

АНТИФРИКЦІЙНІ ТА ФРИКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 621.891

*А. Г. Косторнов, акад. НАН України,
О. І. Фуцич, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.,
В. Ф. Горбань, д-р техн. наук, старш. наук. співроб.,
Т. М. Чевичелова, наук. співроб.,
О. Д. Костенко, наук. співроб.*

ВПЛИВ КОРОТКОЧАСНОГО ОПРОМЕННЯ ПОВЕРХНІ ПОРОШКОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ПОТОКОМ КОНЦЕНТРОВАНИХ СОНЯЧНИХ ПРОМЕНІВ НА МІКРОМЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИБОТЕХНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Інститут проблем матеріалознавства НАН України

Досліджено вплив великої швидкості нагрівання до температури 900 °С потоком концентрованих сонячних променів експериментальних композицій $Cu-Sn-P-MoS_2$, спресованих багатостороннім пресуванням із суміші дрібнодисперсних порошків, на структуру, фазовий і хімічний склад та мікрOMEХАНІЧНІ характеристики синтезованого матеріалу.

Сутність проблеми. Матеріали на основі міді $Cu-Sn-P-MoS_2$ належать до класу нових композиційних антифрикційних матеріалів, розроблених в Інституті проблем матеріалознавства НАН України [1–3]. Їх отримують методом пресування суміші вихідних порошків із наступним спіканням у водні за температури 750–780°C протягом двох годин. Структура спечених матеріалів є мікрогетерогенною, але відносно грубозернистою. Матрицею цього матеріалу, яка несе основне навантаження, є мідна основа, легована оловом у вигляді α -твердого розчину в міді і фосфором у вигляді фосфіду міді Cu_3P . Конгломерат сульфід міді з дисульфідом молібдену виконує роль твердого мастила. Утворення конгломерату пояснюється таким чином. Під час спікання дисульфід молібдену частково розкладається на молібден і сірку. В свою чергу, частина сірки, звільнена під час дисоціації дисульфиду молібдену MoS_2 , вступає у взаємодію з міддю і утворює сульфід міді Cu_2S , а звільнений при цьому молібден – з фосфором фосфід молібдену.

Слід очікувати, що зі зменшенням розміру вихідних порошків, яке можна досягнути розмолом їх суміші у диспергаторі, збільшенням температури спікання і швидкості нагрівання структурний стан синтезованого матеріалу має наближатися до дрібнокристалічного стану, а його властивості, в тому числі і мікромеханічні, поліпшуватися.

Постановка завдання. Застосування нового методу для синтезу матеріалу, який приводить до зміцнення поверхні матеріалу за рахунок підвищення його мікромеханічних характеристик, яке спричиняє поліпшенню його триботехнічних характеристик, передусім зносостійкості, є актуальним завданням. Відомо, що за допомогою потоку концентрованих сонячних променів, який фокусується сферичними дзеркалами гелієвої установки СГУ-2 на поверхні порошкових композицій, можна нагріти їх за короткий час до високої температури.

Тому метою дослідження у цій роботі є дослідження процесу синтезу матеріалу на основі міді під дією потоку концентрованих сонячних променів, а саме:

- вивчення впливу великої швидкості нагрівання поверхні експериментальних композицій Cu-Sn-P-MoS_2 на структуру, фазовий і хімічний склад та мікромеханічні характеристики синтезованого матеріалу.

- установлення можливості отримання матеріалу Cu-Sn-P-MoS_2 дрібнокристалічного стану або наближеного до нього, застосуванням для його синтезу короткочасної (1 хв) дії потоку концентрованих сонячних променів, котрий забезпечує нагрівання експериментальних композицій до температури 900°C .

Матеріал і методика експерименту. Як об'єкт дослідження в роботі використано композиційний матеріал Cu-Sn-P-MoS_2 . Джерелом, яке забезпечило швидке нагрівання (за 1 хв) порошкових спресованих композицій, був потік концентрованих сонячних променів, який фокусувався дзеркалами гелієвої установки СГУ-2.

Суміш вихідних порошків була розмолота у диспергаторі протягом 15 год у бензині. Дослідні зразки розміром $10 \times 10 \times 10$ (мм³) були сформовані з дрібнодисперсної суміші порошків багатостороннім пресуванням до пористості 5%. Експериментальні композиції, які містили зміцнювальні (олово і фосфор) та

антифрикційні (дисульфід молібдену) компоненти, піддавали високошвидкісному нагріванню до температури 900 °С.

Структуру матеріалу поверхні зразків композицій Cu–Sn–P–MoS₂ дослідили за допомогою мікроскопа МІМ-8 та електронного SEM, фазовий склад – рентгенівської установки Дрон, розподіл елементів – мікроаналізатора Superprobe-733.

Мікромеханічні властивості оцінювали мікроіндентуванням на установці «Мікрон-гама» за кімнатної температури (навантаження – до $P=3H$) алмазною пірамідою Берковича ($\alpha=65^\circ$) з автоматичними навантаженням і розвантаженням, а також записом діаграм навантаження, витримування і розвантаження в координатах $P-h$. Точність визначення навантаження P становить 10^{-3} Н, глибина h впровадження індентора – $\pm 2,5$ нм. Значення характеристик P_{\max} , h_{\max} , h_f , h_c , h_s , H_{IT} , E^* , E визначались і фіксувались автоматично [4; 5]. Твердість (H_{IT}), модуль пружності (E) визначали відповідно до ISO 14577–2002.

Побудовано співвідношення між величинами h_f/h_c для оцінювання структурного стану матеріалу поверхонь експериментальних композицій.

Результати дослідження та їх обговорення. Нижче наведено структуру (рис. 1), результати рентгенівського (табл. 1, а, рис. 2, а) і мікроспектрального аналізів (рис. 3), деякі мікромеханічні характеристики (табл. 2) матеріалу робочої поверхні зразків композицій Cu–Sn–P–MoS₂, нагрітої до температури 900 °С протягом 1 хв під дією потоку концентрованих сонячних променів, та матеріалу протилежної (пасивної) поверхні зразків, котра нагрівалася при цьому лише до температури 600 °С (рис. 4, табл. 1, б).

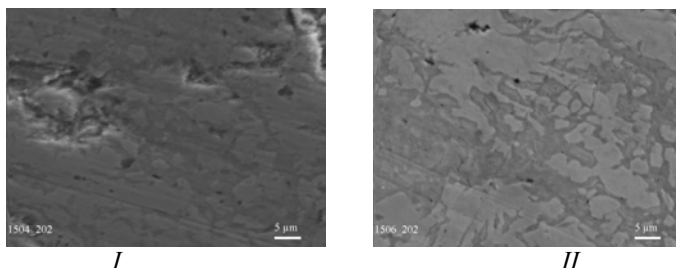


Рис. 1. Структура матеріалу Cu–Sn–P–MoS₂, синтезованого під дією концентрованих сонячних променів протягом 1 хв за температури 900 °С (активна поверхня зразків, I) і 600 °С (пасивна поверхня зразків, II), $\times 1000$

Таблиця 1

Результати рентгенівського аналізу матеріалу Cu-Sn-P-MoS_2 , синтезованого під дією концентрованих сонячних променів протягом 1 хв за температур: α – 900°C (активна поверхня зразків I), β – 600°C (пасивна поверхня зразків II), ϵ – 780°C спіканням у водні протягом 2 год

α	Фази	Cu–Sn	Cu_3P	$\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{S}_4$	
	Вміст, %	89,71	6,5	3,79	
β	Фази	Cu–Sn	Cu_3P	MoS_2 ,	
	Вміст, %	88,9	6,8	4,3	
ϵ	Фази	Cu–Sn	MoP	MoS_2 ,	Cu_2S
	Вміст, %	87,8	7,2	2,9	2,1

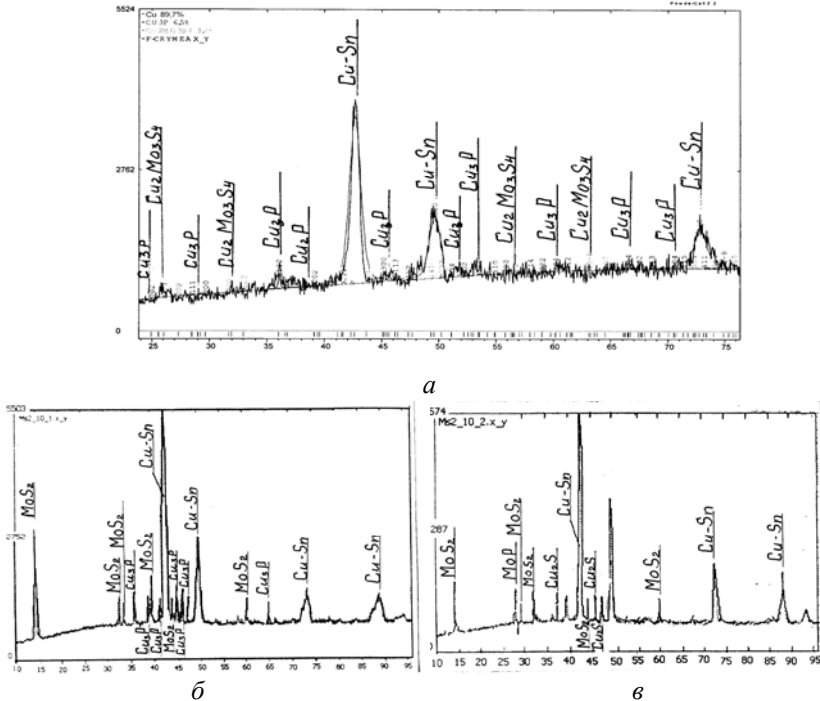


Рис. 2. Рентгенограма матеріалу Cu-Sn-P-MoS_2 , синтезованого під дією концентрованих сонячних променів протягом 1 хв за температури: α – 900°C (активна поверхня зразків I), β – 600°C (пасивна поверхня зразків II), ϵ – 780°C спіканням у водні протягом 2 год

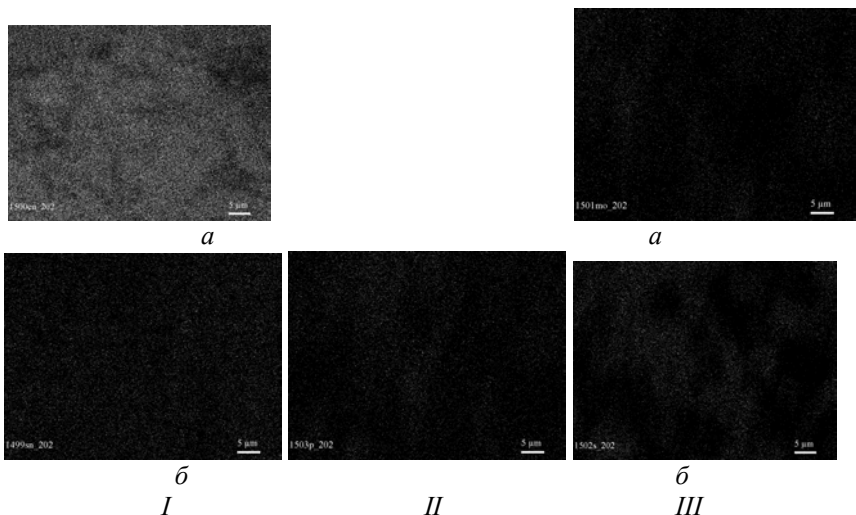


Рис. 3. Розподіл у матеріалі Cu–Sn–P–MoS₂: I – а – міді; б – олова при утворенні α–твердого розчину Cu–Sn; II – фосфору при утворенні фосфіду міді Cu₃P; III – а – молібдену, б – сірки при утворенні твердого мастила складного сульфїду Cu₂Mo₃S₄, ×3000

Таблиця 2

Мікромеханічні властивості зразків матеріалу Cu–Sn–P–MoS₂

Метод отримання матеріалу	Мікромеханічні властивості зразків матеріалу					
	H_{IT} , ГПа	hs/hc	E^*	E , ГПа	ϵ_{es} , %	σ_{es} , ГПа
Матеріал поверхні зразків Cu–Sn–P–MoS ₂ , синтезований під дією потоку концентрованих сонячних променів за температури 900 °C протягом 1 хв	1,72	0,0300	97,1	101,8	0,921	0,527
Матеріал поверхні зразків Cu–Sn–P–MoS ₂ , синтезований за температури 600 °C протягом 1 хв	1,25	0,0252	49,4	49,6	0,775	0,383
Матеріал композицій Cu–Sn–P–MoS ₂ , синтезований спіканням у водні за температури 780 °C протягом 2 год	1,38	0,027	–	64	0,860	0,423

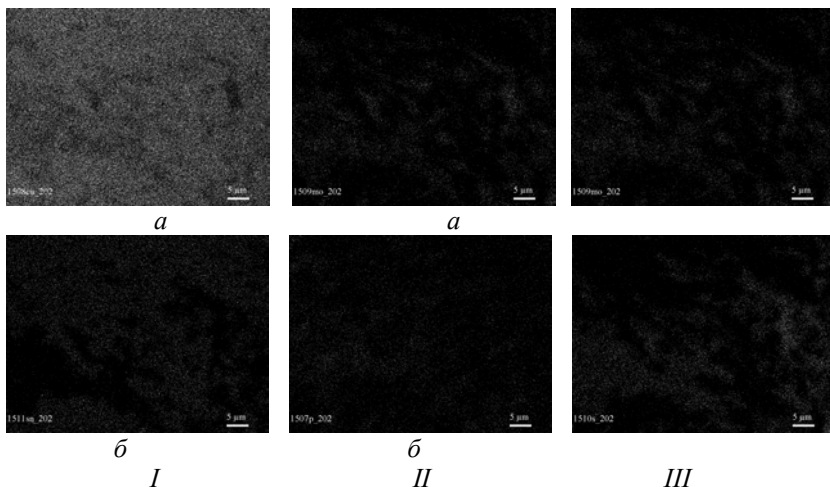


Рис. 4. Розподіл у матеріалі Cu-Sn-P-MoS_2 при нагріванні пасивної поверхні зразків (600°C , 1хв): *I* – *a*–міді; *б* – олова з утворенням α -твердого розчину Cu-Sn ; *II* – *a*–молібдену, *б*– фосфору з утворенням фосфіду молібдену MoP ; *III* – сірки зі збереженням вихідної кількості дисульфиду молібдену MoS_2 , $\times 3000$

Із табл. 1, *a* і рис. 2; 3 випливає, що в процесі короткочасної дії потоку концентрованих сонячних променів на поверхню зразків порошкових композицій Cu-Sn-P-MoS_2 за температури 900°C утворюється α -твердий розчин олова у міді (рис. 2 *a*, 3-*I*), фосфід міді Cu_3P (рис. 2, *a*, 3-*II*) і складний сульфід $\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{S}_4$ (рис. 2 *a*, 3-*III*) [6]. Відомо, що табличне значення періоду кристалічної ґратки чистої міді становить 3,621 (lattice $a_{\text{Cu}}=3,621$). За результатами рентгенівського аналізу для матеріалу поверхні експериментальних композицій його значення дорівнює 3,6751 (табл. 1, *a*, lattice $a_{\text{Cu}}=3,6751$). Це свідчить про розчинність олова у кристалічній ґратці міді з утворенням α -твердого розчину (рис. 2, *a*).

Фосфід міді Cu_3P зміцнює несучу структурну складову, а отже підвищує зносостійкість матеріалу Cu-Sn-P-MoS_2 . Як видно з рис. 3-*II*, ця фаза рівномірно розподілена у матриці матеріалу.

Після опромінення поверхні спресованих композицій потоком концентрованих сонячних променів дисульфід молібдену, який було введено у вихідну суміш порошоків як тверде мастило, за температури 900°C частково розклався на Mo і Mo_3S_4 , що показав

рентгенівський аналіз спеченого MoS_2 . Останній, вступивши у взаємодію з міддю, утворив складний сульфід $\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{S}_4$ (табл. 1, а, рис. 2 а, 3 – III) [6], який і буде виконувати роль твердого мастила у синтезованому матеріалі Cu-Sn-P-MoS_2 .

У процесі короткочасної дії потоку концентрованих сонячних променів на поверхню порошкових композицій Cu-Sn-P-MoS_2 в матеріалі пасивної поверхні, яка нагрівається за 1 хв до температури 600°C , також утворюються α -твердий розчин олова у міді, фосфід міді Cu_3P і залишається без змін дисульфід молібдену (рис.4, табл.1, б).

Таким чином, синтезується не тільки матеріал поверхні зразків, на яку безпосередньо короткочасно діє потік концентрованих сонячних променів і нагріває її до температури 900°C , але й матеріал протилежної їй поверхні, яка за цю 1 хв нагрівається лише до 600°C . Однак, як впливає із отриманих результатів, фазовий склад поверхонь матеріалу при цьому різний (табл. 1, а, б).

Для порівняння було досліджено фазовий склад зразків композицій Cu-Sn-P-MoS_2 , отриманих за традиційною технологією пресування та спікання (табл. 1, в).

У рентгенограмах зразків композицій, спечених за температури 780°C протягом 2 год, проявляються лінії фосфиду молібдену MoP і сульфиду міді Cu_2S . Поява вказаних ліній свідчить про те, що під час спікання дисульфід молібдену частково розкладається на молібден і сірку. У свою чергу частина сірки, звільнена під час дисоціації дисульфиду молібдену MoS_2 , вступає у взаємодію з міддю і утворює сульфід міді Cu_2S , а звільнений при цьому молібден – з фосфором фосфід молібдену (рис. 4, табл. 1, в).

Сульфід міді, так само, як і дисульфід молібдену, а також їх конгломерат – це тверде мастило.

Таким чином, фазовий склад зразків одних і тих же порошкових композицій Cu-Sn-P-MoS_2 , синтезованих під час нагрівання потоком концентрованих сонячних променів протягом 1 хв за температур 900 і 600°C та спіканням у водні за температури 780°C протягом 2 год, різний (табл. 1, а, б, в) і, як показано в табл. 2, різні і їх мікромеханічні властивості.

Як впливає із табл. 2, співвідношення величин h_s/h_c для матеріалу робочої поверхні зразків композицій Cu-Sn-P-MoS_2 дає нам підстави для припущення [4; 5]: композиція не зберігає дрібнокристалічного стану, незважаючи на те, що матеріал був

спресований із суміші дрібнодисперсних порошоків і для його синтезу застосовано короткочасну (1хв) дію потоку концентрованих сонячних променів та високу швидкість нагрівання до температури 900 °С (0,95 від температури плавлення). За оцінкою авторів праць [4; 5] розмір зерна в структурі такого матеріалу становить приблизно 5 мкм.

Те ж саме стосується і матеріалу пасивної поверхні композицій Cu–Sn–P–MoS₂, сформованого за 1 хв за температури 600 °С. Співвідношення величин h_s/h_c для нього становить 0,0252. Це свідчить про те, що структура останнього може бути грубозернистою.

Аналіз даних табл. 2, показав, що мікромеханічні характеристики матеріалу активної поверхні композицій Cu–Sn–P–MoS₂ є вищими ніж:

– матеріалу пасивної поверхні тієї ж композиції Cu–Sn–P–MoS₂, а саме: $H_{IT}>в 1,4$; $h_s/h_c>в 1,2$; $E^*>в 1,96$; $E>в 2,0$; $\epsilon es>в 1,2$; $\sigma es>в 1,40$ разу;

– матеріалу композиції Cu–Sn–P–MoS₂, спресованої із суміші дрібнодисперсних порошоків і синтезованої спіканням у водні за температури 780 °С протягом 2 год, а саме: $H_{IT}>в 1,246$; $h_s/h_c>в 1,1$; $E>в 1,59$; $\epsilon es>в 1,07$; $\sigma es>в 1,25$ разу;

– відомого антифрикційного матеріалу Cu–9Sn–CuWO₄–5MoS₂, спресованого із порошоків розміром 40 мкм і синтезованого спіканням у водні за температури 780 °С протягом 2 год [7], мікромеханічні властивості якого були визначені в указаній роботі, а саме: $H_{IT}>в 1,64$; $h_s/h_c>в 2$; $E^*>в 1,50$; $E>в 1,50$; $\epsilon es>в 1,92$; $\sigma es>в 1,60$ разу.

Останній має високі триботехнічні властивості ($f=0,09$, $I=4$ мкм/км) [7] за швидкості ковзання 0,5 м/с, тиску 17,5 МПа і температури 150 °С та роботи на повітрі з подачею мастила у зону тертя.

Матеріал пасивної поверхні порошкових композицій Cu–Sn–P–MoS₂, синтезований за температури 600 °С, має також деякі більш високі мікромеханічні характеристики, ніж у згаданого вище матеріалу Cu–9Sn–CuWO₄–5MoS₂, а саме: $H_{IT}>в 1,19$; $h_s/h_c>в 1,62$; $\epsilon es>в 1,61$; $\sigma es>в 1,19$, за винятком E і E^* , які є помітно меншими: у 1,36 (E^*) і 1,38 (E) рази.

Висновки

1. При опромінюванні потоком концентрованих сонячних променів поверхні зразків композицій Cu–Sn–P–MoS₂,

сформованих із розмолотої суміші дрібнодисперсних порошків багатостороннім пресуванням, вже під час нагрівання за 1 хв до температури 900 °С синтезується новий композиційний матеріал.

2. У процесі опромінювання на поверхні зразків порошкових композицій Cu–Sn–P–MoS₂ утворюються: α–твердий розчин олова у міді; фосфід міді Cu₃P, котрий зміцнює матрицю матеріалу, і складний сульфід Cu₂Mo₃S₄, який виконує роль твердого мастила. Дисульфід молібдену MoS₂ за температури 900 °С, взаємодіючи з міддю, утворює складний сульфід Cu₂Mo₃S₄ [6].

3. За результатами рентгенівського аналізу фазовий склад матеріалу поверхні зразків після нагріву до температури 900 °С такий: 89,71(Cu–Sn)+6,5 Cu₃P+3,79Cu₂Mo₃S₄.

4. Структура синтезованого матеріалу поверхні зразків композицій являє собою α–твердий розчин олова у міді, у якому розподілені зміцнювальна фаза–фосфід міді Cu₃P і тверде мастило Cu₂Mo₃S₄.

5. Структура матеріалу поверхні зразків композицій, синтезованих за температури 600 °С, на яку безпосередньо не діяв потік концентрованих сонячних променів, являє собою α–твердий розчин олова в міді, у якому розподілені зміцнювальна фаза–фосфід міді Cu₃P і тверде мастило MoS₂.

6. Мікромеханічні характеристики матеріалу поверхонь зразків композицій Cu–Sn–P–MoS₂, синтезованих за температури 900 °С, є вищими, ніж за температури 600 °С:

7. Мікромеханічні характеристики матеріалу поверхонь експериментальних зразків композицій Cu–Sn–P–MoS₂, синтезованого як за температури 900 °С, так і за температури 600 °С, є вищими, ніж у такого ж композиційного матеріалу, отриманого пресуванням розмолотої суміші дрібнодисперсних порошків і наступним спіканням у водні за температури 780 °С протягом 2 год, а також відомого композиційного антифрикційного матеріалу Cu–9Sn–7,5CuWO₄–5MoS₂ [7], спресованого із порошків розміром 40 мкм і синтезованого спіканням у водні за температури 780 °С протягом 2 год.

8. Метод короткочасного опромінення поверхні порошкових композицій Cu–Sn–P–MoS₂, спресованих із розмолотої суміші дрібнодисперсних порошків, потоком концентрованих сонячних променів може бути застосований для спікання сформованих

малогабаритних заготовок і суттєвого зміцнення матеріалу їх поверхні за рахунок підвищення його мікромеханічних характеристик.

Список літератури

1. Пат. 72823 Україна. Порошковий антифрикційний матеріал на основі міді / А. Г. Косторнов, О. І. Фушич // Промислова власність.–2005.–№ 4.

2. Пат. 73217 Україна. Композиційний антифрикційний самозмащувальний матеріал на основі міді / А. Г. Косторнов, О. І. Фушич, Т. М. Чевичелова та ін. // Промислова власність. –2005.–№ 6.

3. Пат. 77601 Україна. Самозмащувальний композиційний антифрикційний матеріал на основі міді / А. Г. Косторнов, Т. М. Чевичелова, О. І. Фушич та ін. // Промислова власність. –2006.–№ 12.

4. Горбань В. Ф. Свойства вторичных структур металлов и покрытий // Металлофиз. новейшие технологии.–2007.–Т. 25.–№ 11.–С. 1527–1535.

5. Фирстов С. М., Горбань В. Ф., Печковський Э. П., Мамека Н. А. Уравнение индентирования // Доповіді академії наук України.–2007.–№ 12.–С. 100–106.

6. В. Л. Калихман, Е. П. Гладченко, А. Г. Дуксина и др. Рентгенографическое исследование взаимодействия некоторых халькогенидов Mo. W. Nb. Та с медью, серебром, никелем, кобальтом // Порошковая металлургия.–1971.–№ 6.–С. 57–60.

7. Косторнов А. Г., Пасичный В. В, Фушич О. И. и др. Использование вольфрамата меди, полученного переработкой вольфрамсодержащих отходов, в качестве добавки к антифрикционному материалу // Порошковая металлургия.–2009.–№ 11/12.–С. 132–139.

Косторнов А.Г., Фушич А.И., Горбань В.Ф., Чевичелова Т.Н., Костенко А.Д.

Воздействие кратковременного облучения поверхности порошковых композиций концентрированных солнечных лучей на микромеханические характеристики триботехнических материалов // Проблеми тертя та зношування: Наук.-техн. зб. – К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2010. – Вип. 53. – С.185–194.

Исследовано влияние большой скорости нагревания до температуры 900 °С потоком концентрированных солнечных лучей экспериментальных композиций Cu–Sn–P–MoS₂, спрессованных многосторонним прессованием из смеси мелкодисперсных порошков, на структуру, фазовый и химический состав, а также микромеханические характеристики синтезированного материала.

Рис. 4, табл.2, список лит.:7 наим.

The impact of short-term exposure surface powder compositions of concentrated sunlight on micromechanical tribological characteristics of materials

The effect of high heating rate to a temperature of 900 C the flow of concentrated sunlight Cu–Sn–P–MoS₂, pressed multilateral experimental compositions pressing of a mixture of fine powders on the structure, phase and chemical composition, as well as the micromechanical characteristics of the synthesized material.

Стаття надійшла до редакції 15.04.10