
ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАБОТКА РАСПЛАВОВ

УДК 669.131.6:546.22:546.56

И. В. Олексенко, Е. А. Марковский, В. П. Гаврилюк

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ВЛИЯНИЕ МИКРОПОРОШКОВ Al_2O_3 И AlN КАК МОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРОГО ЧУГУНА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ И СЕРОЙ

Проведены дополнительные эксперименты с добавками в сплавы порошков Al_2O_3 и AlN с целью изучения влияния на свойства сплавов на основе $C4CuS$ модифицирования микропорошками.

Ключевые слова: сплав, структура, сульфид, модифицирование, микролегирование, износостойкость.

Проведено додаткові експерименти з добавками в сплави порошоків Al_2O_3 і AlN з метою вивчення впливу на властивості сплавів на основі $C4CuS$ модифікування мікропорошками.

Ключові слова: сплав, структура, сульфід, модифікування, мікролегування, зносостійкість.

In order to continue work on the effect on the properties of alloys based on $C4CuS$ micropowders modification, further experiments were conducted with the additives in the alloy powders of Al_2O_3 and AlN .

Keywords: alloy structure, sulfide, modification, microalloying, wear.

В работе [1] изложены результаты влияния модифицирования микропорошком TiN сплава на основе $C4CuS$. Было установлено, что введение в расплав сплава $C4CuS$ микропорошка TiN (дисперсность 0,05-0,5 мкм) массовой долей 0,1 % оказывает существенное влияние на твердость сплава в целом, на химический состав и микротвердость всех фаз, входящих в структуру сплавов в литом, закаленном и отожженном состояниях. Это, в свою очередь, оказало влияние на значительное повышение износостойкости сплавов в условиях граничного трения при высоких нагрузках на поверхность трения (200 кг/см²).

С целью расширения данных о влиянии микропорошков на свойства сплавов $C4CuS$ были дополнительно проведены эксперименты с добавками в сплавы порошков Al_2O_3 и AlN .

В табл. 1 приведены усредненные данные химического состава сплавов $C4CuS$ + Al_2O_3 и $C4CuS$ + AlN . Структуры сплавов в литом состоянии приведены на рис. 1-4. Структура двух сплавов аналогична по фазовому составу и состоит из матрицы, карбидов, ϵ -Cu фазы и сульфида. Кроме того, в сульфиде и медной фазе зафиксированы включения частиц микропорошков.

Сульфидная фаза во всех сплавах имеет компактную, почти сферическую форму. Размеры включений сульфидов – от 20 до 400 мкм.

Таблица 1. Химический состав сплавов

Элементы	СЧCuS + Al ₂ O ₃	СЧCuS + AlN
C	3,00	2,96
Al	0,24	0,52
Si	0,98	1,75
P	0,20	0,43
Mn	0,31	0,25
Fe	88,00	84,46
Cu	8,29	6,84

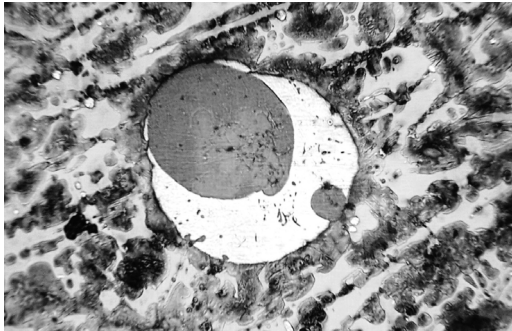


Рис. 1. Структура литого сплава СЧCuS + Al₂O₃ (после травления), x200

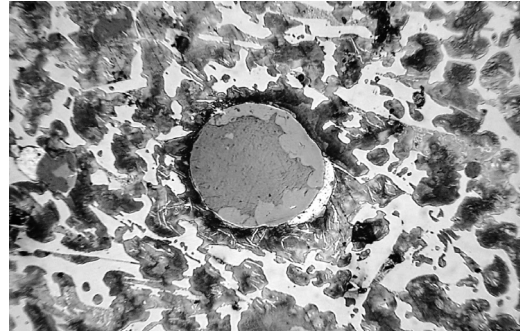


Рис. 2. Структура литого сплава СЧCuS + AlN (после травления), x200

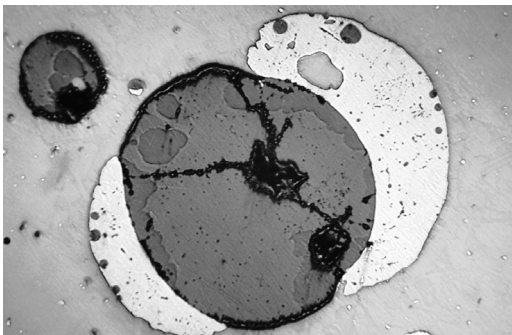


Рис. 3. Структура литого сплава СЧCuS + Al₂O₃ (без травления), x400

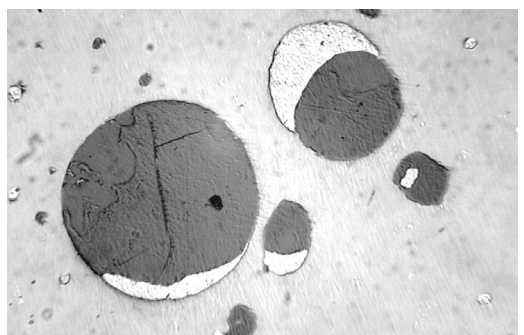


Рис. 4. Структура литого сплава СЧCuS + AlN (без травления), x400

Включения ϵ -Cu фазы, в основном, являются оторочками сульфидов, однако имеются и отдельные включения меди как внутри сульфида, так и в матрице сплавов.

Одинаковая структура сплавов с различными порошковыми модификаторами дает практически одинаковую макротвердость сплавов. Так, сплав СЧCuS + Al₂O₃ имеет твердость 420 НВ, СЧCuS + AlN – 460 НВ. Небольшая разница в твердости объясняется некоторым отличием в микротвердости фаз (табл. 2), а также количеством карбидной и медистой фаз, что, в свою очередь, может быть связано с влиянием модифицирующих добавок микропорошков. В табл. 3 приведены усредненные значения химического состава фаз сплавов.

По данным усредненного химического состава фаз для сплавов с различными добавками микропорошков следует сделать следующие выводы.

Характерная особенность матрицы состоит в том, что в ней сосредоточена значительная часть кремния. Во всех случаях в виде примесей фосфора и серы,

Таблица 2. Микротвердость фаз

Фаза	Микротвердость, кг/мм ²	
	СЧCuS + Al ₂ O ₃	СЧCuS + AlN
Матрица	425	469
Карбид	703	885
Сульфид	187	215
ε -Cu	113	112

Таблица 3. Усредненный химический состав фаз сплавов

Элемент	Химический состав, массовая доля, %	
	СЧCuS + Al ₂ O ₃	СЧCuS + AlN
матрица		
Al	0,10	0,18
Si	1,00	1,54
P	0,01	0,03
S	0,05	0,08
Mn	0,08	0,12
Fe	90,27	89,93
Cu	4,20	3,80
карбид		
Al	0,04	0,16
Si	0,15	0,31
P	0,00	0,02
S	0,00	0,00
Mn	0,02	0,03
Fe	99,55	98,90
Cu	0,03	0,06
сульфид		
Al	0,45	0,82
Si	0,12	0,30
P	0,05	0,00
S	29,21	26,38
Mn	18,19	14,93
Fe	5,95	9,06
Cu	46,02	48,40
ε - Cu		
Al	0,12	0,21
Si	0,36	0,61
P	0,00	0,04
S	0,44	0,51
Mn	0,04	0,09
Fe	3,80	2,62
Cu	95,96	95,85

присутствует медь в пределах растворимости. Однако, следует отметить, что металлическая матрица в зависимости от взаимного расположения фаз: матрица, карбид, сульфид, ϵ -Cu, во всех случаях имеет неоднородный состав, поэтому получить точные количественные данные о составе фаз в чистом виде практически невозможно.

Все же общая тенденция состава фаз фиксируется. Состав карбидной фазы у всех сплавов практически одинаков и имеет разбежность в пределах одного процента. На микротвердость карбида, по-видимому, оказывает влияние соотношение количества кремния, марганца и меди для сплавов $\text{C4CuS} + \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{C4CuS} + \text{AlN}$.

Модифицирующие добавки микропорошков оказывают основное влияние на состав сульфида и несколько меньшее – на ϵ -Cu-фазу. Данные микроспектрального анализа подтвердили и тот факт, что основная часть микропорошков сосредоточена в сульфидах и частично в медной оторочке сульфида и отдельных включениях ϵ -фазы.

Данные микроспектрального анализа, к сожалению, не позволили определить интенсивность процесса диссоциации соединения Al_2O_3 и AlN и растворения элементов в соответствующих фазах сплава.

Структура сульфидной фазы с микропорошками аналогично сплавам без добавок микропорошков имеет сложное строение. На рис. 5 приведена структура сульфида с медной оторочкой, где видны, в основном, три зоны с характерным химическим составом. Черные фрагменты сульфида содержат максимальное количество железа (~30 %), более светлые – сульфид практически на основе марганца (> 43 %), серого цвета сульфид на основе меди (66 %). По этой структуре можно определить порядок затвердевания фаз. Приближаясь по температуре к ликвидусу, кристаллизуются первичные карбиды, далее – эвтектика. По мере формирования карбидо-матричного каркаса структуры и сегрегации медных и сульфидных кластеров в связи с ограниченной растворимостью в железе меди и серы, по-видимому, кристаллизуются одновременно медная и сульфидная фазы. На такой порядок кристаллизации также указывает и то, что в этих фазах, в основном, сегрегируют частицы Al_2O_3 , которые практически не смачиваются железной основой расплава чугуна.

В сплаве $\text{C4CuS} + \text{AlN}$ аналогично наблюдаются включения сферической формы сульфидов, имеющих медную оторочку (рис. 6). Однако, основной массой сульфида является сульфид на основе меди (массовая доля 67 %) с небольшим содержанием железа (массовая доля 5,2 %) и марганца (массовая доля 1,2 %). В данном случае можно предположить, как и при применении в качестве порошкового

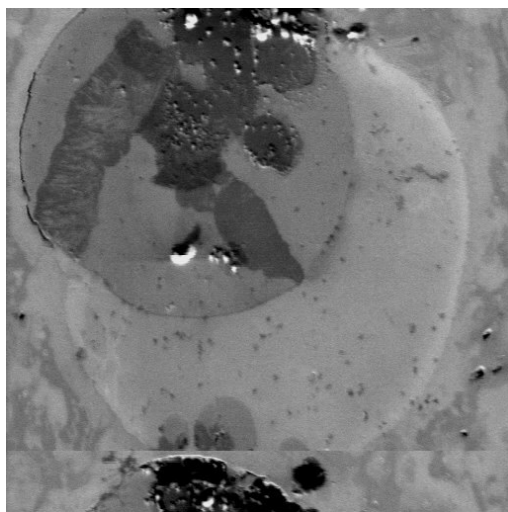


Рис. 5. Структура сульфидной и медной фаз в сплаве $\text{C4CuS} + \text{Al}_2\text{O}_3$ в отраженных электронах, $\times 400$

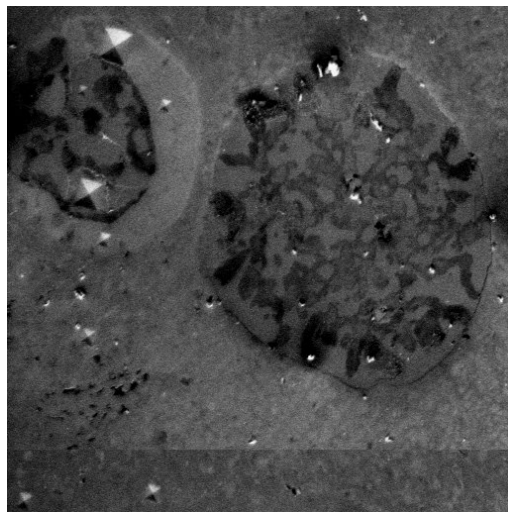


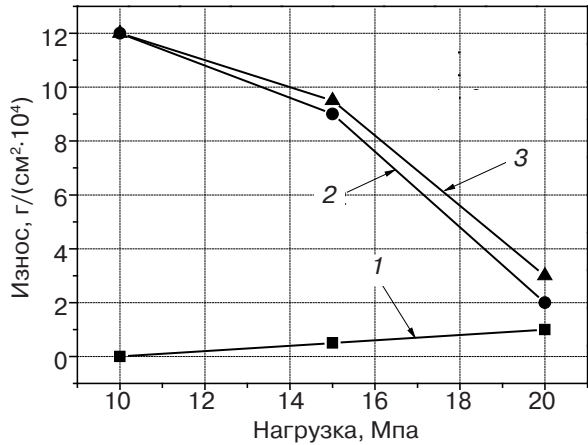
Рис. 6. Структура сульфидной и медной фаз в сплаве $\text{C4CuS} + \text{AlN}$ в отраженных электронах, $\times 200$

модификатора нитрида титана (TiN), что на химический состав фаз сплава с AlN частично влияет растворение нитрида. Разный химический состав фрагментов, составляющих сульфид и их объемное количество, оказывает воздействие на твердость этой фазы (табл. 2).

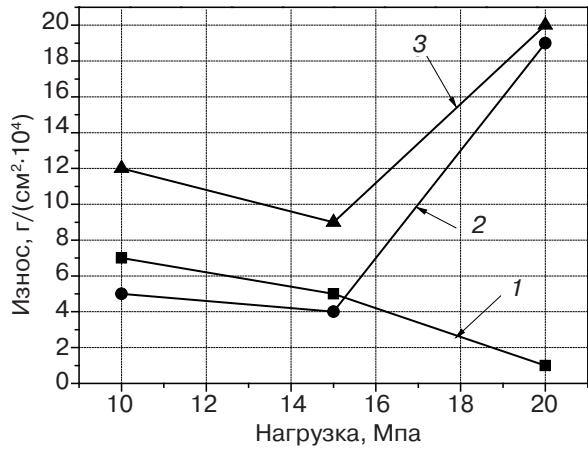
Отмеченные структурные особенности изучаемых сплавов оказывают влияние на износостойкость пар граничного трения в среде машинного масла. В качестве контртела во всех экспериментах использовали сталь марки Ст5, закаленную на твердость 45-50 HRc.

На рис. 7 приведены данные по изнашиванию составляющих и пары трения в зависимости от нагрузки. Для сравнения данных износостойкости пар трения со сплавами С4СuS + Al₂O₃, С4СuS + AlN приведена износостойкость пары трения со сплавом С4СuS + TiN. Для всех пар трения характерна высокая износостойкость опытных сплавов на основе чугуна С4СuS с добавкой в качестве модифицирующих присадок порошков оксидов и нитридов металлов. В то же время сплав с оксидом при нагрузках 10 и 15 МПа имеет повышенный износ контртела, а сплав с нитридом – на уровне износостойкого сплава. При нагрузке 20 МПа износ контртела в парах со сплавами оксидного модифицирования уменьшается. В таком поведении пар трения в зависимости от нагрузки при граничном трении может оказывать влияние проявление эффекта микрорезания твердыми микрочастицами.

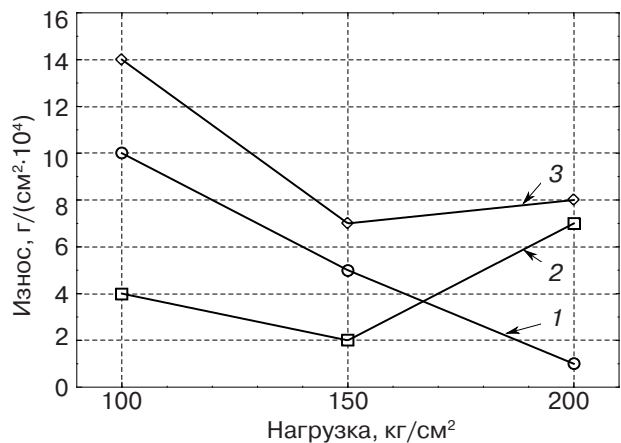
В зависимости от температуры отжига можно получить определенную степень графитизации структуры опытных сплавов, которые в литом состоянии имеют структуру белых половинчатых чугунов.



а



б



в

Рис. 7. Износ пар трения в зависимости от нагрузки при граничном трении пары трения: а – С4СuS + Al₂O₃; б – С4СuS + AlN; в – С4СuS + TiN; 1 – литой сплав; 2 – контртело; 3 – суммарный износ

Так, для сплава $\text{С4CuS} + \text{Al}_2\text{O}_3$ при температурах отжига 850°C и выше происходит значительный распад первичных карбидов с выделением точечных и розеточных включений графита, а при температуре 950°C – полный распад карбидной фазы.

В табл. 4 даны значения макротвердости сплавов и микротвердости основных фаз. Макротвердость, в основном, коррелирует с показателями микротвердости матрицы и карбида, а также зависит от количества (соотношения) основных фаз сплавов.

Таблица 4. Микротвердость фаз сплавов $\text{С4CuS} + \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{С4CuS} + \text{AlN}$ после отжига при температурах отжига и времени выдержки 30 мин

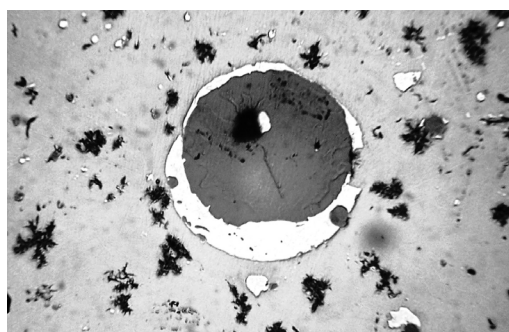
Фаза	Микротвердость, кг/см ²											
	сплав $\text{С4CuS} + \text{Al}_2\text{O}_3$, температура $^\circ\text{C}$						сплав $\text{С4CuS} + \text{AlN}$, температура, $^\circ\text{C}$					
	литой	750	800	850	900	950	литой	750	800	850	900	950
Матрица	425	470	482	449	487	430	479	470	410	430	480	502
Карбид	730	790	873	723	743	–	885	790	1200	1000	850	–
Сульфид	185	203	237	208	230	152	215	247	174	213	222	170
$\varepsilon\text{-Cu}$	113	117	125	123	107	104	112	120	122	145	151	178
Макротвердость, НВ												
	420	410	430	380	328	200	460	435	445	445	430	280

Для оценки влияния отожженной структуры сплавов на базе С4CuS , дополнительно модифицированных микропорошками на износостойкость пар трения, были взяты образцы сплавов после отжига при температуре 900°C и длительностью 50 мин с целью полной графитизации первичных карбидов.

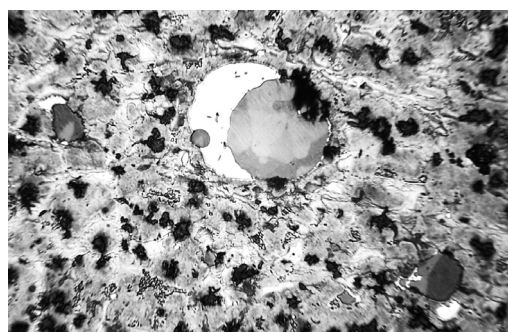
На рис. 8 и 9 представлены структуры образцов, прошедших испытание на износ в условиях граничного трения.

В сплаве $\text{С4CuS} + \text{AlN}$ количество и размер графитовых включений больше, чем у сплава $\text{С4CuS} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, графит в первом сплаве выделился в виде компактных включений розеточного типа, включения графита во втором сплаве – в виде отдельных скоплений мелкодисперсных чешуек графита. Средняя твердость сплавов почти одинаковая: $\text{С4CuS} + \text{AlN}$ – 240 НВ, $\text{С4CuS} + \text{Al}_2\text{O}_3$ – 245 НВ. Твердость сплавов определяет твердость матрицы, которая в данном случае является для двух сплавов мелкодисперсным сорбитом.

На рис. 10 показаны графики зависимостей интенсивности износа, составляющих пару трения со сплавами, модифицированными микропорошками Al_2O_3 и AlN в зависимости от нагрузки.



а



б

Рис. 8. Структура сплава $\text{С4CuS} + \text{AlN}$ после отжига при температуре 900°C , время выдержки 50 мин: а – без травления; б – после травления, $\times 200$

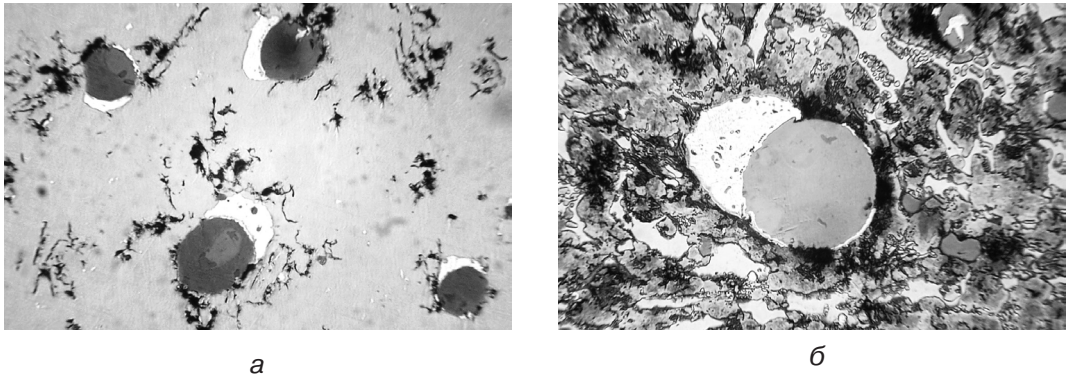


Рис. 9. Структура сплава С4CuS + Al₂O₃ после отжига при температуре 900 °С, время выдержки 50 мин: а – без травления; б – после травления, х 200

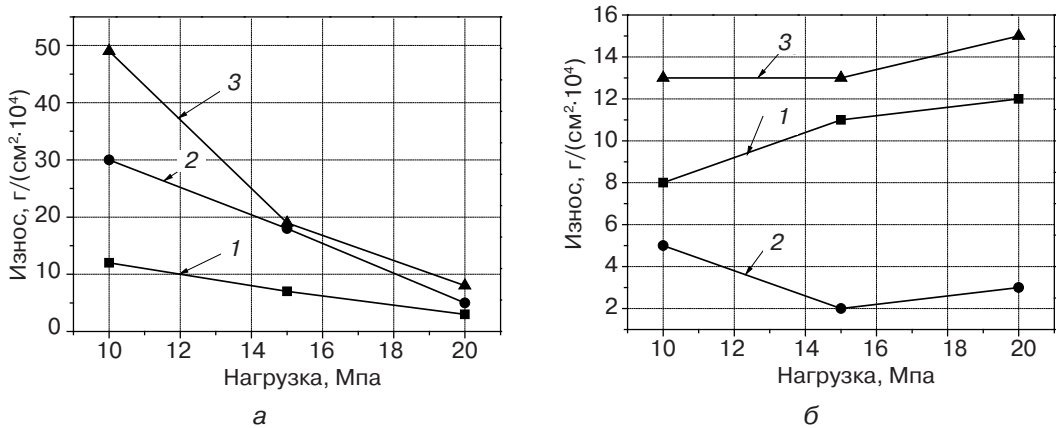


Рис. 10. Износ пар трения в зависимости от нагрузки при граничном трении: а – С4CuS + A₂O₃; б – С4CuS + AlN; 1 – отожженный сплав; 2 – контртело; 3 – суммарный износ

Пара С4CuS + AlN_{отож} – Ст5_{зак} имеет интенсивность изнашивания в сумме, которая практически не зависит от нагрузки. Кроме этого интенсивность изнашивания износостойкого сплава С4CuS + AlN_{отож} примерно в 3 раза выше контртела Ст5_{зак}. Это можно объяснить тем, что в структуре сплава после распада первичной карбидной фазы выделилось значительное количество графита, а также уменьшилась твердость сульфидной фазы. Отсутствие жесткого каркаса структуры привело к значительному падению сопротивления поверхности трения к деформированию под нормальной и сдвиговой нагрузках. Для пары трения С4CuS + Al₂O_{3отож} – Ст5_{зак} зависимость изнашивания от нагрузки имеет другую тенденцию. С ростом нагрузки интенсивность изнашивания пары трения уменьшается, в том числе как для сплава, так и контртела. Во всем интервале нагрузок интенсивность изнашивания сплава меньше износа контртела. Отличие в изменении износа пар трения со сплавами, имеющими отожженные структуры, можно качественно объяснить структурными различиями. Так, в сплаве С4CuS + Al₂O_{3отож} после отжига сохраняются карбидный каркас и высокая твердость сульфида (графитовых включение немного), а все это, в зависимости от деформации поверхностного рабочего слоя металла, оказывает воздействие на избирательную интенсивность изнашивания фаз сплава и, в целом, на величину внешней нагрузки.

В табл. 5 приведены средние показатели износа пар трения со сплавом типа С4CuS, дополнительно легированных и модифицированных различными элементами и микропорошками.

Таблица 5. Средние значения интенсивности изнашивания пар трения со сплавами типа СЧCuS различного легирования и модифицирования

Нагрузка, кг/см ²	Пара трения	Интенсивность износа пары трения, 10 ⁴ . (г/см ²)											
		СЧCuS+Al _{лит}	СЧCuS+Cr _{лит}	СЧCuS+Ti _{лит}	СЧCuS+Ti _{лит} +Ti _{лит}	СЧCuS+TiN _{лит}	СЧCuS+TiN _{лит} +TiN _{лит}	СЧCuS+TiN _{отож}	СЧCuS+Al ₂ O ₃ _{зат}	СЧCuS+Al ₂ O ₃ _{зотож}	СЧCuS+AlN _{лит}	СЧCuS+AlN _{отож}	БрОФ 10-1
100	сплав	5,0	1,0	2,0	10,0	5,0	8,0	0,0	12,0	7,0	8,0	12,0	12,0
	Ст5 _{зак}	8,0	6,0	4,0	4,0	30,0	24,0	12,0	30,0	5,0	5,0	3,0	3,0
	Σ	13,0	7,0	6,0	14,0	35,0	32,0	12,0	42,0	12,0	13,0	15,0	15,0
150	сплав	1,0	1,0	1,0	5,0	4,0	4,0	0,5	7,0	5,0	11,0	16,0	16,0
	Ст5 _{зак}	6,0	10,0	6,0	2,0	4,0	6,0	9,0	12,0	4,0	2,0	3,0	3,0
	Σ	7,0	11,0	7,0	7,0	8,0	10,0	9,5	19,0	9,0	13,0	19,0	19,0
200	сплав	1,0	1,0	4,0	1,0	3,0	4,0	1,0	3,0	1,0	12,0	12,0	12,0
	Ст5 _{зак}	4,0	13,0	7,0	7,0	5,0	5,0	2,0	5,0	19,0	3,0	3,0	3,0
	Σ	5,0	14,0	11,0	8,0	8,0	9,0	3,0	8,0	20,0	15,0	15,0	15,0

Данные по износу пар трения со сплавом СЧCuS + TiN взяты из статьи [1], а по легированным сплавам из [2]. Следует отметить, что при нагрузках 150 и 200 кг/см² (15, 20 МПа), практически, все испытанные сплавы имеют высокую износостойкость, величина износа не превышает 10 · 10⁴ г/см², кроме отожженного сплава СЧCuS + AlN, который имеет минимальную твердость 240 НВ. Наибольшую износостойкость пар трения при этих нагрузках показали сплавы СЧCuS + TiN во всех трех структурных состояниях, при этом обеспечивается минимальный износ контртела из закаленной стали 5.

Высокую износостойкость пар трения показали также сплавы СЧCuS + Al, СЧCuS + Ti, а также литой сплав СЧCuS + Al₂O₃, при нагрузке 100 кг/см² – пары трения СЧCuS + Cr, СЧCuS + Ti; СЧCuS + AlN_{лит} и СЧCuS + AlN_{отож}.

Исходя из полученных результатов, можно отметить широкую возможность выбора состава износостойкого сплава на основании параметров работы пары трения. Сравнение данных по износу пар трения с опытными сплавами и пар трения с бронзой марки БрОФ10-1 дает основание сделать вывод, что разрабатываемые сплавы являются качественными заменителями дефицитных сплавов на основе меди и в ряде случаев обеспечивают повышение долговечности пар трения в несколько раз.



Список литературы

1. Олексенко И. В., Марковский Е. А., Гаврилюк В. П. Влияние модифицирования микропорошком TiN на особенности структуры сплавов типа СЧCuS и триботехнические свойства // Процессы литья. – 2012. – № 1. – С. 41-49.
2. Олексенко И. В. Влияние дополнительного легирования сплава на основе чугуна с медью и серой (СЧCuS) на структуру, износ и массоперенос при внешнем трении // Там же. – 2012. – № 2. – С. 58-67.

Поступила 28.05.2013