

## МЕХАНИЗМ УПРОЧНЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ ПРИ СПЕКАНИИ

А.С. Петросян<sup>1</sup>, С.Р. Папоян<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Государственный инженерный университет Армении (Политехник)

<sup>2</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Россия

Показаны процессы сплавообразования при спекании различных многокомпонентных порошковых систем. Приведены данные дифракционных исследований и кинетика объемной усадки порошковых медно-никелевых смесей. Представлены результаты полученных различными методами механических свойств композиционных материалов на основе Fe-Mo, предназначенных для работы узлов трения.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, спекание, усадка систем, гомогенизация, механические свойства, диффузия.

**Введение.** На практике большое применение имеют гетерофазные порошковые материалы, исходным сырьем для которых служат многокомпонентные смеси порошков. Энергетическим стимулом спекания этих объектов, кроме снижения избыточной поверхностной энергии, является снижение химического потенциала за счет выравнивания концентрационной неоднородности при растворении компонентов друг в друге, в результате чего образуются растворы или соединения. Спекание многокомпонентных систем можно классифицировать по характеру диаграмм состояния: системы с полной взаимной растворимостью элементов или компонентов (например, Cu-Ni, W-Mo, ZrC-NbC и др.), системы с ограниченной растворимостью элементов (Fe-C, Fe-Cu, WC-Co и др.), системы с маловзаимодействующими компонентами (W-Ag, Cu-C и др.), системы с образующимися соединениями (Ti-Fe, Mo-Ni и др.). Особенностью спекания многокомпонентных систем является возможность присутствия одной из фаз в жидком виде (например, системы WC-Co, Fe-Cu, TiC-Ni и др.).

**Методы исследования.** Методы порошковой металлургии (ПМ) позволяют получать практически любые композиции.

На рис. 1 показаны процессы сплавообразования при спекании порошков меди и никеля [1,2] по данным дифракционных исследований. Видно, что с повышением температуры и длительности спекания интерференционные максимумы смещаются все в большей степени.

Сначала образуется неоднородный твердый раствор, чистые компоненты постепенно исчезают, в результате гомогенизации происходит выравнивание концентраций до среднего состава. Процессы гетеродиффузии осуществляются за счет использования более тонких порошков (при этом существенно уменьшаются пути диффузии), удаления оксидных и других пленок, предотвращающих взаимную диффузию, применения исходных брикетов более высокой плотности (при этом увеличивается число контактов типа А-В). Наконец, процессы сплавообразования при спекании могут быть интенсифицированы за счет влияния активаторов типа никеля, который, например, в системе Мо-Сг способствует развитию зернограничной диффузии, повышая тем самым скорость массопереноса.

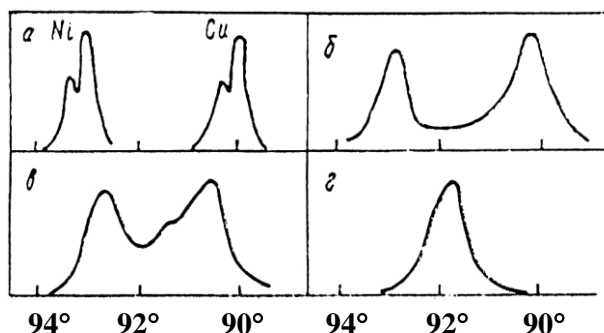


Рис. 1. Дифракционные пики (311) меди, никеля и их сплавов до (а) и после спекания смесей порошков (1:1) меди и никеля с размерами частиц ~ 100 мкм при 850 °С, 1 ч (б) и при 1050 °С, 1 ч (в) и 54 ч (г)

Неодинаковая диффузионная подвижность атомов при взаимной диффузии компонентов, что имеет место, например, при спекании смесей порошков, может привести к явлениям роста (а не усадки) за счет эффекта Френкеля – образования пор в компоненте с более высокой подвижностью атомов, когда избыточные вакансии, образовавшиеся в этом компоненте, не рассасываются и не проявляется эффект Киркендалла (сдвиг начальной границы контакта) (рис. 2). Типичной и хорошо изученной системой в этом отношении является система Cu-Ni.

На рис. 3 приведена кинетика усадки для медно-никелевых смесей различной концентрации. Характерно, что с повышением концентрации усадка падает. С увеличением времени уплотнение прогрессирует.

**Теоретические исследования.** Небольшие добавки никеля активируют спекание меди. В системе Cu-Ni парциальные коэффициенты диффузии существенно не одинаковы - медь диффундирует в никель значительно быстрее,

чем никель в медь; коэффициент взаимной диффузии  $\tilde{D}$  меняется при переходе от меди к никелю примерно на порядок.

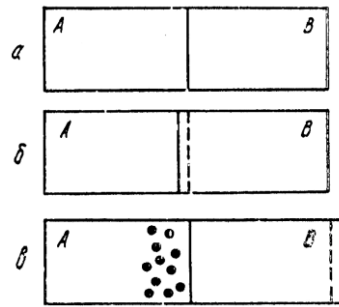


Рис. 2. Схема эффектов Киркендалла (б) и Френкеля (в) (а — исходное состояние двух веществ А и В с границей между ними) [1, 3]

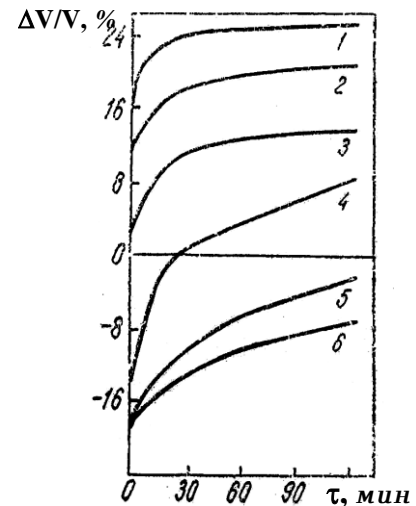


Рис. 3. Кинетика объемной усадки порошковых медно-никелевых смесей при 900 °С: 1 - Cu-5 Ni; 2 - Ni; 3 - Cu-90 Ni; 4 - Cu-38 Ni; 5 - Cu-48 Ni; 6 - Cu-57 Ni [2]

Принято различать следующие коэффициенты диффузии;  $D_i^*$  - коэффициент самодиффузии;  $\tilde{D}$  - коэффициент взаимной диффузии, равный

$$\tilde{D} = D_A c_B + D_B c_A, \quad (1)$$

где  $D_A, D_B$  - коэффициенты диффузии компонентов А и В соответственно;  $c_A, c_B$  - их концентрации;  $D^{\text{эф}}$  - эффективный коэффициент диффузии, вводимый для рассмотрения диффузионно-контролируемых процессов в сплавах и соединениях. Для двухкомпонентных фаз этот коэффициент записывается в виде

$$D^{\text{эф}} = \frac{D_A^* D_B^*}{c_B D_A^* + c_A D_B^*} g \quad (g_a = g_b), \quad (2)$$

где  $g$  - термодинамический фактор.

Если диффузионная подвижность одного из компонентов в сплаве или соединении существенно велика, например, подвижность элементов внедрения, то при условии  $D_B^* > D_A^*$  формула упрощается:

$$D^{\text{эф}} \sim \frac{1}{c_A} D_A^* g, \quad (3)$$

т.е. скорость диффузионно-контролируемых процессов (например, спекания, ползучести и др.) определяется в данном случае скоростью диффузии медленно диффундирующего элемента.

Выражение (2) записано из условия неизменности химического состава при протекании диффузионно-контролируемых процессов. Если это условие не накладывалось, т.е. в силу различной диффузионной подвижности компонентов состав при спекании или ползучести может меняться, то при  $D_B^* > D_A^*$  выражение  $D^{\text{эф}}$  принимает вид

$$D^{\text{эф}} \sim g^2 D_B^*. \quad (4)$$

Развитие процессов гетеродиффузии на контактах медных и никелевых порошков сопровождается появлением пор, но с увеличением длительности спекания уплотнение становится более заметным.

Концентрационный ход усадки в смесях компонентов, образующих диаграммы состояния с ограниченной растворимостью и с образованием промежуточных фаз, может быть самым разнообразным. В пределах однофазных областей гомогенности добавки легирующих элементов могут как повышать, так и снижать уплотнение в зависимости от изменения диффузионной подвижности и других факторов. В двухфазных областях изменение уплотнения носит большей частью монотонный характер, однако при определенных условиях (мелкозернистая двухфазная структура) может наблюдаться существенное повышение усадки, что связано с проявлением эффекта сверхпластичности.

С эффектом сверхпластичности связывают также и существенное изменение плотности при спекании вольфрама в результате влияния мелких добавок никеля (сотые доли процента) [3]. Никель легко диффундирует по поверхности вольфрамовых порошков и межзеренным границам, что приводит к созданию в поверхностных слоях порошков условий для высокой диффузионной подвижности, т.е. активируется взаимное скольжение частиц. Идея решающей роли в усадке активного состояния поверхностных слоев частиц была высказана в работе [4] (рис. 4). Добавки никеля и кобальта в этих опытах вводились методом химического смещения, т.е. обеспечивалось

равномерное распределение легирующих элементов по поверхности порошков железа.

Спекание порошков соединений (карбидов, боридов, нитридов и др.) и сплавов по своим особенностям практически ничем не отличается от спекания однокомпонентных систем. Следует только иметь в виду, что в расчетных формулах необходимо использовать эффективный коэффициент диффузии, определяемый по формулам (2)–(4).

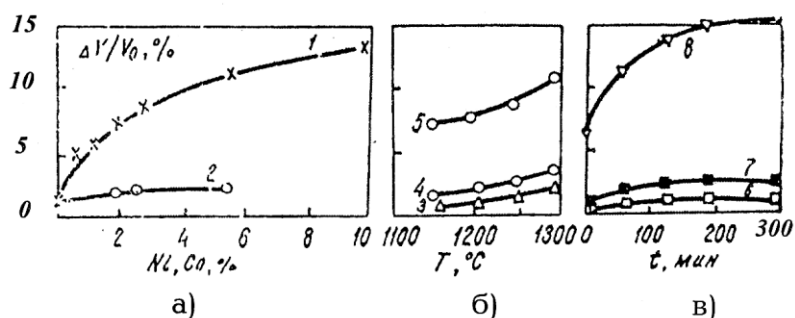


Рис. 4. Объемная усадка порошковых прессовок: а —железо с добавкой Ni (1) и Co (2), 1200 °С,  $t=1$  ч; б —железо без добавок (3), с добавкой 1,8 % Co(4) и 1,9 % Ni (5),  $t=1$  ч; в —железо без добавок (6), с добавкой 5,2 % Co(7), 5,5 % Ni (8) [4]

При спекании многокомпонентных систем практически всегда возникает вопрос степени гомогенности спеченных сплавов. Теоретически эти вопросы рассмотрены в [2]. Длительность гомогенизации оценена в виде  $t \sim d^2/\tilde{D}$ , где  $d$  - средний диаметр частиц,  $\tilde{D}$  - коэффициент взаимной диффузии. Приведенное соотношение справедливо для эквиатомных концентраций, когда пути диффузии соизмеримы с размерами порошковых частиц. Для других составов продолжительность гомогенизации будет гораздо больше.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** В настоящее время методами порошковой металлургии в основном изготавливают материалы антифрикционного назначения на основе железа, меди и их сплавов. Спеченные материалы по своим физико-механическим свойствам значительно уступают литейным сплавам, но по эксплуатационным свойствам, в особенности по износостойкости, они превышают их [5].

Из опыта многолетних работ следует, что срок службы подшипников, изготовленных из порошковых сплавов на основе железа и меди, как правило, в 1,5...3,0 раза превышает срок службы подшипников скольжения и качения, изготовленных из бронзы, латуни, чугуна, стали. Более высокой степени свойств узлов трения можно достигнуть применением спеченных порошковых композиционных материалов, которые изготавливаются из высоколегирован-

ных сплавов на основе железа и меди, легированных молибденом, хромом, никелем и другими цветными металлами. Особый интерес представляют антифрикционные порошковые сплавы на основе железа, как, например, Fe-Mo, Fe-Mo-C, Fe-Cu-C и т.д., которые используются как для самосмазывающихся деталей, так и для деталей разных узлов, работающих в режимах граничного и сухого трения.

Выявлено, что при внесении в композиционные металлокерамические материалы твердых смазывающих веществ (графит, сульфиды, селениды и т.д.) в процессе эксплуатации существенно повышается износостойкость подшипниковых материалов и изделий, сохраняя неизменными размерную точность трущихся узлов. Деталь, содержащая твердую смазку, способна работать в условиях граничного и сухого трения. Это позволяет гарантировать антифрикционные композиционные материалы при изготовлении направляющих опор трения (втулок, вкладышей), поршневых пальцев и гусеничных лент, а также валов и зубчатых колес, работающих в условиях тяжелой нагрузки. Среди ряда пористых порошковых сплавов Fe-C, Fe-Mo-C, Fe-Cu-C, широко применяемых в промышленности, в этом плане менее исследованы сплавы на основе Fe-Mo.

В ЗАО "Горнометаллургический институт" Армении разработаны своеобразные технологии получения концентрата железа (70,5...71,0 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и молибденового ангидрида (MoO<sub>3</sub>), в основе которых лежат существующие технологии. Выбор композиции Fe-Mo обусловлен не только имеющимися в наличии сырьевыми материалами, но и тем, что новый разработанный класс хорошо связывается с технологиями порошковой металлургии. Кислоты Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и MoO<sub>3</sub> получены из армянских руд железа и молибдена. Сплавы Fe-Mo служат основой для антифрикционных и инструментальных сталей.

В табл. 1 приведены прочностные свойства спеченных порошковых сплавов Fe-Mo. Беспористые сплавы получены экструдированием. Сплавы Fe-Mo, имеющие до 3% Mo, являются чисто ферритными, а сплавы с 3...35% Mo содержат интерметаллидные соединения. Согласно данным табл. 1, в конструкции сплава ПМ-6,2 имеются  $\alpha$  фаза ( $H_{\mu} = 2000...2200$  МПа) и  $\varepsilon$  фаза, которой соответствует интерметаллидное соединение Fe<sub>2</sub>Mo ( $H_{\mu} = 6000...8000$  МПа) [6].

Исследовано воздействие технологических факторов на качество легированных металлических порошков. Обнаружено, что для низко- и

среднелегированных металлических порошков оптимальными температурой и длительностью диффузионного обогащения считаются соответственно 1150°C и 1,5...3,5 ч, а для высоколегированных – 1150...1200°C и 4,5...5,0 ч. Одним из преимуществ металлоокисной технологии является возможность регулирования содержания углерода в металлопорошке в пределах 0,1...1,6%.

Таблица 1

Механические свойства спеченных порошковых сплавов  
<Fe-Mo> (1150...1200°C с 2 ч H<sub>2</sub>)

Порошковый сплав	Пористость П, %	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	НВ, МПа	Объемная усадка, %
ПМ-1,3	0	472	18,3	1420	-
	21,5	198	5,0	810	10,0
ПМ-6,2	0	685	13,6	2060	-
	16,1	364	8,7	1360	12,5

Комбинирование антифрикционных свойств сплавов FeMo-FeS-MoS<sub>2</sub> (обрабатываемость, низкий коэффициент трения) позволяет значительно улучшить износостойкость тройных сплавов Fe-Mo-C, FeMo-FeS-Cu. Кроме самосмазывающих свойств, эффективность применения MoS<sub>2</sub> обусловлена также упрочнением металлической основы материала. Исходя из этого, нами выбраны сплавы железа и ферромолибдена, легированные углеродом (С), серой (S) и медью (Cu).

Технология изготовления спеченных многокомпонентных образцов с размерами 20x15 и предварительной пористостью П=20% представлена на рис. 5.

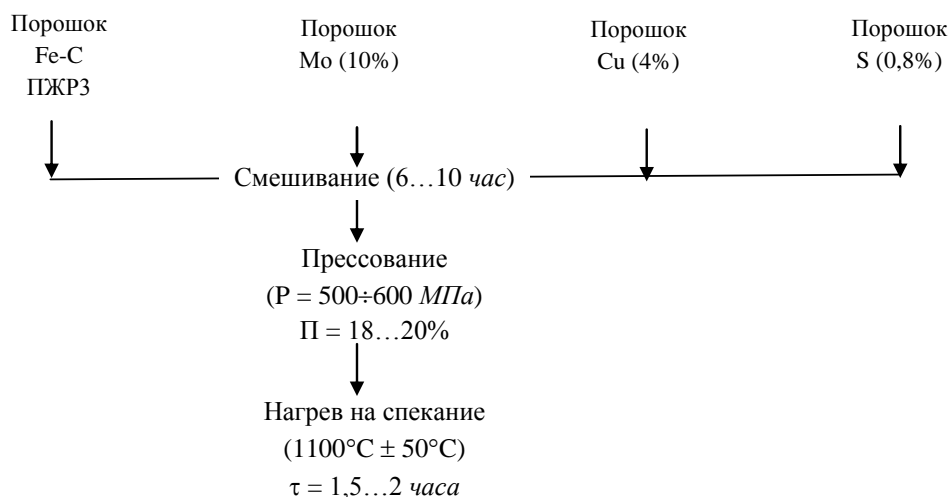


Рис. 5. Технология получения многокомпонентных спеченных образцов

Результаты пробных экспериментов (образцы 1,2,3) показали, что чем больше процентное содержание углерода, тем выше механические свойства композита. Это объясняется тем, что при спекании образуются карбидные фазы и сульфиды железа и молибдена, что, соответственно, увеличивает твердость и прочность композиционного материала (рис. 6а).

На рис. 6 показаны микроструктуры композиционного материала Fe-10%Mo-4%Cu-3%C-0,8%S, где четко выражены карбидные фазы, твердые растворы железа и меди, а также интерметаллидные соединения (FeMo и Fe<sub>2</sub>Mo).

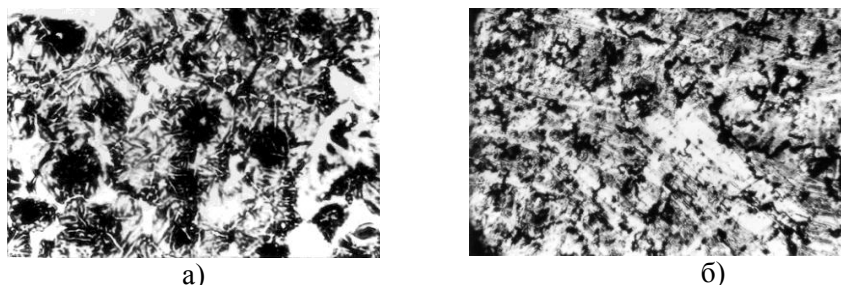


Рис. 6. Микроструктуры композиционного материала Fe-10%Mo-4%Cu-3%C-0,8%S: а - после спекания; б – после горячего прессования ( $T=1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{выд}} = 1\text{ час}$ ) ( $\times 250$ )

Первый образец ( $\varnothing 15 \times 20$ ): Fe+4%Cu +10%Mo+3%C +0,8%S, способ получения сплава - горячее прессование:  $T_{\text{сп}}=1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{выд}}=1\text{ час}$  и  $P=120\text{ МПа}$ , твердость полученного сплава  $\text{HB}=5976\text{ МПа}$  и  $\text{HRC}54$ .

Второй образец ( $\varnothing 15 \times 20$ ): Fe+4%Cu +10%Mo+1%C +0,8%S, способ получения сплава - спекание:  $T_{\text{сп}}=1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{выд}} = 1\text{ час}$ , твердость сплава после спекания  $\text{HRC}17$  и  $\text{HB}=1785\text{ МПа}$ .

Третий образец ( $\varnothing 15 \times 20$ ) Fe+10%Mo +3%C, способ получения сплава - спекание:  $T_{\text{сп}}=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{выд}}=2\text{ час}$ , твердость сплава после спекания  $\text{HRC}48$  и  $\text{HB}=4470\text{ МПа}$ .

В качестве сравнительных композиционных материалов были использованы Fe-С, Fe-Mo-С, FeMo-FeS-Сu, Fe-Mo-S. В известных литейных сталях количество молибдена ограничивается 1%, а в исследуемой нами шихте - в интервале 5,0...10%, что вполне достаточно не только для упрочнения ферритной фазы, но и для образования нужного количества сульфида молибдена по всему объему его равномерного распределения.

При проведении окончательных экспериментов предусматривалось получение легированных металлических порошков на основе ферромolibдена Fe-Mo+K° с термохимической обработкой компонентов. Применением механизмов протекающих реакций в результате термодиффузионного



обогащения получают высококачественные порошковые сплавы Fe-Mo+K° при содержании Mo и K° (Cu, C,S, MoS<sub>2</sub>) в интервале 0,5...5,0%. Дополнительное легирование медью, углеродом, серой и другими металлами осуществляется путем механического смешивания компонентов, т.е. изготовлением шихты. Процентные содержания компонентов приведены в табл. 2. Наличие отмеченных компонентов улучшает антифрикционные свойства полученных порошковых композиционных материалов, в особенности в условиях тяжелой нагрузки, в режимах как самосмазывания, так и граничного трения. Повышение антифрикционных характеристик обусловлено сложнолегированной матрицей с образованием дисперсных частиц твердых смазок, таких как сульфиды, оксиды и другие интерметаллидные соединения, которые упрочняют металлическую основу порошкового композиционного материала. Так, молибден способствует устойчивости структуры порошкового сплава, основываясь на особенности к термообработке, а также понижению коэффициента трения ( $\mu$ ) и износа (I).

Таблица 2

Исходный состав порошковой композиции

Состав	Состав компонентов, %					
	Cu	Mo	MoS <sub>2</sub>	S	C	Fe
1	2,0	5,0	-	-	0,8	Остальное
2	2,0	5,0	2,0	-	0,5	-'-
3	2,0	5,0	-	0,8	-	-'-

Легирование медью повышает выносливость подшипника Fe-Mo-Cu, Fe-Cu-C ( $PV=7$  МПа/м.с), теплопроводность композиционного материала обеспечивает жидкофазное спекание, что, в свою очередь, активизирует процесс структурообразования и снижает износ.

Для изготовления подшипников, работающих в условиях тяжелой нагрузки, также полезно введение углерода в интервале 0,5...0,8%.

Взяв за основу растворный (Fe[Mo], Fe[Cu]) и интерметаллидный (FeMo, Fe<sub>2</sub>Mo) механизмы упрочнения и добавляя матрицу <Fe-Mo> твердой смазки (S,C, MoS<sub>2</sub>), получают порошковые композиционные материалы антифрикционного назначения, работающие в условиях сухого трения.

Для определения антифрикционных свойств композиционного материала Fe+5%Mo+2%Cu+2%MoS<sub>2</sub>+0,5%С (состав 2, табл. 2) был разработан рабочий оптимальный режим для испытания на износ. В интервале давления  $P=18...30$  МПа,  $V=1$  м/с значения коэффициента трения ( $\mu$ ) и износа ( $j$ ) не превышают  $\mu=0,1$  и  $j=0,0034$  г/км, а механические свойства полученного сплава:  $\sigma_g = 470...490$  МПа,  $HВ = 1100...1280$  МПа и  $KС = 750...860$  кДж/кг.

**Заключение.** Наличие отмеченных компонентов улучшает антифрикционные свойства полученных порошковых композиционных материалов, особенно

в условиях тяжелой нагрузки, в режимах как самосмазывания, так и граничного трения. Повышение антифрикционных характеристик обусловлено сложнолегированной матрицей с образованием дисперсных частиц твердых смазок, таких как сульфиды, оксиды и другие интерметаллидные соединения, которые упрочняют металлическую основу порошкового композиционного материала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Герман Р.М.** Порошковая металлургия от А до Я. – М.: Интеллект, 2009. – 336 с.
2. **Скороход В.В., Солинин С.М.** Физико-металлургические основы спекания порошков. – М.: Металлургия, 1984. – 159 с.
3. **Гегузин Я.Е.** Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
4. **Андриевский Р.А.** Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. – М.: Металлургия, 2002. – 305 с.
5. **Петросян А.С.** Порошковая металлургия и технология композиционных материалов. – М.: Авторское издание, 2007. – 240 с.
6. **Манукян Н.В.** Порошковая металлургия на пороге 3000-летия. – Ереван: Тигран Мец, 2000. – 208 с.

*Поступила в редакцию 10.11.2013.  
Принята к опубликованию 16.04.2014.*

#### ԵՐԿԱԹԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ԵՌԱԿԱԼՎԱԾ ՀԻՄՔՈՎ ԲԱԶՄԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՓՈՇԵՆՅՈՒԹԵՐԻ ԱՄՐԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

**Հ.Ս. Պետրոսյան, Ս.Ռ. Պապոյան**

Ներկայացված են փոշեմետալուրգիական տարբեր բազմակոմպոնենտ համակարգերի կառուցվածքագոյացման գործընթացները: Բերված են պրիմ-նիկել համակարգերի դիֆրակցիոն հետազոտությունների տվյալները և ծավալային նստեցման մեխանիզմը: Ցույց են տրված շփման հանգույցներում աշխատելու համար նախատեսված տարբեր մեթոդներով ստացված Fe-Mo հիմքով փոշեկոմպոզիցիոն նյութերի մեխանիկական հատկությունները:

**Առանցքային բաներ.** կոմպոզիցիոն նյութեր, եռակալում, համակարգերի նստեցում, հոնոգենացում, մեխանիկական հատկություններ, դիֆուզիա:

#### A MECHANISM FOR HARDENING IRON AND COPPER - BASED MULTICOMPONENT POWDER MATERIALS AT SINTERING

**H.S. Petrosyan, S.R. Papoyan**

The processes of alloy formation at sintering various multicomponent powder materials are shown. The data of diffraction investigations and the volumetric shrinkage kinetics of powder copper-nickel mixtures are introduced. The results concerning the mechanical properties of iron-molybdenum-based composite materials obtained by different methods intended for the operation of the friction units are presented.

**Keywords:** composite materials, sintering, system shrinkage, diffusion annealing, mechanical properties, diffusion.