

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_r (1) (2) и где B коэффициент извилистости пор; d - диаметр пор каркаса, м; ρ_g плотность защитной газовой атмосферы, кг/м³; $\rho_{ж}$ плотность расплава, кг/м³; L - высота пористого каркаса, м:

η_G , вязкость защитной газовой атмосферы, Па·с; $\eta_{Ж}$ -вязкость расплава, Па·с; $s_{ж}$ коэффициент поверхностного натяжения расплава, Н/м; θ_p -равновесный краевой угол смачивания, град; $t\theta$ -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 $d = d(t)$, $p_{ж} = p_{ж}(t)$, $s = s_{ж}(t)$. $\eta_{Ж} = \eta_{ж}(t)$ выражение (2) будут иметь следующий вид: , (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 порядок 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 равновесного значения η_0 , 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 (4) где Q -энергия активация, Дж/моль; η_0 предэкспоненциальный множитель, Па·с; $t_{ж}$ время релаксации вязкости расплава, с; $k_{ж}$ 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 $d(t) = d/(0) \cdot (1 - k_d(1 - \exp(-t/\tau_d)))$, (5) 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 субмикрористаллическим 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]: , 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]: где k – константа скорости роста; T – время взаимодействия.

Температурная зависимость константы описывается формулой Аррениуса: , 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.