

Процессы структурообразования в сплавах на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии

Аврамов, Ю. С. Кошкин, В. И. Шляпин А. Д.

Детально рассмотрены вопросы формирования микроструктур в сплавах на основе систем НК при различных условиях охлаждения расплавов, а также в случае инициирования обратного монотектического превращения. Показана возможность получения сплавов НК с повышенным (до 50%) содержанием тяжелых легкоплавких элементов с однородным распределением по объему состава. Особое внимание уделено возможности контролируемого изменения дисперсных фаз.

Введение

Системы, проявляющие тенденцию к расслоению в жидком состоянии, называемые также системами несмешивающихся компонентов (НК), являются перспективной основой для композиционных материалов специального назначения. Число подобных систем исчисляется многими сотнями, а интерес к созданию материалов на их основе вызван большим разнообразием специальных свойств, которые могут быть в них реализованы. В качестве примера можно назвать такие сплавы, как алюминий-свинец, железо-свинец, железо — олово. Анализ публикаций, выполненный авторами^[1], свидетельствует о том, что на основе подобных систем могут быть получены уникальные антифрикционные, износостойкие, радиационностойкие, радиационнозащитные, магнитные, электротехнические, высокодемпфирующие и другие сплавы специального назначения, однако до сих пор они фактически не применяются. Это, прежде всего, связано с технологическими трудностями получения сплавов НК с однородным распределением структурных составляющих и необходимой их дисперсностью. Большая разница удельных масс и точек плавления компонентов таких сплавов приводит к их расслоению в жидком состоянии в широком интервале температур и концентраций. Такое поведение сплавов НК затрудняет получение однородного структурного состояния в больших объемах, что не позволяет применять для их получения традиционные металлургические методы, так же как и ряд оригинальных методов, разработанных ранее и перечисленных ниже.

Методы получения сплавов несмешивающихся компонентов

Все известные попытки производства сплавов на основе систем НК можно разделить на две основные группы.

Первая относится к методам порошковой металлургии (спекание и пропитка); их преимущества и

недостатки хорошо известны и останавливаться на них более подробно нет необходимости.

Вторая группа включает в себя методы, основанные на подавлении (любым способом) расслоения в жидком состоянии и последующем ускоренном охлаждении расплава. Перечислим основные методы этой группы: (1) нагрев расплава НК до состояния однофазной жидкости (если это возможно) и ускоренное охлаждение расплава; (2) кристаллизация под давлением и ускоренное охлаждение; (3) повышение эффективной вязкости расплава с помощью поверхностно-активных добавок; (4) механическое или ультразвуковое перемешивание двухфазного расплава в ходе кристаллизации и ускоренное охлаждение; (5) кристаллизация в условиях микрогравитации (на борту космических лабораторий); (6) кристаллизация в условиях квазиневесомости (созданной перекрещивающимися электрическим и магнитным полями) и ускоренное охлаждение; (7) направленная кристаллизация; (8) одновременное плазменное напыление НК.

Структурные превращения в сплавах несмешивающихся компонентов при ускоренном охлаждении перегретого расплава и последующем отжиге в интервале температур твердо-жидкофазного равновесия

Из перечисленных выше известных методов получения сплавов НК один заслуживает особого внимания. Речь идет о методе, включающем этапы перегрева расплава, ускоренного охлаждения и последующего отжига в интервале температур твердо-жидкофазного равновесия. Особенности формирования структуры таким методом изучали на примере сплава медь-свинец монотектического состава.

Для получения медно-свинцовых сплавов в режиме закалки из жидкого состояния (ЗЖС) в качестве охлаждающей жидкости применяли индий-галлиевую эвтектику, в которой при комнатной температуре закаливали медно-свинцовый расплав вместе с графитовым тиглем (при этом скорость охлаждения не превышала 100 — 150 К/с). Температуру нагрева под закалку варьировали в интервале 1273 — 1673 К. Результат ЗЖС был во всех случаях принципиально одинаковым — ни в одном поле зрения по всей высоте слитка (около 50 мм) свинец не выявлялся даже при увеличениях порядка 1000. Это противоречит всем известным данным, поскольку ранее не сообщалось о возможности фиксации в относительно больших объемах такого однородного структурного состояния при относительно небольших скоростях охлаждения. Дополнительное исследование описанного эффекта позволило установить, что фактически полное подавление ликваций по массе наблюдается в моно-изомонотектических сплавах, содержащих до 50 вес % свинца. Однако ни при каких условиях не удавалось наблюдать указанный эффект в домонотектических сплавах.

Различные методы исследования показали^[1,2], что после ЗЖС в меди в виде твердого раствора содержится почти в 30 раз больше свинца по сравнению с литым сплавом того же состава, при этом и свинец пересыщен медью. Уровень микронапряжений также превышает в 20 раз таковой у литого сплава.

Исходя из приведенных выше данных об особенностях микроструктуры закаленных сплавов, можно предположить, что термодинамический стимул к структурным превращениям в них при отжиге будет значительно выше, чем у литых сплавов.

Для проверки этого предположения была проведена серия отжигов закаленных медно-свинцовых сплавов в интервале температур твердо-жидкофазного равновесия по схеме, представленной на рис. 1. В результате была установлена зависимость среднего размера свинцовых включений от температуры отжига. Форма свинцовых включений в процессе отжига приближается к сферической. На рис. 2 представлены примеры структур монотектического медно-свинцового сплава после различных режимов отжига.

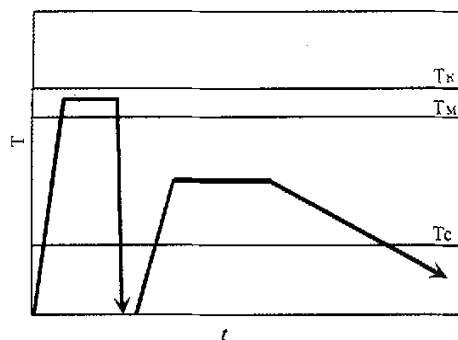


Рис. 1 Режим термической обработки медно-свинцовых сплавов (T_M — температура монотектического превращения, T_E — температура эвтектического превращения, t — время)

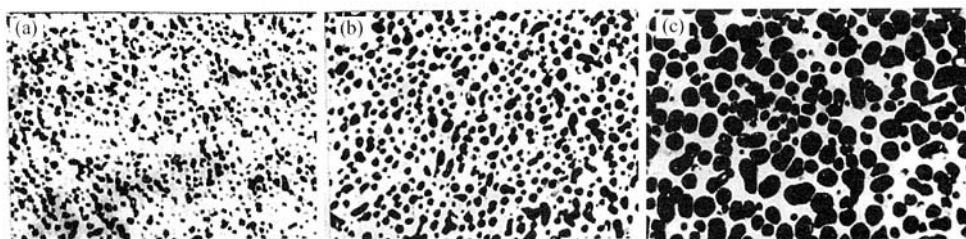


Рис. 2 Микроструктура монотектического медно-свинцового сплава, закаленного от 1473 К и отожженного: при 773 К 30 мин. (а); при 973 К 1 час (b); при 1073 К 1 час (с)

Структурные превращения в них после отжига в интервале температур твердо-жидкофазного равновесия^[1,2] могут быть объяснены в рамках следующей модели (рис. 3).

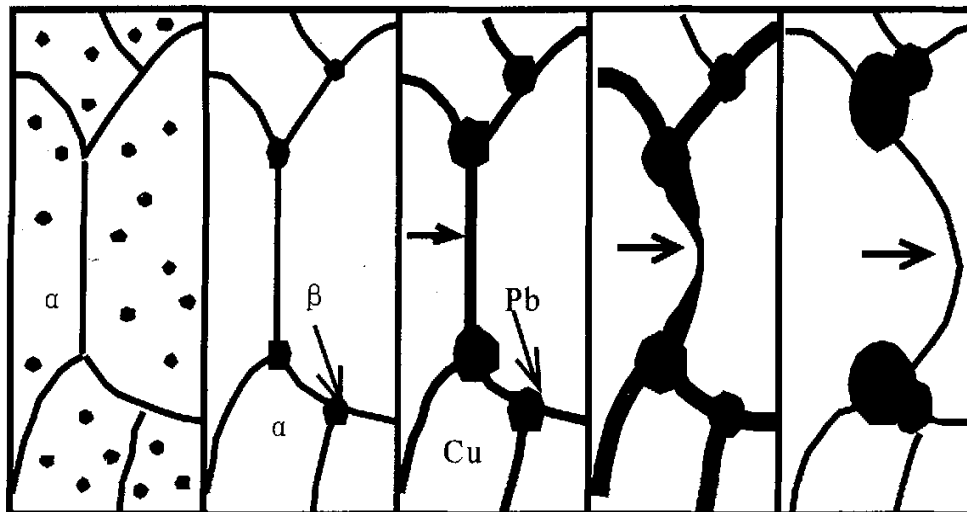


Рис. 3 Схема структурных и фазовых превращений при отжиге медно-свинцового сплава, закаленного из жидкого состояния (α — твердый раствор на основе меди, β — твердый раствор на основе свинца, точками изображен избыточный свинец в меди)

При нагреве до температуры твердо-жидкофазного равновесия избыточный свинец выделяется из решетки меди, мигрирует к зернограничной зоне и скапливается там в виде прослойки. Одновременно развиваются процессы рекристаллизации в медной матрице. Мигрирующая граница оказывает силовое

воздействие на прослойку жидкого свинца. При этом может происходить перемещение прослойки фронтально впереди границы и 'выжимание' ее границей в места стыка трех зерен. Достигнув таким образом мест тройного стыка, граница медного зерна смещает массу свинца, находящуюся в полости стыка до тех пор, пока конфигурация стыка не станет равновесной.

Сравнительный анализ этого метода и других, описанных выше, свидетельствует в пользу метода ЗЖС и отжига в интервале $T_e - T_m$. Однако и этот метод имеет серьезные ограничения. Он применим только к системам с замкнутым куполом рассеяния и изделия, получаемые с его помощью, весьма ограничены в объеме.

Поэтому далее будет рассмотрен альтернативный метод, принципиально отличающийся от всех, обсуждавшихся ранее.

Формирование структуры композиционных материалов из несмешивающихся компонентов, основанное на монотектическом превращении

В результате проведенных исследований были разработаны основы принципиально новой технологии сплавов НК, являющейся альтернативной по отношению к традиционным сплавлению и спеканию. Новизна этой группы решений подтверждена более чем 20 авторскими свидетельствами на способы производства сплавов НК. Разработанные способы получили общее название 'Способы контактного легирования' (КЛ), поскольку их суть состоит в создании сплавов путем взаимной миграции реагентов через их межфазный контакт, разделяющий жидкую и твердую фазы. Новые технологические решения позволили снять все ограничения на химический состав, однородность микроструктуры, объемы изделий, воспроизводимость результатов и др. и дали возможность создавать новые композиционные материалы, производство которых ранее было невозможно.

Несмотря на единство методологического подхода в технологии контактного легирования, может быть выделено несколько самостоятельных направлений, отличающихся по механизму реализующихся процессов. Одно из них — производство композиционных материалов из НК, основанное на монотектическом превращении. В основу данной группы способов производства был положен эффект контактного плавления (КП), который в отличие от такового для эвтектических систем фактически не изучался.

Несмотря на частое отождествление монотектической и эвтектической реакций, имеет место существенное различие между ними, состоящее в том, что продукт МП: $Atв + Bж = Lм$, являющийся жидкостью, обогащенной тугоплавким компонентом, сразу же после своего образования оказывается в контакте с жидкой фазой — расплавом легкоплавкого компонента.

Благодаря этому, даже при исключенных конвективных процессах в зоне МП будет иметь место ускоренный отвод атомов тугоплавкого компонента в объем легкоплавкого расплава за счет диффузии в жидкой фазе и вследствие этого, КП в системах с монотектическим превращением будет проходить более интенсивно, чем в эвтектических системах. Типичный участок

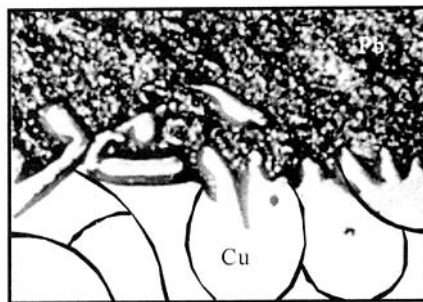


Рис. 4 Схематическое изображение микроструктуры поверхностной зоны в меди, сформировавшейся в контакте с жидким свинцом в интервале температур $T < T_m$.

микроструктуры меди, прилегающий к границе ТЖВ показан на рис. 4.

При относительном недостатке жидкой фазы КП в монотектической системе закончится образованием в приконтактной зоне расплава, состав которого будет определяться положением монотектической точки и температурой изотермической выдержки. В процессе последующего охлаждения в результате обратного монотектического превращения на поверхности тугоплавкого металла сформируется собственно сплав АВ.

Изучение кинетики КП, основанного на МП, показало, что этот процесс полностью контролируется отводом продуктов из реакционной зоны; так, если конвективные процессы подавлены и имеет место чисто диффузионное перераспределение компонентов, то скорость перемещения фронта реакции составляет около 1 мм/мин, что и следует из расчетов. Структурные превращения в зоне монотектической реакции были детально изучены на системе медь-свинец.

В ходе экспериментов, в частности, сравнивали воздействие расплава свинца на поликристаллическую медь, а также на моно- и бикристалл меди одинаковой степени очистки.

Согласно полученным результатам, МП инициируется преимущественно в дефектных местах твердого реагента, в частности, на границах зерен, блоков и двойниках.

В экспериментах с монокристаллом в эквивалентных условиях наблюдали фактически полное подавление МП; создание дефектных зон в нем (например, путем нанесения царапины) приводило к немедленному его провоцированию. В бикристалле реакцию наблюдали только в месте выхода единственной границы.

Изменение дисперсности структурных составляющих в сплавах электроимпульсным воздействием

Одной из основных трудностей получения сплавов НК, в том числе и методом контактного легирования, является контроль размеров и формы включений тяжелой легкоплавкой фазы. Способы контролируемого измельчения структурных составляющих диспергирования заключаются в создании условий для дополнительного твердо-жидкофазного взаимодействия частиц тяжелой легкоплавкой составляющей с твердой матрицей. Среди них можно выделить электроимпульсную обработку сплава при комнатной температуре. Как известно, при импульсном механическом воздействии на металлические материалы сдвиговая деформация в них осуществляется неравномерно, а локально в полосах адиабатического скольжения (ПАС). В этих полосах реализуется огромная плотность энергии, способная привести к возникновению состояний, названных акад. В. Е. Паниным 'атомно-вакансионными состояниями'. Таким образом, в течение короткого промежутка времени в металле становится возможным сосуществование узких зон сильно перегретого расплава (в ПАС) и твердой окружающей матрицы. Протяженность ПАС зависит от энергии и частоты импульса. При отсутствии контакта ПАС с какой-либо другой фазой по истечении очень короткого промежутка времени происходит их релаксация, и только специальные металлографические исследования могут выявить факт их образования и местонахождение. Если же в контакте с ПАС имеется какая-либо относительно более легкоплавкая фаза, то может наблюдаться (и наблюдается) интенсивная миграция атомов этой фазы в ПАС, что вполне оправдано термодинамически, поскольку образование ПАС резко повышает поверхностную энергию материала.

Для проведения экспериментов по изучению влияния электрического импульса на микроструктуру композиционных материалов и сплавов на основе несмешивающихся компонентов был создан компьютерный программно-аппаратный комплекс (рис. 5) с возможностью задания различных параметров и записи

результатов проводимых экспериментов. Компьютерный программно-аппаратный комплекс включает в себя электроимпульсную установку (разработанную и созданную в ИМАШ РАН по заказу МГИУ), блок регистрации параметров и блок управления, которые подключены к компьютеру со специальным программным обеспечением.

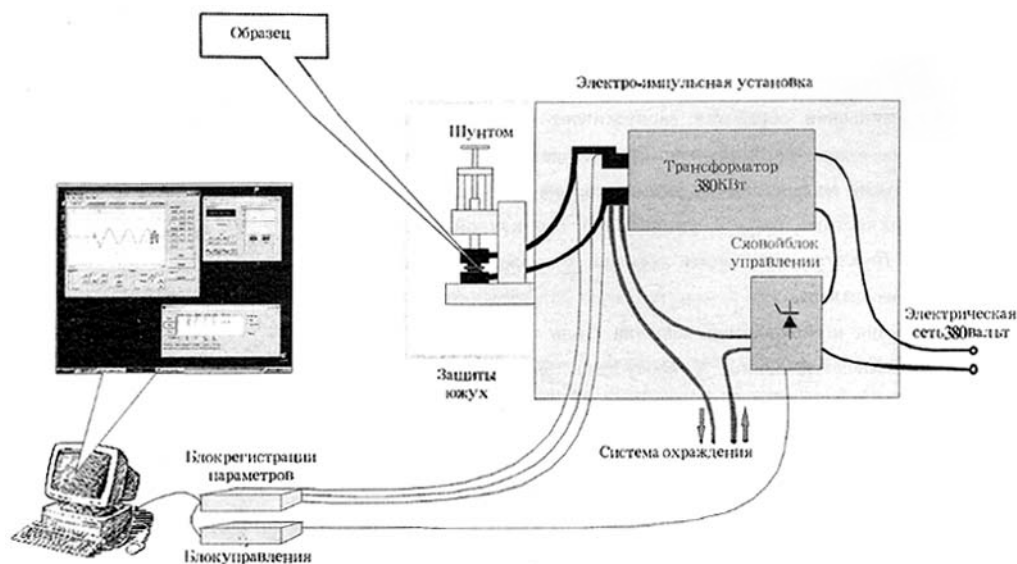


Рис. 5 Схема компьютерного программно-аппаратного комплекса

Данный программно-аппаратный комплекс дает практически неограниченные возможности по изучению свойств материалов при воздействии на них электрических импульсов различных энергий.

Результаты экспериментов сохраняются на компьютере в специальной базе данных. База данных представляет собой архив, в котором накапливаются параметры и результаты эксперимента и соответствующие им фотографии образцов и видеоматериалы о ходе эксперимента.

Специальная программа позволяет пересчитывать зарегистрированные параметры в электрические показатели. На основании этого устанавливается зависимость между энергией электрического импульса и характером изменения структуры композиционных материалов на основе несмешивающихся компонентов.

Электроимпульсная установка оснащена системой вытяжки летучих продуктов, образуемых при экспериментах. Она также оснащена прозрачным защитным кожухом, который дает возможность визуально наблюдать за ходом эксперимента и вести фото- и видеосъемку.

Эксперименты проводили на образцах сплавов Cu-Pb (вес. 36%), Cu-Bi (вес. 36%), Al-Sn (вес. 20%), Al-Pb (вес. 20%, следы Sn), а также на сборке Al-Pb для изучения контактного взаимодействия при импульсном нагружении. Плотность тока в импульсе составляла 10 кА/см^2 , число импульсов варьировали от 1 до 10.

На рис. 6–7 в качестве примера представлены результаты структурных изменений в сплаве Cu-Pb (вес. 36%) в результате электроимпульсного воздействия. На рис. 6. показана микроструктура литого сплава. Это типичная микроструктура монотектического сплава, в котором благодаря не очень большой разнице удельных масс компонентов ликвация по удельной массе не успевает проходить во всем объеме.

После электроимпульсной обработки (ЭИО) тремя импульсами изменения в микроструктуре едва

заметны (рис. 7(a)). ЭИО пятью импульсами приводит уже к заметной сфероидизации отдельных свинцовых включений (рис. 7(b)). Наконец, ЭИО 8 импульсами приводит к ярко выраженной сфероидизации и коагуляции свинцовых частиц (рис. 7(c)).

Можно наблюдать участок, где произошло локальное оплавление с последующей кристаллизацией, что подтверждается наличием типичных дендритов меди в свинцовой матрице.

Электроимпульсная обработка заслуживает особого внимания не только потому, что является инструментом для формирования структуры в объеме материалов на основе систем НК, но и позволяет создавать поверхностные слои с уникальной структурой. На рис. 8 представлена структура стального образца с поверхностным слоем железосвинцового сплава.

Для получения поверхностного слоя на сталь нанесли слой тяжелого легкоплавкого компонента-свинца и пропустили электрический импульс. Характерная плотность тока в импульсе составляла около 10 кА/см^2 . Время воздействия электрических импульсов на зону контакта (т.е. количество электрических импульсов) составляло порядка 1.0 сек.



Рис. 6 Микроструктура сплава Cu-36 вес % Pb; исходное состояние, $\times 100 \times 4$

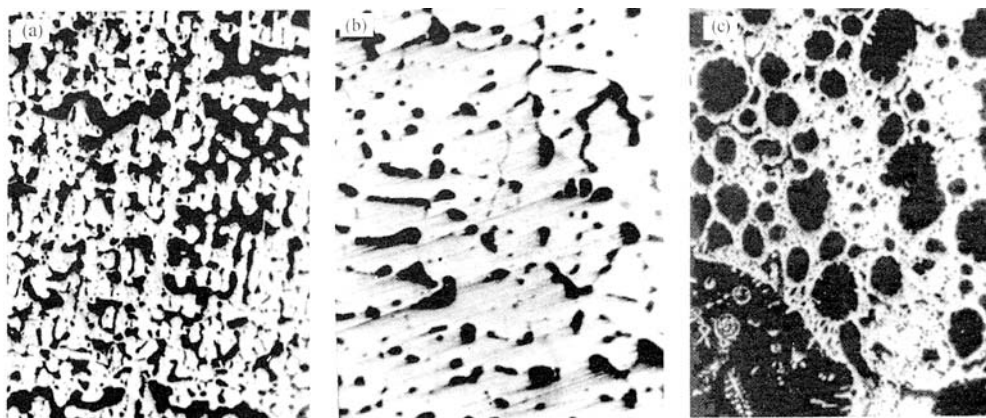


Рис. 7 Микроструктура сплава Cu-Pb (вес. 36%); после ЭИО, $\times 100 \times 4$
(a) — 3 импульса; (b) — 5 импульса; (c) — 8 импульсов

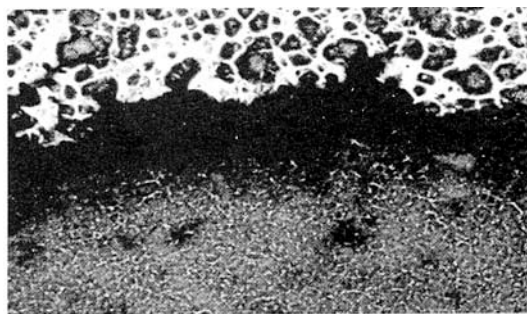


Рис. 8 Структура стального образца с поверхностным слоем железосвинцового сплава, $\times 300$

Выводы

1. Метод перегрева расплавов в системах НК с последующим быстрым охлаждением позволяет получать сплавы только в системах с закрытым куполом расслоения и в весьма ограниченном объеме.
2. Для получения сплавов НК в любом объеме более перспективен метод, основанный на обратном монотектическом превращении.
3. Для диспергирования структурных составляющих в сплавах НК можно применять электроимпульсное воздействие.
4. Электроимпульсная обработка может также применяться для создания композиционных материалов с поверхностным слоем, содержащим повышенное количество тяжелого легкоплавкого элемента.

Литература

- [1] Аврамов Ю. С. , Шляпин А. Д. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. — М. : Интернаука, 2002 г—372 с.
- [2] Аврамов Ю. С. , Шляпин А. Д. , Копкин В. И. Разработка и изучение новых композиционных материалов на основе систем несмешивающихся композиционных материалов на основе систем несмешивающихся компонентов// Сборник трудов IV Российской выставки 'Изделия и технологии двойного назначения': Доклады Межд. конф. 'Действие электромагнитных полей и тока на материалы', науч. — практ. семинаров и Круглых столов (21—24 окт. 2003 г.). — М. , 2003. — С. 312—325.