РАЗДЕЛ XII. МЕТАЛЛУРГИЯ

Довыденков В.А., Кобылина Е.В.

Влияние дополнительной термической обработки на свойства композиционного материала, полученного инфильтрацией

ООО «Наномет»

ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет»

(Россия, Йошкар-Ола)

doi: 10.18411/sr-10-04-2021-34

Аннотация

Работа посвящена изучению влияния дополнительной термической обработки на процессы формирования структуры и свойств материалов на основе железа и латуни, с целью повышения уровня физико-механических свойств.

Ключевые слова: Композиции, порошки железа, связующее, инфильтрация, псевдосплав, структура, прочность.

Инфильтрация пористых заготовок металлами является эффективным способом получения композиционных материалов с заданными свойствами. До сих пор исследования процессов инфильтрации таких материалов проводились на заготовках, полученных методом прессования и спекания порошков средней дисперсности (30-150 мкм). Вместе с тем, традиционные технологии имеют существенные ограничения по конфигурации изделий, такие как толщина стенок, форма отверстий, высота изделий и т.п., что снижает объем их производства. Данных ограничений можно избежать, если при изготовлении заготовок сложной формы использовать новые технологии порошковой металлургии, основанные на процессах литевого формования смесей из тонких порошков (менее 30 мкм) и связующего [1-5]. Однако, высокодисперсные порошки железа, получаемые, как правило, карбонильным методом, значительно дороже порошков средней дисперсности. Согласно проведенным исследованиям, применение порошков металлов в комплексе с их оксидами позволяет получать детали сложной формы литевыми технологиями и значительно уменьшить стоимость сырья (патент РФ №2310542). Варьируя соотношение компонентов и содержание инфильтрата, можно получать изделия с новыми технологическими и эксплуатационными свойствами [6,7]. Вместе с тем, процессы инфильтрации заготовок сложной формы, полученных пресс-литевым способом, изучены недостаточно. Особый интерес представляет инфильтрация заготовок с гетерогенной структурой, состоящей из частиц железа средней дисперсности и высокодисперсного железа с размерами пор менее 1 мкм.

В качестве исходных компонентов для изготовления инфильтруемых образцов использовали: порошок железный А100S, порошок оксида железа (II, III) ElectrOxide 20. Насыпную плотность определяли по ГОСТ 19440-94. В качестве связующего использовали фенолформальдегидную смолу (ФФС) (ГОСТ 20907-75). Композиция смешивалась в смесителях, подвергалась валкованию, сушке и дроблению. Образцы изготавливались пресс-литьем на гидравлическом прессе и подвергались двухстадийной термической обработке для пиролиза смолы и восстановления оксида.

Структура заготовок для инфильтрации (рис. 1 а) состоит из зерен феррита размерами 30-150 мкм с небольшими включениями перлита (около 10%), вокруг которых распределены участки с мелкозернистой и высокопористой структурой, состоящие примерно на 80% из феррита и на 20% из перлита с размером зерен 3-5 мкм. Мелкозернистые участки феррито-перлитной структуры представляют собой

восстановленное продуктами пиролиза фенолформальдегидной смолы железо. Размер пор в данной структуре составляет от 1 до 3 мкм (фото рис. 1 б).

Рис. 1. Структура образца для инфильтрации, полученная на электронном микроскопе

Согласно проведенным исследованиям химического состава материала, в полученных заготовках оксидов железа и кислорода не обнаружено. Рентгеноструктурный анализ показал, что материал однофазный с объемноцентрированной кубической решеткой (ОЦК фазой). Таким образом, можно утверждать, что углерод, выделившийся в результате термодеструкции, обладает высокой реакционной способностью и вступает в химическое взаимодействие с исходной композицией, активно и практически полностью восстанавливая введенный оксид железа. Анализ химического состава материала по результатам рентгенофлуоресцентного метода исследования показал следующее содержание элементов: Cu - 0,08 %, Cr – 0,23%, Mn - 0,15 %, остальное - Fe .

В качестве материала инфильтрата использовали латунь марки Л63 – двухкомпонентный сплав с однофазной структурой, α - твердый раствор замещения цинка в меди. Температура плавления латуни составляет 906°C.

Образцы для структурных исследований подвергались инфильтрации методом наложения материала инфильтрата при 950°C с изотермической выдержкой 15,30,60,600 секунд. На рисунке 2 приведены фотографии структур, полученные с помощью оптического микроскопа, с различным временем выдержки при инфильтрации. Заполнение пор заканчивается уже в течение 15 секунд (рис. 2, а), при этом латунь растворяет высокодисперсное железо, находящееся между частицами железа средней дисперсности, в результате чего области, заполненные медным сплавом, увеличиваются. Одновременно протекают процессы поверхностного растворения частиц железа средней дисперсности в меди - границы частиц железа «размыты» (рис. 2, а, б). Также происходит растворение меди в железе. При этом в структуре остается нерастворенное высокодисперсное железо в виде частиц неправильной формы и агломератов размером 1÷8 мкм (рис. 2, б) и при увеличении времени выдержки их размеры увеличиваются (рис. 2, в). При последующем охлаждении системы из пересыщенного раствора выпадает фаза на основе железа, в виде сферических частиц размерами 1÷5 мкм (рис. 2, г).

Рис. 2. Структура образцов после инфильтрации с различным временем выдержки: а) выдержка 15 секунд при $t=950^{\circ}\text{C}$ $\times 200$, б) выдержка 30 секунд при $t=950^{\circ}\text{C}$ $\times 200$, в) выдержка 60 секунд при $t=950^{\circ}\text{C}$ $\times 200$, г) выдержка 600 секунд при $t=950^{\circ}\text{C}$ $\times 200$.

Таким образом, микроструктура образцов после инфильтрации представляет собой крупные участки легированного и пересыщенного по границам феррита размером 30-150 мкм, пространство вокруг которых заполнено медной фазой и участками легированного феррита размером 1-8 мкм (выделявшееся из пересыщенного раствора железа).

На образцах определялись плотность, микротвердость и химический состав. Анализ химического состава материала показал: Cu - 27,11 %, Zn - 11,72%, Mn - 0,11%, остальное - Fe. В результате рентгеноструктурного анализа в материале обнаружено две фазы: с объемноцентрированной кубической решеткой на основе железа (ОЦК фазой) и с гранецентрированной кубической решеткой на основе меди (ГЦК фазой).

Таблица 1.

Плотность и микротвердость образцов после инфильтрации при температуре 950°C

	15 секунд	30 секунд	60 секунд	600 секунд
Плотность ρ , г/см ³	7,77 $\pm$ 0,08	7,75 $\pm$ 0,08	7,71 $\pm$ 0,08	7,69 $\pm$ 0,08
Микротвердость, МПа				
Участки феррита 30÷150 мкм	170 $\pm$ 5	170 $\pm$ 5	170 $\pm$ 5	170 $\pm$ 5
Участки феррита 1÷8 мкм	159 $\pm$ 5	183 $\pm$ 5	208 $\pm$ 5	251 $\pm$ 5
Фаза на основе меди	84 $\pm$ 5	98 $\pm$ 5	116 $\pm$ 5	142 $\pm$ 5

Согласно приведенным данным, при увеличении времени изотермической выдержки при инфильтрации наблюдается некоторое уменьшение плотности образцов, которое очевидно, обусловлено растворением высокодисперсного железа в медном расплаве и испарением цинка. Одновременно происходит увеличение микротвердости фазы на основе меди, в то время как микротвердость крупных участков железа остается неизменной. Микротвердость феррита из восстановленного железа при увеличении времени изотермической выдержки повышается, что можно объяснить взаимным растворением восстановленного железа и латуни. При последующем охлаждении системы нерастворившееся восстановленное железо остается в структуре в виде частиц неправильной формы и их агломератов.

Большие возможности воздействия на структуру и свойства материалов для деталей машин открывает применение различных режимов термической обработки (ТО). Это позволяет повысить механические свойства материала, долговечность и надежность изделий, а также уменьшить их размеры и массу [8, 9]. Был выбран следующий режим термообработки: закалка в воду при 800-850 $^{\circ}\text{C}$ и старение при 400-450 $^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч. Температура закалки выбрана в соответствии со справочными данными для данного состава материала с содержанием углерода 0,19÷0,22%. Температура операции старения выбрана в соответствии с температурой соответствующей выделению второй фазы из пересыщенного твердого раствора железомедного сплава. После закалки при данных температурах имеет место

упрочнение железного каркаса, а последующее старение позволяет при сохранении прочности каркаса повысить пластичность материала [10-12].

После инфильтрации и последующей термической обработки микроструктура состоит из участков феррита, размерами 30-150 мкм, окруженных медной фазой и участков феррита ($3\div 8$ мкм), выделившегося при кристаллизации расплава железа-латуни (рис. 3).

Рис. 3. Структура образца после термической обработки. $\times 400$

В таблице 2 приведены результаты измерения механических свойств псевдосплава с последующей термической обработкой по указанным выше режимам.

Таблица 2.

Механические свойства псевдосплава с последующей термической обработкой

Показатель	Значение		
	Псевдосплав	Псевдосплав после закалки	Псевдосплав после закалки и старения
Твердость, НВ	98-123	170-195	210-221
Ударная вязкость, КСЧ, Дж/см ²	38,7-41,1	47,6-52,1	63,5-67,2
Предел прочности при растяжении, σ_b , МПа	283,4-302,1	308,5-315,4	338,8-345,1
Относительное удлинение, %	7,70-9,00	9,06-9,63	11,36-11,62

Как следует из таблицы 2, механические свойства псевдосплава после термической обработки существенно повышаются.

Выводы. Дополнительная термическая обработка способствует упрочнению материала. Достигнутый при этом уровень механических свойств в рамках настоящей работы составляет: твердость НВ = $210\div 220$, предел прочности на разрыв $\sigma_b = 330\div 345$ МПа и относительное удлинение $\delta > 11,0$ %.

1. Дьячкова Л.Н., Витязь П.А., Воронцовская Л.Я. Псевдосплавы сталь-медный сплав антифрикционного назначения // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Материалы докладов 10-й международной науч.-техн. конф. Минск, 12-14 сентября 2012 г., Минск, 2012 – с.52-54.
2. Тучинский Л.И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. – М.: Металлургия, 1986, 208 с.
3. Прокошкина Д.С., Родин А.О., Есин В.А. Объемная диффузия железа в меди // Физика металлов и металловедения. 2012. Т. 113. №6. С. 615.
4. Францевич И.Н., Бойко Е.Б. Порошковая металлургия, 1964, № 1, с. 44-45.
5. Довыденков В.А., Зверева О.С. Технология изготовления деталей сложной формы путем формования и спекания композиций из порошков железа, его оксидов и связующего / В.А. Довыденков, О.С. Зверева // Порошковая металлургия, 2013, № 9/10 с. 137-143.
6. Ювелирное и художественное литье по выплавляемым моделям сплавов меди/ Урвачев В.П., Кочетков В.В., Горина Н.Б. - Челябинск: Металлургия Челябинское отделение, 1991. -168 с.
7. Довыденков В.А., Соловьева Е.В. Пропитка латуни заготовок на основе губчатого железа. М 341 Материалы I-ой Международной научно-практической конференции «Современные технологии в

- машиностроении и литейном производстве» (Чебоксары 22-24 октября 2015 г.): под ред. д.т.н., проф. И. Е. Илларионова. – Чебоксары: Чуваш. гос. ун-та, 2015. -416 с., с. 326-331.
8. Шалунов Е.П., Матросов А.Л. Нанокompозиты: гранулированные композиционные материалы с механохимически синтезированными упрочняющими наночастицами // Нанотехнологии - производству-2006: Тез. докл. конф., Фрязино, 29-30 ноября 2006г. - М.: «Янус-К», 2006. - с.113-114.
 9. Шалунов Е.П., Матросов А.Л., Казаков Д.В. Влияние степени выдержки при горячем прессовании прутков из дисперсно-упрочненного композиционного материала Cu-Al-C-O на их структуру и свойства//Материаловедение и металлургия Тр. Нижегородс. Гос. Техн. ун-та. – т. 57. – Нижний Новгород: НГТУ, 2006, с. 163-169.
 10. Дьячкова Л.Н., Витязь П.А., Воронцовская Л.Я. Псевдосплавы сталь-медный сплава антифрикционного назначения // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Материалы докладов 10-й международной науч.-техн. конф. Минск, 12-14 сентября 2012 г., Минск, 2012 – с.52-54.
 11. Звонарев Е.В. Инфильтрованные материалы и их применение / Е.В. Звонарев, Л.Н. Дьячкова, В.М. Шенкина, Г.А. Миронович // Порошковая металлургия. Минск, 2004, № 27, с. 95-99.
 12. Dyachkova L.N. Effect of Steel Skeleton composition on the triboengineering properties of steel copper pseudo alloys produced by infiltration / L.N. Dyachkova, L.F. Kerzentseva, P.A. Vityaz //Jornal of Friction and wear. 2010, Vol 31, №4, - p. 270-275.

Ноздрин И.В., Шагиев Э.Р., Баротов Ф.Б., Гизатулин Р.А.

Термодинамические особенности карботермического восстановления оксида вольфрама(VI) в плазменном потоке азота

*Сибирский государственный индустриальный университет
(Россия, Новокузнецк)*

doi: 10.18411/sr-10-04-2021-35

Аннотация

Выполнен анализ термодинамических расчетов восстановления оксида вольфрама (VI) метаном в плазменном потоке азота. Установлена возможность 100 %-го восстановления WO_3 до конденсированного вольфрама в диапазоне температур 1600 – 4800 К при стехиометрическом соотношении компонентов. При снижении температуры от 1600 К до 950 К наиболее термодинамически вероятной становится реакция образования карбида WC.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, термодинамический анализ, оксид вольфрама, вольфрам, карбид вольфрама, «константный» метод.

Термодинамические исследования восстановления различных соединений вольфрама в литературе описаны достаточно подробно. Однако большинство результатов применимо к условиям традиционных процессов порошковой металлургии. Термодинамическое моделирование взаимодействий в экстремальных процессах, например, для условий струйных плазменных реакторов весьма немногочисленны и разрознены. В большинстве случаев полученные данные описывают восстановление хлоридов и оксидов вольфрама водородом в аргоновой и водородной плазмах [1-6]. В работе [7] проведены результаты термодинамической оценки взаимодействия оксида вольфрама с конверсированным газом в интервале температур 400 – 5000 К в водородной плазме, свидетельствующая о возможности получения как металлического вольфрама, так и его карбидных фаз. Однако для азотной плазмы таких исследований практически не проводилось.

В связи с этим целью настоящей работы является проведение термодинамических расчетов карботермического восстановления WO_3 метаном, как основной составляющей природного газа, в потоке азотной плазмы для