

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ CU-FE-NI

Заборовский А. О., Стригина Е. С.

Научный руководитель докт. техн. наук Бабкин В. Г

Сибирский Федеральный Университет

Металлы и сплавы с мелкозернистой структурой обладают повышенными механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами. Известно влияние скорости охлаждения на образование дендритов с более тонкими и разветвленными осями. Однако при заданной степени переохлаждения и постоянных тепловых условиях формирования отливки в песчаных формах решающая роль в измельчении структуры принадлежит модифицированию, теория которого достаточно хорошо изучена. Представляет интерес выбор легирующих элементов, образующих упрочняющие фазы на основе тугоплавких интерметаллидов, которые одновременно могут быть дополнительными центрами кристаллизации. Вопрос о выборе эффективных инициаторов кристаллизации является особенно актуальным для систем, работающих в условиях электрохимической коррозии, когда наличие в системе чужеродных добавок является нежелательным.

В настоящей работе добавки интерметаллидов выбирались с учётом кристаллохимического сродства с матрицей и возможности получения коррозионно-стойкого сплава заданного состава. В качестве объектов для исследования выбрали NiAl, TiNi, FeNi и модифицирующую добавку церий, имеющую незначительную растворимость в расплавах на основе никеля и меди. Оценили также возможность измельчения зерна металлоподобными карбидами титана и бора. Для выбранных интерметаллидов энергетически выгодным является упорядочное состояние, сохраняющееся при температурах значительно превышающих температуры плавления их. Так, для интерметаллидов NiTi температура упорядочения составляет 2500 К. Наличие ближнего порядка в расплавах этих интерметаллидов снижает энергию образования двумерных зародышей и способствует получению мелкозернистой структуры даже при малых переохлаждениях.

Поскольку в процессах зародышеобразования первостепенную роль играет межфазная энергия $\sigma_{тж}$ и смачиваемость на границе раздела кристалл-материнская фаза, исследованию этих характеристик и посвящена настоящая работа.

Исследование краевых углов смачивания θ проводилось методом покоящейся капли на универсальной вакуумной установке «Капля», а их измерение - фотооптическим методом. Зная θ , можно получить выражение для межфазной энергии:

$$\sigma_{тж} = \sigma_{тг} - \sigma_{жг} \cos\theta,$$

которое может быть использовано для определения $\sigma_{тж}$, если известно $\sigma_{тг}$. Ввиду сложности экспериментального определения $\sigma_{тг}$, его рассчитывали по соотношению между поверхностными энергиями металлов в твердой ($\sigma_{тг}$) и жидкой фазах ($\sigma_{жг}$), предложенному С.Н. Задумкиным: $\sigma_{тг} = 1,15 \sigma_{жг}$.

Об изменениях смачивания с температурой судили по краевым углам смачивания и значениям работы адгезии. Работу адгезии вычисляли по известной формуле:

$$W_a = \sigma_{тг}(1 + \cos\theta), \text{ где}$$

W_a - работа адгезии, $\sigma_{жг}$ - поверхностная энергия на границе жидкость-газ.

Интерметаллиды получали сплавлением исходных металлов технической чистоты в вакуумной печи при разряжении 10^{-5} мм рт.ст. Результаты химического и рентгенофазового анализа показали, что литые сплавы являются однородными. Слитки

резали на пластины толщиной приблизительно 3 мм. Полученные образцы интерметаллидов использовали в опытах по изучению смачивания в качестве подложки. В качестве исследуемого материала служил сплав системы Cu-Fe-Ni, который применяется для изготовления литых малорасходуемых анодов алюминиевых электролизёров. Поверхностное натяжение расплава этой системы в интервале температур 1200-1300° С изменялось в пределах 1390-1370 мдж/м². Расчётные значения поверхностной энергии ($\sigma_{\text{т}}$) интерметаллидов FeNi, NiNi, NiAl, Ni₃Sn₂ составили соответственно 2067; 1840; 1500 и 1150 мдж/м².

Экспериментальные данные температурной зависимости краевого угла смачивания интерметаллидов расплавом системы Cu-Fe-Ni представлены на рис 1, а изменение с температурой межфазной энергии – на рис 2.

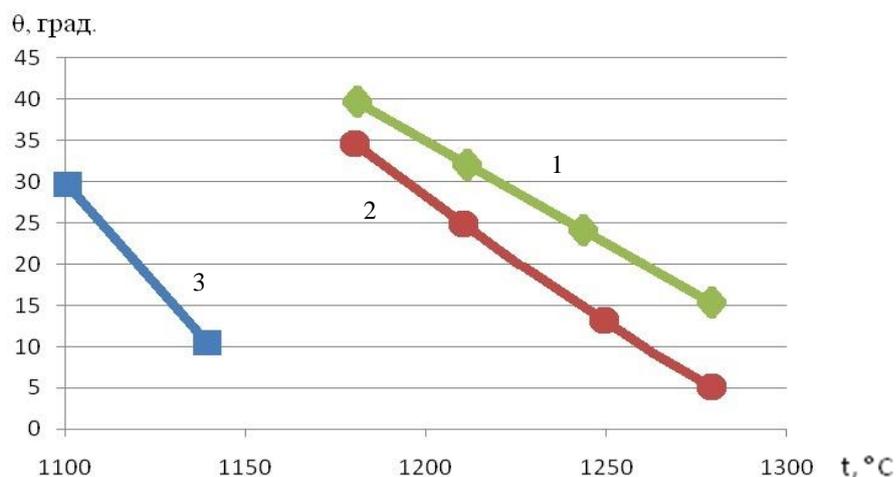


Рис 1. Температурная зависимость краевого угла смачивания интерметаллидов (1-FeNi; 2-NiAl; 3- Ni₃Sn₂) расплавом системы Cu-Fe-Ni

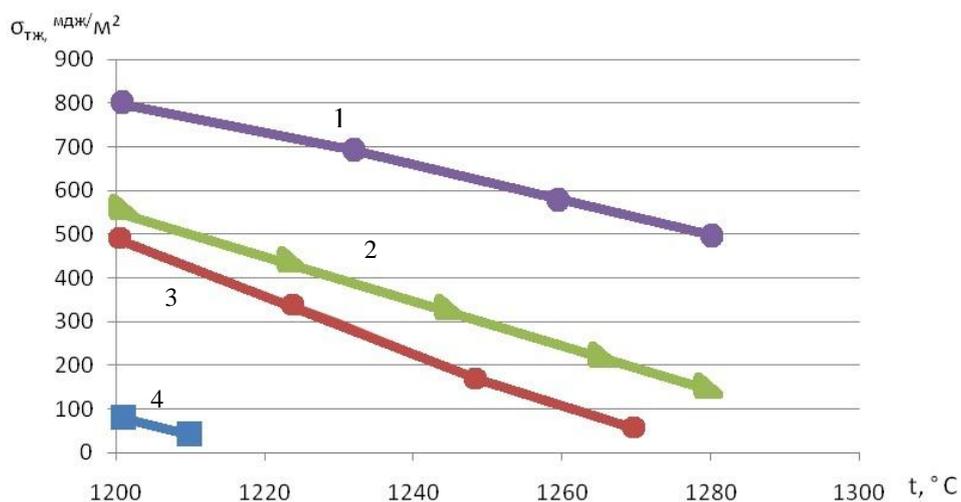


Рис 2. Температурная зависимость $\sigma_{\text{тж}}$ на границе расплава системы Cu-Fe-Ni с интерметаллидами: (1-FeNi; 2-TiNi; 3- NiAl; 4- Ni₃Sn₂)

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что система (Cu-Fe-Ni) – интерметаллид характеризуется удовлетворительным смачиванием ($\theta < 90^\circ$) и низкими значениями межфазной энергии. В таких системах разница химических потенциалов компонентов в твёрдой и жидкой фазах приводит к частичному растворению интерметаллида и локальному охлаждению металлического расплава.

Эффект охлаждения приводит к росту скорости кристаллизации, что в свою очередь отражается на снижении ликвационной неоднородности в отливке.

Известно, что на параметры кристаллизации могут влиять введенные в расплав твердые частицы металлоподобных карбидов. Использование карбидов для измельчения зерна вызывает необходимость определения их совместимости с расплавами. В работе изучено смачивание карбида титана сплавом системы Cu-Fe-Ni (рис 3).

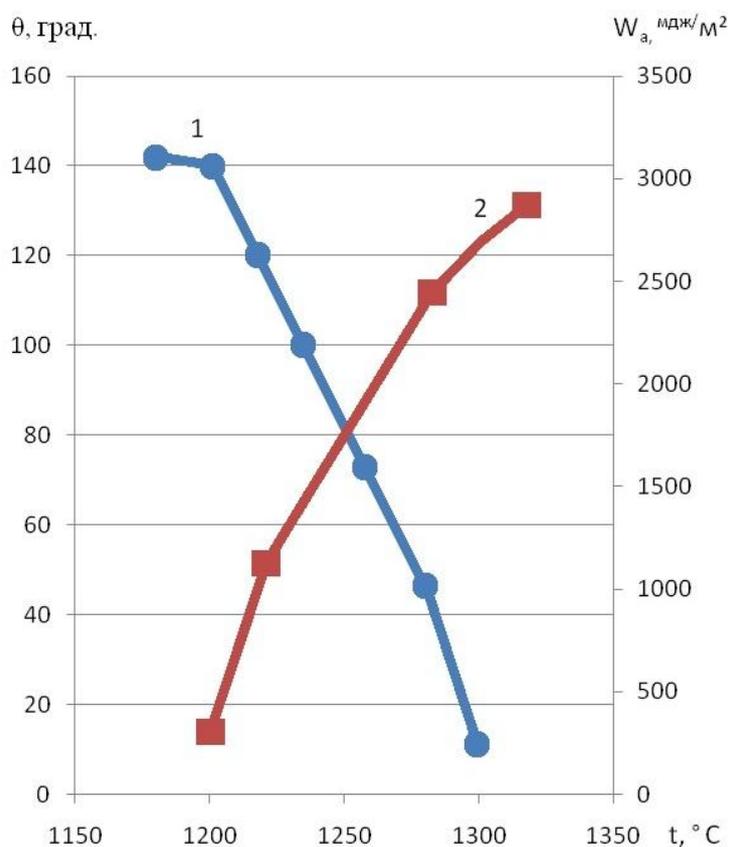


Рис 3. Температурная зависимость краевого угла смачивания (1) и работы адгезии (2) в системе (Cu-Fe-Ni) – карбид титана (TiC)

Значительное влияние на величину краевого угла смачивания оказывает температурный фактор. Вблизи температуры плавления и при небольших перегревах карбид титана не смачивается расплавом. Угол θ становится меньше 90° при температурах выше 1240°C . Работа адгезии расплава при этих температурах велика ($1900\text{-}2900\text{ мДж/м}^2$), что свидетельствует о преобладании химического взаимодействия в системе TiC-(Cu-Fe-Ni). В данной системе возможно образование твердых растворов, при этом изменяется период решетки карбида титана и его свойства становятся близкими к свойствам кристаллизующегося сплава. В результате происходит существенное снижение интервала метастабильности расплава и измельчение макрозерна при его кристаллизации.

Данные физико-химических исследований литейных сплавов были опробованы при изготовлении образцов анодов в песчаных формах. Технология изготовления образцов анодов заключалась в предварительном приготовлении сплавов системы Cu-Fe-Ni, их перегреве, введении в расплав пресованных интерметаллидных лигатур или TiC – модификаторов, перемешивании расплава и его последующей заливки в песчаную форму.

Металлографический анализ образцов выполняли с применением метода оптической микроскопии (микроскоп AxioObserver Alm и использованием видеосистемы Axio Vision). При проведении количественных измерений использовали известный метод секущих.

Установлено положительное влияние интерметаллидного легирования на микроструктуру сплава при литье в песчаную форму. Размер междендритной ячейки уменьшился с 31 мкм (необработанный сплав) до 19 мкм. Аналогично влияние карбида титана на микроструктуру. Среднее значение междендритного расстояния составило 19,6 мкм, что удовлетворяет техническим условиям.