

В. А. Довыденков, Е. В. Соловьева, М. В. Шалагин,
П. В. Хапов, Р. А. Шарафутдинов

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПСЕВДОСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИНФИЛЬТРАЦИИ

Ключевые слова: инфильтрация, высокодисперсная и высокопрочная фаза с субмикроструктурной структурой, псевдосплав.

Проведен обзор теоретических и экспериментальных исследований процессов получения и свойств псевдосплавов на основе железа и меди с использованием инфильтрации пористого каркаса. Показано, что одним из перспективных направлений повышения физико-механических свойств и снижения стоимости этих материалов является увеличение дисперсности компонентов псевдосплавов вплоть до субмикронных и наноразмерных значений. Проведен анализ имеющихся данных о влиянии дисперсности компонентов на технологию получения и свойств псевдосплавов, сформулированы задачи дальнейших исследований.

Keywords: Infiltration, high-disperse and high-strength phase with submicrocrystalline structure, a pseudo-alloy.

The review of theoretical and pilot studies of processes of receiving and properties of pseudo-alloys on the basis of iron and copper with use of an infiltration of a porous framework is carried out. It is shown that one of the perspective directions of increase of physicomechanical properties and depreciation of these materials is the increase in dispersion of components of pseudo-alloys up to submicronic and nanodimensional values. The analysis of available data on influence of dispersion of components on technology of receiving and properties of pseudo-alloys is carried out, problems of further researches are formulated.

Известно что, повышение дисперсности структуры большинства металлов приводит к увеличению механических свойств (закон Холла-Петча). Вместе с тем многие металлы с высокодисперсной структурой обладают сверхпластичностью при определенных интервалах изменения размера зерна и при определённых скоростях деформации. Эти эффекты обусловлены закономерностями деформации таких материалов, в которых пластическое течение самосогласованно развивается как потеря сдвиговой устойчивости на различных масштабных уровнях: нано-, микро-, мезо и макро. [1]. Возможности существенной деформации таких металлов в совокупности с высокой прочностью после термомеханической обработки определяют большой интерес к ним в различных отраслях промышленности. В последние годы разработаны новые методы промышленного получения металлозаготовок с использованием процессов реакционного размола и последующего восстановления продуктов нанодисперсным углеродом, получаемым как в процессе размола композиций состоящих из металлов, оксидов металлов и углерода и последующего восстановления, так и при термическом разложении полимеров, вводимых в шихту, высокая дисперсность структуры этих материалов достигается за счет процессов внутреннего окисления- восстановления. [2-5]. Результаты промышленных испытаний этих материалов также показали их высокую эффективность. Однако, высокая стоимость этих материалов накладывает существенные ограничения на их широкое применение в народном хозяйстве.

На наш взгляд для снижения стоимости может быть предложено использование псевдосплавов, в которых одним из главных структурных элементов является высокодисперсная

и высокопрочная фаза с субмикроструктурной структурой, которая связана более легкоплавким металлом. Такие материалы могут быть, например, получены инфильтрацией медным сплавом пористых заготовок на основе железа.

Следует отметить, что теоретическим и экспериментальным исследованиям инфильтрации заготовок, полученных из порошков со средними размерами частиц порядка 100 мкм посвящено много работ. [6-9].

Существует 2 варианта инфильтрации: 1. На полученный пористый каркас помещают инфильтруемый легкоплавкий металл в виде таблетки, объем которой равен объему пор каркаса. После нагрева в печи легкоплавкий металл расплавляется и впитывается в поры каркаса. 2. Пористый каркас погружают в ванну с расплавленным металлом или в засыпку из легкоплавкого металла, которую затем расплавляют. Впитывание расплава в поры происходит под действием капиллярных сил. Скорость инфильтрации зависит от размера пор и увеличивается с повышением температуры. Обычно температура инфильтрации на 100-150°C превышает температуру плавления инфильтруемого легкоплавкого металла. Для улучшения смачиваемости к инфильтруемому металлу добавляют различные присадки.

Различают иммерсионное и контактное смачивание. Иммерсионное смачивание - при полном погружении твердого тела в жидкость, когда имеется граница раздела только между твердой и жидкой фазами. Контактное смачивание - в котором участвуют три фазы - твердая, жидкая и газообразная.

Реальные поверхности имеют шероховатости, локальные неоднородности, микротрещины и другие несовершенства, которые

оказывают влияние на процессы смачивания и пропитки, на величину краевых углов смачивания, которые могут отличаться от равновесных. Неоднородности структуры и химического состава способствуют проявлению гистерезиса смачивания - свойства жидкости образовывать на твердой подложке несколько устойчивых статических краевых углов, отличных от равновесного [6].

Метод инфильтрации имеет ряд преимуществ: кратковременность процесса, получение практически беспористых материалов, сочетание материалов, сплавы которых нельзя получить плавлением или спеканием, применение легкоплавкой составляющей в виде литого металла или прессованной стружки, пониженная мощность прессового оборудования (заготовки для инфильтрации имеют пористость не ниже 15-25 % и для их получения не требуются большие давления).

Применение метода инфильтрации имеет ряд ограничений:

- температуры плавления составляющих должны существенно отличаться;
- взаимная растворимость компонентов должна быть минимальной, а взаимодействие фаз не должно приводить к снижению эксплуатационных характеристик КМ;
- легкоплавкая составляющая должна смачивать тугоплавкую;
- в процессе инфильтрации не должны образовываться новые фазы, которые, вследствие увеличения объема или повышения вязкости могли бы препятствовать перемещению пропитывающего материала в порах;
- при инфильтрации во избежание растворения каркаса состав пропитывающего сплава должен быть равновесным по отношению к материалу матрицы при температуре инфильтрации;
- атмосфера, в которой ведется инфильтрация, должна быть совместима с обоими составляющими КМ и обеспечивать максимальную степень пропитки.

В порошок тугоплавкой фазы добавляют небольшое количество пропитывающего металла для улучшения прессуемости, инфильтрация при этом происходит параллельно с процессом жидкофазного спекания. В таких каркасах обычно тупиковые и закрытые поры отсутствуют. Внутренняя пористость также отсутствует.

Для описания процесса инфильтрации в работе [7] выбрано нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка, которое включает все значимые силы сопротивления: инерцию жидкости в резервуаре (источнике жидкой фазы) и газа в порах каркаса; вязкое трение газа и жидкости в порах каркаса, вес столба жидкости, а также движущую силу инфильтрации - капиллярную силу с учётом релаксации краевого угла смачивания $\theta(t)$ от значения в момент контакта пористого каркаса с жидкостью $\theta(0) = \pi/2$ до равновесного значения θ_p

$$h_0 h'' + V_0 h' + \frac{hh'}{t_v} + gh = V_k^2 \left(1 - e^{-t/\tau_\theta}\right), \quad (1)$$

$$\begin{aligned} h_0 &= \frac{7Bd}{12} + \frac{\rho_r}{\rho_{ж}} LB^2; \\ V_0 &= \frac{32LB^2\eta_r}{d^2\rho_{ж}}; \\ t_v &= \frac{d^2\rho_{ж}}{32LB^2\eta_{ж}}; \\ V_k^2 &= \frac{4\sigma_{ж} \cos \theta_p}{d\rho_{ж}} \end{aligned} \quad (2)$$

и где B - коэффициент извилистости пор; d - диаметр пор каркаса, м; ρ_r - плотность защитной газовой атмосферы, кг/м³; $\rho_{ж}$ - плотность расплава, кг/м³; L - высота пористого каркаса, м; η_r - вязкость защитной газовой атмосферы, Па·с; $\eta_{ж}$ - вязкость расплава, Па·с; $\sigma_{ж}$ - коэффициент поверхностного натяжения расплава, Н/м; θ_p - равновесный краевой угол смачивания, град; τ_0 - время релаксации краевого угла смачивания, с; h, h', h'' - высота, скорость и ускорение подъёма фронта расплава, м, м/с, м/с² соответственно, t - время инфильтрации, с.

Поскольку при температуре инфильтрации (~ 1100 °С) активно протекают диффузионные процессы, вызывающие взаимное легирование железного каркаса и расплава меди, растворение каркаса и жидкофазную перегруппировку частиц каркаса, то в процессе инфильтрации происходит изменение размера пор каркаса, а также плотности, коэффициента поверхностного натяжения и вязкости расплава. Учитывая временные изменения физических величин $d = d(t)$, $\rho_{ж} = \rho_{ж}(t)$, $\sigma = \sigma_{ж}(t)$, $\eta_{ж} = \eta_{ж}(t)$ выражение (2) будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} h_0 &= \frac{7Bd(t)}{12} + \frac{\rho_r}{\rho_{ж}(t)} LB^2; \\ V_0(t) &= \frac{32LB^2\eta_r}{d^2(t)\rho_{ж}(t)}; \\ t_v(t) &= \frac{d^2(t)\rho_{ж}(t)}{32LB^2\eta_{ж}(t)}; \\ V_k^2(t) &= \frac{4\sigma_{ж}(t) \cos \theta_p}{d\rho_{ж}(t)} \end{aligned} \quad (3)$$

Уравнение высокотемпературной инфильтрации (1), с учётом диффузионного изменения параметров в процессе инфильтрации (3), приобретает параметрически нестационарный вид.

Изменение плотности и коэффициента поверхностного натяжения медного расплава в системе Fe-Cu в процессе инфильтрации составляет не более 1%, поэтому изменением этих параметров можно пренебречь. Вязкость же медного расплава может увеличиваться на порядки и более, а размер пор уменьшаться до 10%, поэтому изменение этих параметров учитывалось следующим образом. В процессе изотермической инфильтрации вязкость расплава изменяется от некоторого начального значения $\eta_{ж}(0) = \eta_0 e^{Q/RT}$ равновесного значения $\eta_{ж}(\infty) = \eta_{ж}(0) \cdot (1 + k_{ж})$, а изменение вязкости расплава в зависимости от температуры, предела растворимости железа в меди, а также концентрации

различных функциональных добавок в работе [28] предложено в виде релаксационного уравнения

$$\eta_{\Sigma}(t) = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \cdot (1 + k_{\Sigma} (1 - \exp(-t/\tau_{\Sigma})))$$

где Q – энергия активация, Дж/моль; η_0 – предэкспоненциальный множитель, Па·с; τ_{Σ} – время релаксации вязкости расплава, с; k_{Σ} – коэффициент увеличения вязкости в процессе инфильтрации.

Изменение размера пор в процессе инфильтрации вследствие жидкофазной перегруппировки от некоторого начального значения $d(0)$ до равновесного значения $d(\infty) = d(0) \cdot (1 - k_d)$ учитывалось также уравнением релаксации

$$d(t) = d(0) \cdot (1 - k_d(1 - \exp(-t/\tau_d))),$$

где τ_d – время релаксации размера пор каркаса, м; k_d – коэффициент уменьшения размера пор в процессе инфильтрации.

Полученное уравнение параметрически нестационарной высокотемпературной инфильтрации соответствует экспериментальным данным, имеющимся в литературе для сплава Cu+7 % Fe.

Имеются данные исследований закономерностей параметрически нестационарной высокотемпературной инфильтрации расплава металла с пористым каркасом. На рисунке 1 приведены экспериментальные (точки) и теоретические (кривая) зависимости высоты фронта инфильтрата от размера пор каркаса при вязкости меди в начале инфильтрации 5,1 мПа·с за время инфильтрации – 20 с. [7]

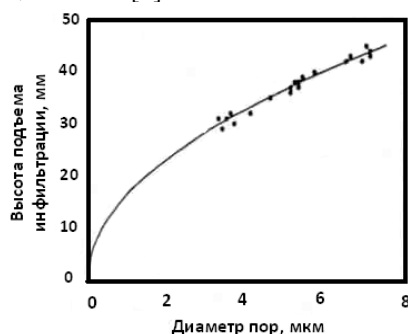


Рис. 1 - Экспериментальные и теоретически зависимости высоты подъема инфильтрата от размера пор каркаса

Установлено (рис. 1), что увеличение диаметра пор в 2 раза (например, с 3,5 до 7,0 мкм) приводит к росту средней скорости инфильтрации в 1,4 раза.

Можно предположить, что процесс инфильтрации каркасов с субмикроструктурным размером будет иметь свои особенности, обусловленные размерными факторами. Это относится к кинетике инфильтрации, процессам взаимодействия каркаса и инфильтрата, требованиям к технологическим режимам, размерным изменениям инфильтрованных изделий, их структуре и физико-механическим характеристикам.

Если считать, что ход расчетной кривой, приведенной на рис.1. будет соответствовать экспериментальным данным и в диапазоне

диаметров пор менее 3-х мкм, то с точки зрения кинетики инфильтрации особых проблем не возникает и при диаметре пор порядка 0,5 мкм. Падение скорости пропитки будет в 4 раза, что потребует увеличения времени выдержки с 20 до 80 с. Как будет изменяться скорость пропитки при приближении размеров пор к нанодиапазону предсказать, основываясь на ходе кривой, изображенной на рис.1. , не представляется возможным. При уменьшении диаметра пор за счет изменения кривизны поверхности пропитываемого металла будет иметь место увеличение давления пара над искривленной поверхностью [10]:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V\gamma}{RT} \left(\frac{2}{r} \right),$$

где p – давление пара над искривленной поверхностью, Па; p_0 – давление пара над плоской поверхностью, Па; V – молекулярный объем инфильтрата, г/моль; γ – поверхностная энергия, Дж; R – газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К); r – радиус капилляра, м; T – температура, К.

Такое повышение давления может оказывать влияние на реакции взаимодействия каркаса и инфильтрата. Очевидно, что это влияние будет тем больше, чем меньше радиус пор.

Размер пор может также оказывать существенное влияние на величину краевого угла смачивания. [10], который в свою очередь существенно влияет на кинетику процесса инфильтрации. Для всех композиционных материалов и, в частности для псевдосплавов огромную роль играет взаимодействие на поверхностях раздела [11]. Эта роль проявляется как в процессе получения псевдосплавов, так и в процессе его эксплуатации. Различают несколько типов такого взаимодействия при растворении и смачивании; связь возникающая в результате химических реакций с образованием продуктов этих реакций; взаимодействие, обусловленное обменными химическими реакциями и другие. Очевидно, что масштабы такого взаимодействия и его роль в значительной степени будут определяться площадью поверхностей раздела, которая, в свою очередь, будет зависеть от дисперсности взаимодействующих компонентов псевдосплавов. Толщина зоны взаимодействия в совокупности с площадью поверхностей раздела будет определять объемную долю материала, затронутого таким взаимодействием и, соответственно, физико-механические свойства псевдосплава. Зависимость толщины зоны взаимодействия X от времени t имеет вид [31]:

$$X = k\sqrt{T}$$

где k – константа скорости роста; T – время взаимодействия.

Температурная зависимость константы описывается формулой Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp(-Q/RT),$$

где Q – энергия активации процесса; R – газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К); T – температура, К.

Толщина зоны взаимодействия составляет менее 1 мкм. Кинетика изменения размеров этой

зоны изучена для очень ограниченного набора материалов. В частности для псевдосплавов на основе железа и меди таких данных в литературе нами не обнаружено.

Выводы

В заключение следует отметить, что в настоящее время практически отсутствуют экспериментальные данные по получению ультрадисперсных псевдосплавов на основе железа, получаемых инфильтрацией пористого железного каркаса медью и ее сплавами. Теоретические оценки показывают, что в диапазоне размеров пор более $0,5 \cdot 10^{-6}$ м можно ожидать, что технологические параметры инфильтрации не будут претерпевать качественных изменений по сравнению с традиционной технологией. Вместе с тем при меньших размерах пор возможны существенные изменения кинетики инфильтрации, взаимодействия каркаса и инфильтрата и, соответственно режимов получения псевдосплавов. Степень таких изменений может быть определена путем дальнейших экспериментальных исследований.

Литература

1. В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, А.В. Панин. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. 1. Физические основы многоуровневого подхода. // Физ. мезомех. 9,3,9-22, 2006.
2. Довыденков В.А. Влияние режимов реакционного размола и термической обработки на свойства дисперсно-упрочненной меди / В.А. Довыденков, Г.П. Фетисов, М.В. Ярмолык // Технология металлов. – 2008. - №4. С. 17-19.
3. Патент РФ 2195394 Дисперсно-упрочненный композиционный материал для электродов контактной сварки > Шалунов Е. П., Матросов А. Л., Довыденков В. А., Симонов В. С, Липатов Я. М. Заявл, 2.02.2001. Оpubл. 27.12.2002. - С. 8.
4. Патент РФ 2310542 Металлополимерная композиция для изготовления стальных заготовок / Довыденков В. А. Заявл. 17 июля 2006 г. Оpubл. 20 ноября 2007 г.
5. Патент РФ 2355797. Дисперсно-упрочненный композиционный материал /Довыденков В. Л. Заявл. 03 июля 2007 г. Оpubл. 20.05.2009.
6. Тучинский Л.И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки.– М.: Металлургия, 1986, 208 с.
7. Дьячкова Л.Н. Получение Антифрикционных композиционных порошковых инфильтрованных материалов на основе железа для тяжело нагруженных узлов трения. Минск, 2013 г. Автореферат.
8. Гончарова О.Н. Порошковые инфильтрованные материалы Fe-Ni-Cu на основе механически активированных шихт. Новочеркасск 2012. Автореферат.
9. Дьячкова Л.Н., Воронцовская Л.Я. Влияние методов получения композиционных инфильтрованных материалов на основе железа на их свойства // Порош, металлургия (Минск). 1999. -№22.-С. 97-100.
10. Суздаlev Н.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.
11. Портной К.Н., Сакибеков С.Е., Светлов Н.Л., Чубаров Ч.Н.. Структура и свойства композиционных материалов. М.: Машиностроение, 1979, 255 с.
12. Севостьянов А.В., Еганов Р.В., Гарипов Р.М. Изучение размеров и формы дисперсионных частиц полимер-полиольных суспензий // Вестник КГТУ №8 2013. С.172-174.
13. Довыденков В.А., Зверева О.С., Алибеков С.Я., Сальманов Р.С. Влияние вида сырья на динамическую вязкость композиций из порошков металлов, их оксидов и связующего // Вестник КГТУ. №6 2013. С.87-89.

© В. А. Довыденков - д.т.н., проф. каф. машиностроения и материаловедения Поволжского госуд. технол. ун-та г. Йошкар-Ола; Е. В. Соловьева – асп. той же кафедры, 2804106@rambler.ru; М. В. Шалагин – асп. той же кафедры, websvarka-pro@yandex.ru; П. В. Хапов - ст. препод. той же кафедры, apostle_pavel@mail.ru; Р. А. Шарафутдинов - доц. каф. физики КНИТУ.