

УДК: 669.27:546.78:546.831

А. С. Затуловский, д-р техн. наук, ст. науч. сотр., зав. отделом,
e-mail: kompozit@ptima.kiev.ua

В. А. Щерецкий, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,
e-mail: shcheretskyi@nas.dov.ua

А. А. Щерецкий, д-р техн. наук, ст. науч. сотр., ведущ. науч. сотр.,
e-mail: shch@ptima.kiev.ua

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА И ЦИРКОНИЯ С МЕДНОМАТРИЧНЫМИ СПЛАВАМИ СИСТЕМЫ Cu–Al–Fe

В работе изучали устойчивость и стабильность при повышенных температурах и в медных расплавах частиц оксидов циркония и вольфрама, полученных методом электроискровой диспергации в дистиллированной воде. Установлены температуры начала и конца образования вторичных фаз, изучены процессы взаимодействия частиц с медным сплавом БрАЖ9–4 и их интенсивность. Полученные данные являются базой для разработки режимов консолидации частиц оксидов циркония и вольфрама с медными сплавами системы Cu–Al–Fe для упрочнения и повышения их функциональных свойств.

Ключевые слова: композиционные материалы, оксиды вольфрама, оксиды циркония, бронза, термический анализ.

В роботі вивчали стійкість і стабільність при підвищених температурах та в мідних розплавах частинок оксидів цирконію і вольфраму, отриманих методом електроіскрової диспергації в дистильованій воді. Встановлено температури початку і кінця утворення вторинних фаз, вивчено процеси взаємодії частинок з мідним сплавом БрАЖ9–4 та їх інтенсивність. Отримані дані є базою для розробки режимів консолидації частинок оксидів цирконію і вольфраму з мідними сплавами системи Cu–Al–Fe для зміцнення і підвищення їх функціональних властивостей.

Ключові слова: композиційні матеріали, оксиди вольфраму, оксиди цирконію, бронза, термічний аналіз.

Stability at elevated temperatures and in copper based matrix of zirconium and tungsten oxides particles, produced by the method of electrospark dispergation in distilled water were studied. The initial and ultimate temperatures for the formation of the secondary phases are established, the interaction processes of the particles with the copper alloy CuAl8Fe3 (БрАЖ9–4) and reactions intensity are studied. The data obtained forms the basis for the development of technological consolidation regimes of zirconium and tungsten oxides nanoscale particles with copper Cu–Al–Fe system alloys for strengthening and enhancing their functional properties.

На современном этапе развития технологий в промышленности широко используются новые гетерогенные материалы, позволяющие уменьшить потребление дорогих легирующих элементов сплавов, повысить эффективность и снизить стоимость триботехнических и жаростойких функциональных рабочих слоев изделий, и продлить срок эксплуатации техники. Особенно остро это касается изделий, находящихся в триботехническом механическом контакте трения–скольжения. Стандартные монометаллические медные изделия триботехнического назначения подлежат полной замене при износе рабочей поверхности, таким образом, 80–90 % массы всего триботехнического материала должно подвергаться переработке. Применение слоистых, в том числе биметаллических материалов, основную несущую функцию в которых выполняет жесткая (стальная) основа, а функциональный слой на основе медных сплавов имеет толщину, рассчитанную на срок службы изделия, позволяет существенно снизить себестоимость изделия. На вторичную переработку попадают преимущественно черные сплавы, технология переработки которых существенно упрощена относительно цветных сплавов. Также эффективным является использование композиционных материалов, которые содержат композиционный слой на медной основе, в качестве функционального слоя биметаллического изделия. Композиционные материалы, упрочненные высокомолекулярной композиционной составляющей, обладают повышенными износостойкостью и другими триботехническими характеристиками, при этом стоит избегать чрезмерного армирования металлической матрицы, чтобы не допустить нежелательного износа сопрягающихся тел.

Наноразмерные неметаллические частицы, усовершенствованию технологий получения которых сейчас уделяется много внимания, являются перспективными упрочнителями медных сплавов. Развитая поверхность и высокая химическая активность наноразмерных частиц должны учитываться в процессе их внедрения в металлическую матрицу. Для их успешного внедрения необходимо исследовать возможные взаимодействия, происходящие при нагреве и охлаждении нанодисперсных упрочнителей с газовой средой, а также внутри матричной составляющей композита. В данной статье проводились термические исследования для определения необходимости и режимов предварительной термической обработки наноразмерных частиц оксидов циркония и вольфрама, полученных посредством электроискровой диспергации в дистиллированной воде, а также для определения их стабильности в матрице медного сплава БрАЖ9–4, как при контакте с расплавом, так и возможных твердофазных реакций при эксплуатации такого композиционного материала, для выявления вторичных нано- и микроразмерных соединений в результате реакций с химическими элементами медных сплавов. Сплав БрАЖ9–4 был выбран в качестве основы, так как из литейных бронз именно она наиболее широко применяется для триботехнических изделий повышенной нагруженности, к тому же данная марка бронзы, легированная алюминием и железом, имеет практически идентичный аналог в международном стандарте ISO 1637 (CuAl8Fe3). Согласно диаграммы состояния и экспериментальных данных, структура такой бронзы ниже температуры 500 °C состоит из α -твердого раствора, эвтектоида (γ -фазы) и железистой фазы (Al_3Fe) [1].

Методы и материалы

В качестве упрочнителей медноматричного сплава применяли наноразмерные частицы оксидов, полученных методом электроискрового диспергирования (ЕИД) [2, 3]. При этом, режим получения частиц выбирали таким образом, чтобы обеспечить фиксированный состав и структуру частиц, а по размеру количество крупной составляющей (более 200 нм) не превышало 10 % общего количества по массе. Для получения наноразмерных оксидов диспергацию электродов проводили в среде дистиллированной воды. Установка ЕИД состоит из двух основных блоков – электрического генератора импульсов и рабочей камеры (реактора).

После получения суспензий ультрадисперсных порошков в дистиллированной воде частицы подвергали гидросепарации (для удаления частиц размером более 200 нм) с применением установки УЗДН-2Т в ультразвуковом поле 100 кГц, с последующей одночасовой сушкой в сушильном шкафу при температуре 120–150 °С. Просушенные порошки подвергали рентгеноструктурному анализу, результаты которого приведены в таблице. Рентгеновский фазовый анализ проводили с использованием автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3,0 с кобальтовым анодом. По расширению рентгеновских линий определяли средний размер частиц в порошке.

Характеристики частиц оксидов и карбидов, полученных методом ЕИД

Металл	Фазовый состав	Содержание фаз, вес.%	Дисперсность, нм
W	$W_{3-x}(OH)_x$	57	100
	W	40	110
	W_3O	3	70
Zr	ZrO_2	50	50
	$Zr_{3-x}(OH)_x$	45	70
	Zr	5	–

Как видно из результатов рентгенофазового анализа, в составе синтезированных порошков содержится значительное количество гидроксидов, оксидов и чистых металлов, поэтому при их нагреве в контакте с медной матрицей происходят сложные комплексные процессы.

Для проведения термического анализа в работе был использован синхронный термический анализатор STA 449F1 Jupiter фирмы NETZSCH, СТА исследования проводились в тиглях из оксида алюминия в режиме «образец с коррекцией» в динамичной среде аргона (20 мл/мин). Скорость нагрева и охлаждения составляла 20 К/мин.

Для определения устойчивости нанодисперсных порошков, определения их стабильности в расплаве и медной матрице использовали их смеси со стружкой лигатуры, изготовленной на основе меди марки М06, и соответствующей составу бронзы типа БрАЖ9–4 (ISO 1637 CuAl8Fe3).

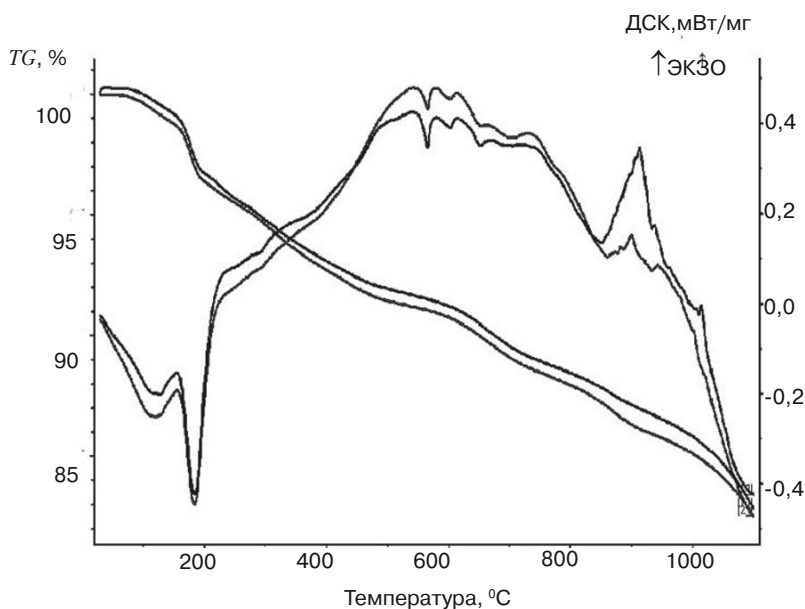
Эксперимент

Для изучения тепловых эффектов и структурных преобразований при нагреве наноразмерных частиц была использована методика комбинированного дифференциального термического анализа. Методика включает два этапа: 1 – три цикла нагрева и охлаждения со скоростью 10 К/мин; 2 – последовательное вычитание ДСК кривых первого нагрева кривой второго нагрева и кривой второго нагрева от третьего [4].

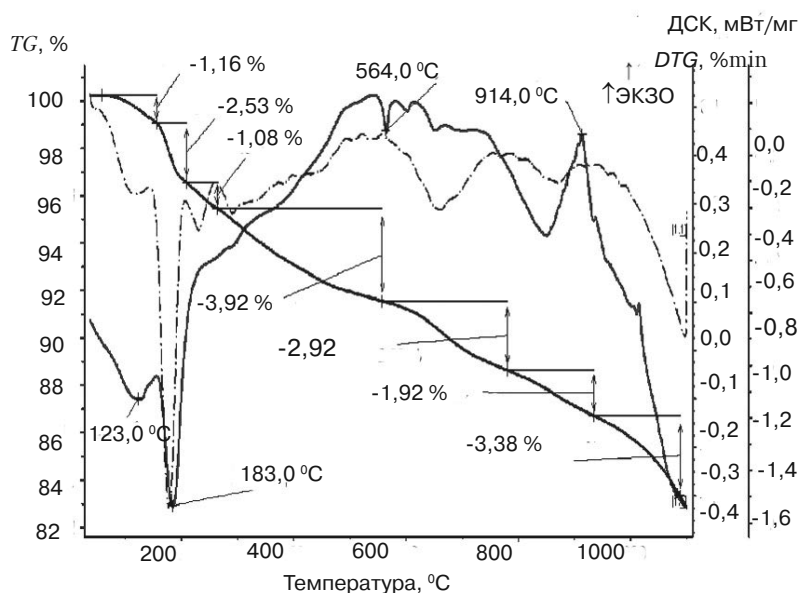
Для исследования межфазного взаимодействия нанодисперсных порошков со сплавами на основе меди была применена специальная методика. Суть методики: этап 1 – предварительно исследуются термофизические характеристики матричного медного сплава и изменение теплоемкости тигельной системы и эталона в условиях, в которых планируется исследовать межфазное взаимодействие (атмосфера, скорость нагрева, температурный интервал); этап 2 – выполняется исследование взаимодействия в режиме «образец с коррекцией», где в качестве коррекции используются данные, полученной на этапе 1, при этом прибор автоматически учитывает эти показатели в течение измерения. Таким образом, удается идентифицировать тепловые эффекты и влияние матричного сплава, тигля и эталона на кривую сигнала ДСК.

Термограммы продуктов ЕИД вольфрама в воде приведены на рис. 1 (а, б). При нагреве этого порошка на термограмме СТА четко выделяются пять этапов (рис. 5, б): 20–183 °С – распад гидроксидов вольфрама; 183–564 °С – переход оксидов и гидроксидов в оксиды с более стабильными формами; 600–800 °С – отжиг оксидов; 800–914 °С, – твердофазные взаимодействия; 914–1200 °С – начало распада оксидов вольфрама.

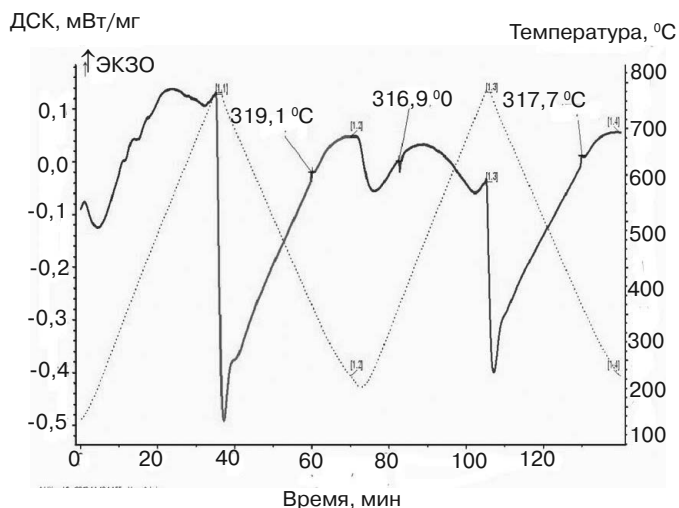
Термограммы продуктов ЕИД циркония в воде приведены на рис. 1 (в, г). При нагревании этого порошка на термограмме СТА можно выделить четыре этапа (рис. 1, б): 20–286 °С – переход гидроксида в оксид и потеря воды; 286–554 °С – происходит дальнейший переход оксидов и гидроксидов в более стабильные оксиды с большей степенью окисления; 554–722 °С – процесс дальнейшего отжига оксидов; 722–1200 °С – на этом этапе фиксируется выделение тепла, вес образца несколько



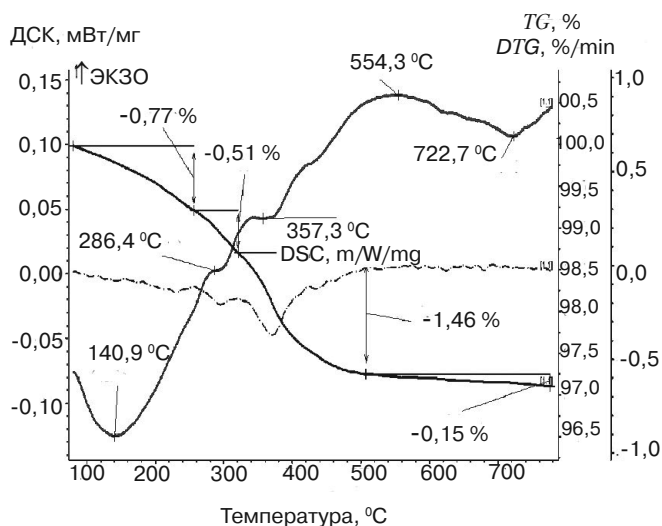
а



б



В



Г

Рис. 1. а, б – термограммы СТА нанопорошка W, полученного методом ЕИД в воде (1 и 2 нагрев); в, г – термограммы СТА нанопорошка Zr, полученного методом ЕИД в воде (первый нагрев)

уменьшается. Распада оксида циркония не наблюдается, что свидетельствует о его стабильности при высоких температурах, что подтверждается и литературными данными [5]. При повторном нагреве наблюдается один эндотермический пик при температуре 317,3 °C, а при охлаждении наблюдаются экзотермический пик при этой же температуре, что указывает на полиморфный переход оксида циркония.

Термограммы СТА стружки БрАЖ9–4 приведены на рис. 2. На термограммах, как обычного синхронного термического анализа, так и комбинированного, фазовых переходов не наблюдается (рис. 2, б). Из-за большого количества пиков взаимодействий при первом нагреве наноразмерных оксидов их взаимодействие с бронзой исследовали с предыдущей термообработкой образцов в аргоне при температуре 800 °C, после чего снимались базовые линии для этих образцов на воздухе, которые

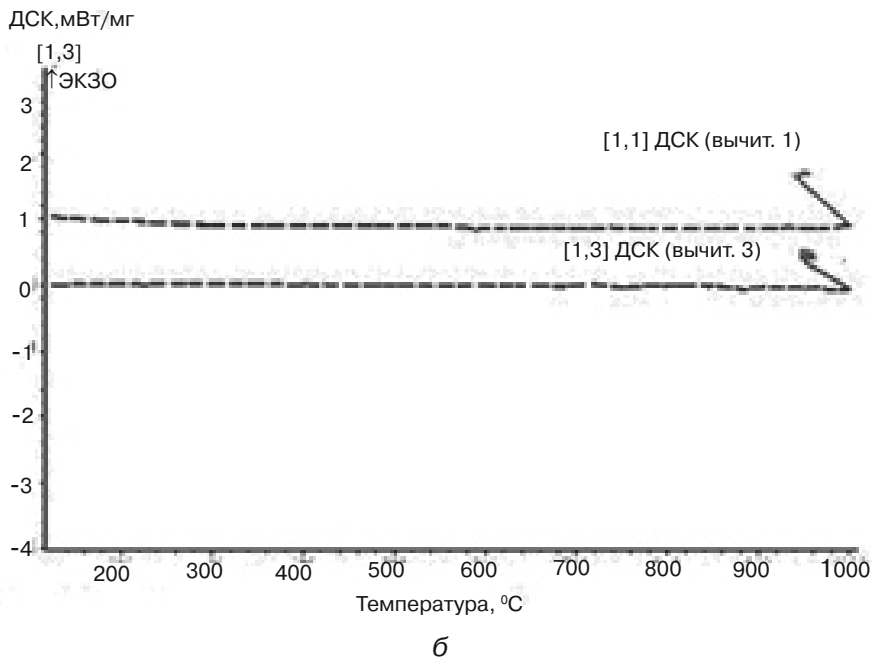
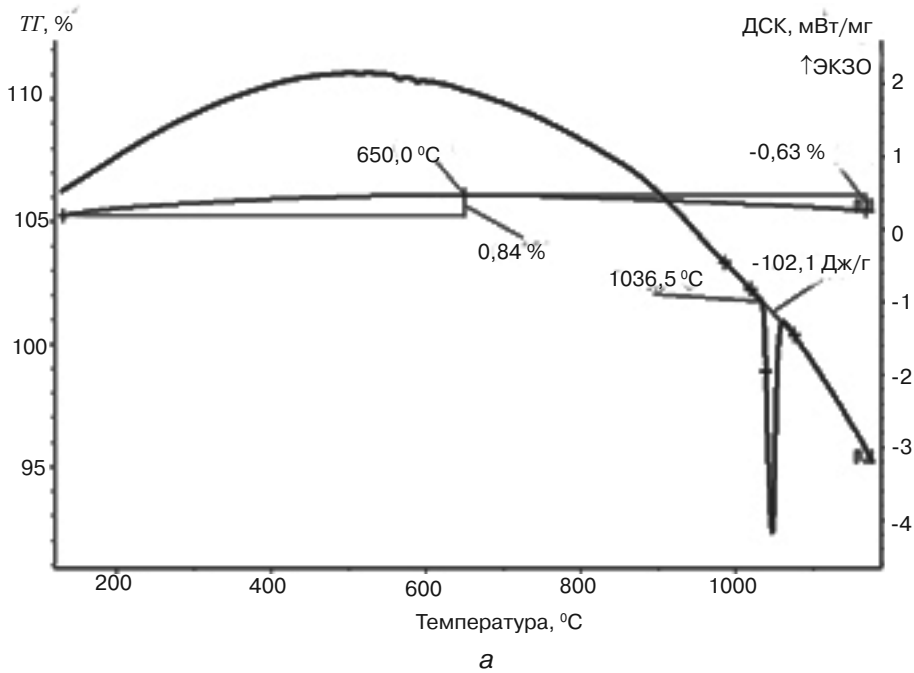


Рис. 2. Термограмма СТА БрАЖ9–4: а – первый нагрев; б – комбинированный термический анализ

в дальнейшем отнимались от кривой термического взаимодействия с бронзой. Таким образом, удалось обнаружить температуры непосредственного взаимодействия этих частиц с бронзой. Термограмму первого нагрева взаимодействия ЕИД нанопорошка оксидов вольфрама с медным сплавом БрАЖ9–4 можно условно разделить на три этапа: 20–300 °C – распад гидроксида вольфрама, который происходит в несколько стадий аналогично, как и для исходного порошка; 300–800 °C – слабо интенсивная потеря веса и выделение тепла с экзотермическим пиком при температуре 555,6 °C; 800–1000 °C – на этой стадии содержится экзотермический пик при

температуре 882 °С, который связан с твердофазным взаимодействием с бронзой. На термограммах первого, второго и третьего нагрева порошка оксидов вольфрама в аргоне в результате взаимодействия сплав БрАЖ9–4 с однофазного становится двухфазным (появляется дополнительный пик при температуре 1085,1 °С).

Исследование взаимодействия бронзы БрАЖ9–4 с оксидами циркония и вольфрама, полученных ЕИД в дистиллированной воде методом комбинированного СТА (рис. 3), позволило установить температуру начала твердофазного взаимодействия: 453 для оксидов вольфрама и 510 °С для оксидов циркония. Стоит также отметить, что одной термообработки до 800 °С в режиме нагрев и охлаждение при скорости 20 град/мин оказалось недостаточно для разрушения всех гидроксидов циркония, и при повторном нагреве образец продолжает терять вес (дополнительно на 6,5 %).

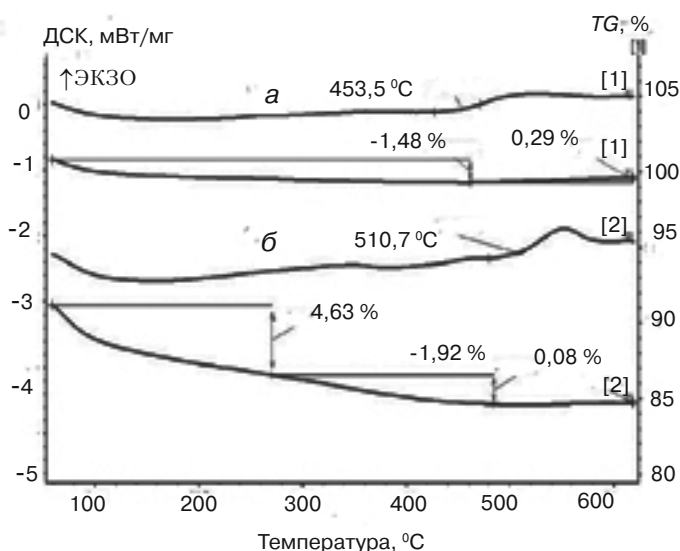


Рис. 3. Термограмма СТА взаимодействия нанопорошков ЕИД вольфрама (а) и циркония (б) с БрАЖ9–4

Выводы

Распад гидроксида вольфрама в среде аргона происходит в два этапа и сопровождается резкой потерей веса с поглощением тепла. Первый заканчивается при температуре 123, второй – 183 °С. До 914 °С в общем для оксидов вольфрама идентифицировано пять экзотермических пиков (322,4; 506,2; 545,3; 583,6 и 914,7 °С), повторяющихся в циклах исследований и связанных со структурными перестройками.

Распад наноразмерных частиц оксида циркония не наблюдается в исследованных интервалах температур 25–1200 °С. При повторном нагревании порошка циркония наблюдается эндотермический пик при температуре 317,3 °С, при этой же температуре при охлаждении наблюдаются экзотермический пик, что указывает на устойчивое структурное преобразование.

При нагреве с матрицей БрАЖ9–4 наноразмерные порошки оксидов вольфрама начинают взаимодействовать при температуре 882 °С. В результате взаимодействия сплав матрицы с однофазного становится двухфазным.



Список литературы

1. *Raghavan V.* Al–Cu–Fe (Aluminum–Copper–Iron) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2010. – Vol. 31. – № 5. – pp. 449–452.
2. Чуистов К. В., Шпак А. П., Перекос А. Е. Малые металлические частицы: способы получения, атомная и электронная структура, магнитные свойства и практическое использование // *Успехи физики металлов*. – 2003. – № 4. – С. 235–269.
3. Затуловський А. С., Щерецький В. О. Металоматричні композиційні матеріали, зміцнені нанорозмірними частинками. Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАН-СИС–2016): Тези V Наук. конф. / редкол.: А. Г. Наумовець [та ін.]. – Київ, 2016. – С. 88.
4. Щерецький О. А. Використання комбінованого диференціально-термічного аналізу для дослідження теплових ефектів малої інтенсивності в сплавах // *Металознавство та обробка металів*. – 2012. – № 3. – С. 50–54.
5. *Teufer G.* The crystal structure of tetragonal ZrO // *Acta Crystallographica*. – 1962. – № 15. – P. 1187.



References

1. *Raghavan, V.* (2010) Al–Cu–Fe (Aluminum–Copper–Iron). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 31, no. 5, pp. 449–452 [in English].
2. *Chuistov, K. V., Shpak, A. P., Perekos, A. Ye.* (2003) *Malye metallicheskie chastitsy: sposoby polucheniya, atomnaya i elektronnaya struktura, magnitnye svoystva i prakticheskoe ispolzovanie* [Small metal particles: production methods, atomic and electronic structure, magnetic properties and practical use]. *Uspekhi fiziki metallov*, no. 4, pp. 235–269 [in Russian].
3. *Zatulovskiy, A. S., Scheretskiy, V. O.* (2016) *Metalomatrichni kompozitsiyni materialy, zmitsneni nanorozmirnymi chastynkami. Nanorozmirni systemy: budova, vlastivosti, tehnologiyi* [Metal matrix composite materials reinforced with nanosized particles. Nanoscale systems: structure, properties, technologies] (NANSIS–2016): Tezi V Naук. конф. / redkol.: A. G. Naumovets [ta in.]. K., pp. 88 [in Ukrainian].
4. *Shcheretskiy, O. A.* (2012) *Vykorystannia kombinovanoho dyferentsialno-termichnoho analizu dlia doslidzhennia teplovykh effektiv maloi intensyvnosti v splavakh* [The use of combined differential-thermal analysis for the investigation of low-intensity thermal effects in alloys]. *Metaloznnavstvo ta obrobka metaliv*, no. 3, pp. 50–54 [in Ukrainian].
5. *Teufer, G.* (1962) The crystal structure of tetragonal ZrO. *Acta Crystallographica*, no. 15, pp. 1187 [in English].

Поступила 12.04.2018