

90 лет
БНТУ

There is a demand for new materials with improved mechanical and service properties. Non-equilibrium solidification is one of the promising methods to produce materials with high properties for different application. In the present paper some types of the realization of non-equilibrium solidification are considered depending on application and materials.

А. С. КАЛИНИЧЕНКО, БНТУ

УДК 621.762:620.22

ПРИМЕНЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

В настоящее время предъявляются более высокие требования к создаваемым материалам, причем это относится ко всем отраслям экономики. При этом часто требуется не просто высокое значение одного из свойств, но определенное сочетание этих свойств, которые порой находятся в противоречии (например, прочность и пластичность). Общеизвестно, что формирование структуры металлов и сплавов и соответствующий ей уровень физико-механических свойств происходит в процессе кристаллизации и последующего затвердевания. Стремление улучшить свойства в традиционных методах получения отливок послужило стимулом к разработке технологий модифицирования, использование эффекта наследственности, иных методов воздействия на изменения характера формирования микроструктуры. В то же время при равновесном затвердевании проблематично радикально изменить морфологию процесса затвердевания.

Общеизвестно, что применение повышенных скоростей при охлаждении расплава и его последующего затвердевания положительно сказывается на измельчении зерна и повышении физико-механических свойств. Развитие этого подхода стимулировало разработку новых методов и способов получения материалов при значительных отклонениях от равновесных условий затвердевания.

Одним из направлений обеспечения неравновесных условий при затвердевании является применение высоких плотностей энергии, подводимых в процессе формирования кристаллического строения.

Неравновесные условия затвердевания могут быть созданы за счет локального отклонения фазового состава сплава от равновесного для данных

параметров затвердевания. Это наблюдается при твердо-жидком синтезе композиционных материалов.

Рассмотрим некоторые примеры реализации неравновесного затвердевания.

Скоростное затвердевание

При обеспечении повышенных скоростей охлаждения расплава до начала кристаллизации (свыше 10^2 К/с) уже наблюдаются заметное расширение области растворимости в твердом состоянии для большинства сплавов, образование метастабильных фаз, значительное измельчение размера зерен. Следовательно, возможно получить в процессе затвердевания пересыщенный твердый раствор, который при последующей термообработке будет распадаться с выделением по границам зерен частиц микро- и наноразмеров. Такие частицы на границах зерен обеспечивают повышение стабильности микроструктур при повышенной температуре. Особенно привлекательно применение процессов закалки из жидкого состояния для алюминиевых сплавов. Это обусловлено тем, что только пять элементов имеют в алюминии растворимость в твердом состоянии более 1 ат.%.

Для анализа теплового режима процесса затвердевания и оценки процесса структурообразования было проведено математическое моделирование. Процессы закалки из жидкого состояния могут быть реализованы только в тонких сечениях, поэтому можно предположить одномерную задачу затвердевания при отсутствии температурных перепадов по сечению. Скрытая теплота кристаллизации L частично рассеивается теплопроводностью в затвердевшем слое и частично отводится в охлаждающую среду (например, стенка формы). В результате поглощения выделяющегося тепла

в процессе рекалесценции происходит рост температуры отливки. Уравнение теплового баланса в этом случае может быть записано как:

$$L\rho v = \alpha(T_x - T_2) + X\rho cdT/dt, \quad (1)$$

где $v = dy/dt$ – скорость затвердевания; dy – толщина затвердевшего слоя; dT/dt – скорость роста температуры в затвердевшем слое; T_1, T_2 – соответственно температура затвердевшего слоя и теплоотводящей поверхности.

Полагая, что кинетика затвердевания носит линейный характер, скорость затвердевания как функция переохлаждения может быть записана в виде:

$$v = m\Delta T, \quad (2)$$

где m – мобильность границы раздела жидкой и твердой фаз; $\Delta T = (T_{кр} - T_2)$ – переохлаждение расплава перед кристаллизацией.

Уравнения (1) и (2) могут быть использованы для описания как процесса рекалесценции, так и последующего затвердевания.

Численное решение системы уравнений, описывающей процесс затвердевания тонкой ленты на валке, было проведено для охлаждения лент толщиной от 50 до 150 мкм при разной температуре заливки, а также для различных коэффициентов теплоотдачи от расплава к валку. На рис. 1 приведены результаты расчетов изменения скорости охлаждения во времени для контактирующей (внутренней) и свободной (внешней) поверхностей ленты. Из рисунка видно, что с увеличением толщины ленты возрастает перепад температур по се-

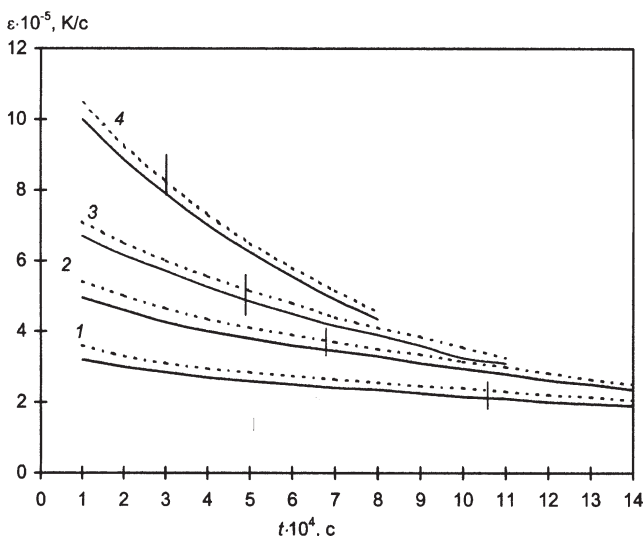


Рис. 1. Изменение скорости охлаждения во времени для алюминиевых лент различной толщины (пунктирные линии относятся к контактной поверхности, сплошные – к свободной). Вертикальными линиями обозначен момент времени, соответствующий достижению равновесной температуры затвердевания: 1 – 150 мкм; 2 – 100; 3 – 75; 4 – 50 мкм

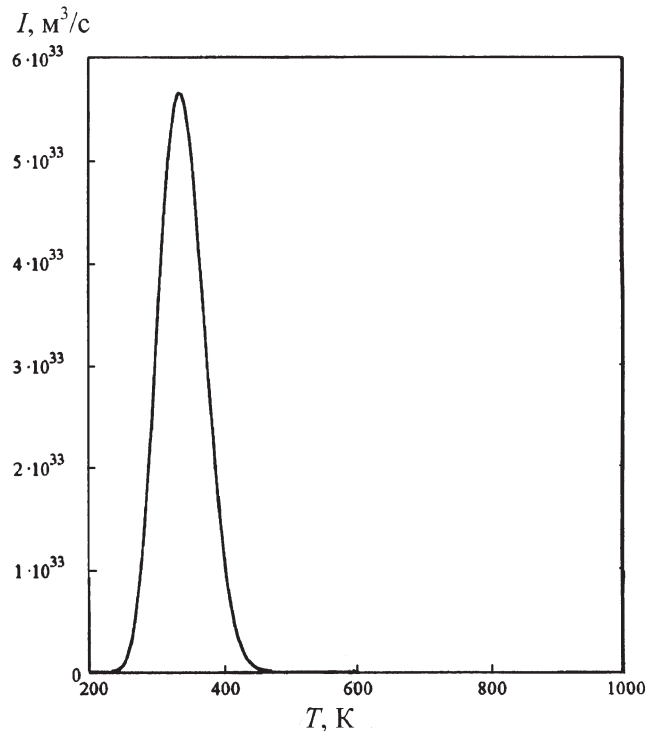


Рис. 2. Частота гомогенного зародышеобразования для алюминиевого сплава

чению. Так, если для ленты толщиной 50 мкм разность температуры на контактной и свободной поверхностях не превышает 20 К, то для ленты толщиной 150 мкм соответствующий перепад составит 65 К.

Скорость охлаждения $\varepsilon(t)$ в зависимости от толщины ленты может достигать в начальный момент величины 10^6 К/с (лента толщиной 50 мкм) и $3,2 \cdot 10^5$ К/с (лента толщиной 150 мкм).

Результаты расчетов по определению частоты гомогенного зародышеобразования для алюминиевого сплава и скорости роста поверхности раздела «расплав – кристалл» приведены на рис. 2, 3. Из рис. 2 видно, что частота гомогенного зародышеобразования $I(T)$ увеличивается с ростом переохлаждения, но быстро уменьшается вблизи температуры стеклования вследствие значительного повышения вязкости. На рис. 3 показано поведение линейной скорости роста $U(T)$, схожее с поведением частоты зародышеобразования $I(T)$. Как видно из рисунков, максимум кривой частоты гомогенного зародышеобразования сдвинут к более глубоким переохлаждениям по отношению к максимуму $U(T)$.

Расчеты показывают, для того чтобы вся лента затвердела в процессе рекалесценции, приведенное переохлаждение $(\Delta T/T_{кр})$ должно превышать значение, равное 0,41. В наших условиях величина приведенного переохлаждения не превышает для контактной поверхности 0,34, т. е. по сечению лен-

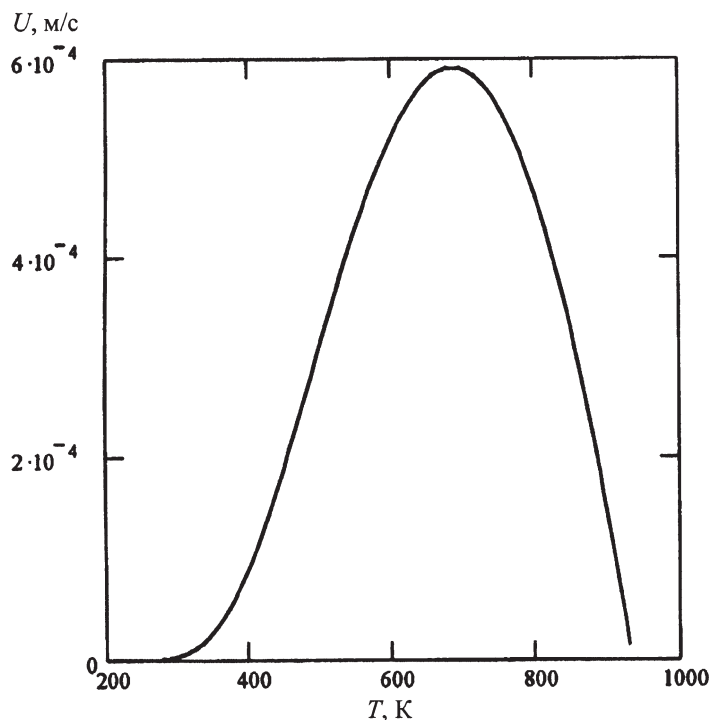


Рис. 3. Скорость роста поверхности раздела «расплав – кристалл»

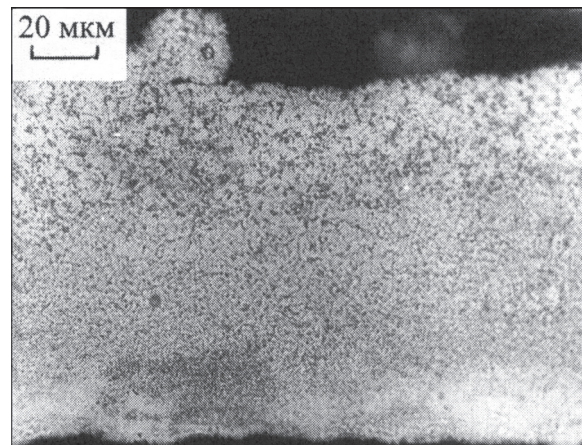


Рис. 4. Микроструктура лент из сплава системы Al-Cr-Zr, соответствующая скорости охлаждения из жидкого состояния $2,8 \cdot 10^5$ К/с

ты должна наблюдаться смена характера затвердевания, что подтверждается структурными исследованиями (рис. 4).

Проведенные расчеты и исследования позволили отработать технологию получения быстрозакаленных лент из сплавов системы Al-Cr-Zr, которая представляет практический интерес благодаря своей способности сохранять достаточно высокие физико-механические свойства при температуре выше 250 °С.

В результате оптимизации параметров экстразии быстрозакаленных лент были получены образцы с пределом прочности на растяжение до 520 МПа, что превышает уровень свойств, достигнутый другими авторами для сплавов данного состава.

Высокоэнергетические процессы

Один из эффективных способов управления структурой материала – высокоэнергетическое воздействие в процессе формирования структуры. К высокоэнергетическим процессам относится и электротепловой взрыв, который, благодаря мгновенному вложению энергии, управляемости и универсальности, нашел широкое применение от обработки металлов давлением до приготовления коллоидных растворов.

Исследования структур после высокоэнергетического воздействия на сплавы на основе железа и меди показали, что одновременное воздействие температуры и давления приводит к специфическому перемещению (миграции) границ зерен.

Даже в зернах, границы которых встречаются почти в идеальных условиях (их стыки образуют углы, близкие к 120°), субструктура значительно различается. Образуются ячейки, возникают или сохраняются полосы преимущественной ориентации, которые меняют свое направление при переходе из зерна в зерно (рис. 5). С большей долей вероятности это может свидетельствовать о ротации как целых зерен, так и фрагментов. Об этом также свидетельствует структура металла у изогнутых границ. Если по одну сторону – это характерные блоки мозаик, то по другую – субструктура проявляется выходами точечных и линейных дефектов, рельефа почти не имеет и подобна структуре полигонизации (рис. 5).

Нельзя исключить, что подобное проявление различной субструктуры является следствием ротации зерен по жидкой прослойке в результате оплавления границы с последующей кристаллизацией расплава при избытке твердой фазы, так как отдельные участки пограничных областей имеют именно такой вид. Дополнительным доводом локального плавления может быть наличие участков со структурой литого металла, которые не претерпели изменений, вероятно, вследствие затрудненной миграции границ из-за адсорбированных примесей в межкристаллитных прослойках и наличия межкристаллитных пустот.

Анализ высокоэнергетического воздействия при электротепловом нагружении показал, что в ходе обработки многократно увеличивается гете-

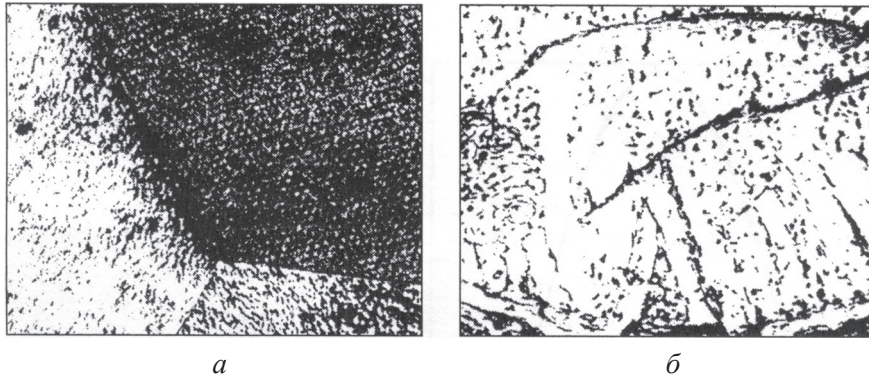


Рис. 5. Тонкая структура образцов из меди после обработки. РЭМ: *a* – $\times 1500$; *б* – $\times 3125$

ро- и самодиффузия, о чем свидетельствует насыщение азотом и углеродом железа и стали. Образование цементитных структур наряду с присутствием мартенсита и аустенита указывает на изменение температуры и скорости аллотропических переходов. Это также подтверждается образованием метастабильных состояний, которые могут быть переходными при образовании стабильных фаз. Появление двойников отжига, структур, подобных чугуну, и элементов литой структуры указывает на ведущую роль термической активации. Причем все это происходит в период, измеряемый временем атомной активности материала. Объяснение этих структурных особенностей в настоящее время может быть дано только на основе модели гетерофазных флуктуации в присутствии жидкой фазы при условии миграции межфазных и межзеренных границ. Это в свою очередь позволяет выделить ранее неиспользованный «побочный» эффект – целенаправленное насыщение поверхностных слоев металла различными элементами и провести формирование композиционной (т. е. не существующей в природе) поверхности определенного состава, что открывает новые технологические возможности электротепловзрывной обработки.

Синтез макроготерогенных композиционных материалов

Механические свойства композиционных материалов при прочих равных условиях определяются прочностью контактов между частицами армирующей фазы. Поэтому для обеспечения требуемой прочности, особенно при повышенных температурах, в том числе композиционным материалам, полученным инфильтрацией, предпочтение отдают каркасным структурам. Особенности литья, затвердевания, межфазного взаимодействия, теплообмена при синтезе макроготерогенных композитов позволяют предположить эффективное упрочнение отливок по способу образования комбинированного соединения неплавящихся элементов.

Способ был разработан для упрочнения паяных соединений из сталей и характеризуется образованием перемежающейся комбинированной структуры, состоящей из участков зернистого твердого раствора железа в меди (полное соединение) и столбчатых кристаллов твердого раствора меди и углерода в железе (сварное соединение), которые формируются в результате растворения в расплаве припоя соединяемых деталей и последующего затвердевания этого расплава. Главным условием упрочнения такого соединения являются разность химического состава соединяемых деталей, а факторами, влияющими на направленность затвердевания и интенсивность структурообразования, – величина зазора, шероховатость поверхностей деталей, температура, время твердо-жидкого контакта, отклонение от равновесных условий затвердевания. Были проведены предварительные эксперименты по синтезу макроготерогенных композитов с инфильтрацией расплавов, в которых заранее была задана микрогетерогенность. В качестве добавки к расплаву меди был использован легкодоступный мелкодисперсный порошок размером до 80 мкм, который образуется при распылении чугунной дроби. Во избежание преждевременной кристаллизации расплава порошок в струю металла вводился нагретым до температуры предплавления (1200–1300 °С).

Опытные заливки показали, что в расплав можно ввести до 18–20% порошка от объема заливаемого металла, но более рациональным является ограничение в 5–6%. После заливки металл затвердевает по объемному механизму с равной скоростью образования кристаллов на готовой подложке (армирующие гранулы) и в объеме, а также минимальным взаимодействием с гранулами. Это указывает на наличие теплового условия: $\Delta T_{кр}/\delta T \gg 1$, где $\Delta T = T_L - T_S$ и $\delta T = T_{центр} - T_{пов}$ ($T_{центр}$ – температура в центре канала). Введение изотермической выдержки после заливки и последующего охлаждения в спокойном воздухе создает условия,

отличные от условий объемного затвердевания. При введении порошков различной дисперсности и различном времени выдерживания при температуре 1100–1650 °С, при прочих равных условиях объемное затвердевание сменяется объемно-направленным и направленным. С увеличением дисперсности вводимого порошка ускоряется образование линейных элементов структуры. По данным металлографического анализа, усиливается взаимодействие расплава с армирующими элементами.

Опыты показали, что при определении механических свойств в интервале температур 20–300 °С предел текучести и временное сопротивление разрыву уменьшаются не более чем на 4–5% по сравнению с исходной величиной. В интервале 300–500 °С это уменьшение более значительно. Предел текучести снижается до 250–325 МПа, временное сопротивление разрыву – до 405–565 МПа в зависимости от исходного состава. Эти данные значительно выше аналогичных данных для стали СТ 35Л. Кроме того, существенно (порядка 2 раз) возросла ударная вязкость при низких температурах по сравнению с эталонными образцами.

Результаты экспериментов подтвердили предположение о том, что упрочнение литых макрогетерогенных композиционных материалов может быть достигнуто при управляемом и целенаправленном взаимодействии твердой и жидкой фаз на стадиях инфильтрации и затвердевания. По сравнению с известными способами формирования теплостойких структур псевдосплавов рассмотренные обеспечивают получение необходимого эффекта при более низких технологических, энергетических и материальных затратах.

Но более интересными представляются полученные результаты инфильтрации гетерогенных расплавов в жидкофазном синтезе композиционных материалов с неплавящимися армирующими элементами. Это позволяет значительно расширить возможности литейных технологий в синтезе композитов и получить новые материалы с новыми свойствами. В частности, при суспензионном литье композитов, когда суспензия образована активными микро- и нанометрическими дисперсными частицами.

Несомненный интерес представляет анализ изменения структуры макрогетерогенных композитов при фрагментации упрочняющей фазы при неравновесных условиях синтеза. Формирование литьем заготовок композиционных материалов с трансформацией армирующих элементов, особенно таких распространенных и легкодоступных, как железистая дробь, представляет интерес, поскольку в случае успешной реализации позволя-

ет получить новый способ управления структурой, расширить номенклатуру применяемых материалов, уменьшить стоимость конечного продукта и расширить области применения литых композитов. Объектом экспериментов стали макрогетерогенные композиционные материалы на основе железистых сплавов, ПЖМ, ДСЛ и ДЧЛ. Варьирование относительным содержанием дроби различных фракций (использовали дробь диаметром от 0,355 до 2,500 мм) обеспечило исходное объемное содержание армирующих от 43 до 89%. Заливку расплава и выдерживание заготовок в твердо-жидком состоянии производили в изотермических условиях. Фиксирование структуры при различных температурах проводили быстрым охлаждением заготовок. Была получена величина температуры изотермического литья, находившаяся в пределах 1,0–1,3 температуры ликвидус (T_L) инфильтруемого металла. Учтены также были данные по температурно-временным параметрам синтеза псевдосплавов на основе ПЖ. Для рассматриваемых систем отмечено, что основным механизмом взаимодействия твердой и жидкой фаз является растворно-диффузионный. Устранение или уменьшение его проявления достигается исходным насыщением элементов композита компонентами, стабилизирующими систему. Повышение температуры взаимодействия до 1250–1400 °С ($1,15–1,30T_L$), которая в дальнейших опытах была рабочей, приводило к частичному или полному разрушению гранул и образованию специфических конгломератов из распавшихся, расплавившихся и вновь закристаллизовавшихся, а также подплавившихся частиц. В этих конгломератах отдельные участки соответствовали растворам с концентрацией меди 95–96, 97–98 и 90–92%.

Железистые гранулы в зависимости от состава матрицы образуют все типы соединений вследствие химических реакций, образуя при этом как равновесные, так и неравновесные системы композита. Равновесность или неравновесность системы определяется также термовременными условиями формирования и последующей термообработки, либо термической обработки и обработки деформированием. Если сопоставить свойства исходных материалов в монолитном состоянии (железа – $\sigma_{02} = 195–235$ МПа, $\sigma_6 = 372–450$ МПа, $\delta = 25–35\%$, КС = 100–120 Дж/см²; меди – $\sigma_{02} = 60–120$ МПа, $\sigma_6 = 240–280$ МПа, δ до 60%, КС = 160–180 Дж/см²) и композитов на их основе, то становится очевидным резкое повышение прочности и такое же резкое снижение пластичности и сопротивления ударным нагрузкам до уровня менее 1 кгс/см² ($0,96–0,40$ кгс/см² = 9,8–4,0 Дж/см²).

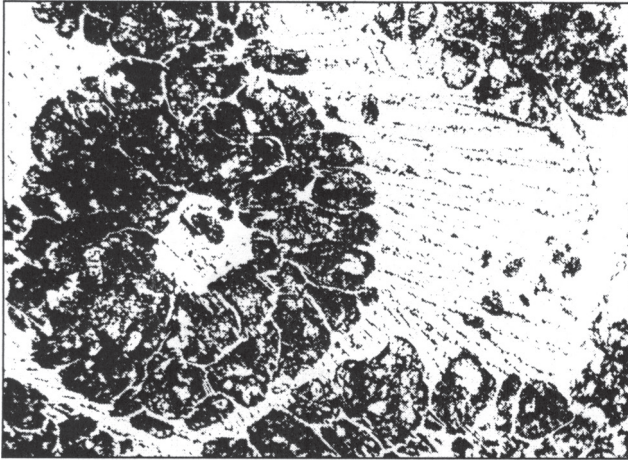


Рис. 6. Трансформация ДЧЛ под действием расплава матрицы ($V_f = 0,6$). $\times 100$

Фиксирование структуры образцов через равные промежутки времени от момента заполнения формы позволило установить, что после смачивания поверхности гранул расплав проникает между их отдельными частями, разделяя армирующие элементы на фрагменты разной величины. Одновременно расплав накапливался в усадочных пустотах дробы. Полному разделению фрагментов также способствовало конвективное перемещение расплава. По мере увеличения времени контакта жидкая фаза продолжала дробить фрагменты, порой подобно взрыву (рис. 6). Дробление завершилось формированием структуры материала, подобной сплаву.

При больших увеличениях (1000–2500) было установлено, что проникновение жидкой фазы в отдельные фрагменты начиналось с границ зерен, а при увеличении времени выдержки жидкая фаза проникала в тело зерен. Очевидно, это происходило через различные дефекты, что приводило к проявлению (декорированию) субструктуры, а при до-

статочной подвижности жидкой фазы – к разрушению зерен на еще более мелкие фрагменты.

При сопоставлении изменения структур сложилось впечатление, что разрушение гранул и величина образовавшихся фрагментов определялись исходным потенциалом жидкой фазы, который исчерпывался по мере ее продвижения в твердую. Подтверждением такому предположению может служить факт уменьшения величины отдельных фрагментов при введении в расплав меди поверхностно-активных по отношению к железоуглеродистым сплавам компонентов – кремния, бора, лития, а также постоянство полученных структур вне зависимости от времени выдержки при заданной температуре после достижения некоторого порога в размерах.

Литые образцы с фрагментированными армирующими элементами на основе ДСЛ имели следующие физико-механические свойства: $\sigma_T = 450\text{--}473$ МПа, $\sigma_B = 645\text{--}690$ МПа, $\delta = 21\text{--}34\%$, КСИ = $129\text{--}144$ Дж·см⁻²; а на основе ДЧЛ: $\sigma_T = 461\text{--}513$ МПа, $\sigma_B = 750\text{--}790$ МПа, $\delta = 10\text{--}12\%$, КСИ = $45\text{--}53$ Дж·см⁻²; в зависимости от исходного содержания гранул (65–80 об.%).

Проведенные эксперименты подтвердили возможность формирования композитов, сопровождающихся фрагментированием исходных литых гранул железоуглеродистых сплавов, что способствовало повышению физико-механических и эксплуатационных свойств.

Таким образом, проведенный обзор исследований показал, что формирование микроструктуры металлических материалов в неравновесных условиях позволяет получать не только простое повышение физико-механических и эксплуатационных свойств, но и появление сочетания этих свойств, недостижимых при равновесных условиях затвердевания.