

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ КОМПОНЕНТОВ МЕТОДОМ КОНТАКТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Ю.С. Авраамов, В.И. Кошкин, И.М. Петрищев, А.Д. Шляпин



АВРААМОВ
Юрий
Серафимович

Президент МГИУ, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ. Вице-президент Международной академии менеджмента, академик международной академии наук Высшей школы, академик международной академии транспорта, член международного союза экономистов. Автор более 300 научных трудов, в том числе 40 авторских свидетельств на изобретение и 6 монографий.



ПЕТРИЩЕВ
Игорь
Михайлович

Заместитель руководителя аппарата Комитета Государственной Думы по образованию и науке. Область научных интересов: технология металлов, машиностроение.



КОШКИН
Валерий
Иванович

Проректор по информатизации и методической работе МГИУ, кандидат технических наук, доцент. Область научных интересов: физическое материаловедение, информационные технологии в образовании. Автор 45 научных трудов, в том числе 1 монография.



ШЛЯПИН
Анатолий
Дмитриевич

Проректор по научной работе МГИУ, доктор технических наук, профессор. Область научных интересов: физическое материаловедение, информационные технологии в образовании. Автор свыше 150 научных трудов, в том числе 35 авторских свидетельств на изобретение и 6 монографий.

© Ю.С. Авраамов, В.И. Кошкин,
И.М. Петрищев, А.Д. Шляпин, 2007

Введение

В Московском государственном индустриальном университете в течение многих лет изучаются сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. Разработано много новых способов получения таких материалов [1], обнаружены новые закономерности взаимодействия компонентов в таких системах, признанные в Международной академии авторов научных открытий и изобретений в качестве научных открытий (№ 164 от 4.11.2001, № 322 от 26.01.2007). Изучена структура и некоторые свойства новых материалов, получение которых ранее было невозможно.

Однако, для продолжения работ в данном направлении, в частности для уточнения механизмов взаимодействия элементов в изученных системах и расширения номенклатуры новых материалов, необходима определенная систематизация полученных результатов и выбор оптимального пути дальнейших исследований. С этой целью в данной работе сделан анализ результатов одного из наиболее перспективных, по мнению авторов, направлений проведенных работ – изучения твердо-жидкофазного взаимодействия (ТЖВ) в системах с ограниченной растворимостью в жидком состоянии, в частности в системах на основе алюминия. Именно на основе этих систем могут быть уже в ближайшее время получены самые разнообразные материалы специального назначения.

Получение сплавов Al-Cu-Pb

Для получения сплава Al-Cu-Pb с повышенным содержанием свинца в контакт приводили медно-свинцовый сплав монотектического состава с алюминием при температуре около 823 К. Благодаря протеканию при этой температуре эвтектического превращения в системе Al-Cu, результатом которого является образование эвтектического расплава, содержащего около 70 вес. % Al и 30 вес. % Cu, и тому, что эвтектический расплав поступает в зону реакции лишь по мере протекания контактного плавления (КП), весь процесс становится полностью управляем. На рис. 1 приведены изотермы кон-

тактного легирования (КЛ) медно-свинцовой монотектики алюминием из зоны эвтектического плавления, а на рис. 2 показана температурная зависимость скорости КЛ.

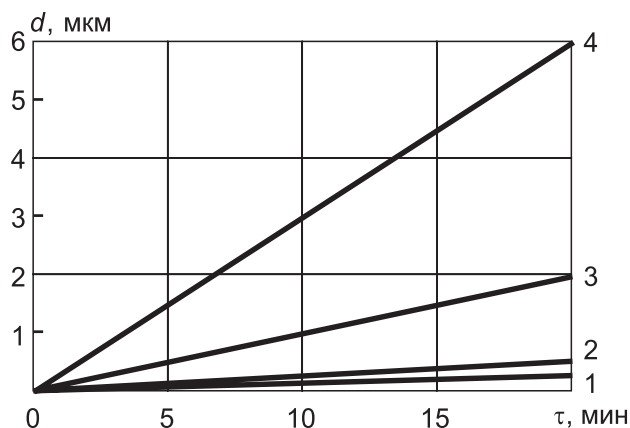


Рис. 1. Изотермы контактного легирования медно-свинцовой монотектики алюминием: 1 – 673 К; 2 – 773 К; 3 – 823 К; 4 – 873 К

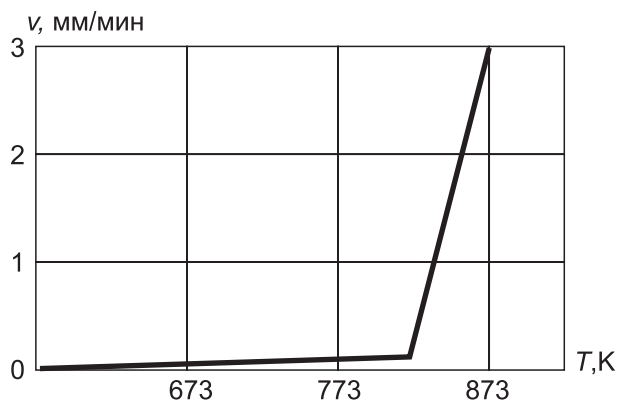


Рис. 2. Температурная зависимость скорости контактного легирования медно-свинцовой монотектики алюминием

Приведенные результаты показывают, что процесс КЛ резко ускоряется при температуре, близкой к эвтектической в системе Al-Cu. При температуре 873 К скорость миграции алюминия в медно-свинцовую монотектику достигает 3 мм/мин. Микроструктура сплава Cu-Pb-Al, полученного методом контактного легирования, представлена на рис. 3.

Анализ микроструктуры сплава Cu-Pb-Al, микротвердости его структурных составляющих совместно с микрорентгеноспектральным и фазовым анализом показывает, что за весьма короткий промежуток времени КЛ благодаря интенсивной миграции алюминия в сплав

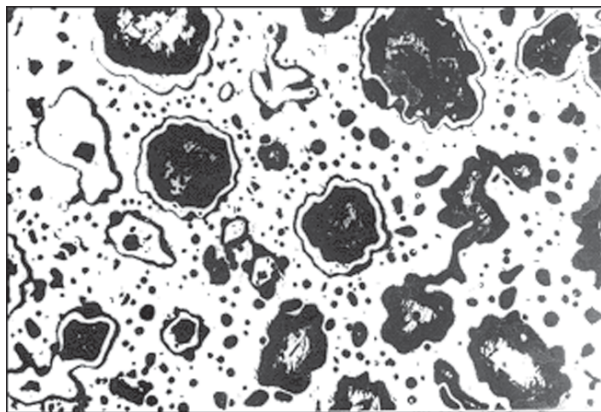


Рис. 3. Микроструктура сплава медь–свинец–алюминий, полученного методом контактного легирования при 873 К

Cu36 вес.-%-Pb происходят значительные фазовые и структурные превращения. В частности, наблюдаются следующие процессы:

1) большая часть свинцовых включений сфероидизируется;

2) на границе раздела между твердой медью и жидким свинцовым включением образуется двухслойная область, внутри которой находятся включения свинца; ее внутренняя часть представляет собой эвтектику α (Al)-CuAl₂, а внешняя – собственно интерметаллид CuAl₂;

3) в зоне медной матрицы, прилегающей к двухслойному контейнеру, образуется твердый раствор алюминия в меди с постепенно убывающей концентрацией.

Можно предположить, что наблюдаемая микроструктура сплава Cu-Pb-Al формировалась в ходе миграции алюминиевого расплава по границе раздела между жидким свинцом и твердой медью, а не по свинцовым включениям. Расчет энергии активации процесса по кинетическим изотермам для интервала температур 673–773 К дал значение 18300 кал/моль, а для интервала 823–873 К – 27450 кал/моль. Сравнение полученных значений со справочными данными для диффузии алюминия в меди (4300 кал/моль) показывает, что предположение о межфазной миграции алюминия оправдано; повышение энергии активации процесса с увеличением температуры связано, по-видимому, с образованием в этом температурном интервале в зоне твердо-жидкофазного взаимодействия (ТЖВ) интерметаллида CuAl₂ и

твердого раствора алюминия в меди. Миграция эвтектического расплава по межфазной границе свинец–медь, по-видимому, сопровождается оттоком атомов алюминия в медную матрицу.

По мере удаления мигрирующего расплава от своего источника, его объем, прилегающий к меди, обедняется алюминием и приобретает доэвтектический состав. После охлаждения системы в этих объемах образуются избыточный интерметаллид CuAl₂ и эвтектика α (Al)-CuAl₂, а в объемах же, граничивших с жидким свинцом, образуется преимущественно эвтектика. Подобная схема рассуждений по меньшей мере качественно объясняет микроструктуру сплава Cu-Pb-Al, наблюдаемую после завершения КЛ. Благодаря описанному выше процессу, удалось получить новый сплав Cu-Pb-Al, с очень интересной микроструктурой, перспективной с точки зрения антифрикционных свойств.

Реализация аналогичного варианта КЛ на примере взаимодействия монотектики Cu-Pb с Zn позволит получать латуни с повышенным содержанием свинца, что может также дать интересное сочетание механических, демпфирующих и антифрикционных свойств.

Получение сплавов Cu-Pb-Bi

Легировующий элемент висмут не образует с медью интерметаллидов и почти не растворим в ней. Поэтому в рассматриваемом варианте КЛ должно осуществляться в основном путем объемной миграции Bi по свинцовым каналам в междендритных пространствах медной матрицы. Рассмотрим кинетические особенности данного процесса.

Как известно [2], висмут может относительно быстро мигрировать в медь по границам зерен. Это обстоятельство необходимо учитывать при оценке результата взаимодействия висмута с медно-свинцовым сплавом с точки зрения связности свинцовых каналов. Действительно, переход висмута из одного свинцового включения в другое при относительно тонких медных прослойках может осуществляться

не только в обход этих прослоек, но и через них.

Изучали миграцию висмута в литой сплав меди со свинцом монотектического состава. На рис. 4 показаны изотермы КЛ сплава Cu-Pb в расплаве висмута при температурах 573 и 773 К, для сравнения там же дана изотерма миграции висмута в медь.

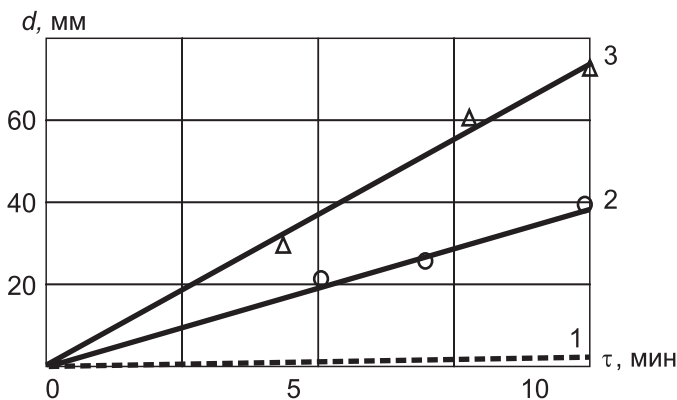


Рис. 4. Изотермы процесса миграции висмута в медь при температуре 723 К (1) и в медно-свинцовую монотектику: 2 – 623 К; 3 – 723 К

Рис. 5 иллюстрирует типичную микроструктуру сплава Cu-Pb-Bi, полученную путем КЛ литой монотектики. Обращает на себя внимание тот факт, что в данном случае миграция висмута в объем монотектического сплава не сопровождается сфероидизацией свинцовых включений, наблюдаемой при легировании алюминием.

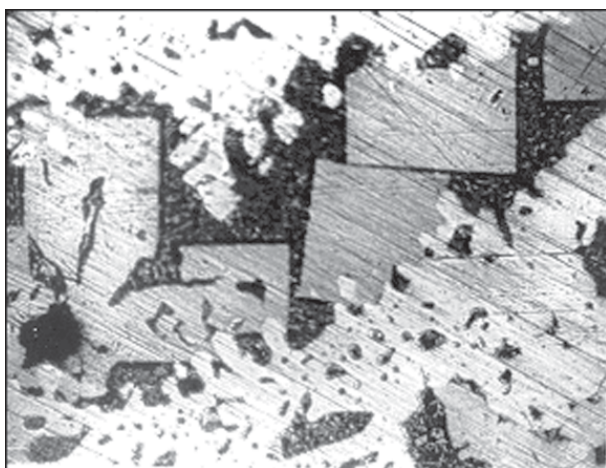


Рис. 5. Микроструктура сплава медь–свинец–висмут, полученного методом контактного легирования 100 х 4

Сравнение изотерм для миграции висмута в монотектику и в медь показывает, что скорости этих процессов несоизмеримы. Следова-

тельно аномально высокую скорость миграции висмута в монотектику можно объяснить главным образом связностью свинцовой фазы.

Следует, однако, заметить, что приведенные на рис. 4 изотермы построены (в отличие от всех остальных графиков) весьма приблизительно, поскольку миграция висмута отличается тем, что при отсутствии сколько-нибудь различного фронта миграции отдельные включения висмутовой фазы встречаются в медно-свинцовом сплаве на расстоянии в несколько сантиметров от поверхности образца уже через несколько десятков секунд после начала взаимодействия. Это обстоятельство сильно затрудняет точное определение кинетических параметров, а следовательно, и уточнение механизма процесса миграции висмута в объем твердо-жидкофазного сплава медь–свинец монотектического состава. При этом наиболее затруднительно объяснение аномально высокой скорости миграции именно первых порций висмута: с увеличением времени выдержки содержание висмута в тройном сплаве медь–свинец–висмут постепенно увеличивается до тех пор, пока висмут фактически полностью не заместит свинец. Однако средняя скорость миграции висмута оказывается при этом намного меньше и не превышает 1 мм/мин. Можно, по-видимому, предположить, что по мере насыщения медно-свинцового сплава висмутом изменяется и механизм его миграции, однако, этот вопрос, несомненно, нуждается в дополнительном исследовании.

Получение сплавов Cu-Pb-Sn

В ходе миграции олова в объем монотектических сплавов (как, впрочем, и в ранее рассмотренных случаях миграции Al и Bi) образуются уникальные структуры, получение которых методами сплавления или спекания принципиально невозможно. На рис. 6 показан типичный фрагмент микроструктуры сплава медь–свинец–олово, полученного контактным легированием литой медно-свинцовой монотектики из расплава олова при температуре около 673 К.

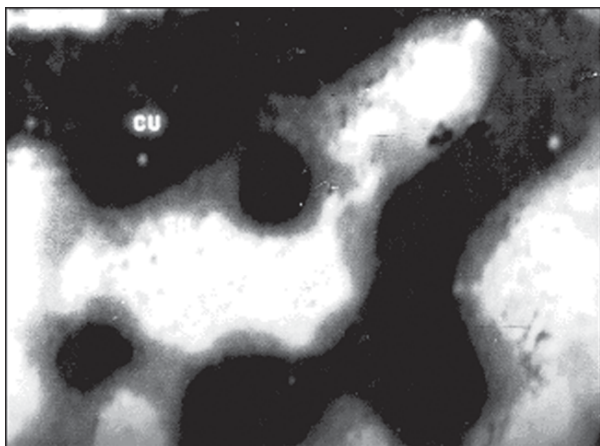


Рис. 6. Микроструктура сплава медь–свинец–олово, полученного методом контактного легирования 100 х 4

Особенностью рассматриваемой микроструктуры является концентрическое расположение свинца, олова и меди, фактически не взаимодействующих друг с другом при данной температуре и выступающих в виде чистых элементов с присущими им индивидуальными свойствами. На рис. 7 приведены изотермы контактного легирования медно-свинцового сплава монотектического состава оловом при 423, 663 и 723 К.

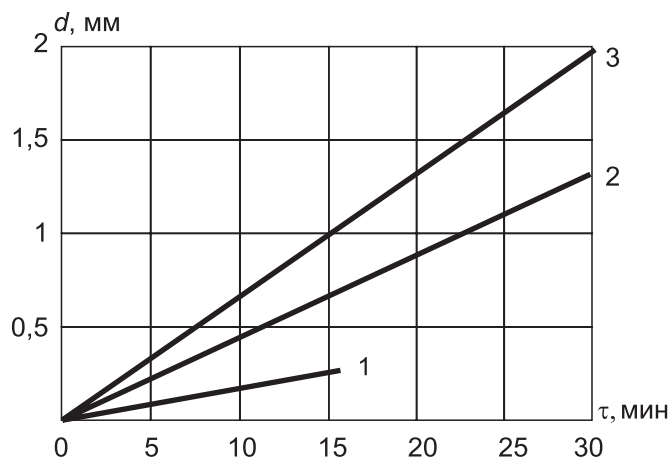


Рис. 7. Изотермы контактного легирования медно-свинцово-й монотектики оловом: 1 – 723 К; 2 – 423 К; 3 – 663 К

Миграция олова начинается уже при температуре чуть выше эвтектической (как это уже наблюдалось в системе алюминий–медь–свинец); с увеличением температуры скорость миг-

рации сначала возрастает, а затем резко снижается. Наблюдаемому снижению скорости процесса миграции соответствует появление первых линий фазы Cu_3Sn , что, по-видимому, и является основной причиной наблюдаемого торможения. Здесь уместно вспомнить, что в системе алюминий–медь–свинец активное образование интерметаллида не сопровождалось торможением миграции алюминия.

Торможение процесса миграции с возрастанием температуры ставит под сомнение целесообразность определения энергии активации процесса, однако именно это позволяет утверждать, что миграция олова идет по межфазной границе.

Общий подход к получению сплавов несмешивающихся компонентов (НК)

В интервале температур, в котором осуществляется описанное ранее КЛ монотектик, легируемый сплав представляет собой совокупность находящихся в термодинамическом равновесии твердой и жидкой фаз. По существу в интервале температур КЛ мы имеем дело с обычным равновесием ликвидус–солидус, различные варианты которого присутствуют и во всех прочих системах. Следовательно, по аналогии с результатами, полученными при КЛ монотектик, можно ожидать, что если любую гетерофазную систему А–В привести в контакт с расплавом металла С при температуре, когда одна из фаз системы А–В жидкая, то при наличии взаимной растворимости в жидком состоянии в системе В–С или при выполнении неравенства $\sigma_{\text{АВ}}^{\text{В}} < \sigma_{\text{АВ}}^{\text{С}} + \sigma_{\text{В}}^{\text{С}}$, где σ – поверхностное натяжение на соответствующей границе, будет наблюдаться интенсивная миграция компонента С в объем сплава А–В по (связным) прослойкам жидкой фазы В. Подобная возможность представляет особую ценность при получении сплавов НК, однако она может найти применение и при получении сплавов обычных компонентов в тех случаях, когда необходимо получить сплав с резко выраженной микроструктурной неоднородностью или гетерофазный сплав тугоплавкого компонента

с легкоплавким, предотвратив собственно сплавление и физико-химическое взаимодействие этих компонентов.

Получение сплавов тугоплавких элементов с легкоплавкими

Путем сплавления и кристаллизации либо методами порошковой металлургии нельзя получить беспористый сплав железа с оловом такой, чтобы в прочной связной железной матрице были равномерно распределены включения олова в количестве до 50 вес.% при минимальном количестве интерметаллидов. В первом случае получаются однородные по химическому составу очень твердые и хрупкие сплавы, представляющие собой двухфазную смесь α -твердого раствора олова в железе и интерметаллида FeSn (а также возможно ряда других интерметаллидов, в зависимости от условий кристаллизации). Во втором случае не будут выполнены требования либо по прочности, либо по отсутствию пористости. Устранение же первых двух недостатков будет обязательно сопровождаться увеличением количества интерметаллидов в зоне ТЖВ Fe-Sn и охрупчиванием материала. Методы контактного легирования в предлагаемой модификации позволяют решить эту сложную металлургическую задачу. Для решения подобной задачи следует вначале получить сплав FePb, и далее этот полуфабрикат можно легировать из оловянного расплава в интервале температур 505–769

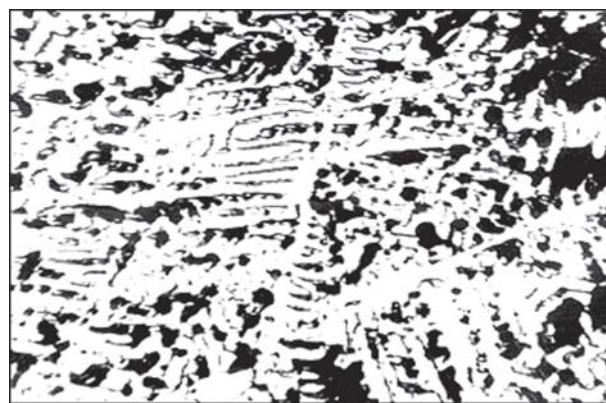
К (предпочтительнее, конечно, в интервале 600–769 К) без опасения по поводу образования железо-оловянных интерметаллидов. Принимая во внимание рассмотренные выше механизмы КЛ, а также численные значения параметров диффузии олова в жидком свинце в указанном интервале температур, можно ожидать, что скорость миграции олова в железо-свинцовый расплав будет не менее 1 мм/мин.

Подобный эксперимент был осуществлен, и в результате был получен сплав, микроструктура которого показана на рис. 8, а. На рис. 8, б для сравнения показана микроструктура литого железо-оловянного сплава.

Из рисунка видно, что полученный описанным способом сплав удовлетворяет всем требованиям, изложенным в начале раздела. Очевидно, что изменяя легирующий элемент, можно таким образом получить серию уникальных (гетерофазных) сплавов, получение которых ранее было невозможно, например, таких, как Fe-Al, Fe-In, Fe-Tl, Fe-Bi, Fe-Cd, Fe-Na и др. Дальнейшее улучшение их микроструктуры и придание им требуемых свойств возможно путем специального легирования расплавов элементами, обладающими избирательным (по отношению к железу) воздействием. В таком случае реализовалась бы описанная ранее схема селективного осаждения из жидкой фазы (СОЖФ), но только по гораздо большей поверхности внутренних межфазных границ объекта.



а



б

Рис. 8. Микроструктура сплава железо–олово: а – контактное легирование; б – сплавление и кристаллизация 100 х 4

Получение сплавов Fe-Cu-C

Основная трудность получения сплавов в таких системах, как Fe-Cu-C, связана с тем, что склонность системы Fe-Cu к расслоению в жидком состоянии резко усиливается под влиянием весьма малых добавок углерода, в результате чего наблюдается полное расслоение железной и медной фаз по удельной массе.

Для решения задач такого рода был разработан вариант КЛ в интервале температур солидус-ликвидус, где объектом легирования являлся доэвтектический чугун [3, 4]. Согласно этому варианту, доэвтектический чугун, нагретый до температуры в интервале солидус-ликвидус, контактирует с расплавом меди. В результате диффузионного обмена между медным и железоуглеродистым расплавами в условиях активно проходящих конвективных процессов наблюдается интенсивная миграция меди в объем железо-углеродистого сплава (рис. 9).

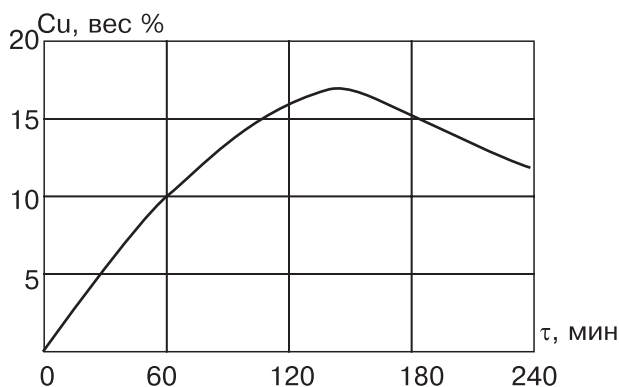


Рис. 9. Кинетика миграции жидкой меди в доэвтектический чугун при температуре 1500 ± 20 К

На рис. 9 по оси ординат отложено количество меди в средней части легируемого образца, зафиксированное путем охлаждения. Интересно отметить, что изотермы насыщения чугуна медью имеют ярко выраженный максимум, а с повышением температуры процесса максимальное количество меди, фиксируемое в центральной части образца, уменьшается.

Такой, ранее не встречавшийся, вид изотерм КЛ, можно объяснить следующим образом. Из-за повышенной плотности расплава

меди (по отношению к железо-углеродистому расплаву) миграция меди в твердо-жидкофазный чугун сопровождается ее ликвацией по плотности и она с течением времени скапливается в донной части чугунной заготовки. В центральной части легируемой заготовки устанавливается определенное динамическое соотношение между количеством меди Q_1 , поступающим сверху из расплава, и количеством меди Q_2 , уходящим из рассматриваемого объема в донную часть.

При ограниченности объема расплава меди, используемого для легирования на начальном этапе, будет соблюдаться неравенство $Q_1 < Q_2$, в то время как на конечном этапе оно становится обратным: $Q_1 > Q_2$. Этим и объясняется наличие экстремума. Снижение же максимального количества меди, фиксируемого в средней части образца с увеличением температуры, по-видимому, можно объяснить уменьшением динамической вязкости контактируемых расплавов.

В результате реализации описанной схемы КЛ был получен сплав Fe-Cu-C, микроструктура которого показана на рис. 10.



Рис. 10. Микроструктура сплава железо-медь-углерод, полученного методом контактного легирования

Максимальное количество меди, которое удалось зафиксировать в средней части образца, не превышало 20 вес. %; к недостаткам способа следует отнести также и отмечавшуюся ранее ликвацию меди по массе.

Получение сплавов НК на основе алюминия с повышенным содержанием второго компонента

Получение таких сплавов НК, как Al-Pb, Al-Bi, Al-Cd, Al-Tl с повышенным содержанием тяжелого легкоплавкого компонента, является одной из наиболее трудных задач металловедения систем НК, и детальный обзор состояния этого вопроса позволяет утверждать, что до недавнего времени эта задача не была решена [5]. Тем не менее, получить подобные сплавы можно относительно легко, если применить метод контактного легирования путем замещения жидкофазных прослоек. Наиболее удобными объектами для легирования являются сплавы систем Al-Sn и Al-Zn (рис. 11,12).

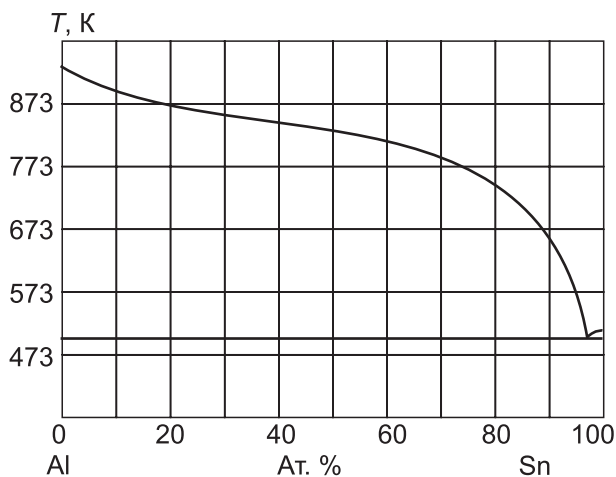


Рис. 11. Диаграмма равновесия системы алюминий-олово

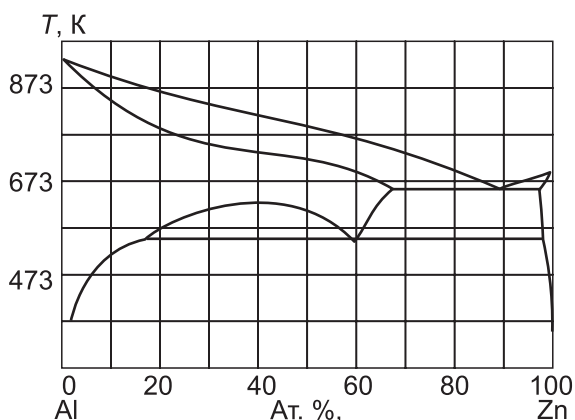


Рис. 12. Диаграмма равновесия системы алюминий-цинк

При легировании легкоплавкими Pb, Bi Cd, Tl сплава Al-Zn изотермический отжиг в расплаве проводят в интервале температур соли-

дус-ликвидус для сплава, содержащего до 30 вес.% Zn (см. рис. 12). При этом твердая матрица сплава представляет собой твердый раствор цинка в алюминии и сплав, получающийся в процессе КЛ, будет тройным: Al-Zn-легкоплавкий металл. На рис. 13 показана микроструктура сплава Al-Zn-Pb, полученного таким методом.

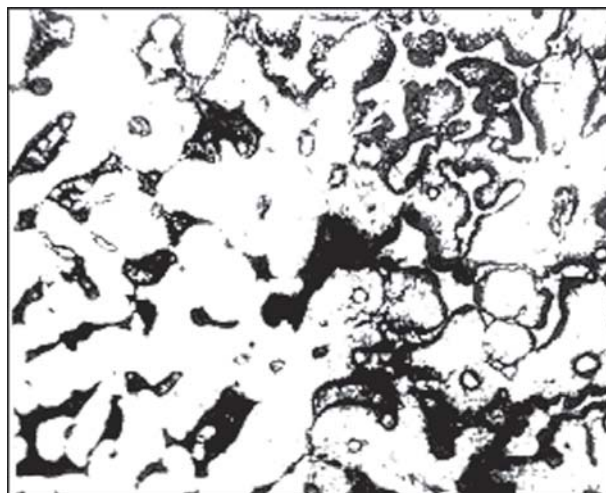


Рис. 13. Микроструктура сплава алюминий-цинк-свинец 100 x 4

При использовании в качестве исходного сплава системы Al-Sn, в силу весьма малой растворимости олова в алюминии в широком интервале температур солидус-ликвидус, возможно получение бинарных сплавов на основе алюминия. Указанную возможность проиллюстрируем на примере системы (Al-Sn)-Pb. Объектом КЛ служил литой сплав Al-Sn, микроструктура которого показана на рис. 14.

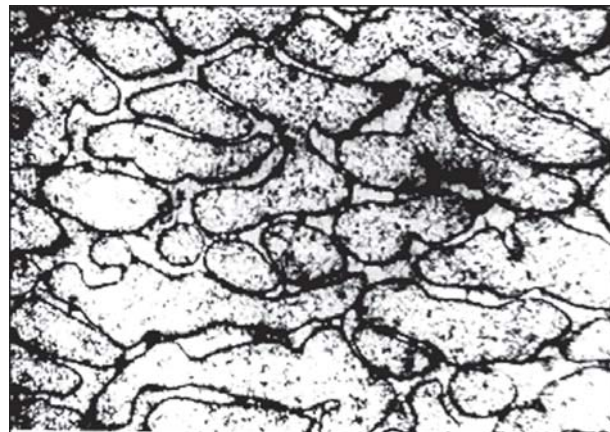


Рис. 14. Микроструктура сплава алюминий-олово 100 x 4

Легирование проводили в расплаве свинца при температурах 723, 773, 813 и 843 К; изотермы легирования представлены на рис. 15.

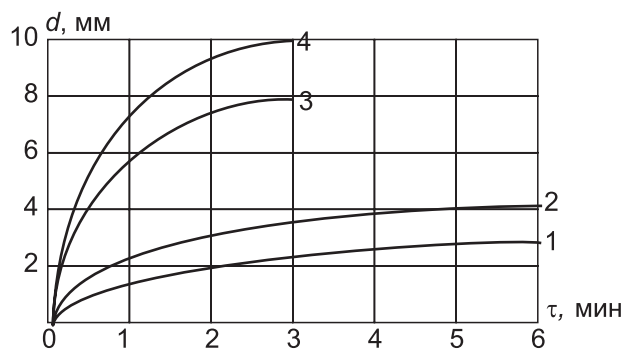


Рис. 15. Изотермы процесса контактного легирования алюминий-оловянного сплава из расплава свинца:

1 – 723 К; 2 – 773 К; 3 – 813 К; 4 – 843 К

Из данных изотерм следует, что скорость V миграции свинца в сплав довольно высока. Значение энергии активации процесса миграции, рассчитанное по четырем изотермам (см. рис. 15), оказалось равным 27900 кал/моль, что почти в шесть раз выше такового для диффузии олова в свинце при той же температуре. Это дает основание полагать, что в данном случае механизм миграции свинца в сплав Al-Sn не может быть описан простым диффузионным замещением атомов свинца и олова в расплаве – высокая скорость процесса и относительно высокий уровень энергии активации позволяют предположить, как и в случае легирования алюминием монотектики Cu-Pb, межфазное распространение легирующего элемента.

В результате КЛ сплава Al-Sn свинцом в зависимости от продолжительности легирования

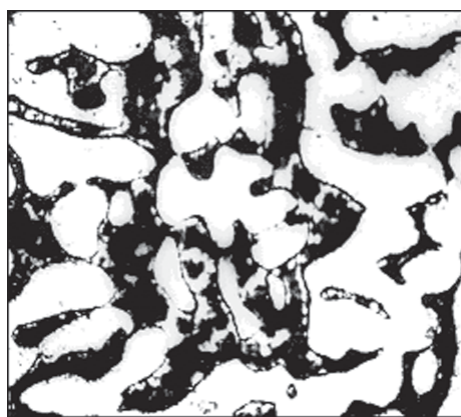
может наблюдаться либо частичное замещение олова свинцом, либо его полное замещение; эти возможности проиллюстрированы на рис. 16 а, б. Интересно отметить, что в случае частичного замещения олова свинцом отдельные свинцовые включения часто наблюдаются очень далеко от границы основного контакта образца Al-Sn с расплавом и кажутся изолированными от основной массы свинца, что еще раз подтверждает правильность предположения о межфазном механизме миграции свинца, поскольку при объемной диффузии свинца по жидкому олову таких изолированных включений свинца быть не должно.

Несомненно, что большой интерес может представлять вариант подобного процесса, в котором к расплаву был бы добавлен элемент-лидер, отвечающий предъявляемым к нему требованиям. Подобные элементы могли бы не только ускорить процесс КЛ, но и значительно улучшить эксплуатационные свойства материала.

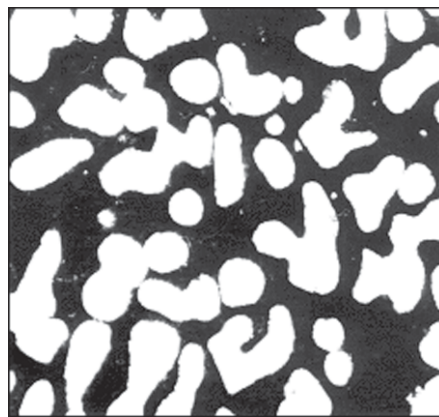
Заключение

Рассмотренные выше особенности контактного легирования в области твердо-жидкофазного равновесия позволяют предложить эффективный способ производства целой гаммы новых композиционных материалов специального назначения. В частности, в ближайшее время планируется разработка новых композиционных материалов на основе системы Al-Zn с повышенным уровнем демпфирующих свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 07-01-00641а.



а



б

Рис. 16. Микроструктура сплава алюминий-олово-свинец (а) и алюминий-свинец (б) 100 х 4

Список литературы

1. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. – М.: Интер-контакт наука, 2002. – 372 с.
2. Уикс Дж., Гурински Д. Взаимодействие твердых металлов с жидким висмутом и натрием / В кн.: Жидкие металлы и их затвердевание. – М.:ГОСНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1962. С. 126–189.
3. А.с. 1266219 (СССР) Способ получения антифрикционных материалов на основе железа / Ю.С. Авраамов, А.Д. Шляпин, И.А. Курбатова, Б.А. Максимов, В.К. Седунов. 1986
4. Шляпин А.Д., Курбатова И.А., Максимов Б.А., Николаев И.Г. Новые способы получения антифрикционных материалов на основе системы железо-медь, содержащих графит и свинец // Научно-техн. сб. “Ракетно-космическая техника, Материаловедение.” Сер. VIII. 1985. Вып. 4. С. 144–153.
5. Кошкин В.И. Системы компонентов с ограниченной растворимостью в жидком состоянии // Перспективные материалы. 2007. № 3. С. 81–85.