



КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ-НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЕЧНОЙ НАПЛАВКИ

Е. В. СУХОВАЯ

Днепропетр. нац. ун-т им. О.Гончара. 49010. Днепропетровск, просп. Гагарина, 72. E-mail: sukhovaya@ukr.net

Исследованы структура и свойства макроготерогенных композиционных слоев, полученных методом печной наплавки. В качестве наполнителей использованы квазикристаллические сплавы Al-Cu-Fe, Al-Co-Cu, Al-Co-Ni. Связками служили сплавы на основе алюминия и меди. Показано, что метод печной наплавки позволяет получить содержание квазикристаллической икосаэдрической ψ -фазы не менее 30 об. % в структуре композиционных слоев, упрочненных сплавом-наполнителем Al-Cu-Fe, и содержание квазикристаллической декагональной D-фазы до 55 об. % в структуре композиционных слоев со сплавами-наполнителями Al-Co-Cu и Al-Co-Ni. Закономерности формирования границ раздела между наполнителем и связкой при наплавке объяснены реализацией растворно-диффузионного механизма процессов контактного взаимодействия. Установлено преимущественное растворение кристаллических фаз сплавов-наполнителей, что приводит к проникновению расплавленных связок вглубь наполнителя вдоль границ кристаллов квазикристаллической фазы. Следствием увеличения интенсивности процессов растворения кристаллических фаз наполнителя при использовании для наплавки связок на основе меди является полная их перекристаллизация в процессе охлаждения при сохранении в структуре композиционных слоев не растворившихся включений квазикристаллической фазы. Для создания наплавленных слоев, эксплуатирующихся в условиях сухого трения, рекомендован композиционный материал на основе оловянистой бронзы Бр.Оц10-2, армированный сплавом-наполнителем Al-Co-Ni. Максимальную стойкость в кислых средах имеет композиционный материал со связкой из латуни Л62 и сплавом-наполнителем Al-Co-Cu. Библиогр. 11, табл. 1, рис. 4.

Ключевые слова: композиционный слой, печная наплавка, квазикристаллические фазы, межфазное взаимодействие, растворение, коррозионная стойкость в кислых средах, триботехнические свойства

Эффективным методом повышения долговечности деталей, эксплуатируемых в условиях интенсивного абразивного и газоабразивного изнашивания, является метод печной наплавки, который разработан сотрудниками Института электросварки им. Е. О. Патона [1]. Он заключается в пропитке легкоплавкой связкой предварительно заформованных порошков тугоплавких сплавов-наполнителей в процессе нагрева в печи. Метод позволяет регулировать скорость охлаждения при кристаллизации и при условии смачивания обеспечивает высокое качество наплавленных композиционных слоев и биметаллических соединений. Кроме того, при использовании этого метода повышается стойкость в 3...15 раз таких ответственных деталей металлургического оборудования, как клапаны, малые и большие конусы засыпных аппаратов доменных печей [2]. Для осуществления процесса не требуется специальное дорогостоящее оборудование, а за счет так называемого автовакуумного эффекта обеспечивается ограниченный доступ кислорода к поверхностям контактирующих фаз при наплавке.

Наилучшие эксплуатационные характеристики наблюдаются у наплавленных композиционных слоев, в которых в качестве сплавов-наполнителей

используют карбиды вольфрама [3] в литом (ре-лит), спеченном виде, а также в виде металлокерамических сплавов с кобальтовой связкой (типа ВК). Для изготовления композиционных слоев, не содержащих дефицитных и дорогостоящих карбидов вольфрама, применяют карбиды хрома Cr_3C_2 и карбиды хрома с никелевой связкой КХН 5, КХН 10, КХН 15 [4]. В составе композиционных слоев наряду с карбидами используют бориды тугоплавких металлов, которые имеют высокую жаропрочность, твердость и абразивную износостойкость, что определяет их достаточно широкое применение в промышленности.

В работах [5, 6] изучена возможность замены вольфрамсодержащих твердых сплавов, используемых при изготовлении композиционных слоев, следующими боридами металлов IVa-VIa подгрупп: TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , FeB_2 , TaB_2 , CrB_2 , Mo_2B_5 , W_2B_5 . Однако из всех изученных материалов наиболее перспективны, по мнению авторов работы [7], наплавленные композиционные слои, содержащие наполнители из двойных боридов титана-хрома $(Ti,Cr)B_2$. Этот борид наряду с высокими прочностными свойствами имеет меньшую хрупкость по сравнению с чистыми боридами, а по износостойкости приближается к твердым сплавам.

Область применения метода печной наплавки



для получения композиционных слоев можно существенно расширить благодаря использованию в их составе квазикристаллических сплавов-наполнителей, имеющих высокую твердость, низкий коэффициент трения, повышенную коррозионную стойкость [8]. При сочетании квазикристаллов с пластичной металлической матрицей удастся преодолеть такой их основной недостаток, как хрупкость, который ограничивает применение квазикристаллов в изделиях современной техники.

Поскольку сведения об использовании метода печной наплавки для получения наплавленных композиционных слоев, упрочненных квазикристаллическими сплавами-наполнителями, отсутствуют, то в настоящей работе представлены результаты исследования структуры и свойств данного класса наплавочных материалов, предназначенных для упрочнения и восстановления деталей, которые работают в условиях сухого трения и воздействия кислых сред.

Методика эксперимента. Сплавы-наполнители Al–Cu–Fe, Al–Co–Cu, Al–Co–Ni выплавляли в печи Таммана из химически чистых элементов. Скорость охлаждения сплавов составляла 50 К/с. Состав сплавов-наполнителей выбирали из условия получения содержания квазикристаллической фазы в структуре не менее 50 % объема. Содержание элементов контролировали методами химического и спектрального рентгенофлуоресцентного анализов. Полученные сплавы измельчали в молотковой дробилке до фракций 0,2...2,0 мм. Пропитку осуществляли сплавами-связками на основе алюминия или меди при температуре, которая на 50...100 К превышала температуру плавления сплава-связки. Продолжительность изотермической выдержки при наплавке варьировали в пределах 30...60 мин. Структуру наплавленных композиционных слоев исследовали методами количественной металлографии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и рентгеноспектрального микроанализа. Скорость коррозии композиционных слоев в кислых средах определяли гравиметрическим методом. Измерения проводили ежечасно при комнатной температуре в течение четырех часов. Триботехнические испытания осуществляли по схеме вал–втулка в условиях трения без смазки по стали 45 при скорости скольжения 20 м/с и нагрузке 4 МПа на установке, созданной на основе конструкций [9].

Результаты эксперимента. Сплав-наполнитель Al–Cu–Fe имеет двухфазную структуру, состоящую из квазикристаллической икосаэдрической ψ -фазы состава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ и кристаллической кубической фазы FeAl (β -фаза) (рис. 1, а, 2, а). Морфологию ψ -фазы определяет наличие оси

симметрии пятого порядка и квазипериодического дальнего порядка в трех направлениях [8]. Объемное содержание этой фазы в структуре наполнителя достигает 50 %.

После пропитки сплавами-связками на основе алюминия наблюдается равномерное распределение частиц наполнителя вдоль сечения композиционного материала (рис. 2, б–г). Содержание сплава-наполнителя составляет 60...65 %, а квазикристаллической фазы – около 35 % объема материала. На границах раздела между наполнителем и расплавленными связками при наплавке протекают процессы контактного взаимодействия, сопровождающиеся преимущественным растворением β -фазы наполнителя. Квазикристаллическая ψ -фаза сохраняется в структуре практически без изменений. При последующем охлаждении вследствие перекристаллизации растворенных участков наполнителя на границах раздела образуются зоны контактного взаимодействия растворно-диффузионного типа. Со стороны наполнителя появляется слой, состав которого отличается от исходного состава повышенным содержанием алюминия и пониженным содержанием меди и железа. Со стороны затвердевших сплавов-связок на основе алюминия вблизи границы раздела присутствуют медь и железо. Измерение ширины зон контактного взаимодействия показывает, что интенсивность процессов растворения кристаллических фаз сплава-наполнителя в расплавленном сплаве-связке уменьшается в зависимости от его состава в следующем ряду Al→(Al–Mg)→(Al–Cu)→(Al–Si). В такой же последовательности увеличивается пористость наплавленных композиционных слоев, которая достигает максимального значения примерно 40 об. % при использовании сплава-связки Al–Si.

С учетом полученных результатов для последующих испытаний были выбраны образцы, наплавленные композиционным материалом (Al–Cu–Fe)/Al, в структуре которого содержание пор не превышает 3 об. %. Скорость коррозии этого материала имеет наименьшие значения в растворах 5н·H₃PO₄ и 1н·HCl (таблица). Коэффициент трения находится в пределах 0,17...0,19.

До наплавки в структуре сплава-наполнителя Al–Co–Cu присутствуют три фазы: одна квазикристаллическая и две кристаллические (рис. 1, б, 3, а). Первыми из жидкости (Ж) выделяются кристаллы кристаллической кубической фазы AlCo (β -фаза). Затем по перитектической реакции Ж + β →D образуется квазикристаллическая декагональная D-фаза, имеющая стехиометрический состав $Al_{63}Co_{24}Cu_{13}$. Ее призматические кристаллы растут преимущественно в направлении, параллельном оси симметрии десятого порядка, вдоль



Свойства композиционных материалов, упрочненных квазикристаллическими сплавами-наполнителями

Сплав-наполнитель	Сплав-связка	Коэффициент трения	Интенсивность изнашивания, мкм/км	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)			
				0,5 н·H ₂ SO ₄	5 н·H ₃ PO ₄	0,8 н·HNO ₃	1 н·HCl
Al-Cu-Fe	Al (техн.)	0,18	15,3	2,67±0,03	0,88±0,05	15,43±0,05	0,98±0,02
Al-Co-Cu	Л62	0,09	7,9	1,95±0,06	0,43±0,04	9,92±0,03	0,79±0,01
	Бр.Оц 10-2	0,06	4,3	2,14±0,05	0,60±0,07	13,28±0,04	0,84±0,03
Al-Co-Ni	Л62	0,08	7,3	2,42±0,01	0,52±0,04	13,11±0,08	0,89±0,03
	Бр.Оц10-2	0,04	3,0	2,55±0,03	0,73±0,05	13,90±0,05	0,93±0,02

которой D-фаза имеет периодическое расположение атомов [10]. Квазипериодический дальний порядок наблюдается в перпендикулярной плоскости. Объемное содержание квазикристаллической фазы в структуре наполнителя составляет около 80 %. По границам квазикристаллической фазы образуются кристаллы гексагональной фазы Al₃(Cu,Co)₂ (H-фаза).

С учетом стабильности D-фазы вплоть до температуры 1250 К для пропитки частиц сплава-наполнителя Al-Co-Cu использовали следующие сплавы-связки на основе меди: латунь Л62 и оловянистую бронзу Бр.Оц10-2. Особенности структуры полученных композиционных слоев определяют процессы преимущественного растворения кристаллической H-фазы наполнителя. Поэтому при пропитке расплавленные сплавы-связки проникают вглубь наполнителя по границам ква-

зикристаллической фазы вдоль всего сечения упрочняющих частиц (рис. 3, б, в). Это приводит к частичному растворению D-фазы, о чем свидетельствует изменение ее морфологии с ограниченной на округлую. В результате в структуре наблюдаются отдельные включения D-фазы в матрице на медной основе.

Вследствие растворения кристаллических фаз сплава-наполнителя в расплавленной латуни после затвердевания ее состав вблизи границы раздела с наполнителем отличается от исходного состава присутствием алюминия и снижением содержания меди и цинка (рис. 3, б). В прослойках матрицы между кристаллами D-фазы обнаружены алюминий, кобальт, цинк и медь. Возрастающая интенсивность процессов растворения наполнителя в случае пропитки бронзовой связкой по сравнению с латунью приводит к нарушению

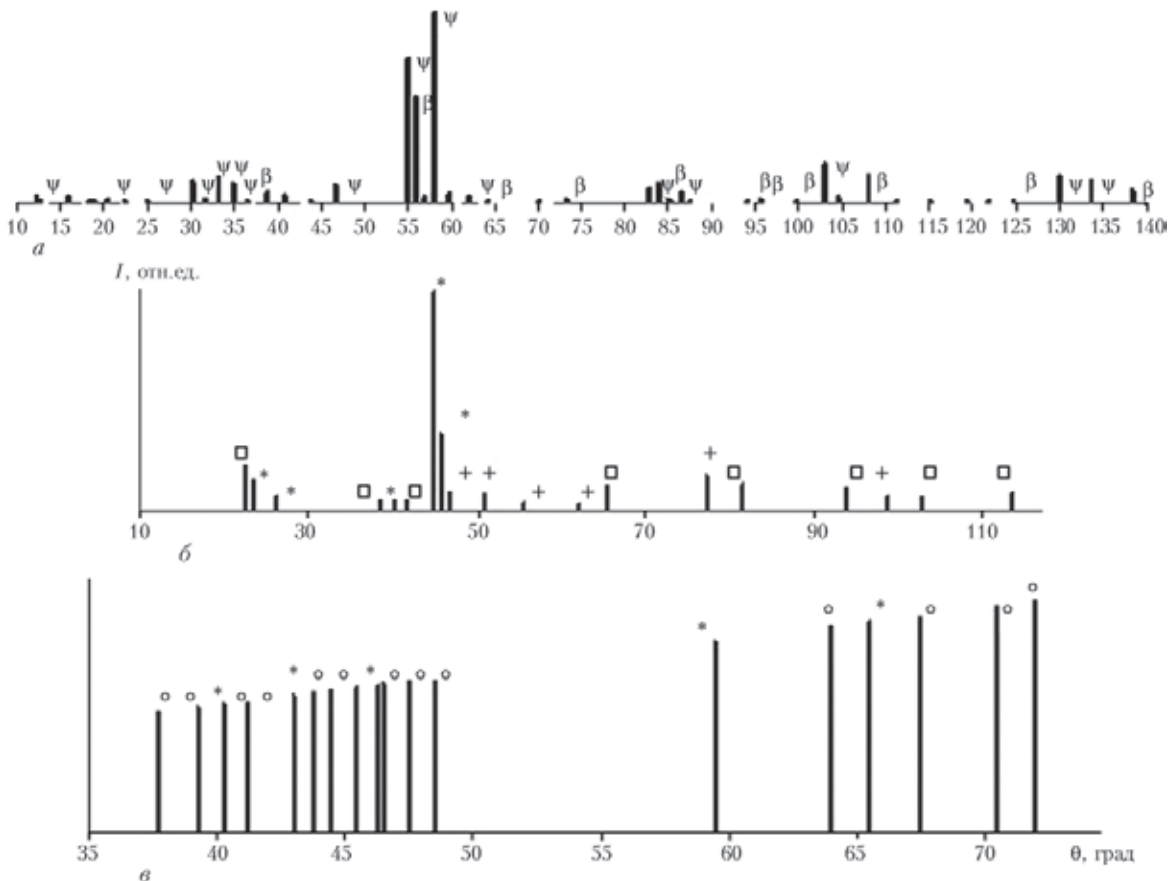


Рис. 1. Штрихрентгенограммы (Fe-K_α-излучение) сплавов: а — Al-Cu-Fe; б — Al-Co-Cu; в — Al-Co-Ni; * — D-фаза; □ — Al₄(Co, Cu)₃; + — Al₃(Co, Cu)₂; ○ — Al₉(Co, Ni)₂

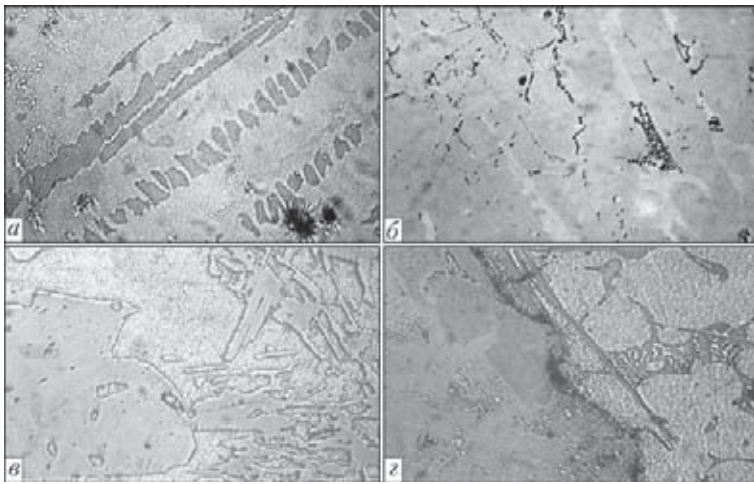


Рис. 2. Микроструктура композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов, упрочненных сплавом-наполнителем Al–Cu–Fe: *a* — исходный сплав-наполнитель; *б* — сплав-связка (Al–6 % Mg); *в* — сплав-связка (Al–5 % Cu); *г* — сплав-связка Al (техн.); *a, б, г* — $\times 800$; *в* — $\times 1000$

макрогетерогенного строения наплавленного композиционного слоя. Как следствие, нерастворившиеся участки квазикристаллической D-фазы практически равномерно распределены в объеме затвердевшей связки (рис. 3, *в*). В ней, помимо исходных компонентов, обнаружены алюминий и следы кобальта. На периферии включений D-фазы содержание кобальта и меди повышено, что обу-

словлено перекристаллизацией на поверхности этой фазы нерастворившихся в связке компонентов при охлаждении.

Результаты испытаний показывают, что скорость коррозии в кислых средах уменьшается при использовании для пропитки сплава-наполнителя Al–Co–Cu латунной связки (см. таблицу), а в случае использования бронзовой связки обеспечивается снижение коэффициента трения и интенсивности изнашивания.

Сплав-наполнитель Al–Co–Ni до наплавки имеет двухфазную структуру (рис. 1, *в*, 4, *а*), которая в основном образована квазикристаллической декагональной D-фазой, занимающей более 85 % объема сплава. D-фаза кристаллизуется непосредственно из жидкости и имеет стехиометрический состав $Al_{69}Co_{21}Ni_{10}$. Кроме того, в структуре присутствует фаза $Al_9(Co, Ni)_2$, образующаяся по перитектической реакции $Ж+D \rightarrow Al_9(Co, Ni)_2$ [11], которая имеет переменный состав, что может быть связано с различной степенью завершенности перитектической реакции.

При печной наплавке пропитка частиц сплава-наполнителя Al–Co–Ni медными связками

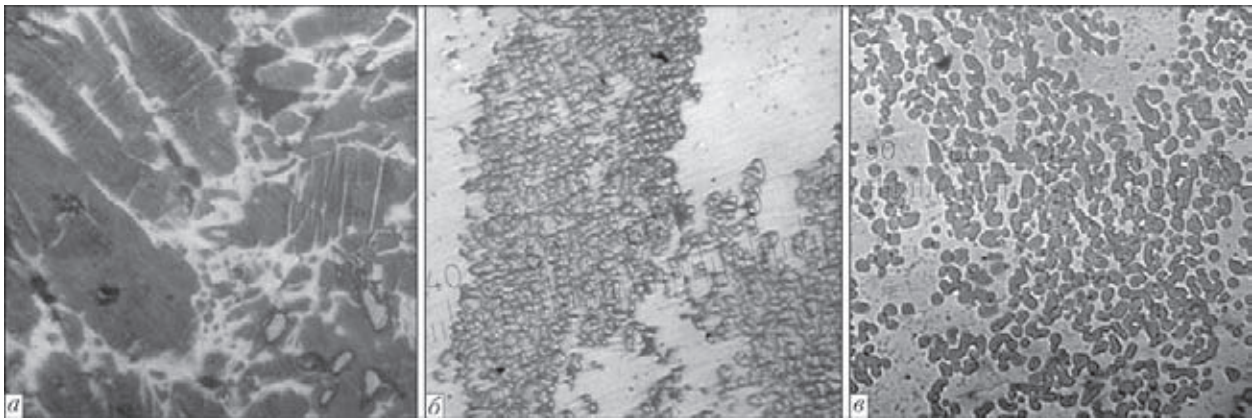


Рис. 3. Микроструктура композиционных материалов на основе медных сплавов, упрочненных сплавом-наполнителем Al–Co–Ni ($\times 800$): *a* — исходный сплав-наполнитель; *б* — сплав-связка Л62; *в* — сплав-связка Бр.Оц10-2

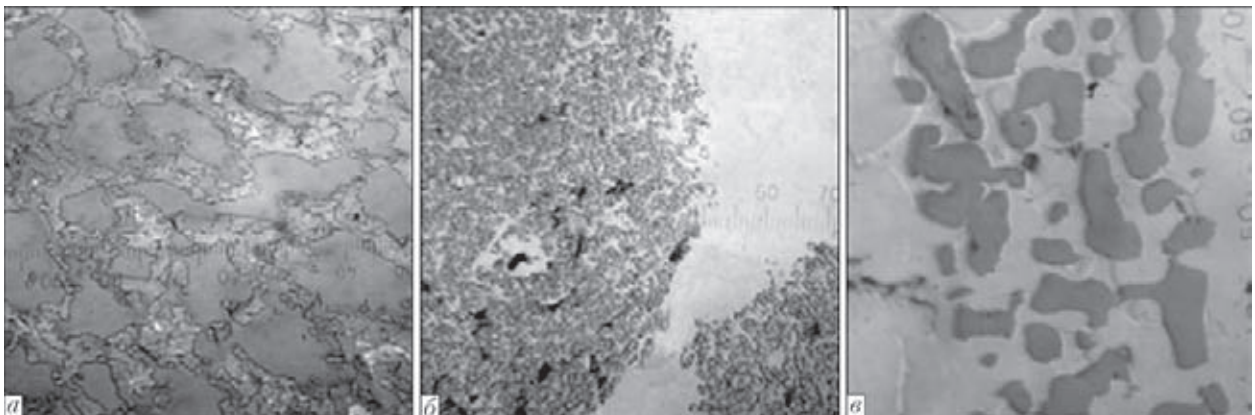


Рис. 4. Микроструктура композиционных материалов на основе медных сплавов, упрочненных сплавом-наполнителем Al–Co–Ni: *a* — исходный сплав-наполнитель; *б* — сплав-связка Л62; *в* — сплав-связка Бр.Оц10-2; *a, б* — $\times 800$; *в* — $\times 2000$



указанного выше состава сопровождается их проникновением по границам зерен квазикристаллической D-фазы вследствие более интенсивного растворения кристаллической фазы $Al_9(Co, Ni)_2$. В результате в структуре наплавленных композиционных слоев присутствуют отдельные округлые включения D-фазы, находящиеся после пропитки латунной связкой в местах расположения исходных частиц наполнителя, а после пропитки бронзовой связкой равномерно распределенные в матрице (см. рис. 4, б, в). Это свидетельствует о большей интенсивности процессов контактного взаимодействия между наполнителем и расплавленной связкой при наплавке во втором случае.

По сравнению с наплавленными композиционными слоями, упрочненными сплавом-наполнителем Al-Co-Cu, содержание квазикристаллической фазы в композиционных слоях со сплавом-наполнителем Al-Co-Ni в среднем на 15 % больше и достигает 55 %. Полученный результат можно объяснить большей устойчивостью к воздействию расплавленной связки первичной D-фазы состава $Al_{69}Co_{21}Ni_{10}$ по сравнению с D-фазой состава $Al_{63}Co_{24}Cu_{13}$, образующейся по перитектической реакции. Как следствие, содержание компонентов сплава-наполнителя Al-Co-Ni в затвердевших связках на основе меди ниже, чем в наплавленных композиционных слоях, упрочненных сплавом-наполнителем Al-Co-Cu. За счет увеличения содержания квазикристаллической фазы достигаются минимальные значения коэффициента трения и интенсивности изнашивания композиционных слоев со сплавом-наполнителем Al-Co-Ni (см. таблицу).

Заключение. Использование метода печной наплавки позволяет получать наплавленные композиционные слои на основе алюминия и меди, упрочненные квазикристаллическими сплавами-наполнителями Al-Cu-Fe, Al-Co-Cu, Al-Co-Ni. При наплавке в расплавленных связках преимущественно растворяются кристаллические фазы сплавов-наполнителей. Несмотря на частичное растворение квазикристаллической фазы ее

содержание в структуре композиционных слоев достигает 30...55 от их объема в зависимости от состава наполнителя.

Наплавленные композиционные слои, упрочненные квазикристаллическими сплавами-наполнителями, отличаются коррозионной стойкостью в растворах кислот и высокими триботехническими свойствами. Эти характеристики коррелируют с содержанием квазикристаллических фаз, достигая максимальных значений в случае композиционных слоев составов (Л62)/(Al-Co-Cu) и (Бр. Оц10-2)/(Al-Co-Ni) соответственно.

1. А. с. 562393 СССР, МПК В 23 К 9/04, В 22 D 19/08. Способ износостойкой наплавки / И. В. Нетеса, Д. А. Дудко, Б. И. Максимович и др. – Заявл. 18.07.1975; Опубл. 08.06.1977, Бюл. № 23.
2. Данилов Л. И., Ровенских Ф. М. Наплавка деталей засыпных устройств доменных печей композиционным сплавом // *Металлург.* – 1979. – №1. – С. 12–15.
3. Смачиваемость износостойких составляющих композиционных сплавов связками на медьникельмарганцевой основе / Д. А. Дудко, Б. И. Максимович, В. И. Зеленин и др. // *Автомат. сварка.* – 1975. – № 5. – С. 5–6.
4. Новые износостойкие наплавочные композиционные сплавы / Д. А. Дудко, В. И. Зеленин, И. В. Нетеса и др. // *Износостойкие наплавочные материалы на основе тугоплавких соединений.* – Киев: Наук. думка, 1977. – С. 3–5.
5. Исследование свойств композиционных сплавов на основе карбида титана / В. А. Быстров, А. В. Быстров, Г. Т. Дзодзиев и др. // *Свойства и испытания наплавленного металла.* – Киев: ИЭС им. Е. О. Патона, 1979. – С. 131–135.
6. Боровикова М. С. Основные закономерности контактно-го взаимодействия тугоплавких боридов с некоторыми переходными металлами // *Границы раздела фаз и их свойства.* – Киев: ИПМ АН УССР, 1980. – С. 72–79.
7. Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Боровикова М. С. Взаимодействие тугоплавких боридов с жидкими металлами семейства железа // *Порошк. металлургия.* – 1973. – № 6. – С. 51–57.
8. Huttunen-Saarivirta E. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review // *J. Alloys Comp.* – 2004. – № 363. – P. 150–174.
9. Комплекс машин и методика определения антифрикционных свойств материалов при трении скольжения / Э. Т. Мамыкин, М. К. Ковпак, А. И. Юга и др. // *Порошк. металлургия.* – 1973. – № 1. – С. 67–72.
10. Tsai A.-P., Inoue A., Masumoto T. A stable decagonal quasicrystal in the Al-Cu-Co system // *Mater. Trans. JIM.* – 1989. – 30, № 4. – P. 300–304.
11. Godecke T., Ellner M. Phase equilibria in the aluminum-rich portion of the binary system Co-Al and in the cobalt/aluminum-rich portion of the ternary system Co-Ni-Al // *Z. Metallk.* – 1996. – 87. – P. 854–864.

Поступила в редакцию 30.09.2013

ГЕРМАНИЯ НАУЧНАЯ: ПОЛЕЗНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ДЛЯ ЗАГРУЗКИ

Воспользовавшись ссылками, можно получить информацию о научном «ландшафте» Германии, найти научного партнера, организовать пребывание в Германии для проведения исследований, найти стипендии и гранты.

По вопросам кооперации в области научных исследований просьба обращаться:

ул. Пушкинская, 34, 01004, Киев, тел. (044) 234-72-24, E-mail: erich.bistriker@ukrde.com.ua

82 института Общества им. Макса Планка проводят исследования в области естественных и других наук.
www.mpg.de/mpresearch

Общество им. Гельмгольца объединило 18 естественно-технических центров.
www.helmholz.de/no_cache/en/mediathek/publications/

Фонд Александра фон Гумбольдта предоставляет финансовую возможность высококвалифицированным зарубежным ученым для проведения длительных исследований в Германии.
www.humboldt-foundation.de/web/publications.html