо по кінетичним причинам швидкість дифузійної доставки атомів Al на ϵ/W інтерфейс буде перевищувати швидкість засвоєння цих атомів на побудову кристалічної ϵ - решітки. В цьому випадку твердий розчин $(W)_{ss}$ буде пересичуватися атомами Al і, коли фігуративна точка зміститься лівіше точки 3^V у двофазну $(W)_{ss} + L$ область, на ϵ/W інтерфейсі виникне рідкофазний прошарок з локальною рівноважною концентрацією $c_{3^{II}}$.

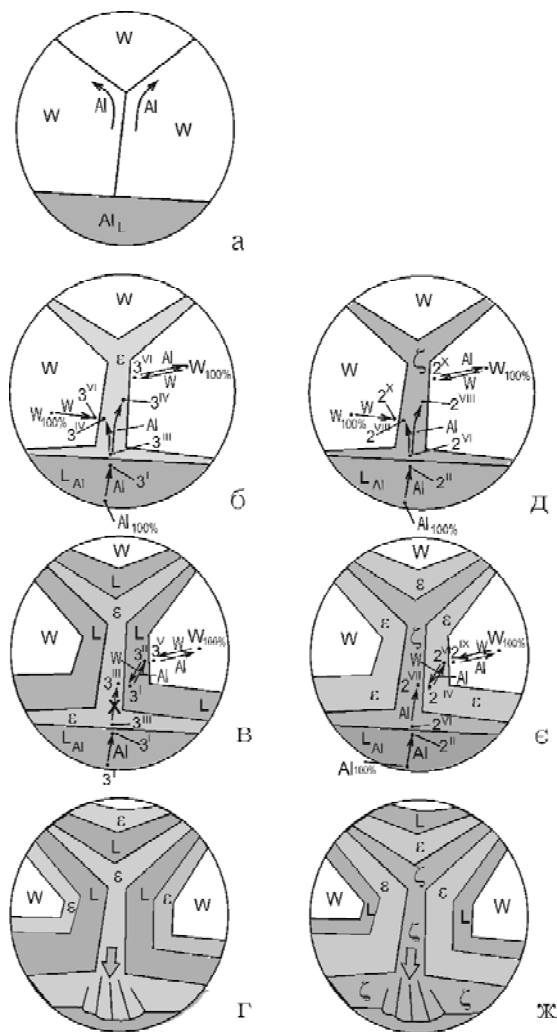


Рис. 5. Мікроскопічна кінетика перитектичного перетворення при $T = T_3$ (а-г) та $T = T_2$ (д-ж). Тонкі стрілочки показують напрям локальних дифузійних потоків атомів компонентів в даній фазі

Але для деталізації цієї альтернативи потрібні додаткові експериментальні дослідження.

2. Проаналізуємо тепер процеси фазових перетворень при ізотермічній витримці при $T = T_2$ (рис. 4 та 5), яка вибрана так, що ізотерма T_2 перетинає температурно-концентраційну область стабільності ζ - фази.

При пересиченні твердого розчину $(W)_{ss}$ атомами Al фігуративна точка переходить через лінію граничної розчинності алюмінію у $(W)_{ss}$ - фазі (точка 2^X) і попадає в двофазну $\zeta + (W)_{ss}$ область. Це стимулює утворення на міжзеренних границях вольфраму прошарків нової ζ - фази (рис. 4 і 5а) з локальною рівноважною концентрацією. Подальша дифузія алюмінію зміщує фігуративну точку вліво по двофазній області діаграми і, коли вона перетинає лінію максимальної розчинності алюмінію в ζ - фазі (точка 2^{VII}), вона попадає в двофазну $(\epsilon + \zeta)$ область. На інтерфейсі ζ/W зароджується і зростає прошарок нової ϵ - фази з локальною рівноваж-

ною концентрацією c_{2IV} – рис. 5б. В цій двофазній області W- фаза вже є метастабільною. Разом з тим вольфрам знаходиться в метастабільній рівновазі $L \leftrightarrow (W)_{ss}$ з локальними рівноважними концентраціями фаз c_{2II} і c_{2x} відповідно (рис. 4). Ці дві обставини стимулюють перетворення $(W)_{ss}$ в стабільні фази $(W)_{ss} \rightarrow \varepsilon$ та / або $(W)_{ss} \rightarrow L$.

При подальшому збільшенні концентрації алюмінію фігуративна точка зміщується лівіше точки 2^{III} в двофазну $L + \varepsilon$ область. Це стимулює утворення рідкої фази з локальною рівноважною концентрацією c_{2I} .

Таким чином в обох розглянутих випадках на інтерфейсі W/проміжна фаза (ζ або ε) під дією локального дифузійного потоку атомів Al реалізується локальне контактне плавлення.

В результаті все зерно оточується рідиною і витискується у рідку фазу силами капілярного поверхневого натягу. Таку фрагментацію полікристалічної фази за допомогою ефекту Ребіндера іноді називають рафтингом (*rafting*).

Фрагментація твердої фази та подальше її розчинення в рідкому алюмінії відбувається у 2 етапи. Спочатку від твердого моноліту відокремлюються зерна (або їх конгломерати). Потім в результаті дифузії алюмінію по субзеренним границям зерно фрагментує на окремі субзерна, міжфазна поверхня багаторазово збільшується, що прискорює процес розчинення вольфраму в складі проміжних фаз на його основі.

Висновки

1. Знайдено, що безпосереднє розчинення атомів вольфраму в рідкому алюмінії при $T = 1300$ °C відсутнє або гранично мале внаслідок малої гомологічної температури вольфраму ($T = 1300$ °C = $0,38 T_{m}^{W}$).

2. Першим етапом реакції рідкого алюмінію з поверхнею полікристалічного вольфраму є інтенсивна дифузія атомів алюмінію по міжзеренним границям та субграницям з наступним утворенням прошарків проміжної фази – ε (при $T < 1300$ °C) або ζ (при $T > 1300$ °C). Висока хімічна активність пояснюється високою гомо-

логічною температурою алюмінію ($T = 1300$ °C = $1,97 T_{m}^{Al}$).

3. Утворення в проміжній фазі (ε або ζ) двох інтерфейсів (ε/L та ε/W або ζ/L та ζ/W) спричиняє виникнення різних локальних рівноважних концентрацій атомів компонентів в даній фазі на різних інтерфейсах. Градієнти концентрації виступають як термодинамічна рушійна сила локальних дифузійних потоків атомів алюмінію від рідкого алюмінію через проміжну фазу до вольфраму, а атомів вольфраму – в зворотному напрямку.

4. Пересичення алюмінієм ε - фази на ε/W інтерфейсі (при $T < 1300$ °C) спричиняє появу рідкої фази, а ζ - фази на ζ/W інтерфейсі (при $T > 1300$ °C) – зародження і ріст ε - фази і формування нового інтерфейсу ε/W , на якому знову починається контактне плавлення.

5. Після контактного плавлення на інтерфейсі L/W знову зароджується проміжна фаза і система повторює перший цикл перетворень. Виникає своєрідний термодинамічний тригер.

6. Поява рідкого прошарку порушує механічний зв'язок між зернами і сили капілярного поверхневого натягу витискують окремі зерна і субзерна в рідку фазу. Така фрагментація або рафтинг збільшує поверхню L/W і прискорює розчинення вольфраму через ланцюжок перитектичних перетворень за схемою $W + Al \rightarrow Al_{77}W_{23} + Al \rightarrow Al_4W + Al \rightarrow Al_3W + Al$.

Список літератури

1. Ouyang Yifang. Mechanical alloying of Al-W binary alloy / Ouyang Yifang, Zhong Xiaping, Wu Weiming. // J. Chinese Nonferrous Metals. – 2019. – 9 (1). – P. 69–72.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / под. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
3. Phase equilibria and phase transformation / V. I. Mazur – Kyiv: Polytechnica, 2020. – 120 p.
4. Мазур В. И. О контактном плавлении при перитектической кристаллизации / Мазур В. И. // Нові матеріали в металургії та машинобудуванні. – 2018. – № 1. – С. 49–51.

Одержано 30.12.2020

Мазур В. И. Микроскопическая кинетика перитектического превращения в лигатурных сплавах Al-W

Цель работы. Исследовать особенности микроскопической кинетики перитектического превращения в лигатурных сплавах Al-W.

Методы исследования. Микроскопический анализ: световой микроскоп Jenaphot 2000 (Carl Zeiss), растровый электронный микроскоп РЕМ-106 И (Selmi, Украина) с рентгеноспектральным микроанализатором с энергетической дисперсией, рентгенофазовый анализ: дифрактометр Rigaku Ultima IV.

Полученные результаты. Показано, что атомному растворению вольфрама в жидком алюминии предшествует ребиндеровское обогащение межзеренных границ вольфрама атомами алюминия с образованием промежуточной ε - или ζ - фазы, контактное плавление на ε/W интерфейсе и последующий рафтинг вольфрамового кристалла в жидкой фазе. Аналогично растворяются и дендритные кристаллы ε - и других промежуточных фаз, которые образовались при взаимодействии вольфрама с жидким алюминием по каскаду перитектических реакций.

Научная новизна. Методом анализа локальных диффузионных потоков атомов компонентов установлено образование жидкофазной прослойки на границе ε/W (или ζ/W) по диффузионному механизму локального контактного плавления.

Постановка задания. Целью работы есть уточнение феноменологической теории перитектического превращения методом исследования особенностей микроскопической кинетики в сплавах Al-W, в которых алюминий играет роль поверхностно-активного элемента.

Практическая ценность. Появление жидкофазных прослоек между ε и W- фазами образует развитую капиллярную систему локальных диффузионных потоков атомов алюминия, направленных к границам с вольфрамом. Это ускоряет перитектическое превращение вольфрама, повышает макроскопическую однородность лигатурного сплава, уменьшает скорость седиментации вольфрама, уменьшает скорость высокотемпературного испарения алюминия, уменьшает энергетические затраты на технологический процесс.

Ключевые слова: сплавы Al-W, перитектическое превращение, микроскопическая кинетика, рафтинг, локальные диффузионные потоки, контактное плавление.

Mazur V. Microscopic kinetics of peritectic transformation in Al-W ligature alloys

Purpose of work. The investigation of the microscopic features of peritectic transformation in ligature Al-W alloys.

Research methods. The microscopic analysis: light microscope Jenaphot 2000 (Carl Zeiss); SEM: PЭМ-106II (Selmi, Ukraine), X-ray phase analysis: Rigaku Ultima IV (Japan).

The main results. Before the atomic dissolution of Tungsten, Rebinders enrichment of inter-grain boundaries of W with Al occurs. It leads to the formation of an intermediate ε - or ζ - phase, contact melting on the ε/W interface and subsequent rafting of Tungsten crystals in the liquid phase. The dendrite crystals of the intermediate phases dissolve similarly during peritectic reactions.

Scientific novelty of work. By analyzing local diffusion flows of Al atoms, the formation of liquid-phase interlayer on ε/W boundary was established.

The statement of the research problem. The purpose of this work is to refine the phenomenological theory of peritectic transformation by the studying of the features of microscopic kinetics of peritectic transformation in Al-W alloys in which Al plays the role of a surface-active chemical element.

Practical value of the work. The detected liquid-phase inter-layers between the ε and W form a developed capillary system of local diffusion of Al atoms flows directed to W- boundaries. This increases the rate of peritectic transformation of W, improve the macroscopic uniformity of the alloy, reduces high-temperature evaporation of Al, reduces energy costs of technological process.

Key words: Al-W alloys, peritectic transformation, microscopic kinetics, rafting, local diffusion flows, contact melting.
