

УДК: 621.74.074:669.712:546.261:531.42

А. С. Затуловский, д-р техн. наук, зав. отделом,

e-mail: kompozit@ptima.kiev.ua

В. О. Щерецкий, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕЧНОЙ НАПЛАВКОЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИМ СЛОЕМ, УПРОЧНЕННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ КАРБИДАМИ И ОКСИДАМИ

Исследовано влияние технологических режимов на плотность образцов композитов с добавками наноразмерных частиц карбидов и оксидов, полученных по оригинальной технологии. Композиционные слои изготавливаются на основе микронаногранул, состоящих из порошков сплавов БРАЖ 9–4, БрОФ 10–1, и добавки наночастиц, которые предварительно были закреплены на поверхности металлических порошков микронных размеров. Композиционные смеси частиц подвергаются предварительному горячему прессованию с последующей термообработкой для образования прочного адгезионного соединения и широкой переходной диффузионной зоны между слоями материала. Для композиционного слоя на основе БрОФ 10–1 было установлено, что при изменении времени и температуры печной наплавки пористость материала меняется от 8 до 3, оптимальным режимом печной наплавки является нагрев до 1100 °С без изотермической выдержки. Для композиционного слоя на основе БрАЖ 9–4 было установлено – пористость материала изменяется от 4,6 до 1,3, оптимальным режимом печной наплавки является нагрев до 1150 °С с выдержкой 10 мин.

Ключевые слова: наночастицы, композиты, алюминиевые сплавы, слоистые материалы, плотность.

Литые макрогетерогенные композиционные материалы (ЛКМ) на основе медных сплавов, армированных высокомодульными фазами, зарекомендовали себя как надежный и долговечный материал для высоконагруженных и абразивно устойчивых узлов трения. Они обладают повышенной износостойкостью и долговечностью в сравнении с традиционными антифрикционными материалами. Данная работа посвящена созданию новых износостойких композиционных материалов на основе медных сплавов, армированных нанодисперсными высокомодульными фазами, как части гетерогенного слоистого материала системы медный композит – стальное основание. В частности, исследовали влияние технологических режимов консолидации на плотность композиционного слоя с наноразмерными упрочнителями карбидов и оксидов, полученных на основе технологических решений, описанных в работе [1]. Композиционная заготовка подвергалась пред-

варительному горячему прессованию с последующей печной наплавкой для формирования прочной адгезионной связи между слоями материала, что обеспечивается широкой переходной диффузионной зоной между слоями.

Химическими элементами, которые обеспечивают диффузионное соединение контактных зон и прочное соединение слоев, является медь, алюминий и железо, повышенную стойкость к износу трением обеспечивают наноразмерные карбиды и оксиды. Окончательный фазовый состав, строение, структура, свойства, а, следовательно, рабочие характеристики полученного гетерогенного материала определяются технологическими параметрами сочетания слоев, составом металлической матрицы, типом и количеством упрочняющих фаз.

Согласно данным термических исследований [2], консолидация бронз типа БрА9Ж4 со сталью возможна при температурах свыше 1150 °С, перегрев БрА9Ж4 выше обозначенной температуры приводит к окислению компонентов, растворению газов в жидкой фазе, что снижает качество литья. Для активизации процессов консолидации было решено сформировать медную матрицу с максимальным близким к этой бронзе составом. Согласно предложенной технологии шихту алюминия вводили в виде больших гранул размером до 1 мм в медь последней, непосредственно на этапе консолидации слоев композиционного материала. Металлическая поверхность стального слоя предварительно зачищается корундовой абразивной бумагой. По такой схеме источником железа в матрице является непосредственно стальная основа слоистого композита. Равновесное содержание железа в меди при 1150 °С составляет 3,9 %мас., что соответствует бронзе ГОСТ 493-79 для БрА9Ж4.

Для устранения оксида и очистки поверхности алюминия использовали гексахлорэтан (C_2Cl_6) в виде 5%-го раствора в этиловом спирте. При нагревании гексахлорэтан, не плавясь, сублимирует при 185,5 °С, а при повышенном давлении плавится при 187 °С. При дальнейшем разогреве он разлагается на тетрахлорэтилен и хлор. При взаимодействии с алюминием и алюминиевым оксидом образуется хлористое железо ($AlCl_3$). Хлорид алюминия при нормальном давлении сублимирует при 183 °С. Гексахлорэтан при контакте с оксидом железа (Fe_2O_3) образует хлорид железа (III) ($FeCl_3$), который кипит и испаряется при 317 °С. Таким образом, весь гексахлорэтан, продукты распада и реакций испаряются при температуре до 317 °С, очищая поверхность порошка алюминия и стали.

Изучая взаимодействие наноразмерных частиц карбида вольфрама и карбида циркония с бронзами БрА9Ж4 и БрО10Ф1 методом синхронного термического анализа, установили, что карбиды начинают взаимодействовать с медной матрицей уже при температурах 350–466 °С, а оксиды – в интервале температур 500–800 °С. Карбиды вольфрама начинают взаимодействовать с бронзой БрА9Ж4 при 466 °С, оксиды вольфрама начинают взаимодействовать при температуре 882 °С, а с бронзой БрО10Ф1 для порошков оксидов вольфрама установлено температуру начала взаимодействия 861 °С. Таким образом, все порошки карбидов и оксидов начинают взаимодействовать с медной матрицей в рамках твердофазных реакций еще до плавления бронзы, образуя вторичные соединения, которые являются стойкими к повторным переплавам при нагреве до 1200 °С. Также установлено, что после термообработки до 800 °С наноразмерные частицы карбидов вольфрама и циркония дополнительно не окисляются на поверхности и могут быть консолидированы с медной матрицей без защитной атмосферы или защитного флюса.

В стальную оснастку при формировании композиционного слоя на основе БрО10Ф1 помещали микронаногранулы на основе порошка БрО10Ф1, а при формировании композиционного слоя на основе БрА9Ж4 в оснастку насыпали порошки меди и алюминия в пропорции 1:10. Предварительно на поверхность медного порошка наносили наноразмерные упрочнители, а на поверхность алюминиевого порошка – гексахлорэтан в виде раствора в этиловом спирте в количестве 0,5 %мас. относительно массы порошка алюминия, с последующей сушкой при комнатной температуре.

Оснастку с загруженными компонентами СКМ (слоистых композиционных материалов) подвергали термической обработке при температуре 350–500 °С в течение 10–30 мин. Для установления влияния параметров режима предварительной термообработки на пористость заготовки получали образцы с температурой 350, 400, 450, 500 °С и времени 10, 15, 20, 25, 30 мин. Горячую оснастку доставали из печи и без охлаждения подвергали прессованию в гидравлическом прессе, оснастка использовалась как пресс-форма. Горячее прессование проводили нагрузкой 8–20 МПа 5–20 мин. Для установления влияния параметров режима прессования на пористость заготовки получали образцы с выдержкой 5, 10, 15, 20 мин и при нагружении 8, 13, 17, 20 МПа.

Под действием горячего прессования консолидации стальной основы и металл-матричного композита не происходит, переходная зона соединения не формируется. При выборе технологического решения было получено пористые заготовки ШКМ из смеси медноматричных порошков и наноразмерных упрочнителей, пористость которых составляла для БрОФ – 27, для БрАЖ – 19 %.

Результаты исследования пористости заготовок после прессования при нагрузке 8 МПа с выдержкой под нагрузкой 5 мин в зависимости от температуры предварительного нагрева и времени изотермической выдержки до прессования показаны на рис. 1. Для материала на основе БрО10Ф1 было установлено, что при изменении температуры предварительного нагрева 350, 400, 450, 500 °С и изменении времени изотермической выдержки с 10 до 30 мин пористость заготовки изменяется от 44 до 31 %, оптимальным режимом предварительной термической обработки является нагрев до 450 °С с выдержкой 15 мин.

Для материала на основе БрА9Ж4 было установлено, что при изменении температуры предварительного нагрева с 350 до 500 °С и изменении времени изотерми-

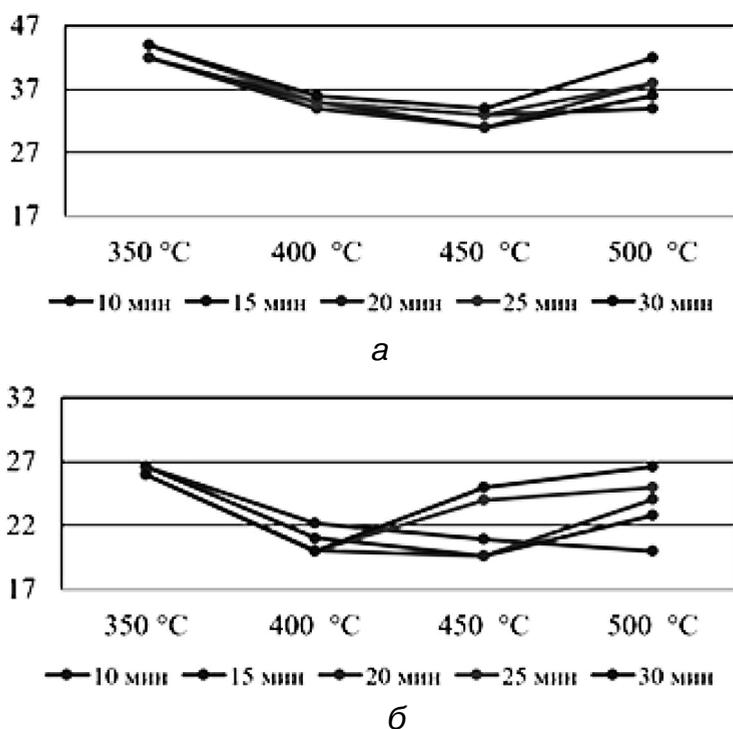
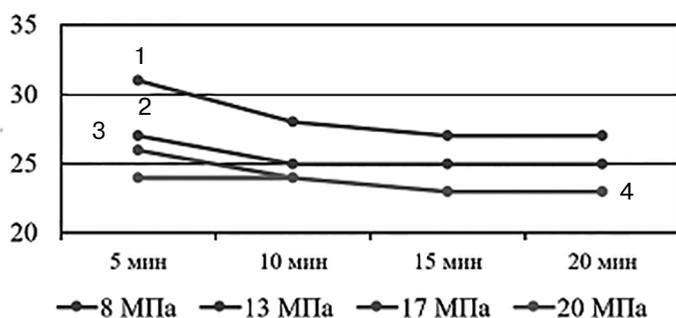


Рис. 1. Зависимость показателя пористости заготовки для печной обработки от условий предварительной термообработки (условия прессования 5 мин, $P = 8$ МПа): а – КМ на основе БрО10Ф1; б – КМ на основе БрА9Ж4

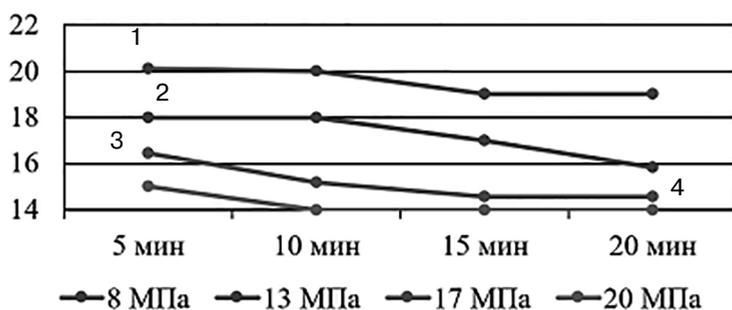
ческой выдержки с 10 до 30 мин пористость заготовки изменяется от 27 до 20 %, оптимальным режимом предварительной термической обработки является нагрев до 500 °С с выдержкой 10 мин.

Пористость материала заготовок, полученных согласно установленному выше оптимальному режиму термической обработки, исследовали в зависимости от условий прессования в гидравлическом прессе. Режим горячего прессования меняли в пределах изменения нагрузки от 8 до 20 МПа, с выдержкой под нагрузкой от 5 до 20 мин.

Результаты исследования пористости заготовок для печной наплавки в зависимости от режима прессования представлены на рис. 2. Для материала на основе БрО10Ф1 было установлено, что при изменении нагрузки от 8 до 20 МПа и времени выдержки от 5 до 20 мин пористость заготовки изменяется в пределах 31–23 %, оптимальным режимом горячего прессования является нагрузка 17 МПа с выдержкой 15 мин.



а



б

Рис. 2. Зависимость показателя пористости заготовки для печной обработки от условий прессования: а – КМ на основе БрО10Ф1; б – КМ на основе БрА9Ж4

Для материала на основе БрА9Ж4 было установлено, что при изменении нагрузки от 8 до 20 МПа и времени выдержки от 5 до 20 мин пористость заготовки изменяется в пределах 14–20 %, оптимальным режимом горячего прессования является нагрузка 20 МПа с выдержкой 10 мин.

Металлографические исследования показали, что под воздействием горячего прессования, согласно указанным выше режимам, не наблюдается переходного слоя стальной основы и материала на основе бронзы БрО10Ф1, БрА9Ж4 – переходная зона соединения не формируется.

Для соединения слоев материала уплотненный композиционный слой вместе с основой доставали из оснастки и загружали в печь, предварительно разогретую

Новые литые материалы

до 950 °С. Компоненты подвергали термообработке в алундовом тигле, который, в свою очередь, находился в графитовом тигле (рис. 3). Для уменьшения окисления поверхности компонентов нагрев выполняли с применением карбюризатора в виде зерен графита размером 3,6 мм (ГОСТ 2407-83).

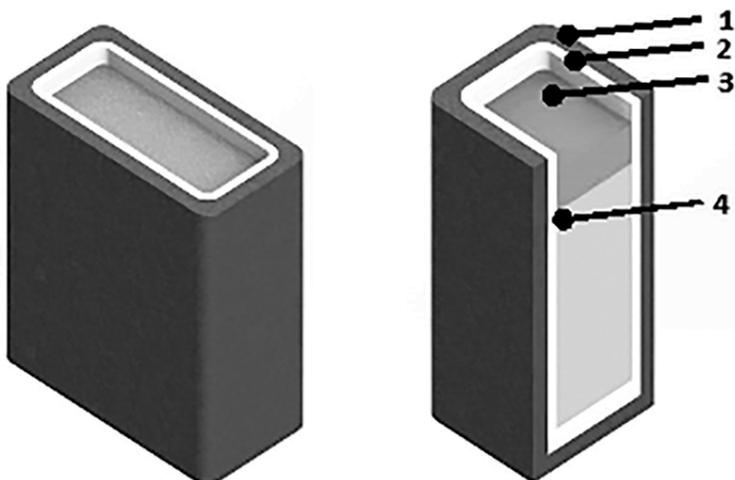


Рис. 3. Форма для печной наплавки с образцом СКМ: 1 – графитовый тигель; 2 – керамический тигель; 3 – микронаногранулы на основе медного порошка; 4 – стальная основа

Для отработки технологических режимов получения СКМ с плотностью, максимально близкой к теоретической, температуры нагрева и выдержку при печной наплавке пористой заготовки изменяли: для БрА9Ж4–сталь с 1150 до 1250 °С и выдержкой от 0 до 15 мин; для БрО10Ф1–сталь с 1100 до 1250 °С и выдержкой от 0 до 15 мин.

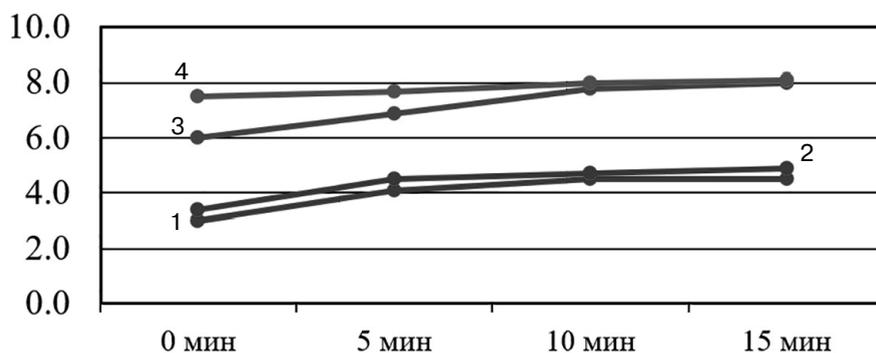
Для СКМ с функциональным слоем на основе БрО10Ф1 было установлено, что при изменении времени и температуры печной наплавки пористость материала изменяется от 8,5 до 3,5 %, оптимальным режимом печной наплавки является нагрев до 1100 °С без выдержки.

Для СКМ с функциональным слоем на основе БрА9Ж4 было установлено, что при изменении времени и температуры печной наплавки пористость материала изменяется от 4,6 до 1,3 %, оптимальным режимом печной наплавки является нагрев до 1150 °С с выдержкой 10 мин (рис. 4).

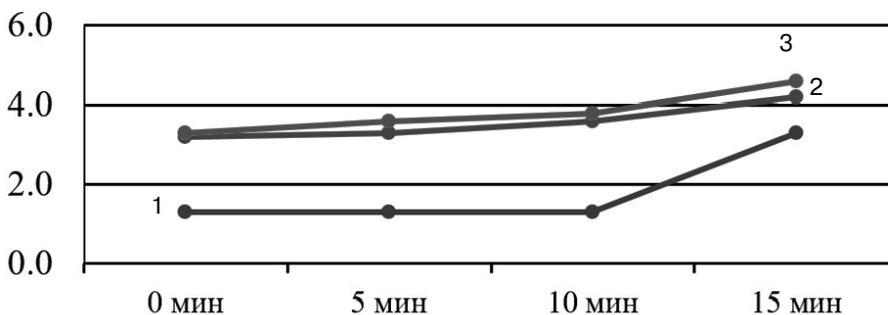
Из полученных образцов слоистого материала изготовили макро- и микрошлифы для оценки качества поверхностного слоя, толщины, структуры и морфологии переходной зоны. Средняя ширина переходной зоны в СКМ составила 25 и 63 мкм для материалов с композиционным слоем на основе сплавов систем БрАЖ и БрОФ, соответственно.

Более высокие показатели плотности образцов на основе бронзы БрА9Ж4 в сравнении с БрО10Ф1 при одинаковых условиях консолидации объясняются тем, что в качестве исходных материалов для БрО10Ф1 использовали порошки размером 160–200 мкм, для БрА9Ж4 – порошки чистых металлов и формирование сплава происходило непосредственно на этапе печной наплавки. Конечный более высокий показатель по пористости для материала на основе бронзы БрО10Ф1 можно объяснить недостатком всех оловянистых бронз – склонностью к обратной ликвации и большим интервалом кристаллизации [3, 4]. Эти факторы обуславливают формирование при кристаллизации рассеянной усадочной пористости, что в условиях пористой среды дополнительно затрудняет получение плотного слоя.

На рис. 5 показано, как изменяется микроструктура функционального слоя в зависимости от времени печной наплавки при температуре 1150 °С. Ряды микро-



а



б

Рис. 4. Зависимость показателя пористости композиционного слоя от условий печной обработки: а – КМ на основе БрО10Ф1 (1 – 1100; 2 – 1150; 3 – 1200; 4 – 1250 °С); б – КМ на основе БрА9Ж4 (1 – 1150; 2 – 1200; 3 – 1250 °С)

структур (а) и (в) соответствуют образцам со слоем – БрО10Ф1 и БрА9Ж4, соответственно, без упрочнителей. Ряды микроструктур (б) и (г) соответствуют образцам с композиционным слоем на основе БрО10Ф1 и БрА9Ж4, соответственно, содержащих 3 % вольфрама (карбиды) в качестве упрочнителя. С увеличением времени изотермической выдержки при печной наплавке увеличивается размер зерен материала, это явно выражено для образцов с функциональным слоем с БрО10Ф1 и БрА9Ж4 без наноразмерных упрочнителей (ряды микроструктур (а) и (в)). Размер зерен микроструктуры композиционных материалов с наноразмерными карбидами вольфрама также меняется с увеличением времени выдержки, но значительно медленнее. Для СКМ на основе БрА4Ж9 с 3 % карбидов вольфрама этот эффект почти нивелирован. Однако, несмотря на применение кровельного карбюратора, с увеличением времени выдержки в микроструктуре появляются дополнительные поры и неметаллические включения.

Предложенные технологические решения и режимы создания композиционного слоя с наноразмерными упрочнителями в составе слоистой композиции триботехнического изделия имеет следующие преимущества. Благодаря предварительному нанесению наноразмерной составляющей, в среде рабочей жидкости с применением ультразвуковой ванны происходит равномерное распределение упрочнителей, а также стабилизируется их размер за счет предотвращения агломерации в процессах хранения до момента непосредственно консолидации с основным слоем. Нанесение спиртового раствора гексахлорэтана непосредственно на поверхность частиц и изотермическая выдержка при температуре 400 °С формирует в полости формы восстановительную атмосферу за счет диссоциации активного флюса и испарения продуктов реакции, что обеспечивает очистку поверхностей компонентов от оксидов и предотвращает их вторичное окисление в процессе твердожидкого совмещения и

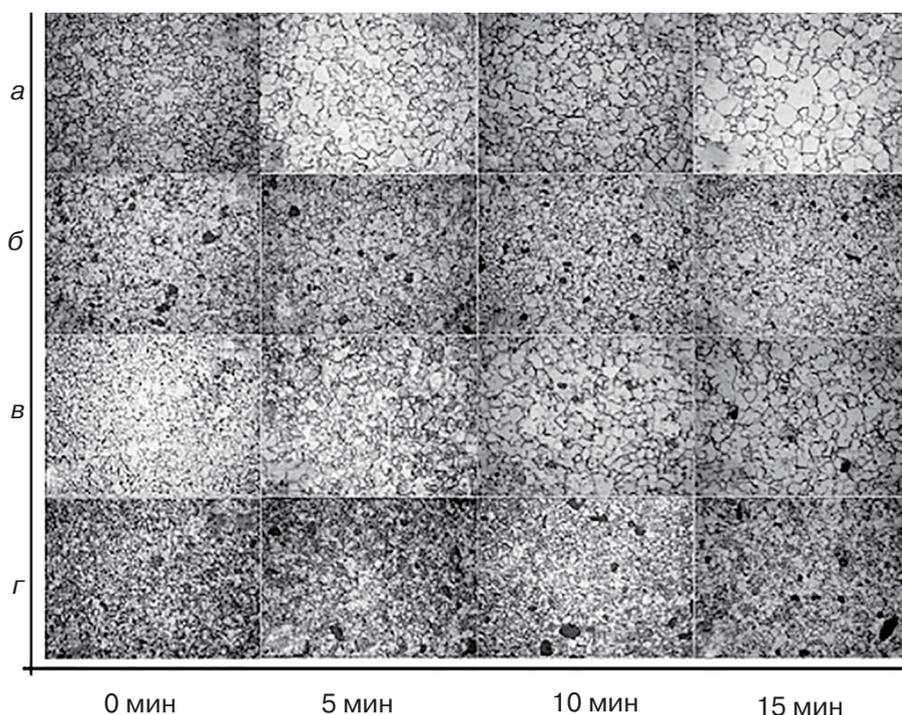


Рис. 5. Вид микроструктуры функционального слоя ШКМ: а – БрО10Ф1; б – КМ на основе БрО10Ф1 + 3 % W (карбиды); в – БрА9Ж4; г – КМ на основе БрА4Ж9 + 3 % W (карбиды)

контактного легирования. Горячее прессование порошковой смеси (400 °С, 10 МПа 10–15 мин) и применения защитного флюса позволяют защитить компоненты в процессе высокотемпературной консолидации. Указанные технологические решения способствуют эффективному смачиванию поверхностей металлической основы и наномикрогранул, формируют основу композиционного функционального слоя, способствуя прочному соединению слоев многослойного материала в единое целое.

Список литературы

1. *Shcheretskiy V. O., Zatulovskiy A. S., Shcheretskiy O. O.* Formation of tribotechnical composite layer on the base of Cu-Al-Fe system reinforced with nanosized particles by liquid phase metallization method // Book of abstracts International research conference «Nanotechnology and Nanomaterials 2». NANO-2018. – 2018. – P. 212. – ISBN: 978-966-97694-0-4.
2. *Zatulovskiy A. S., Shcheretskiy V. O., Shcheretskiy A. O.* Thermal stability of nanoscale oxides and carbides of W and Zr in Cu-Al-Fe alloy // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2018. – Vol. 90/2. – pp. 49–57.
3. *Шпагин А. И.* Антифрикционные сплавы. – М.: Metallurgizdat, 1956. – С. 322.
4. *Анциферов В. Н., Перельман В. Е.* Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. – М.: Грааль, 2001. – С. 631.

Посупила 03.06.2019

References

1. *Shcheretskiy, V. O., Zatulovskiy, A. S., Shcheretskiy, O. O.* (2018) Formation of tribotechnical composite layer on the base of Cu-Al-Fe system reinforced with nanosized particles by liquid phase

- metallization method. Book of abstracts International research conference 2. «Nanotechnology and Nanomaterials» NANO-2018, 212 p. ISBN: 978-966-97694-0-4 [in English].
2. *Zatulovskiy, A. S., Shcheretskiy, V. O., Shcheretskiy, A. O.* (2018) Thermal stability of nanoscale oxides and carbides of W and Zr in Cu-Al-Fe alloy. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 90/2, pp. 49–57 [in English].
 3. *Shpagin, A. I.* (1956) Antifriction alloys. Moscow: Metallurgizdat, 322 p. [in Russian].
 4. *Antsiferov, V. N., Perelman, V. E.* (2001) Mechanics of pressing processes of powder and composite materials. Moscow: Graal, 631 p. [in Russian].

Received 03.06.2019

A. С. Затуловський, д-р техн. наук, зав. відділом, e-mail: kompozit@ptima.kiev.ua
V. O. Щерецький, канд. техн. наук, ст. наук. співр.

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПІЧНИМ НАПЛАВЛЕННЯМ КОМПОЗИЦІЙНИХ ШАРУВАТИХ МАТЕРІАЛІВ З ФУНКЦІОНАЛЬНИМ ТРИБОТЕХНІЧНИМ ШАРОМ, ЯКІ ЗМІЦНЕНІ НАНОРОЗМІРНИМИ КАРБІДАМИ ТА ОКСИДАМИ

Досліджено вплив технологічних режимів на щільність зразків композитів з добавками нанорозмірних частинок карбідів та оксидів, отриманих за розробленою технологією. Композиційні шари одержують на основі мікронаногранул, які складаються з порошків сплавів БРАЖ 9–4 і БрОФ 10–1, а також наночастинок, які попередньо закріплені на поверхні металевих порошків мікронних розмірів. Композиційні суміші частинок піддаються попередньому гарячому пресуванню, а подальша термічна обробка утворює міцний адгезійний зв'язок і широку перехідну дифузійну зону між шарами матеріалу. Для композиційного шару на основі БрОФ 10–1 було встановлено, що при зміні часу і температури пічної наплавки пористість матеріалу змінюється від 8 до 3, оптимальним режимом пічної наплавки є нагрів до 1100 °C без ізотермічної витримки. Для композиційного шару на основі БРАЖ 9–4 було встановлено – пористість матеріалу змінюється від 4,6 до 1,3, оптимальним режимом пічної наплавки є нагрів до 1150 °C з витримкою 10 хв.

Ключові слова: наночастинки, композити, алюмінієві сплави, шаруваті матеріали, щільність.

A. S. Zatulovskiy, Doctor of Engineering Sciences, Assistant of the Department, e-mail: kompozit@ptima.kiev.ua

V. O. Shcheretskiy, Candidate of Engineering Sciences, Senior Researcher
Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine, Kiev

THE TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF COMPOSITE LAMINATES WITH FUNCTIONAL TRIBOTECHNICAL LAYER STRENGTHENED BY NANOSCALE CARBIDES AND OXIDES BY FURNACE-BASED WELDING

It has been investigated the influence of technological regimes on the composites samples' density with nanoscale additions of carbide and oxide particles, obtained by the developed technology. The composite layers are produced on the basis of micro-nanogranules consists of БРАЖ 9–4 and БрОФ 10–1 alloy powders and nano-particles additions which were previously fixed onto the surface of the metallic powders. The composite mixtures are subjected to preliminary hot pressing, and the subsequent heat treatment to form a strong adhesive bond and wide transition diffusion zone between the material's layers. For the composite layer based on БрОФ 10–1 it has been investigated when the time and temperature of the furnace treatment are changed, the material's porosity is about from 8 to 3, the optimum regime is heating up to 1100 °C without isothermal holding. In composite layer based on БРАЖ 9–4 the porosity in the discovered consolidation regimes of the material varies from 4,6 to 1,3. The optimal mode of the furnace treatment is heating up to 1150 °C and the 10 minute exposure period.

Keywords: nanoparticles, composites, aluminum alloys, laminates, density.