

СПЛАВЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ



**АВРААМОВ
Юрий
Серафимович**

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

В силу названных причин в отдельных системах НК, таких, как, например, железо-свинец, до недавнего времени вообще не удавалось получать сплавов. Поэтому производство сплавов на основе НК потребовало детального изучения закономерностей формирования их структуры с целью разработки специальных технологий, позволяющих получать достаточно однородное распределение по объему структурных составляющих и контролировать их размеры.



**ШЛЯПИН
Анатолий
Дмитриевич**

Профессор, д.т.н., проректор по научной работе МГИУ, зав. кафедрой материаловедения, действительный член международной академии наук высшей школы. Опубликовано более 150 научных трудов, в том числе более 30 авторских свидетельств на изобретение, 5 монографий.

Большое число металлических, неметаллических и смешанных систем, проявляющих тенденцию к расслоению в жидком состоянии фактически до настоящего времени не находили практического применения. Далее будем называть их системами несмешивающихся компонентов (НК). Эти системы характеризуются большой разницей удельных масс и точек плавления и, как следствие, сильной тенденцией к расслоению в жидком состоянии в широком интервале температур и концентраций.

Актуальность подобного рода исследований была подтверждена еще в 60-е годы двадцатого столетия результатами теоретического анализа, выполненного специалистами НАСА, в котором было показано, что на основе систем НК может быть создан целый ряд новых композиционных материалов специального назначения: антифрикционных, износостойких, высокодемпфирующих, электротехнических, магнитных, радиационнозащитных и других.

Рассмотрим вкратце возможную область применения сплавов на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии.

Антифрикционные износостойкие материалы

Среди многочисленных вариантов бинарных сочетаний НК обращают на себя внимание такие, как Fe-Pb, Fe-Bi, Fe-Sn, Fe-S, Al-Pb, Al-Cd, Al-Bi, Al-Sn, Al-In а также Cu-Pb, Cu-Bi, Cu-S. Легкоплавкие, пластичные элементы наряду с прочной основой, отличающейся к тому же высокой теплопроводностью, создают основу для эффективной реализации принципа Шарпи для антифрикционных сплавов, работающих в режиме трения скольжения. Не менее важно также то, что прочная тугоплавкая основа в этих сплавах с помощью рационального легирования и соответствующей термообработки может быть значительно упрочнена, а необходимые свойства легкоплавких элементов при этом могут быть сохранены на исходном уровне. Известные успешные примеры применения систем Al-Pb, Al-Sn, Cu-Pb, Fe-Cu-Pb подтверждают подобный прогноз, а трудности, которые сопровождают получение подобных материалов, и множество еще не реализованных возможностей, связанных с этими трудностями, обуславливают актуальность детального изучения закономерностей формирования структуры в них.

Высокодемпфирующие материалы

Системы, названные в предыдущем разделе, а также такие, как Ag-Fe, Ag-Mn, Ag-Nb,

Be-Bi, Be-In, Be-Sn, Co-Bi, Nb-Bi, Si-Bi, Mo-Gu, V-Gu, Nb-Cu, Fe-Cu, W-Cu, Mo-Mg, W-Mg и многие другие, согласно развитым представлениям о механизмах диссипации энергии, могут стать перспективной основой для создания высокодемпфирующих материалов, сочетающих это свойство с рядом других, в частности с отмеченными ранее антифрикционными свойствами.

Электротехнические материалы

Известно свыше 60 бинарных систем НК, содержащих один из таких четырех элементов, как Ag, Cu, Al, и являющихся основой для создания токопроводящих и теплопроводящих конструкций.

Фактическое отсутствие взаимной растворимости в твердом состоянии исключает возможность резкого снижения электро- и теплопроводности указанных элементов при сплавлении с каким-либо из НК, а некоторое их снижение будет почти прямо пропорционально количеству второго компонента. В то же время, указанное снижение электро- и теплопроводности может быть в значительной мере компенсировано многократным возрастанием прочности токопроводника. Так, дисперсные частицы хрома, железа, никеля и других подобных элементов могут значительно упрочнить проводник из серебра, без заметного снижения его электро- и теплопроводности. Аналогичный эффект оказывают Be и Ge на алюминий, Fe, Mo, Nb, Re, Ta, Ti и Cr на медь, а также Ba, Ca и Mg на железо.

Из того же ряда НК в серебро, медь, алюминий и железо наряду с гетерофазными элементами-упрочнителями могут быть введены легкоплавкие элементы, снижающие износ и коэффициент трения скольжения, что особенно важно для элементов-токосъемников. Соответствующим легированием этих легкоплавких элементов можно добиться специальных контактных свойств материалов.

При обсуждении предпосылок реализации специальных физико-химических свойств в

сплавах из НК отмечалось, что одна из них состоит в возможности фиксации в некоторых системах состояния пересыщенного твердого раствора, существование которого не следует из соответствующей диаграммы равновесия. Такая возможность, в частности, была показана для систем Cu-Pb, Cu-Bi, Al-In, Al-Sn.

Подобное пересыщение естественно сопровождается изменением периода решетки элементов, в частности меди и алюминия, что может приводить к существенным эффектам, например, в области сверхпроводимости.

Новых результатов в материаловедении сверхпроводящих материалов можно ожидать, проанализировав возможности структурных превращений в таких системах НК, как Cu-Pb. Далее будет показано, что с помощью предлагаемого в данной работе метода контактного легирования возможно последовательное замещение в литом сплаве Nb-Cu сначала меди на свинец, а затем свинца на олово, причем в области температур, когда активное взаимодействие ниобия с оловом исключено. Путем последующего контролируемого отжига могут быть созданы композиционные материалы на основе соединения Nb₃Sn со структурой, более благоприятной для повышения T_к, чем у аналогичных материалов, полученных традиционным методом.

Завершая раздел, посвященный возможностям использования систем несмешивающихся компонентов для создания материалов с особыми электрическими свойствами, следует отметить, что среди подобных систем встречается много содержащих такие элементы, как Te, Se, Sb, Cd и др.

Таким образом, изучаемые системы могут также представлять перспективную основу для создания улучшенных полупроводниковых материалов.

Магнитные материалы

Анализ возможных сочетаний, приведенных на схеме 1, позволяет сделать вывод о том, что на основе систем НК возможно создание магнитно-мягких и магнитно-жестких материалов,

обладающих комплексом высоких эксплуатационных качеств. Так, сплавление чистого железа, кобальта, никеля или их сплавов с определенным количеством свинца или висмута может при соблюдении известных требований значительно повысить износостойкость материала при неизменной величине намагниченности насыщения и без заметного снижения его магнитной проницаемости. Главным требованием при подобном легировании является соблюдение определенных размеров включений легкоплавких частиц – они не должны быть соразмеримы с характеристической толщиной доменной стенки магнитно-мягкого материала. Повышение износостойкости магнитно-мягких материалов может быть с успехом использовано в различного рода звукозаписывающих и звуковоспроизводящих устройствах, а также в системах видеозаписи. Возможно, что наиболее перспективным в этом случае будет вариант поверхностного легирования магнитно-мягких сплавов антифрикционными элементами, такими как свинец, висмут и олово.

Особенности взаимодействия в системах НК могут быть также использованы при создании изотропных и анизотропных магнитно-жестких материалов с высоким значением магнитной энергии. Наиболее интересные возможности в указанном отношении открываются в области создания гетерофазных материалов на основе железа, никеля, кобальта и их сплавов, в частности, ESD – магнитов.

Отсутствие взаимной растворимости в твердом состоянии, возможность контролируемого изменения дисперсности и формы второй неферромагнитной фазы могли бы создать прекрасные предпосылки для достижения высокого уровня магнитной энергии в материалах подобного типа.

Назовем некоторые возможные системы, на основе которых при соблюдении указанных требований могут быть получены высокие значения коэрцитивной силы и остаточной индукции: Fe-Cu, Fe-Pb, Fe-Sn, Fe-Bi, Fe-Ag, Co-Pb, Co-Se, Co-Bi, Ni-Pb, Ni-Ag, Fe-Co-Pb, Fe-Co-Bi, Fe-Ni-Pb. Добившись заданной дисперсности

неферромагнитных частиц и обеспечения с помощью пластической деформации анизотропность их формы, можно ожидать высоких значений магнитной энергии, поскольку, как известно, удлиненные неферромагнитные частицы критического размера в ферромагнитной матрице не менее эффективно препятствуют перемагничиванию, чем аналогичные ферромагнитные частицы в неферромагнитной матрице.

Пример использования систем НК в качестве основы для получения магнитно-жесткого материала уже известен.

Некоторые другие возможные области применения систем несмешивающихся компонентов

Среди других важных возможностей применения материалов из НК можно назвать следующие:

- радиационная защита конструкционных материалов путем равномерного распределения по их объему или в поверхностном слое включений свинца и других легкоплавких элементов;
- тепловая защита конструкций, работающих при повышенных температурах с помощью «выпотевающих» материалов, таких как вольфрам-медь, ниобий-медь, вольфрам-олово и другие;
- топливные элементы ядерных реакторов;
- материалы с повышенной плотностью типа W-Cu.

В данном разделе мы обсудили возможности применения материалов на основе НК, которые можно предсказать исходя в основном из анализа физико-химических свойств компонентов. Как видно из вышеприведенного анализа, возможности эти довольно разнообразны, однако для их реализации требуется, прежде всего, получение равномерного взаимного расположения структурных составляющих при достаточно высокой их дисперсности, что для



Рис. 1. Диаграммы равновесия систем с расслоением в жидком состоянии

изучаемых систем не всегда просто, а иногда и невозможно, если применять традиционные металлургические методы.

На рис. 1. показаны диаграммы равновесия систем с расслоением в жидком состоянии.

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

Первая относится к методам порошковой металлургии (спекание и пропитка); методы этой группы 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:

- нагрев расплава НК до состояния однофазной жидкости (если это возможно) и ускоренное охлаждение расплава;

ПРИМЕРЫ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ КОМПОНЕНТОВ

Ag	Ba,Cr,C,Fe,Jr,Mn,Nb,Ni,Rh,Ru,Ta,U,V,W
Al	Bi,Cd,In,K,Na,Pb,Rb,Tl
Be	Bi,Ga,In,Sn,U
Bi	Co,Cr,Fe,Ga,Mn,Mo,Nb,Os,Ru,Si,U,V,W,Zr,AlBe
Co	Hg,Na,Pb,U,Bi
Cr	Cu,Hg,La,Li,Sn,Pb,Bi
Fe	Ba,Hg,Ca,K,Li,Mg,Na,Pb,Rb,Sn,Sr,U,Bi,Ag
Cu	Mo,Pb,Re,Ta,U,V,W,Cr
Ga	Hg,K,Pb,U,Y
La	Mn,Nb,Pu,Ti,U,V,Zr
Li	Mn,Mo,Na,Nb,Pu,Rb
Mg	Mo,Na,Nb,Pu,U,V,W,Fe
Mn	Pb,Sr,Tl,W,La,Li,Ag
Mo	Pb,Sc,Bi,Cr,Li,Mg
Nb	Pb,Sc,Y,Bi,Li,La,Mg,Ag
Ni	Pb,Tl,Ag
Pb	Si,Ru,Y,Al,Co,Fe,Cu,Ga,Mn,Mo,Nb,Ni,Zn
Sc	V,Mo,Nb
V	Bi,Cu,La,Mg
W	Bi,Cu,Mg,Mn

- кристаллизация под давлением и ускоренное охлаждение;
- повышение эффективной вязкости расплава с помощью поверхностно-активных добавок;
- механическое или ультразвуковое перемешивание двухфазного расплава в ходе кристаллизации и ускоренное охлаждение;
- кристаллизация в условиях микрогравитации (на борту космических лабораторий);
- кристаллизация в условиях квазиневесомости (созданной перекрещивающимися электрическим и магнитным полями) и ускоренное охлаждение;
- направленная кристаллизация;
- одновременное плазменное напыление НК.

Анализ всех методов, перечисленных выше, показал, что для производства сплавов НК без ограничений по химическому составу, количеству, с контролируемой и воспроизводимой структурой необходим поиск альтернативных технологических решений. При этом особое внимание было уделено разработке методов создания поверхностных слоев в традиционных конструкционных материалах, содержащих в пределах заданной толщины элементы, не смешивающиеся с легируемым материалом.

Полное изложение проведенных исследований и полученных результатов приведено в монографии авторов «Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии». – М.: Интернаука, 2002 г.

Контактное легирование как альтернативный метод производства сплавов из несмешивающихся компонентов

Анализ известных способов производства сплавов НК приводит к выводу о необходимости поиска новых решений в этой области, основанных на отказе от традиционных технологических приемов, так или иначе сводящихся либо к сплавлению, либо к спеканию компонентов.

В результате проведенных исследований были разработаны основы принципиально но-

вой технологии сплавов НК, являющейся альтернативной по отношению к названным выше сплавлению и спеканию. В основу этой технологии положено обнаруженное в 1980 году явление аномально быстрой миграции компонентов в системах с монотектическим превращением.

В 1999 году на это явление было выдано свидетельство об открытии. Новизна этой группы решений подтверждена более чем 20 авторскими свидетельствами на способы производства сплавов НК.

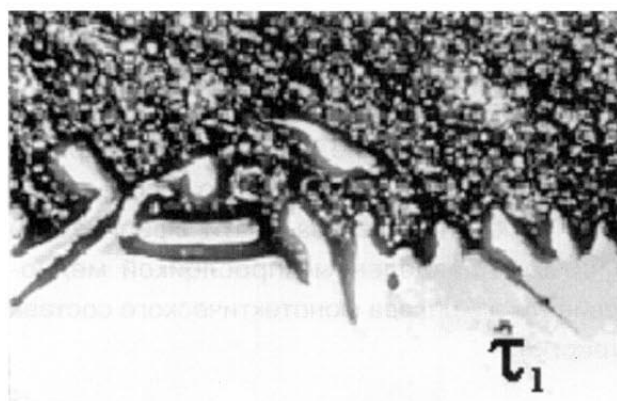
Разработанные способы получили общее название «Способы контактного легирования» (КЛ), поскольку их суть состоит в создании сплавов путем взаимного легирования реагентов через их межфазный контакт, разделяющий жидкую и твердую фазы. Новые технологические решения позволили снять все ограничения на химический состав, однородность микроструктуры, объемы изделий, воспроизводимость результатов и др., присущие обсуждавшимся ранее способам, 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.

Способы производства композиционных материалов из НК, основанные на монотектическом превращении

В основу данной группы способов производства был положен эффект контактного плавления (КП) в системах типа ЕЗ-Е5, 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 монотектического превращения: $Atv + Bж = Lm$, являющийся жид-



$T < T_m$, поликристалл 100x4



$T < T_m$, поликристалл 100x4

Рис. 2

костью, 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. 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.

Структурный механизм контактного легирования, основанного на монотектической реакции

Изучение кинетики КЛ, 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.

Перемешивание расплава в 7-10 раз ускоряет процесс, а в таких системах, как А1-Pb, где конвективные процессы сильно развиты, скорость «проплавления» алюминия свинцом может достигать нескольких мм/сек.

Нами впервые были детально изучены структурные превращения в зоне монотектической реакции. Исследования были выполнены на примере модельной системы 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 (рис. 2 а, б).

В экспериментах с монокристаллом в эквивалентных условиях наблюдалось значительное замедление МП; создание дефектных зон в нем (например, путем нанесения царапины) приводило к немедленному его провоцированию. В бикристалле реакция наблюдалась только в месте выхода единственной границы.

В качестве объекта для изучения структурных особенностей монотектической реакции с участием гетерофазного твердого реагента был выбран сплав Ре-50вес% Си. К числу основных достоинств этого сплава как объекта контак-

ного легирования относятся высокие прочность, тепло- и электропроводность, возможность упрочнения железной основы и введения различных легирующих элементов в медную матрицу.

Микроструктура сплава $\text{Fe-50вес\% Cu}$ показана на рис 3.

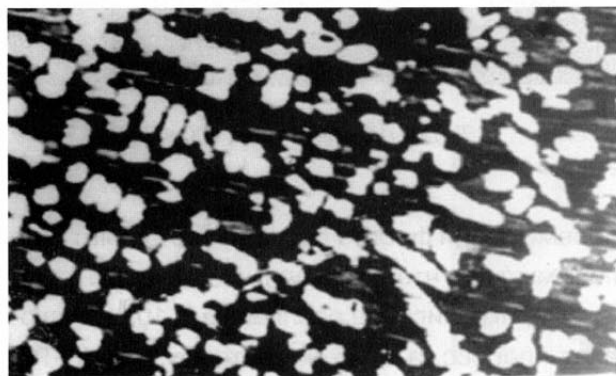


Рис. 3. Микроструктура сплава $\text{Fe-50вес\% Cu}$

Более детальный анализ выявил, что дендриты железа, содержащего небольшое количество растворенной меди, разделены развитой сетью медных прослоек (рис. 4).



Рис. 4. Разделение дендритов железа

Это позволяет предположить, что монотектическое взаимодействие с расплавом свинца может затронуть не только медную фазу матрицы, но и ту, что участвует в диспергировании дендритов железа. Микроанализ зоны контактного взаимодействия показал, что ТЖВ

меди со свинцом происходит фактически с одной скоростью как в междендритных пространствах, так и в границах субзерен железа. В результате этого в зоне ТЖВ вместо дендритов железа образуются равномерно распределенные включения железа почти сферической формы и разделенные прослойкой медно-свинцового сплава монотектического состава (рис. 5).



Рис. 5. Включения железа в зоне ТЖВ меди

Аномально быстрый массоперенос при контактном взаимодействии в системах монотектического типа

Плавление металлов и сплавов при температурах ниже температуры их автономного плавления может происходить за счет взаимодействия с другими металлами. Наблюдаемый эффект относится к контактным процессам и отличается специфическими особенностями, характерными для нестабильных систем. Контактное плавление начинается при достижении на границе контакта активированных атомов соответствующей предельной равновесной концентрации при данной температуре и представляет собой необратимый процесс.

Интересным примером контактного плавления является монотектическое взаимодействие в системах несмешивающихся компонентов. Контактное твердо-жидкое плавление происходит чрезвычайно быстро с образованием жидкой фазы с равномерным распределением

атомов. Такая равномерность является результатом кооперативного перемещения атомов. Сам факт высокой скорости реакции контактного взаимодействия соответствует представлениям, развитым еще Нернстом, согласно которым на межфазной границе процессы протекают значительно быстрее, чем в прилегающих объемах.

В силу кооперативного механизма процесса контактного плавления при температуре монотектической реакции лимитирующей стадией является отвод продуктов реакции, а именно жидкости состава X_m , и подвод в зону контакта реакционно-способных порций жидкого металла состава K . Указанный процесс является диффузионным, и его скорость соответствует скорости диффузии в жидкой фазе.

Если объем расплава компонента В достаточно велик, то процесс диффузионного обмена между зоной реакции и расплавом будет довольно быстро завершаться новым актом контактного плавления, после чего вновь должна пройти стадия диффузионного обмена и т.д.

В результате описанного циклического процесса должно наблюдаться перемещение границы контакта в сторону твердой фазы А. Указанное перемещение будет происходить до тех пор, пока во всем объеме расплава В не установится равновесная концентрация атомов А, соответствующая точке ХМ на рис. 6.

Научное открытие, зарегистрировано Международной академией авторов научных открытий 9 февраля 2001 г. Открытие № 164 «Явление увеличения скорости массопереноса жидкофазной системы через твердофазную при монотектическом превращении» Ю.С. Авраамов, К.Н. Шамшев, А.Д. Шляпин. Приоритет от 4 ноября 1984 г.

Макроскопически для бездефектного монокристалла А контактное плавление должно привести к его расплавлению при температуре T_m , которая в отдельных случаях может быть значительно ниже температуры автономного плавления А.

Иначе должен выглядеть процесс контактного плавления для поликристаллического металла, однофазного сплава или гетерофазного сплава, одна из фаз которого имеет в своей основе компонент В. В них, из-за существенно большей плотности дефектов по границам зерен или межфазным границам, монотектическое взаимодействие будет преимущественно проходить по этим дефектным зонам.

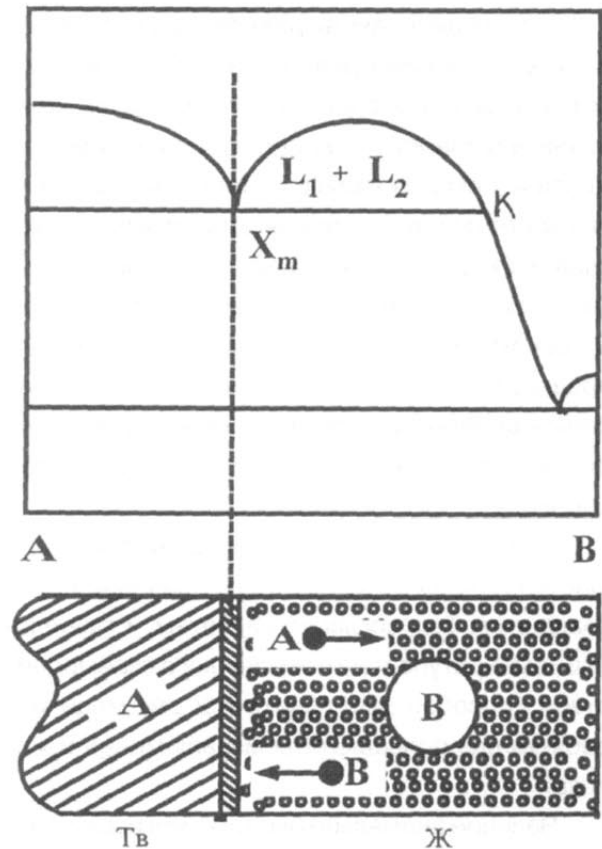


Рис. 6. Равновесная концентрация атомов А

При этом контактное плавление, перемещение зоны контакта в сторону твердого металла или сплава преимущественно по границам дефектов или межфазным границам и последующая кристаллизация при охлаждении «проплавленной» зоны в целом будет выглядеть как массоперенос жидкого металла в объем твердого металла или сплава. Как уже отмечалось, кооперативный механизм контактного монотектического плавления и связанная с этим высокая скорость процесса делают лимитирующей стадией диффузионного отвода про-

дуктов монотектической реакции по капиллярным каналам, какими становятся границы зерен, блоков и межфазные границы в гетерофазных сплавах. Благодаря этому величина эффективного коэффициента массопереноса жидкой фазы в объем твердой должна быть не ниже $10^{-1} - 10^{-2}$ см/с, что соответствует миграции расплава со скоростью порядка 0,1-1 мм в минуту. Наличие конвекции в расплаве должно повышать скорости массопереноса.

Анализ диаграммы равновесия системы с монотектическим превращением показывает, что реакционная способность расплава компонента В зависит от концентрации в нем элемента А, которая в свою очередь определяет скорость поступления этих атомов в расплав и скоростью их отвода от границы контакта, зависящей главным образом от положения монотектической точки T_M – чем она правее, тем больше указанная скорость. Степень удаления атомов А из зоны взаимодействия зависит, в конечном счете, от объема расплава.

При малых объемах расплав быстро насыщается и процесс контактного плавления прекращается. Так, согласно расчетам, 1 г свинца при температуре монотектического взаимодействия способен расплавить $0,2 \text{ см}^3$ меди и в десятки раз большие объемы алюминия и железа.

Явление аномально быстрой миграции расплава в системах несмешивающихся компонентов было использовано для бесшовного соединения некоторых металлов, в частности, алюминия. Температуру эксперимента тщательно контролировали с целью предотвратить оплавление алюминия. В результате реализации заявляемого эффекта свинец «протекает» через два алюминиевых образца при температуре выше монотектической в системе алюминий-свинец, но ниже температуры автономного плавления алюминия и, соединив их, выходит на тыльную поверхность соединяемых деталей (рис. 7).

Особенности взаимодействия твердых металлов и сплавов с двухкомпонентными распла-

вами. Из результатов, описанных в предыдущем разделе, следует, что роль МП в реализации процесса КЛ сводится к образованию в твердом реагенте или одной из его фаз зон локального оплавления. В чистых металлах подобную ситуацию можно создать, если диффузионным путем насытить до солидусных концентраций рассматриваемый металл А неким элементом С, полностью растворимым в основном легирующем элементе В и хорошо растворимым в А.

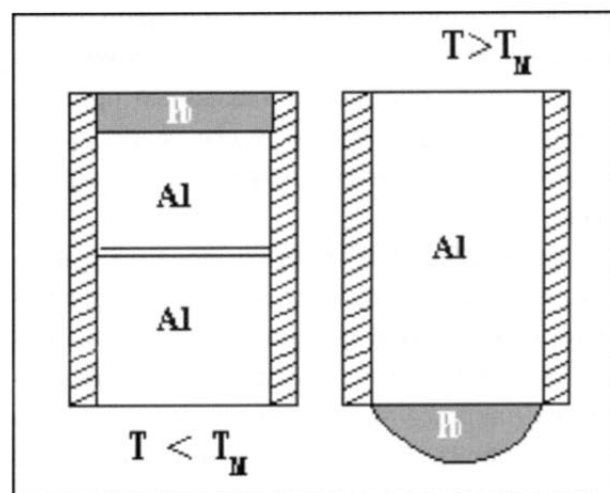


Рис. 7. Бесшовное соединение алюминия

Элемент типа С был назван нами элементом-лидером (ЭЛ), опережающая диффузия которого из расплава В+С в твердый реагент А может сделать возможным и последующую миграцию основного легирующего элемента В, самостоятельная диффузия которого в А при температурах ниже монотектической в системе А-В невозможна.

Так, например, для контактного легирования меди свинцом при температуре ниже $T_M=9540\text{C}$ согласно нашей схеме в расплав свинца нужно добавлять такие элементы, как Sn, In, Ca и другие. Распределение элементов в зоне КЛ с элементом-лидером показано на рис. 8.

Особого внимания заслуживают кинетические закономерности изучаемого процесса; в первую очередь обращает на себя внимание факт их сильной зависимости от состава легирующего расплава.

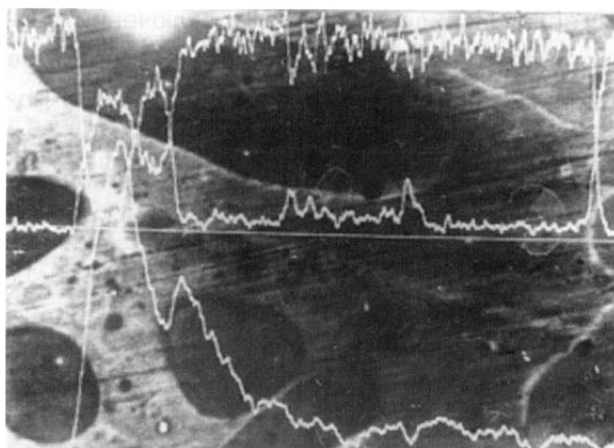


Рис. 8. Распределение элементов в зоне КЛ с элементом меди

На рис. 9 показаны изотермы процесса КЛ железо-медного сплава из двухкомпонентного расплава олова со свинцом различной концентрации.

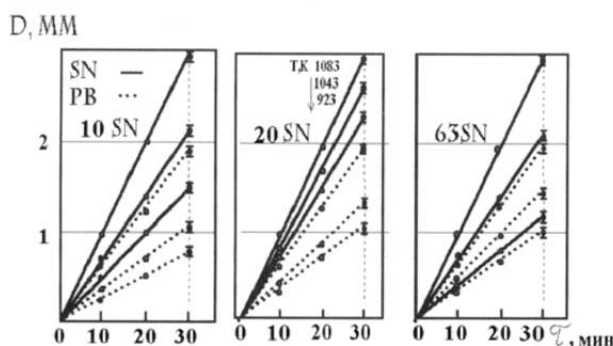


Рис. 9. Изотермы процесса КЛ железо-медного сплава из двухкомпонентного расплава олова

С их помощью были построены концентрационные зависимости энергии активации миграции олова и свинца, а также скорости этих процессов (рис. 10, 11).

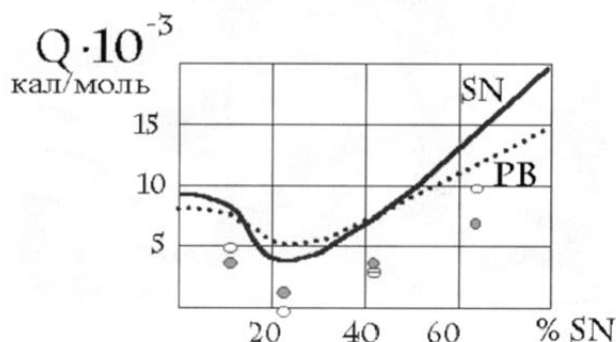


Рис. 10. Концентрационные зависимости энергии активации миграции олова и свинца

Видна резкая экстремальная зависимость кинетических параметров процесса КЛ от содержания олова в расплаве, которая сглаживается лишь при относительно высоких температурах.

Эффективное значение энергии активации свинца в железо-медный сплав почти на два порядка ниже таковых для процесса взаимодействия меди со свинцом. Интересно также отметить, что на концентрационных зависимостях всех служебных свойств сплава Fe-Cu-Pb-Sn, полученного КЛ в оловянно-свинцовом расплаве, наблюдается экстремум, соответствующий 20 % олова в легирующей ванне.

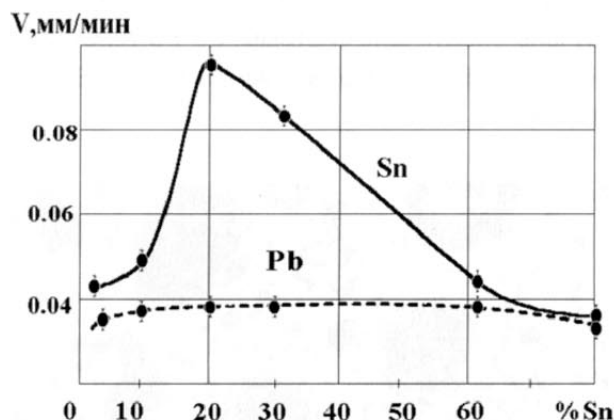


Рис. 11. Скорости активационных процессов

Для сохранения исходной формы изделия можно рекомендовать либо ограничить количество легирующего расплава В+С (например, прерывая контакт с жидкой фазой с последующим охлаждением на воздухе), либо выбирать в качестве объекта для КЛ армированные материалы, такие как сплав Fe-Cu.

Первый вариант целесообразно применять для изделий с рабочим поверхностным слоем, например, для подшипников скольжения, в то время как второй более пригоден для получения равномерного распределения тяжелых легкоплавких компонентов по объему твердого реагента.

Контактное легирование объектов в интервале температур солидус-ликвидус

Два описанных ранее возможных механизма КЛ основаны на эффекте локального плавления легируемого объекта в зоне ТЖВ. Естественно предположить, что КЛ не менее эффективно должно осуществляться и в том случае, когда легируемый объект при температуре легирования находится в состоянии твердо-жидкофазного равновесия. Если при этом твердая фаза доминирует и позволяет сохранить целостность легируемого объекта, то по прослойкам жидкой фазы может быть осуществлено эффективное введение различных легирующих элементов.

Для разработки этого варианта КЛ были изучены следующие системы: Cu-Pb-Al, Cu-Pb-Bi, Cu-Pb-Sn, Fe-Pb-Sn, Al-Sn-Pb, Al-Sn-Bi, Al-Sn-In.

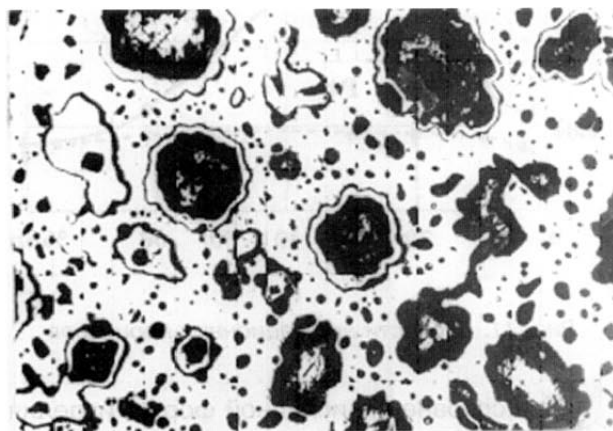


Рис. 12. Сферические включения, заключенные в оболочки из интерметаллидов Cu-Pb-Al $\times 100 \times 8$

На основании полученных результатов можно утверждать, что рассматриваемый вариант КЛ значительно расширяет возможности этой группы способов производства сплавов и позволяет получать уникальные материалы, производство которых ранее было невозможно.

Так, например, были получены сплавы Al-Cu-Pb, содержащие до 20% Cu и 30% Pb при равномерном распределении свинца по объе-

му сплава в виде сферических включений, заключенных в оболочку из интерметаллидов (рис. 12), сплавы Cu-Pb-Bi (рис. 13) и Cu-Pb-Sn, в которых в медной матрице равномерно распределены включения тяжелых легкоплавких элементов, а также сплавы типа Fe-C-Cu (чугун-медь), содержащие до 20% Cu.

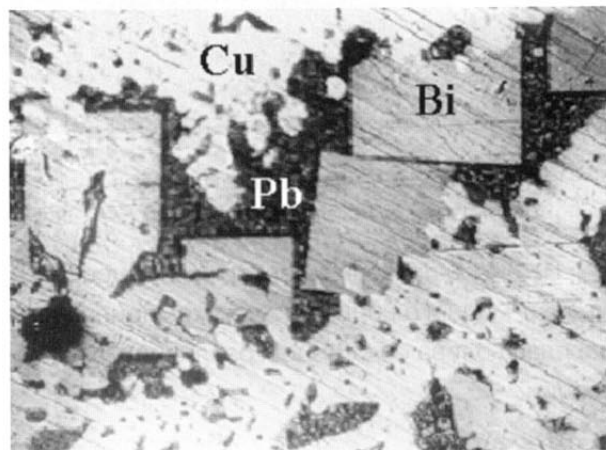


Рис. 13. Сплавы Cu-Pb-Bi

С помощью этого же метода были впервые получены гетерофазные сплавы типа Fe-Sn, в которых в железной матрице равномерно распределены включения олова, что стало возможным только благодаря особенностям процесса КЛ, исключившим образование станидов железа.

Получена также группа сплавов на основе системы Al-Sn-Pb с повышенным содержанием свинца (рис. 14).

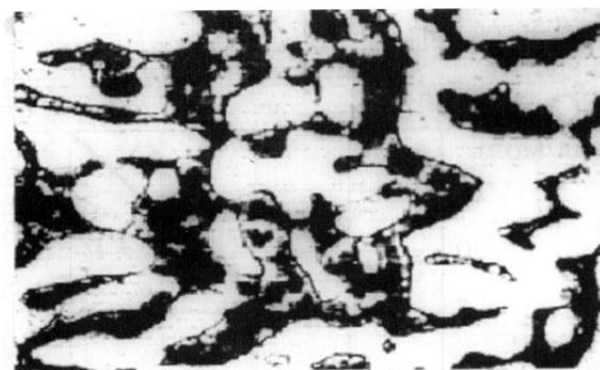


Рис. 14. Группа сплавов на основе системы Al-Sn-Pb $\times 100 \times 8$

Применение монотектической реакции для интенсификации процесса спекания

Этот способ был разработан специально для получения многокомпонентных беспористых сплавов на основе ПК, содержащих неметаллические компоненты, а также разнообразные армирующие элементы. В соответствии с разработкой в металлическом порошке-основе равномерно распределяют либо дисперсные включения неметаллических компонентов (таких, как графит, сера, дисульфид молибдена, окись кремния и т.п.), либо армирующие элементы (например, металлические, керамические или углеродные волокна).

Далее полученную заготовку прессуют и спекают. Последующая обработка состоит в КЛ полученной таким образом заготовки в расплаве легкоплавких компонентов, вступающем в монотектическую реакцию с одной из металлических фаз спеченного полуфабриката.

Описанный процесс существенно отличается от традиционного спекания и пропитки, поскольку благодаря монотектической реакции имеет место локальное плавление, приводящее к залечиванию закрытых пор и получению монолитного композиционного материала.

На рис. 15 показана микроструктура сплава Fe-Cu-C-Pb, полученного таким образом. Микроструктура сплава Fe-Cu-C-Pb, армированного латунной сеткой, показана на рис. 16.

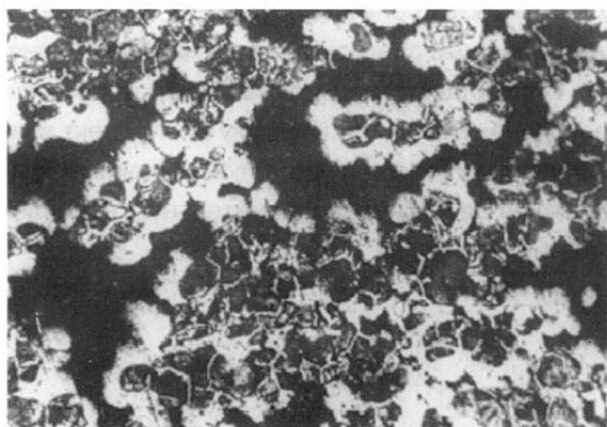


Рис. 15. Микроструктура сплава железо-медь-свинец-графит, полученного методом КЛ $\times 100\times 8$

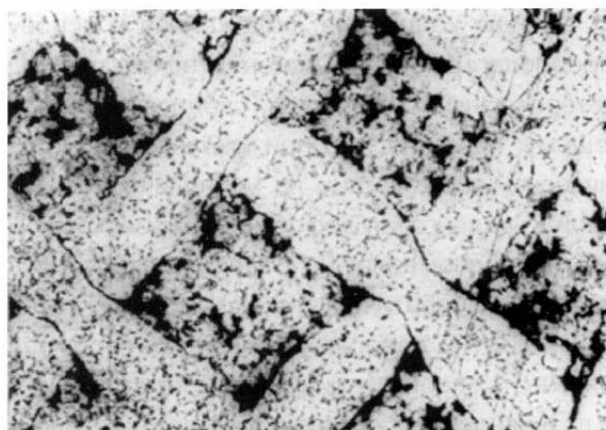


Рис. 16. Микроструктура сплава железо-медь-графит-свинец, армированного латунной сеткой $\times 100\times 8$

Модифицирование микроструктуры сплавов на основе систем несмешивающихся компонентов

Следует отметить, что фактически все сплавы несмешивающихся компонентов, полученные методом контактного легирования, обладают одним общим, весьма существенным недостатком. Он состоит в том, что включения тяжелой легкоплавкой фазы имеют нерегулярную невоспроизводимую форму, а их дисперсность не является контролируемой величиной. Этим недостатком можно пренебречь, например, при изготовлении крупногабаритных подшипников, однако в микроподшипниках и некоторых изделиях специального назначения вопрос микроструктурной неоднородности и неконтролируемой дисперсности может стать решающим.

Эксперименты, выполненные в МГИУ, показали, что обе вышеназванные проблемы могут быть успешно решены. Так, оказалось, что нескольких импульсов тока, пропущенных через образец, достаточно для диспергирования включений и их последующей сфероидизации (в данной работе, в частности, изучали влияние электроимпульсной обработки -ЭИО- на микроструктуру сплава алюминия с 50% вес свинца). Удалось установить, что дисперсность свинцовых включений определяется амплитудой, продолжительностью и формой импульса.

Общая концепция, положенная в основу предполагаемого объяснения эффекта ЭИО гетерофазных материалов, сводится к следующему: известно, что при импульсном механическом воздействии на металлические материалы сдвиговая деформация происходит в нем не равномерно. По объему, а локально в полосах адиабатического скольжения (далее ПАС). В этих полосах реализуется огромная плотность энергии, приводящая, по-видимому, к возникновению состояния «атомно-вакансионного состояния» (АВС) – термин предложен академиком В.Е. Паниным.

В определенной степени аналогом ему может быть состояние сильно разогретого расплава. Факт возможности локального расплавления металла в результате импульсного воздействия подтвержден как теоретически, так и экспериментально.

Известно, что в зависимости от энергии импульса протяженность ПАС может достигать нескольких сантиметров. Повторение импульсов увеличивает протяженность ранее образовавшихся ПАС. При отсутствии контакта ПАС с какой-либо другой фазой по прошествии очень коротких промежутков времени происходит их релаксация, и только специальные металлографические исследования могут выявить факт их образования и местонахождения.

Если же в контакте с образовавшейся ПАС оказывается какая-либо относительно более легкоплавкая фаза, то может наблюдаться (и наблюдается) интенсивная миграция атомов этой фазы в ПАС, что вполне оправданно термодинамически, поскольку образование ПАС резко повышает поверхностную энергию материала. Происходит своеобразное «смачивание» границ раздела ПАС и матрицы, чем от-

части и объясняется огромная скорость миграции. Процесс сфероидизации, также наблюдающийся при ЭИО, можно объяснить традиционным образом, сравнивая показатели локального выделения энергии при прохождении импульса через остроугольный и плоский контакт двух фаз, отличающихся по электропроводности.

Для проверки вышеизложенного предложения и создания на его основе приемлемой физической модели ЭИО гетерофазных материалов были изучены контактные явления на границе раздела тугоплавкий металл – легкоплавкий металл при пропускании электрических импульсов различной плотности;

Полученные предварительные результаты говорят о перспективности применения ЭИО для целенаправленной модификации микроструктуры сплавов на основе систем НК.

Кроме того, напрашивается еще один вывод, не имеющий непосредственного отношения к проблеме создания сплавов несмешивающихся компонентов. Речь идет о том, что если в каком-либо устройстве рабочие условия заключаются в контакте жидкого и твердого компонентов, относящихся к описанным в данной статье системам несмешивающихся компонентов, то в силу самых разнообразных внешних факторов в отдельных местах может возникнуть энергетическая ситуация, при которой произойдет локальное разрушение твердого компонента. Это разрушение невозможно предсказать ни с помощью анализа диаграммы равновесия, ни с помощью представлений о коррозии в расплавах металлов. Поэтому этот аспект взаимодействия твердых металлов с жидкими нуждается в детальном дополнительном исследовании.