

УДК 539.219.3

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ КАРБИД-СВЯЗКА В СИСТЕМЕ (Ti–Mo–C)

© 2004 г. Г. Н. Дубровская<sup>2</sup>, С. В. Корниенко<sup>1</sup>, Н. В. Алексеенко<sup>2</sup>, Т. И. Бутенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Черкасский государственный университет, Черкассы, Украина

<sup>2</sup>Черкасский государственный технологический университет, Черкассы, Украина

Поступила в редакцию 09.07.2003 г.

Проведено моделирование диффузионного взаимодействия в переходной зоне карбид-металлическая связка для композиционного материала на основе гранул карбида бора с (Ti–Ni–Mo)-связкой. Установлено содержание переходной зоны, которая представляет собой двухфазную область. Проведено экспериментальное подтверждение теоретических расчетов.

### ВВЕДЕНИЕ

Диффузионные процессы, происходящие при формировании материалов в порошковых системах, намного разнообразней и сложнее традиционно изучаемых процессов в компактных сварных материалах. При этом усложняются физические и математические аспекты данной задачи [1].

Для описания диффузионного массопереноса в порошковых системах используются феноменологические модели, которые отображают отдельные процессы: образование зерен, переходных зон, начальных и конечных стадий гомогенизации и др. [2, 3]. В соответствии с [4, 5] нами создана модель образования переходной зоны карбид-связка для сплава на основе карбида бора с титан-никель-молибденовой связкой. В соответствии с экспериментальными данными была определена система элементов Ti–Mo–C, которые принимают участие в образовании данной зоны в процессе высокотемпературного взаимодействия при консолидации материала  $B_4C-(Ti-Ni-Mo)$ .

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

При построении модели предполагалось:

- 1) гранула карбида бора рассматривалась как источник углерода;
- 2) присутствие никеля в связке не влияет на эволюцию зоны.

Изотермический разрез модельной диаграммы состояния содержит:  $\alpha$ -фазу (твердый раствор компонента А с добавками В и С),  $\beta$ -фазу (нерастворимый раствор В и С с добавками компонента А),  $\gamma$ -фазу (промежуточная фаза) (рис. 1). Фазовые границы в этой модели строятся на основании расчетов, для этого вводились парные потенциалы взаимодействия между атомами для каждой из фаз.

Для того, чтобы проанализировать эволюцию зон 1, 2 (рис. 1) при диффузионном взаимодей-

ствии в системе, построена модель взаимодействующих мезоскопических зерен  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы. С помощью компьютера моделировался процесс диффузии в диффузионной паре  $\alpha/\beta$ , состав которой соответствует точкам  $L$ ,  $R$  (рис. 1). Каждый из элементов пары является системой зерен с некоторым разбросом по концентрационному составу (рис. 2). Концентрационный состав каждой ячейки отмечен точкой на диаграмме состояния системы (рис. 1).

Изменение состава каждого зерна зависит только от концентрационных потоков через него (для расчета брались четыре ближайших соседа (рис. 3)).

Описание диффузии в трехкомпонентной системе проводилось с помощью уравнения:

$$\frac{\partial c_i(t, x, y)}{\partial t} = \frac{\partial j_i}{\partial x} + \frac{\partial j_i}{\partial y}, \quad (1)$$

где  $c_i$  – концентрация компонента  $i$ ;  $j_i$  – результирующий поток компонента  $i$  в лабораторной системе отсчета через границу зерна ( $n$ ,  $m$ ), который определяется по формуле

$$j_i = j_i^U + j_i^D + j_i^L + j_i^R.$$

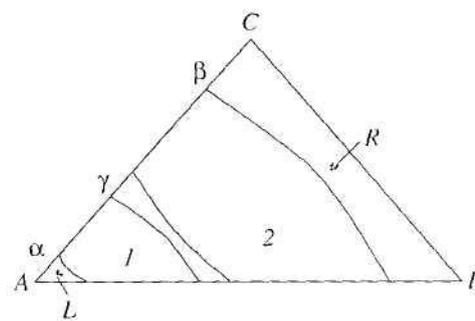


Рис. 1. Изотермическое сечение модельной диаграммы состояния системы диффузионного взаимодействия: 1, 2 – эволюционные зоны.

Здесь  $j_i^U$  – поток компонента  $i$  через границу зерен  $(n, m)$  и  $(n, m - l)$ ;  $j_i^D$  – поток компонента  $i$  через границу зерен  $(n, m)$  и  $(n, m + l)$ ;  $j_i^R$  – поток компонента  $i$  через границу зерен  $(n, m)$  и  $(n + l, m)$ ;  $j_i^L$  – поток компонента  $i$  через границу зерен  $(n, m)$  и  $(n - l, m)$ .

Уравнения для потоков компонентов записаны с использованием коэффициентов Онзагера. Например, для потока  $j_i^U$  компонента  $i(B)$  уравнение имеет вид:

$$j_i^U = -\bar{L}_{11} \frac{\partial \mu_1}{\partial y} + (-\bar{L}_{12}) \frac{\partial \mu_2}{\partial y}, \quad (2)$$

где  $\mu_i(n, m)$  – химический потенциал компонента  $i$  в ячейке  $(n, m)$ ;  $\mu_i(n, m - 1)$  – химический потенциал компонента  $i$  в ячейке  $(n, m - 1)$ ;  $\bar{L}_{11} = |L_{11}(n, m) + L_{11}(n, m - 1)|/2$ ;  $\bar{L}_{12} = |L_{12}(n, m) + L_{12}(n, m - 1)|/2$ , при этом  $L_{11}(n, m)$ ,  $L_{12}(n, m)$  – коэффициенты Онзагера в ячейке  $(n, m)$ ;  $L_{11}(n, m - 1)$ ,  $L_{12}(n, m - 1)$  – коэффициенты Онзагера в ячейке  $(n, m - 1)$ .

Коэффициенты Онзагера для ячейки рассчитываются по формулам:

$$L_{11} = (1 - c_1)L_1 + \frac{c_1^2}{c_3}L_3, \quad (3)$$

$$L_{12} = -c_1 \left( L_2 + \frac{c_2}{c_3}L_3 \right), \quad (4)$$

$$L_{21} = -c_2 \left( L_1 + \frac{c_1}{c_3}L_3 \right), \quad (5)$$

$$L_{22} = (1 - c_2)L_2 + \frac{c_2^2}{c_3}L_3. \quad (6)$$

Здесь  $c_1, c_2, c_3$  – концентрация компонентов В, С, А в соответствующей ячейке:

$$L_1 = \frac{c_1 D_1^{*(\alpha, \beta, \gamma)}}{kT},$$

$$L_2 = \frac{c_2 D_2^{*(\alpha, \beta, \gamma)}}{kT},$$

$$L_3 = \frac{c_3 D_3^{*(\alpha, \beta, \gamma)}}{kT},$$

где  $D_1^*, D_2^*, D_3^*$  – коэффициенты диффузии меченных атомов компонентов В, С, А.

Для расчета химических потенциалов компонентов 1(В), 2(С), та 3(А) для твердых растворов использовали формулы:

$$\mu_1 = g + (1 - c_1) \frac{\partial g}{\partial c_1} - c_2 \frac{\partial g}{\partial c_2}, \quad (7)$$

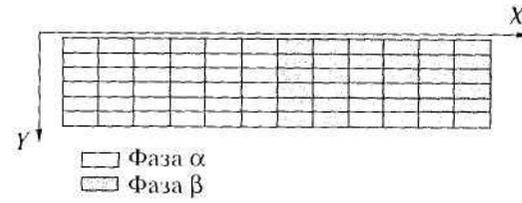


Рис. 2. Схематическое изображение концентрационного состава зерен диффузионной системы.

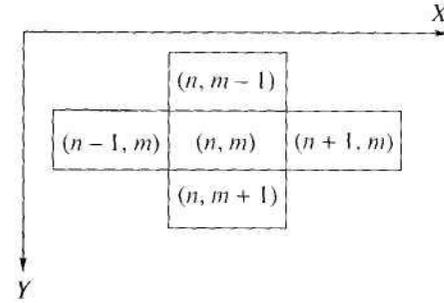


Рис. 3. Схематическое изображение состава соседних зерен в диффузионной системе.

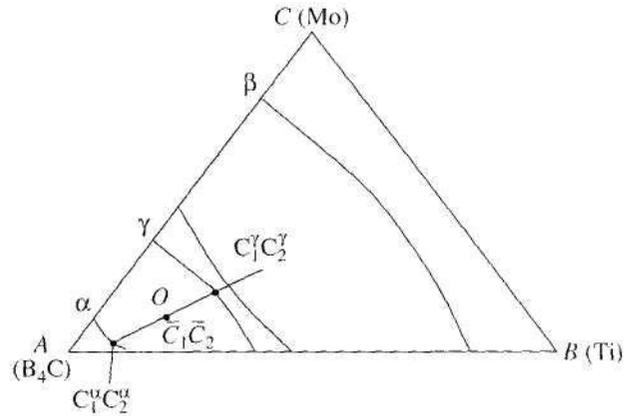


Рис. 4. Модельная диаграмма состояния с образованной двухфазной зоной.

$$\mu_2 = g - c_1 \frac{\partial g}{\partial c_1} + (1 - c_2) \frac{\partial g}{\partial c_2}, \quad (8)$$

$$\mu_3 = \frac{1}{c_3} (g - c_1 \mu_1 - c_2 \mu_2). \quad (9)$$

При этом потенциал Гиббса  $g$  в расчете на один атом системы (раствора) определялся по формуле:

$$g = \frac{Z}{2} (c_1 \Phi_{11} + c_2 \Phi_{22} + c_3 \Phi_{33} - 2c_1 c_2 E_{12} - 2c_2 c_3 E_{23} - 2c_1 c_3 E_{13}) + kT (c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2 + c_3 \ln c_3),$$

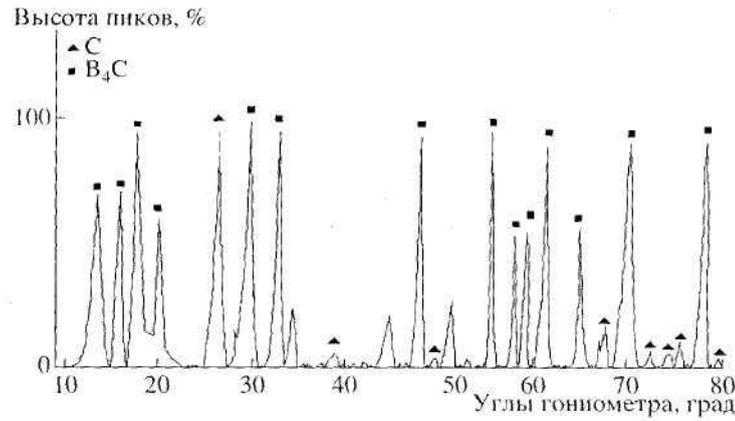


Рис. 5. Дифрактограмма фазового состава композиционного материала  $B_4C-(Ti-Ni-Mo)$ .

где  $E_{12} = \Phi_{12} - \frac{\Phi_{11} + \Phi_{22}}{2}$ ,  $E_{23} = \Phi_{23} - \frac{\Phi_{23} + \Phi_{22}}{2}$ ,  $E_{13} = \Phi_{13} - \frac{\Phi_{11} + \Phi_{33}}{2}$ ;  $\Phi_{ij}$  – потенциалы парного взаимодействия атомов сорта  $i$  и  $j$ ,  $E_{ij}$  – энергия смеше-



Рис. 6. Концентрационное распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении.



Рис. 7. Структура переходной зоны карбид-металлическая связка для композиционного материала  $B_4C-(Ti-Ni-Mo)$ , увеличение  $\times 450$ .

ния для атомов сорта  $i$  и  $j$ ,  $Z$  – число ближайших соседей у атома в системе.

В зависимости от того, в какую из фаз  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$  попал концентрационный состав ячейки при расчете коэффициентов Онзагера, выбираются коэффициенты диффузии меченых атомов для соответствующих фаз (индексы фаз указаны в скобках). Если концентрационный состав ячейки попадает в двухсвязную область, например, точка  $O(\bar{c}_1, \bar{c}_2)$  ( $\bar{c}_1, \bar{c}_2$  – средние концентрации компонентов в ячейке), то процедура расчета коэффициентов Онзагера будет другой. Сначала определяется конода, на которой лежит эта точка. Это позволяет определить концентрационный состав ( $c_1^\alpha, c_2^\alpha, c_1^\gamma, c_2^\gamma$ ) фаз, которые образуют двухфазную область в этой ячейке. Объемные доли определяются из таких соотношений как

$$p^\gamma = \frac{\bar{c}_1 - c_1^\alpha}{c_1^\gamma - c_1^\alpha} \text{ и } p^\alpha = 1 - p^\gamma, \quad (10)$$

где  $p^\gamma, p^\alpha$  – объемная часть фаз  $\gamma$  и  $\alpha$ , соответственно, в ячейке со средними концентрациями  $\bar{c}_1, \bar{c}_2$ .

Используя эти данные определяли коэффициенты Онзагера в ячейке, состав которой попадает в двухсвязную область, по формуле:

$$L_{ij} = L_{ij}^\alpha p^\alpha + L_{ij}^\gamma p^\gamma,$$

где  $L_{ij}^\alpha$  – коэффициенты Онзагера для  $\alpha$  фазы состава  $c_1^\alpha, c_2^\alpha$ ;  $L_{ij}^\gamma$  – коэффициенты Онзагера для  $\gamma$  фазы состава  $c_1^\gamma, c_2^\gamma$ .

Химический потенциал такой ячейки равен химическому потенциалу фазы  $\alpha$  состава  $c_1^\alpha, c_2^\alpha$  или  $\gamma$  состава  $c_1^\gamma, c_2^\gamma$  (потому что точки с такими составами лежат на одной коноде).

Переход к дискретной модели проводили путем замены производных конечными разностями. Тогда уравнение (1) принимает вид:

$$c_i^{t+\Delta t} = c_i^t + \frac{\Delta t}{\Delta h} (j_i^U + j_i^D + j_i^R + j_i^L), \quad (11)$$

где  $c_i^{t+\Delta t}$  – новая концентрация  $i$ -го компонента в ячейке  $(n, m)$ ,  $c_i^t$  – старая концентрация  $i$ -го компонента в ячейке  $(n, m)$ ;  $\Delta h$  – размер стороны ячейки (ячейка имеет форму квадрата).

Уравнение (2) в конечных разностях будет иметь вид:

$$j_i^U = -\frac{1}{\Delta h} (\bar{L}_{11} [\mu_1(n, m) - \mu_1(n, m-1)] + \bar{L}_{12} [\mu_2(n, m) - \mu_2(n, m-1)]), \quad (12)$$

так как в уравнении (2) выражение для градиента химического потенциала

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial y} = [\mu_1(n, m) - \mu_1(n, m-1)] / \Delta h. \quad (13)$$

### ВЫВОДЫ

Описанная выше схема позволяет провести компьютерный эксперимент диффузионного процесса. При этом можно варьировать начальный (концентрационный) состав диффузионной пары, параметрами самой системы компонентов (парными потенциалами взаимодействия), формой границы контакта в диффузионной паре и др. В результате построения модели образования переходной зоны карбидная гранула-металлическая связка для композиционного материала  $B_4C-(Ti-Ni-Mo)$  определено, что переходная зона должна представлять собой двухфазную область с таким возможным составом: карбид титана и ряд твердых растворов молибдена в карбиде титана (рис. 4).

Представленные теоретические расчеты практически совпали с результатами экспериментальных исследований. На модельных образцах композиционного материала гранулы карбида бора –  $(Ti-Ni-Mo)$ -связка комплексно исследова-

на тонкая структура переходной зоны гранула карбида – металлическая связка. Объекты для исследований получены методом горячего изостатического прессования со следующими технологическими параметрами:  $T = 1100^\circ C$ , скорость нагревания  $10^\circ C/мин$ ,  $P = 100 MPa$ . Сопоставлением результатов дифрактометрического (рис. 5) и микрорентгеноспектрального анализа (рис. 6) выявлено, что в переходной зоне карбид-связка (размером до 12 мкм) присутствует карбид титана  $TiC$  и ряд твердых растворов молибдена в карбиде титана (рис. 7).

По литературным данным для системы карбид бора-металл свойственно образование переходной зоны карбид-металл с присутствием, как боридов, так и карбидов металла [6, 7, 8]. Отсутствие боридных фаз в переходной зоне исследуемого нами композиционного материала объясняется, в первую очередь, достаточно небольшим временем взаимодействия гранул карбида с эвтектическим расплавом  $Ti-Ni-Mo$  связки (5 мин) и присутствием в карбиде бора свободного углерода [6].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н., Курилов П.П. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах. М.: Металлургия, 1988. 142 с.
2. Боровский И.П., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 358 с.
3. Ворошиц П.Г., Витязь П.А., Насыбуллин А.Х. и др. Многокомпонентная диффузия в гетерогенных сплавах. Минск: Высшая школа, 1984. 142 с.
4. Гусак А.М., Ляшенко Ю.А. // Металлофизика. 1991. V. 13. № 4. С. 48.
5. Ляшенко Ю.А., Муковоз Т.П. // Металлофизика и новейшие технологии. 1994. Т. 16. № 6. С. 23.
6. Кисляк П.С., Кузенкова М.А., Бондарук Н.И. и др. Карбид бора. Киев: Наукова думка, 1988. 216 с.
7. Макаренко Г.Н., Косолапова Т.Я., Марек Э.В. // Тугоплавкие бориды и силициды. Киев: Наукова думка, 1977. 150 с.
8. Панасюк А.Д., Масленникова В.Р. Исследование кинетики взаимодействия карбида бора с жидким алюминием, никелем и железом // Порошковая металлургия. 1979. № 7. С. 79.

## The Computer Simulation of the Transition Zone Carbide-Binder in the System (Ti-Mo-C)

G. N. Dubrovskaya, S. V. Kornienko, N. V. Olekseenko, T. I. Butenko

The diffusion interactions simulation in the transition zone carbide-metal binder for the composite material on the basis of  $B_4C-(Ti-Ni-Mo)$ -binder's granules is made. The composition of the transition zone, which it is two-phases range, is revealed. The experimental verification of the theoretic calculations is introduced.