



УДК 621.762.92

Поступила 08.08.2016

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ПРИ ИНДУКЦИОННОМ НАГРЕВЕ ШИХТЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ ОЛОВЯННЫХ БРОНЗ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАПЛАВЛЯЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

### USE OF CHEMICAL SYNTHESIS OF NANODISPERSE MODIFIERS AT INDUCTION HEATING OF FURNACE CHARGE ON THE BASIS OF POWDERS TIN BRONZE FOR HARDENING AND INCREASE OF TRIBOTECHNICAL PROPERTIES OF THE FUSE-ON COVERINGS

*И. А. СОСНОВСКИЙ, ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь, ул. Академическая, 12,*

*О. О. КУЗНЕЧИК, Р. П. ГОЛОДОК, ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, ул. Платонова, 41. E-mail: oleg-kuznechik@yandex.ru*

*К. Е. БЕЛЯВИН, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр-т Независимости, 65*

*I. A. SOSNOVSKY, SSE «The joint Institute of Mechanical Engineering of National Academy of Sciences of Belarus», Minsk, Belarus, 12, Akademicheskaya str.*

*O. O. KUZNECHIK, R. P. GOLODOK, SSE «Institute of powder metallurgy», Minsk, Belarus, 41, Platonova str. E-mail: oleg-kuznechik@yandex.ru*

*K. E. BELYAVIN, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave.*

*На примере индукционной центробежной наплавки шихты из порошков оловянной бронзы (90–100% от общей массы) и промежуточного продукта (бемита) показана возможность упрочнения покрытий с помощью химического синтеза нанодисперсных модификаторов ( $Al_2O_3$ ) в процессе нагрева и перехода в жидкофазное состояние наплавочного материала. Представлено обоснование о необходимости использования в составе шихты промежуточного продукта более крупной фракции, чем синтезируемые из него нанодисперсные модификаторы, если такая шихта получается механическим смешиванием и подвергается действию центробежных сил. Приведены результаты металлографических исследований и триботехнических испытаний покрытий, полученных из порошков оловянной бронзы и бемита в процессе индукционной центробежной наплавки на температурных режимах, способствующих синтезу  $\alpha-Al_2O_3$ .*

*Through the example of an induction centrifugal overlay welding of furnace charge from powders of tin bronze (90–100% of total lump) and an intermediate product (boehmite) the possibility of hardening of the coverings by means of chemical synthesis of nanodisperse modifiers ( $Al_2O_3$ ) in the course of heating and transition to a liquid-phase condition of coating material is shown. Reasons about necessity to use in furnace charge of an intermediate product of larger fraction, than the nanodisperse modifiers synthesized from it are provided, if such furnace charge is produced by mechanical mixing and is affected by centrifugal forces. Results of metalgraphical researches and tribotechnical testing of the coverings received from powders of tin bronze and a boehmite in the course of an induction centrifugal overlay welding on the temperature conditions promoting synthesis  $\alpha-Al_2O_3$  are given.*

**Ключевые слова.** *Индукционная центробежная наплавка, порошки оловянной бронзы, синтез нанодисперсных модификаторов, упрочнение.*

**Keywords.** *Induction centrifugal overlay welding, powders of tin bronze, synthesis of nanodisperse modifiers, hardening.*

**Введение.** Индукционная центробежная наплавка порошков оловянных бронз (ГОСТ 613-79) достаточно широко используется в машиностроении и сварочном производстве для получения или восстановления изношенных антифрикционных и износостойких покрытий подшипников скольжения, способных

работать в условиях повышенного нагружения и ограниченной подачи смазки [1–3]. При осуществлении такой наплавки, как правило, выполняются четыре основные операции: формование центробежными силами порошкового слоя на внутренней поверхности стальной обоймы, ее индукционный нагрев до температур плавления сформованного порошкового слоя, изотермическая выдержка, при которой происходит плавление и формирование жидкофазных покрытий, а также кристаллизация, обеспечивающая переход этих покрытий в твердотельное состояние.

Известно [3–7], что если в металлическом расплаве присутствуют нанодисперсные твердые и тугоплавкие частицы, представляющие после кристаллизации твердые включения, некогерентные металлической матрице и по отношению к ней недеформируемые, то в момент перехода металлических расплавов такие включения образуют центры кристаллизации, способствующие получению покрытий с мелкозернистой структурой. Благодаря некогерентности твердые включения также способны формировать стопоры как внутри, так и вдоль границ зерен, которые препятствуют продвижению и распространению краевых и винтовых дислокаций. Благодаря такой модификации наплавленные покрытия по отношению к аналогичным, но не имеющим твердых включений покрытиям, обладают повышенной как прочностью, так и сопротивляемостью длительному воздействию достаточно высоких циклических термомеханических нагрузок. Все это позволяет относить данные покрытия к дисперсно-упрочненным материалам, а содержащиеся в них твердые включения считать нанодисперсными модификаторами (НДМ). Следует ожидать [5–8], что наплавка порошков с определенным количеством НДМ, к числу которых также относится и индукционная центробежная наплавка порошков на основе оловянных бронз, будет способствовать дисперсному упрочнению антифрикционных и износостойких покрытий, и повышению их триботехнических свойств. Однако при определении оптимального количества содержания в наплавочной шихте основного порошка и твердых включений (или промежуточного продукта, образующего эти включения при наплавке) следует учитывать, что некогерентные металлической матрице НДМ являются в ней концентраторами внутренних напряжений, а их повышенное содержание может приводить к обратному эффекту – разупрочнению модифицированных покрытий. Необходимо также учитывать и то, что при подготовке наплавочной шихты механическим смешиванием из-за высокой удельной поверхности равномерному распределению НДМ в металлическом порошке будет препятствовать механолегирование [9], а при индукционной центробежной наплавке также будут препятствовать этому ее скоротечность и действующие центробежные силы. Это может привести к образованию отдельных зон с повышенным содержанием НДМ, способствующих в итоге общему снижению прочности наплаваемых покрытий. Учитывая, что эффект механолегирования снижается по мере увеличения размеров взаимодействующих частиц, целью работы является:

- выбор промежуточного продукта, состоящего из частиц тонкодисперсной фракции, который может быть использован в процессе индукционной центробежной наплавки для получения химическим синтезом НДМ;
- исследование на примере порошков оловянной бронзы для определения относительного содержания промежуточного продукта в наплавочной шихте, обеспечивающего синтез в процессе индукционной центробежной наплавки необходимого количества НДМ, способствующего дисперсному упрочнению наплаваемых антифрикционных и износостойких покрытий, а также повышению их триботехнических свойств.

**Выбор промежуточного продукта, подготовка исходной шихты на основе порошка оловянистой бронзы, методики индукционной центробежной наплавки, исследования структуры и триботехнических свойств получаемых покрытий.** Некогерентными и недеформируемыми по отношению к антифрикционным материалам и покрытиям, получаемым наплавкой порошков оловянных бронз, могут являться наноразмерные частицы тугоплавких оксидов, нитридов, боридов и карбидов, а также частицы металлов, которые не взаимодействуют с матрицей порошкового материала и по отношению к ней обладают повышенной твердостью. Примером таких частиц могут быть наноразмерные оксиды алюминия, которые в определенных количествах могут при наплавке выступать в качестве НДМ.

Как показал анализ работ [3–8], в качестве НДМ, способствующих дисперсному упрочнению металлических сплавов, могут использоваться нанодисперсные частицы тугоплавких оксидов, нитридов, боридов и карбидов. Однако при наплавке на воздухе необходимо принимать во внимание, что расплавы металлов, имеющие меньшее сродство к кислороду, чем металлы оксидов, боридов, нитридов и карбидов, составляющие основу НДМ, обычно слабо смачивают эти соединения. Например, по отношению к наплаваемой оловянистой бронзе таким НДМ может являться оксид алюминия, который в зависимо-

сти от структуры кристаллической решетки может иметь различные модификации ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , включая  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), из которых наибольшей смачиваемостью металлами обладает  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6]. Наиболее распространенная схема его получения [6, 10, 11] приведена на рис. 1. Из рисунка видно, что в качестве промежуточного продукта для химического синтеза НДМ, входящего в состав наплавочной шихты, могут использоваться измельченные до тонкодисперсного состояния состоящие в основном из комплексных соединений в виде оксидов и гидроксидов алюминия природные минералы в виде байерита, бемита, гиббсита и диаспора, причем последний относится к полудрагоценным камням. Учитывая ценную значимость диаспора, возможные температурные превращения (рис. 1) байерита и гиббсита, а также возникающие температурные режимы в контактирующих телах при механическом измельчении до тонкодисперсного состояния, следует полагать, что наиболее вероятным промежуточным продуктом промышленного применения для получения химическим синтезом НДМ будет бемит. Его также можно получить и из водной суспензии тонкодисперсного порошка алюминия путем ее распыления в реакторе при температурах 250–300 °С и давлениях 10–15 МПа, которые обеспечивают протекание реакции химического синтеза:



По сравнению с механическим размолот такой способ получения промежуточного продукта позволяет при наплавке получать из него максимальное количество НДМ с минимальным количеством посторонних примесей.

На рис. 2 приведена схема, согласно которой при исследовании осуществлялась индукционная центробежная наплавка шихты из оловянной бронзы и промежуточного продукта в виде бемита для определения возможности химического синтеза в необходимом количестве НДМ, способствующем дисперсному упрочнению наплавляемых антифрикционных и износостойких покрытий, а также повышению их триботехнических свойств.

Индукционная центробежная наплавка осуществлялась на установке ОИМ НАН Беларуси, включающей генератор мощностью до 60 кВт тока высокой (66 кГц) частоты (ТВЧ) типа ВЧГ2–60/0,066 (ОАО «Новозыбковский завод «Индуктор»», Россия), многовитковой индуктор, а также электромеханический привод вращения с регулируемой частотой до 3000 об/мин.

При подготовке наплавочной шихты в качестве основы использовали сферические порошки оловянной бронзы БрО10Ф1 (ГОСТ 613-79) фракции 63–125 мкм, а в качестве промежуточного продукта – полученный из водной суспензии порошка алюминия ПА-1 (ГОСТ 5494-95) с помощью реакций (1) и (2) химического синтеза. Для повышения содержания в этом продукте бемита при осуществлении реакций химического синтеза поддерживалось относительное соотношение реагирующих веществ ( $\text{Al}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) в пределах 1/8–1/7. При проведении исследований использовали различные образцы наплавочной шихты, в которых относительно их общей массы с шагов в 1% постепенно увеличивалось содержание промежуточного продукта от 0 до 10%. Используемые температурные режимы индукционной центробежной наплавки такой шихты приведены на рис. 3. Предполагалось [7], что эти температурные режимы в диапазоне 300–600 °С обеспечат получение нанооксидов модификации  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет следующих возможных реакций химического разложения:

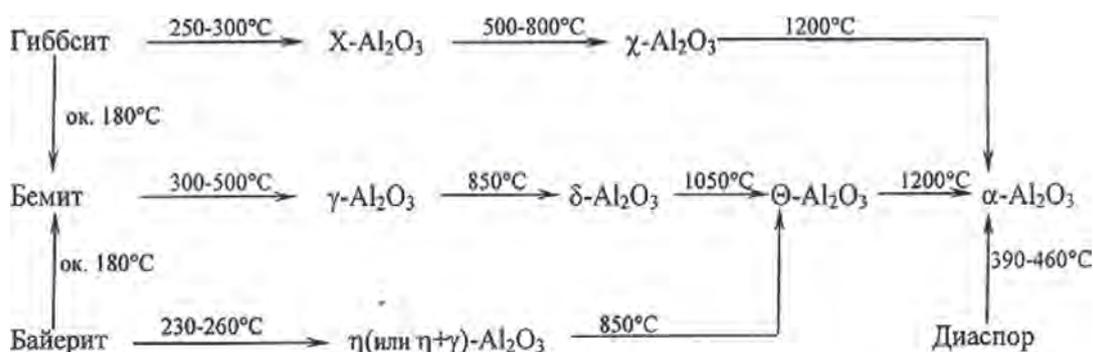


Рис. 1. Получение  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  из промежуточного продукта

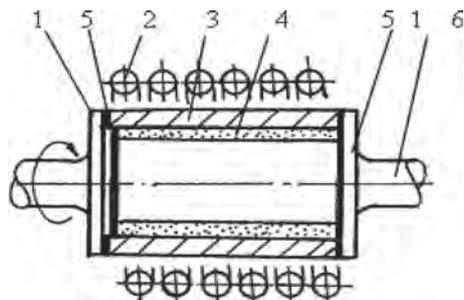


Рис. 2. Схема проведения индукционной центробежной наплавки: 1 – прижимные крышки; 2 – индуктор; 3 – деталь; 4 – припекаемый порошок; 5 – прокладки; 6 – собственная ось детали

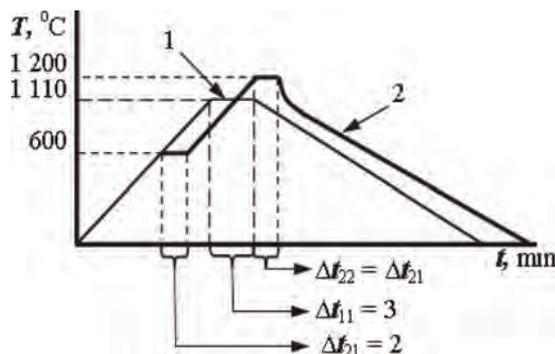


Рис. 3. Температурные режимы индукционной центробежной наплавки: 1 – шихта без промежуточного продукта; 2 – шихта с промежуточным продуктом;  $\Delta t_{11}$  – наплавка шихты без промежуточного продукта;  $\Delta t_{21}$  – разложение промежуточного продукта с выделением НДМ ( $Al_2O_3$ );  $\Delta t_{22}$  – наплавка шихты с НДМ ( $Al_2O_3$ )

а при достижении температуры 1200 °C обеспечивают переход наноксидов модификации  $\gamma-Al_2O_3$  в модификацию  $\alpha-Al_2O_3$ .

Индукционная центробежная наплавка порошковой шихты осуществлялась на внутренние поверхности стальной обоймы. Для задания и поддержания указанного температурного режима (рис. 3) в состав технологической установки были введены микропроцессорный программный регулятор типа ТРМ 151 (ООО «Овен», Россия), а также пирометр типа АПИР-С (НПО «Спектр», Россия).

**Оборудование и методика для проведения исследований наплавленных покрытий, полученные результаты и их анализ.** Исследование структуры материала наплавленных покрытий осуществляли методом металлографического контроля [12–14] с помощью оптического металлографического микроскопа MeF 3 (Reichert, Inc., Австрия) при 250-кратном увеличении. При проведении механических испытаний наплавленных покрытий использовали оборудование, позволяющее определить твердость, микротвердость и триботехнические свойства наплавленных покрытий, а также твердомер ТР5004 (экспериментальный завод «Импульс», Россия), микротвердомер ПТМ-3М (ОАО «ЛМО», Россия), машину трения МТ-2 (СССР) и лабораторные аналитические весы ViBRA серии AF (производитель Shinko Denshi Co. Ltd., Япония). Определение триботехнических свойств наплавленных покрытий проводили при скорости скольжения 5 м/с, контактном усилии 20 Н и длине пробега 10 км.

Результаты металлографического контроля и механических испытаний наплавленных покрытий приведены на рис. 4, 5 и в таблице.

Из рис. 4 видно, что полученные после индукционной центробежной наплавки шихты без промежуточного продукта или с промежуточным продуктом в количествах, не превышающих 2%, покрытия имели дендритную (рис. 4, а) структуру, характерную для оловянистой бронзы. Это позволяет полагать, что в ней содержались эвтектоиды ( $Cu_{31}Sn_8$ )  $\alpha + \beta$ -фазы (светлые участки на рис. 4, а), однако в целом материал наплавленных покрытий состоял из однородного  $\alpha$ -твердого (темные участки на рис. 4) раствора.

Внесение в шихту промежуточного продукта свыше 2% способствовало (рис. 4, б) размыванию ее дендритной структуры.

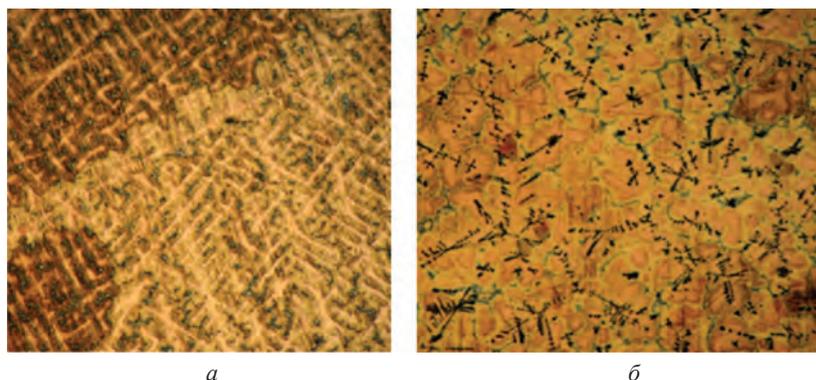


Рис. 4. Макроструктура исследуемых покрытий: а – из шихты без промежуточного продукта и с его содержанием в количестве до 2%; б – из шихты с промежуточным продуктом в количестве от 2–10%

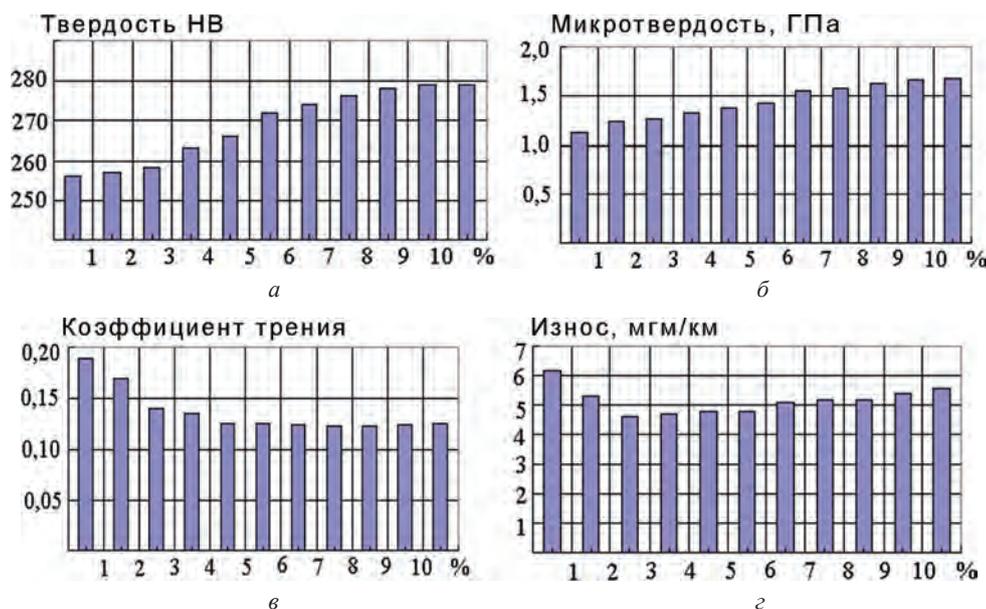


Рис. 5. Изменение твердости (а), микротвердости (б), коэффициента трения (в) и износостойкости (г) в зависимости от содержания в шихте промежуточного продукта

**Результаты механических испытаний наплавленных покрытий**

Показатель	Относительное содержание промежуточного продукта в шихте, %										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Бемит											
Твердость НВ	256	257	258	263	266	272	274	276	278	279	279
Микротвердость, ГПа	1,13	1,24	1,26	1,32	1,38	1,43	1,56	1,58	1,63	1,66	1,68
Коэффициент трения	0,19	0,17	0,14	0,14	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14
Износ, мгм/км	6,2	5,3	4,6	4,7	4,8	4,8	5,1	5,2	5,2	5,4	5,6

Из рис. 5 и таблицы видно, что постепенное увеличение содержания промежуточного продукта в наплавочной шихте от 1 до 10% способствовало постепенному увеличению содержания НДМ в материале наплавленных покрытий от 0,5–0,6 до 5–6%. Результатом этого стало, с одной стороны, снижение у наплавленных покрытий коэффициента трения до 26%, а с другой – повышение их микротвердости до 48%, твердости до 9% и износостойкости на 22–23%. Однако при этом максимальной износостойкостью обладали покрытия, полученные из наплавочной шихты с содержанием промежуточного продукта на уровне 3–4%, что соответствовало содержанию НДМ на уровне 0,5–1,5%. Постепенному снижению износостойкости при дальнейшем увеличении содержания промежуточного продукта могло способствовать то, что содержание в расплаве синтезированного из него НДМ стало превышать 2%, а это, в свою очередь, после кристаллизации привело к образованию количества концентраторов напряжений, что, в итоге, способствовало постепенному снижению эффекта их дисперсного упрочнения.

**Выводы**

1. На примере индукционной центробежной наплавки шихты на основе порошков оловянной бронзы и добавленного промежуточного продукта химического синтеза НДМ показана возможность его практического осуществления в процессе нагрева и перехода в жидкофазное состояние наплавочного материала.

2. Использование промежуточного продукта химического синтеза, имеющего более крупную фракцию, чем НДМ, из-за снижения эффекта механолегирования, возникающего при механическом смешивании компонентов наплавочной шихты, способствует относительно равномерному распределению синтезированного НДМ в наплавленном материале. Несмотря на то что НДМ в силу некогерентности матрице наплаваемых металлических покрытий являются концентраторами напряжений, при определенном их количестве достигается дисперсно-фазовое упрочнение и, как результат, повышение триботехнических свойств антифрикционных и износостойких покрытий. Причем такое повышение прочностных и триботехнических свойств возможно даже в том случае, когда НДМ плохо смачиваются металлическим расплавом.

## Литература

1. Воловик Е. П. Справочник по восстановлению деталей. М.: Колос, 1980. 351 с.
2. Дорожкин Н. Н. Центробежное припекание порошковых покрытий при переменных силовых воздействиях / Н. Н. Дорожкин [и др.]. Минск: Наука і тэхніка, 1993. 159 с.
3. Белявин К. Е. Индукционный нагрев в процессах центробежного нанесения покрытий / К. Е. Белявин, И. А. Сосновский, А. Л. Худoley // Вестн. фонда фундаментальных исследований. 2013. № 3(36). С. 70–87.
4. Иванова В. С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. М.: САЙНС ИРЕСС, 2005. 206 с.
5. Пенкин Н. С. Основы трибологии и триботехники / Н. С. Пенкин, А. Н. Пенкин, В. М. Сербин. М.: Машиностроение, 2008. 206 с.
6. Витязь П. А. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков оксида алюминия / П. А. Витязь [и др.]. Минск: Беларуская наука, 2010. 183 с.
7. Толчев А. В. Фазовые и структурные превращения оксидных соединений алюминия с различной степенью дисперсности // Вестн. Челябин. гос. ун-та. Физика. 2011. № 39(254). Вып. 12. С. 24–29.
8. Артемьев А. А. Влияние микрочастиц диборида титана и наночастиц карбонитрида титана на структуру и свойства наплавленного металла / А. А. Артемьев, Г. Н. Соколов, В. И. Лысак // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 12. С. 32–37.
9. Ловшенко Ф. Г. Влияние термодинамического фактора на фазово-структурные превращения, протекающие при механическом легировании композиционной системы «основной металл – легирующий оксид – легирующий металл с высоким сродством к кислороду» / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Литье и металлургия. 2015. № 3 (80). С. 83–92.
10. Мазалов Ю. А. Алумооксидные порошковые наноматериалы конструкционного и функционального назначения / Ю. А. Мазалов, Л. В. Судник, А. В. Берш // Нанотехнологии – производству 2012: тр. VIII науч.-практ. конф., 4–6 апр. 2012 г., Фрязино. М., 2012. С. 167–177.
11. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Академия, 2001. 743 с.
12. Уткин Н. И. Металлургия цветных металлов. М.: Металлургия, 1985. 440 с.
13. Гуляев А. П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
14. Козачев Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 416 с.

## References

1. Volovik E. P. *Spravochnik po vosstanovleniju detalej* [Reference to rebuild parts]. Moscow, Kolos Publ., 1980, 351 p.
2. Dorozhkin N. N. *Centrobezhnoe pripekanie poroshkovykh pokrytij pri peremennykh silovykh vozdeystvijah* [Centrifugal sintering of powder coatings with variable power actions]. Minsk, Navuka i tehnika Publ., 1993, 159 p.
3. Beljavin K. E., Sosnovskij I. A., Hudoley A. L. Indukcionnyj nagrev v processah centrobezhnogo nanesenija pokrytij [Induction heating processes centrifugal coating]. *Vestnik fonda fundamental'nyh issledovanij = Herald Foundation for Basic Research*, 2013, no. 3(36), pp. 70–87.
4. Ivanova V. S. *Vvedenie v mezhdisciplinarnoe nanomaterialovedenie* [Introduction to the interdisciplinary nanomaterials]. Moscow, SAJNS – IRESS Publ., 2005, 206 p.
5. Penkin N. S., Penkin A. N., Serbin V. M. *Osnovy tribologii i tribotekhniki* [Fundamentals of Tribology and tribotechnology]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2008, 206 p.
6. Vitjaz' P. A. *Funktional'nye materialy na osnove nanostrukturirovannykh poroshkov oksida aljuminija* [Functional materials based on nanostructured alumina powders]. Minsk, Belaruskaja navuka Publ., 2010, 183 p.
7. Tolchev A. V. Fazovye i strukturnye prevrashhenija oksidnykh soedinenij aljuminija s razlichnoj stepen'ju dispersnosti [Phase and structural transformations aluminum oxide compounds with varying degrees of fineness]. *Vestnik Cheljabinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2011, no. 39(254), *Fizika*. Vyp. 12, pp. 24–29.
8. Artem'ev A. A., Sokolov G. N., Lysak V. I. Vlijanie mikrochastich diborida titana i nanochastich karbonitrida titana na strukturu i svojstva naplavlennogo metalla [Influence of microparticles and nanoparticles of titanium diboride of titanium carbonitride on the structure and properties of the deposited metal]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov = Metallurgy and heat treatment of metals*, 2011, no. 12, pp. 32–37.
9. Lovshenko F. G. Lovshenko G. F. Vlijanie termodinamicheskogo faktora na fazovo-strukturnye prevrashhenija, protekajushhie pri mehanicheskom legirovanii kompozicionnoj sistemy «osnovnoj metall – legirujushhij oksid – legirujushhij metall s vysokim srodstvom k kislorodu [The influence on the thermodynamic factors phase-structural changes that occur during mechanical alloying composition system «base metal – oxide doped – doping metal with high oxygen affinity]. *Lit'e i metallurgija = Foundry Production and Metallurgy*, 2015, no. 3 (80), pp. 83–92.
10. Mazalov Ju. A., Sudnik L. V., Bersh A. V. Aljumoooksidnye poroshkovye nanomaterialy konstrukcionnogo i funkcional'nogo naznachenija. Nanotekhnologii – proizvodstvu 2012 [Aluminum oxide powder nanomaterials structural and functional purpose // Nanotechnology – Production 2012:]. *Trudy VIII nauchno-prakticheskoy konferencii (4–6 aprelja 2012 g., Frjazino) = Proceedings of the VIII scientific conference (April 4–6, 2012, Fryazino)*. ZAO «Koncern Nanoindustrija» Publ., 2012, pp. 167–177.
11. Ahmetov N. S. *Obshhaja i neorganicheskaja himija* [General and Inorganic Chemistry]. Moscow, Akademiya Publ., 2001, 743 p.
12. Utkin N. I. *Metallurgija cvetnykh metallov* [Non-Ferrous Metallurgy]. Moscow, Metallurgija Publ., 1985, 440 p.
13. Kozachev B. A. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka cvetnykh metallov i splavov* [Metallurgy and heat treatment of non-ferrous metals and alloys.]. Moscow, Metallurgija Publ., 1981, 416 p.