

УДК 621. 791.92.042

Н.К. Давидчук, М.П. Гадзира, Я.Г. Тимошенко*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України***ВПЛИВ ВУГЛЕВМІСНИХ ПОРОШКОВИХ КОМПОЗИТИВ (ЛІГАТУРИ), ОТРИМАНИХ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ КАРБІДІВ З МЕТАЛАМИ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ЗМІЦНЕННЯ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ**

Досліджено закономірності формування вуглевісних сполук та вуглецю зі складною структурою типу скелетону шляхом нагрівання суміші карбідів SiC, TiC, WC, Cr₇C₃ з металами. Встановлено, що сплавлення порошкових сумішей алюмінію з синтезованим вуглевісним продуктом скелетонного типу призводить до формування високооднорідної структури металокомпозитів, з підвищеними значеннями міцності та твердості. Доведено що висока зносостійкість сформованих металокомпозитів забезпечується рівномірним розподілом високодисперсних карбідних утворень як кулястої, так і пластинчастої форми.

Н.К. Давидчук, М.П. Гадзира, Я.Г. Тимошенко**ВЛИЯНИЕ УГЛЕСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ (ЛИГАТУР), ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КАРБИДОВ С МЕТАЛЛАМИ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И УПРОЧНЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЮ**

Исследованы закономерности формирования углесодержащих соединений и углерода со сложной структурой типа скелетона путем нагревания смеси карбидов SiC, TiC, WC, Cr₇C₃ с металлами. Установлено, что сплавление порошковых смесей алюминия с синтезированным углесодержащие продуктами скелетонного типа приводит к формированию высокооднородной структуры металокомпозитов, с повышенными значениями прочности и твердости. Доказано что высокая износостойкость сформированных металокомпозитов обеспечивается равномерным распределением высокодисперсных карбидных образований как шарообразной, так и пластинчатой формы.

N. Davydchuk, M. Gadzyra, Ya. Tymoshenko**INFLUENCE OF CARBIDE COMPOUNDS (LIGATURES) INDUCED BY INTERACTION OF CARBIDE WITH METALS ON STRUCTURING AND STRENGTHENING OF ALLOYS BASED ON THE BASIS ALUMINUM**

The regularities of the formation of carbonaceous compounds and carbon with a complex structure of the skeleton type were investigated by heating a mixture of SiC, TiC, WC, Cr₇C₃ carbides with metals. It was established that the fusion of powder mixtures of aluminum with the synthesized carbonaceous product of the skeleton type leads to the formation of a highly homogeneous structure of metalcomposites, with increased values of strength and hardness. It has been shown that the high wear resistance of the formed metal composites is ensured by the uniform distribution of highly dispersed carbide formations, both spherical and lamellar.

Постановка проблеми. Значні резерви підвищення якості металу закладені в можливості активного та ціле направлено формування структури і властивостей шляхом введення в розплави в перед кристалізаційний період раціонально вибраних модифікаторів і мікролегуючих добавок. Модифікування і мікролегування металів є найбільш економічними і високоефективними методами впливу на формування структури відливок і придання металу підвищених технологічних властивостей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Широке розповсюдження знаходять способи підвищення фізико-механічних та зносостійких властивостей наплавленого металу шляхом введення в розплав сумішевих модифікаторів. На сучасному етапі, що характеризується новим підходом до теорії і практики використання сумішевих модифікаторів, для їх виготовлення застосовуються новітні матеріали. В термін «новітні матеріали» вкладається сенс застосування нових способів отримання відомих речовин. До таких матеріалів можна віднести новітні форми вуглецю [1]. Використання нових структурних форм вуглецю скелетонного типу, що утворюються шляхом еволюції структури нанорозмірних карбідів під впливом порошкових металів на структуроутворення високоміцних та зносостійких алюмінієвих сплавів призводить до зниження собівартості і покращення характеристик за рахунок високої однорідності та високої дисперсності структури, що забезпечує високі експлуатаційні характеристики металевих виробів лише після пластичної деформації без традиційних складних і вартісних операцій термічної обробки. У літературі найбільш часто зустрічаються дані про розробку композиційних матеріалів з матрицею з алюмінієвих сплавів, армованих частинками тугоплавких сполук [2],[3],[4]. Проте детального вивчення використання порошкових композитів, які містять в своєму складі наноструктурований вуглець скелетонного типу, утворений з карбиду зі структурними морфологічними властивостями

для модифікування алюмінієвих сплавів не проводилось. Також не висвітлений їх вплив на структуру і зносостійкість алюмінієвого сплаву.

Постановка завдань. Метою цієї роботи є дослідження процесу формування фазового складу вуглевісних сполук шляхом нагрівання суміші карбідів SiC, TiC, WC, Cr₇C₃ з металами та встановлення їх впливу на структуроутворення та зміцнення сплавів на основі алюмінію.

Викладення основного матеріалу. Для отримання вуглевісних сполук шляхом взаємодії нанорозмірних карбідів з металами, в якості вихідних компонентів використовували синтезовані карбіди кремнію, хрому, титану і вольфраму, а також порошок магнію, дисперсні порошки алюмінію, титану та заліза.

Формування порошкових сумішей складу 50 карбіди – 50 Me (% (мас.)) проводили на планетарному млині «Санд» з твердосплавними кульками (WC-Co).

Після гомогенізації та диспергування порошки брикетували в сталій двохсторонній прес-формі діаметром 40 мм на лабораторному гідравлічному пресі ПСУ-10 при навантаженні 10 т.

Термічну обробку порошкових брикетів проводили в печі опору у вакуумі середнього ступеню (ДСТУ 2758-94). В процесі оптимізації була визначена температура нагріву для кожної системи окремо. Для взаємодії карбідів з магнієм -700 °С, з алюмінієм - 900°С, з титаном – 1000°С, з залізом - 1100 °С. Нагрів проводили зі швидкістю 50 °С/ хв, з наступною витримкою протягом 30 хвилин.

Отримані зразки після нагрівання подрібнювали та розмелювали протягом 30 хвилин в планетарному млині «Санд», після чого проводили рентгенографічний аналіз фазового складу порошків кожної утвореної композиції.

Рентгеноструктурний аналіз фазового складу продуктів взаємодії проводився на дифрактометрі ДРОН – УМ1 (CuK_α – випромінювання).

В таблиці 1 представлені фазові склади продуктів взаємодії, утворені в системах: карбіди-магній, карбіди- алюміній, карбіди – титан, карбіди – залізо.

Аналіз даних фазового складу досліджених систем карбіди-магній, отриманих при температурі 700 °С показав, що повної взаємодії компонентів не спостерігається, так як в складі кожної утвореної композиції присутня певна кількість непрореагованих вихідних речовин (табл.1).

Таблиця 1

Фазові склади утворених вуглевісних сполук (лігатур)

№ лігатури	Фазовий склад лігатури, %
	Карбіди + магній
1	55,4 SiC, 37,7 Mg, 0,1C_G, 1,4 Mg ₂ Si, 5,4Si ₃ N ₄
2	20,7 TiC, 60,3Mg, 6,0C_G, 13,0(Ti,Mg) ₃ O ₅
3	27,6 WC, 67,8Mg, 1,2C_G, 2,1W ₂ C, 1,3W
4	9,2Cr ₇ C ₃ , 80,6Mg, 0,9C_G, 9,3Cr ₃ C ₂ ,
	Карбіди + алюміній
5	52,1SiC, 42,6Al, 0,2C_G, 5,1Si
6	34,2TiC, 37,4Al, 1,8C_G, 19,7Al ₂ O ₃ , 6,9Ti ₃ AlC ₂
7	80,4Al ₁₅ W, 19,3Al ₁₂ W, 0,3C_G,
8	91,9Al ₈ Cr ₅ , 8,0Cr ₂ AlC, 0,1C_G
	Карбіди + титан
9	8,3TiC, 73,3SiC, 0,4C_G, 12,2Ti ₅ Si ₃ , 3,6Ti ₃ SiC ₂ , 2,2Ti ₆ O
10	62,4TiC, 25,2Ti ₂ O ₃ , 1,8C_G, 10,6Ti ₆ O
11	27,2WC, 38,0W, 34,7TiC, 0,1C_G
12	26, 2Cr ₇ C ₃ , 73,8TiC
	Карбіди + залізо
13	98,4SiC, 1,0Fe, 0,5Fe ₃ Si, 0,1C_G
14	50,7TiC, 20,9TiO ₂ , 4,1C_G, 21,3Ti ₃ O ₅ , 3,0Fe
15	86,7WC, 4,6Fe ₃ W ₃ C, 0,2C_G, 3,4WO ₃ , 5,1Fe
16	38,0Cr ₇ C ₃ , 44,6(CrFe) ₇ C ₃ , 17,0Fe ₃ O ₄ , 0,4C_G

Найбільш активно до взаємодії виявилась система карбід титану - магній, для якої було встановлено найбільший вміст сформованої вільної фази вуглецю скелетного типу.

Дослідженнями фазового складу системи карбіди – алюміній, встановлено, що при нагріванні до температури 900 °С взаємодія компонентів в даній системі відбувається також не повністю. Як видно з таблиці 1, в кінцевому складі порошкового продукту взаємодії композиції 50% SiC + 50% Al, присутня незначна кількість утвореного вуглецю скелетного типу. Аналогічні явища відбуваються при взаємодії карбіду титану з алюмінієм. Згідно даних табл.1 в процесі нагрівання вихідної суміші 50% TiC - 50% Al до температури 900°С також реалізується процес утворення вуглецевої фази скеле тонного типу, але значна частина вихідних компонентів (TiC і Al) залишились непрореагованими.

Аналіз фазового складу композиційного порошку, утвореного в системі 50%WC - 50% Al та 50% Cr₇C₃- 50% Al при температурі 900°С (табл.1) свідчить, що взаємодія вихідних компонентів відбувається повністю, з утворенням вольфрамових та хромових інтерметалідних фаз. Складні вуглевмісні сполуки в складі синтезованого порошку не виявлені. Доля вільного вуглецю зі структурою скелетного типу є незначною, однак враховуючи досить низький вміст вуглецю в карбіді вольфраму і хрому та поправку з врахуванням різниці коефіцієнтів поглинання, її об'ємна доля є більш значною.

Дослідженням фазового складу продуктів взаємодії в системі 50карбіди - 50TiH₂ було встановлено, що при нагріванні вихідних сумішей до температури 1000°С в реакційному об'ємі протікають процеси утворення вуглевмісних сполук, силіцидів та оксидів титану а також формування вуглецевої фази скелетного типу.

Рентгеноструктурний аналіз порошкових композицій утворених при взаємодії карбідів кремнію, титану, вольфраму та хрому з порошковим залізом при температурі 1100 °С (табл.1) показав, що взаємодія відбувається не до кінця, так як всі склади містять певну кількість непрореагованих вихідних компонентів В системі 50SiC – 50 Fe хімічні реакції відбуваються з утворенням силіциду заліза та вільної фази вуглецю з анізотропною структурою скелетного типу.

В системі 50TiC – 50 Fe температурі 1100°С відбувається активна взаємодія заліза з карбідом титану. В результаті якої формується значна доля вільного вуглецю зі структурою скелетного типу та формування двох типів оксиду титану.

У складі отриманого порошкового продукту взаємодії в системі 50 WC – 50 Fe зафіксований карбід Fe₃W₃C та оксид вольфраму, що в певній мірі є свідченням взаємодії заліза з карбідом вольфраму. Також ідентифікована фаза вільного вуглецю, ймовірно зі анізотропною структурою скелетного типу.

Рентгеноструктурний аналіз порошкової композиції, утвореної при взаємодії карбіду хрому з порошковим залізом при температурі 1100 °С показав, що в її складі присутній карбід хрому (CrFe)₇C₃, що сформований розчиненням атомів заліза в структурі Cr₇C₃. В даних умовах взаємодії формування фази оксиду заліза Fe₃O₄, ймовірно, спричинене більш високою стійкістю атомів хрому та його карбіду до окислення.

Високодисперсні порошкові композиції, які були утворені в результаті високотемпературного нагрівання сумішей карбідів з порошками магнію, алюмінію, титану та заліза використовували в якості лігатури при формуванні металокомпозитів на основі порошку алюмінію. З метою встановлення закономірності впливу синтезованих композиційних лігатур на структуроутворення металокомпозитів дотримувались одного співвідношення до порошку алюмінію додавали 10% всіх розроблених лігатур (див. табл.1) Приготування вихідної суміші здійснювали аналогічно вище описаному методу змішування реакційних сумішей. Тривалість процесу становила 30 хвилин. Отримані порошкові суміші системі брикетували в сталій двохсторонній прес-формі діаметром 15 мм. Термообробку сформованих брикетів проводили при 900 °С з витримкою 1 годину в муфельній печі в умовах низького технічного вакууму (10⁻² Па). Суттєвої втрати маси в процесі сплавлення не спостерігається, що свідчить про відсутність газоподібного шлакоутворення. З метою дослідження механічних властивостей сформованих композитів, зразки після сплавлення піддавались деформації при кімнатній температурі. Рівень питомого навантаження не перевищував 600 МПа. При цьому досягалась ступінь деформації на рівні 70-75 %. Дослідження механічних характеристик сформованих зразків проводилось з використанням методики 3-х точкового згину, що дозволило провести оцінку меж пластичності та короткочасної міцності, а також пластичності. Варто зазначити, що після холодної пластичної деформації термічна обробка зразків не проводилась.

Як свідчать результати таблиці 2, лише зразки № 1-3 володіють пластичними властивостями, що заслуговують аналізу. Для решти зразків рівень пластичності знаходиться в межах інтервалу 0,2-2,6 %.

Таблиця 2.

Характеристики сплавлених при 900 °С та деформованих при кімнатній температурі зразків системи 10 % лігатури - 90 %Al

№ (шифр) зразка		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	$\epsilon_{пл}$, %
Карбіди - Mg	1	288	528	4,9
	2	131	243	11,2
	3	269	370	3,5
	4	171	187	0,6
Карбіди - Al	5	348	397	0,7
	6	335	395	2,6
	7	331	359	0,8
	8	318	330	0,3
Карбіди - Ti	9	371	434	0,9
	10	306	312	0,2
	11	346	413	1,6
	12	348	355	0,3
Карбіди - Fe	13	371	405	0,6
	14	266	292	0,7
	15	294	294	0,2
	16	287	288	0,3

Аналіз міцності досліджених зразків свідчить про їх відповідність аналогічним параметрам алюмінієвим деформаційним сплавам відомих марок, що проходили стадії гартування та штучного старіння. Максимальні значення меж короткочасної міцності 528, 397, 434 та 405 МПа реалізовувались при введенні лігатури, що була отримана взаємодією нанодисперсного карбіду кремнію з магнієм, алюмінієм, титаном та залізом відповідно. Така ж залежність встановлена і для меж плинності, що визначає допустимий рівень навантаження в умовах експлуатації сформованих сплавів. Варто зазначити, що досліджувані зразки не проходили термічної обробки будь якого ступеня. Створені внутрішні напруги при холодній пластичній деформації за рахунок виникнення дислокацій спричинили досить низький рівень пластичності.

Дослідження твердості сформованих композитів показали, що значна відмінність між показниками мікротвердості та твердості пов'язана з структурними особливостями. Перш за все це стосується мікропористості, що притаманна процесам сплавлення порошкових систем без використання флюсу (рис 1.).

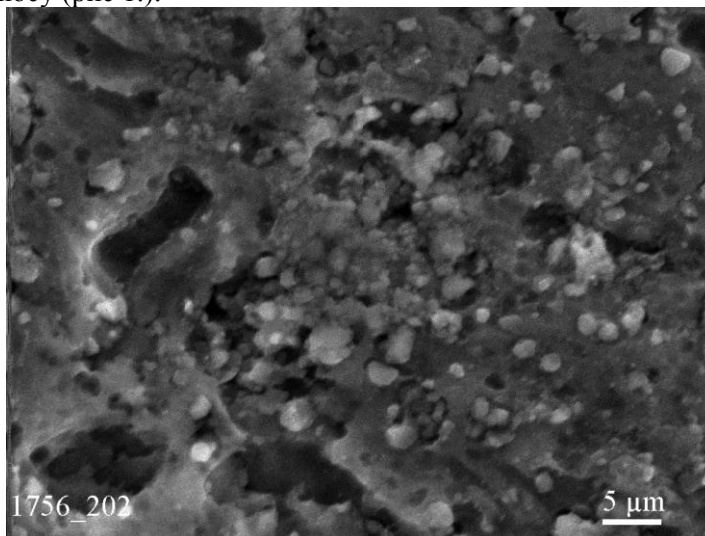


Рис. 1. Фрагмент типової мікроструктури композиту системи 10 % лігатури-90 %Al з замкнутими мікропорами

Порошковий алюміній містить оксидні утворення на поверхні частинок, які при розплаві та формуванні твердих розчинів з синтезованою порошковою лігатурою взаємодіють з утворенням газоподібних продуктів, що при відсутності формування зразків через лиття створюють закапсульовані мікропори. Проведення холодної пластичної деформації не сприяє видаленню таких мікропор, так як не спостерігається зростання густини. Розміри мікропор в середньому складають від 3 до 10 мкм. Спостерігаються також і мікропори з розмірами менше 2 мкм. Варто зазначити, що при вимірюванні мікротвердості обирались ділянки на полірованій поверхні зразків без видимих дефектів та мікропор. Тому спостережувана відмінність між значеннями твердості та мікротвердості може відрізнятись більше ніж у вдвічі (табл. 3.).

Таблиця 3

Мікротвердість і твердість зразків на основі алюмінію з додаванням розроблених лігатур, сплавлених при 900 °С

№ п/п	Склад, %	Густина, ρ ,	Мікротвердість, ГПа	Твердість, ГПа
1	10% лігатура 1 -90% Al	2,66	1,67	0,77
2	10% лігатура 2 - 90% Al	2,71	1,50	0,65
3	10% лігатура 3 - 90% Al	2,76	1,57	0,66
4	10% лігатура 4 - 90% Al	2,72	1,67	0,93
5	10% лігатура 5-90% Al	2,67	1,24	0,74
6	10% лігатура 6- 90% Al	2,76	1,31	0,71
7	10% лігатура 7 - 90% Al	2,82	1,54	0,65
8	10% лігатура 8 - 90% Al	2,75	1,66	0,70
9	10% лігатура 9 -90% Al	2,77	1,24	0,74
10	10% лігатура 10 - 90% Al	2,78	1,31	0,71
11	10% лігатура 11 - 90% Al	2,91	1,54	0,65
12	10% лігатура 12 - 90% Al	2,83	1,66	0,70
13	10% лігатура 13 -90% Al	2,81	2,19	0,91
14	10% лігатура 14 - 90% Al	2,84	2,01	0,77
15	10% лігатура 15 - 90% Al	2,95	1,98	0,95
16	10% лігатура 16 - 90% Al	2,88	1,96	0,94

Абразивну стійкість отриманих сплавів визначали на свердлильному станку при навантаженні 1кг з використанням корундового абразивного круга протягом 5 хвилин. При збільшенні тривалості проведення дослідження спостерігається «засалювання» абразивного круга.

Аналіз результатів, приведених в таблиці 4 показав, що всі зразки створених композитів з участю синтезованої лігатури, що містить вуглевімісні сполуки та утворені взаємодією нанорозмірних карбідів з порошковими металами, суттєво переважають за стійкістю до абразивного зношування в порівнянні з сплавленим алюмінієм. В окремих випадках така перевага складає більш ніж у 9 разів, що свідчить про фазові та структурні відмінності. Перш за все це пов'язано з високою дисперсністю зеренної структури сформованих композитів та реалізацією твердих розчинів, що суттєво впливають на твердість. Крім того, в структурі сплавлених металокомпозитів рівномірно розподіляються високодисперсні карбідні утворення пластинчатої та кулястої форми, забезпечуючи високу стійкість до абразивного зношування.

Таблиця 4

Зношування металевих композитів на основі Al, утворених з додаванням лігатури, після сплавлення при 900 °С протягом 30 хв у вакуумі.

№п/п	Склад % (мас.)	Абсолютна втрата ваги, Δm , г	Відносна втрата ваги, $\Delta m/m$, %
1	2	3	4
1	10% лігатура 1 + 90% Al	0,240	4,16
2	10% лігатура 2 + 90% Al	0,524	7,41
3	10% лігатура 3 + 90% Al	0,224	3,41
4	10% лігатура 4 + 90% Al	0,105	1,39
5	10% лігатура 5 + 90% Al	0,270	3,68
6	10% лігатура 6 + 90% Al	0,132	1,63

7	10% лігатура 7 + 90% Al	0,205	2,51
8	10% лігатура 8 + 90% Al	0,09	1,25
9	10% лігатура 9 + 90% Al	0,151	2,26
10	10% лігатура 10 + 90% Al	0,146	2,59
11	10% лігатура 11 + 90% Al	0,346	5,65
12	10% лігатура 12 + 90% Al	0,166	2,89
13	10% лігатура 13 + 90% Al	0,112	1,47
14	10% лігатура 14 + 90% Al	0,213	2,33
15	10% лігатура 15 + 90% Al	0,185	2,49
16	10% лігатура 16 + 90% Al	0,242	3,27
	99,8 % Al	0,372	11,71

Висновки. Взаємодія нанорозмірних карбідів з порошком алюмінію в умовах високотемпературного нагріву порошкових сумішей призводить до формування вуглевмісних фаз та вуглецю зі складною структурою типу скелетону. Рентгенографічний аналіз синтезованих високодисперсних вуглевмісних сполук виявив їх складний структурний стан, що зумовлений впливом атомів середовища та формоутворенням багатокомпонентних фаз твердих розчинів.

Сплавлення порошкових сумішей алюмінію з синтезованим вуглевмісним продуктом скелетонного типу забезпечує формування високооднорідної структури металокомпозитів, що характеризуються дисперсним розміром зерен і високодисперсними включеннями карбідів.

Створені метало композити на основі алюмінію характеризуються високими значеннями твердості та міцності без проведення додаткових термообробок за рахунок формування евтектичних утворень в металевій матриці. Висока зносостійкість сформованих металокомпозитів забезпечується рівномірним розподілом високодисперсних карбідних утворень як кулястої, так і пластинчастої форми.

Список використаних джерел:

1. Presser V. Carbide-Derived Carbons – From Porous Networks to Nanotubes and Graphene / V. Presser, M. Neon, Y. Gogotsi // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – Vol. 21, № 5. – P. 810–833.
2. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.И. Алюмоматричные композиционные материалы антифрикционного назначения // *Материалы международной конференции «Материалы, технологии, инновации для индустрии 07»*, - Болгария 2007г,
3. Чернышова Т.А., Болотова Л.К., Калашников И.Е., Кобелева Л.И., Модификация структуры алюмоматричных композитов с добавками тугоплавких наночастиц // *Материалы 5 международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий»*, 22-26 сентября 2008г. Большая Ялта, Жуковка, Крым, Украина
4. H. Liu, U. Madaleno, T. Shinoda, Y. Mishima and T. Suzuki. Interfacial reaction and strength of SiC fibres coated with aluminium alloys. // *Materials Science*, - 1984, 19,- P. 3107-3114.

Рецензенти:

Устінов А.І., зав. від. Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, д.ф.-м.н.

Волощенко С.М., Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,

д.т.н.

Стаття надійшла до редакції 23.04.2019