

УДК 621.891:620.22

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО СПЕКАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. А. КОВТУН

Государственное учреждение образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь», г. Минск

В. Н. ПАСОВЕЦ

Государственное учреждение образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь», г. Минск

Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии, г. Минск, Республика Беларусь

Экспериментальным путем оптимизированы технологические режимы электроконтактного спекания наноструктурированных металлополимерных композиционных материалов. Установлены материаловедческо-технологические особенности процесса электроконтактного спекания композиционных порошковых материалов и определены технологические решения, направленные на получение композитов триботехнического назначения с высокими физико-механическими характеристиками.

Ключевые слова: электроконтактное спекание, давление прессования, плотность тока, порошковые металлополимерные композиционные материалы, физико-механические характеристики.

OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL MODES OF THE PROCESS OF ELECTRO CONTACT SINTERING OF NANOSTRUCTURED METAL-POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS

V. A. KOVTUN

State Education Institution “University of civil protection of the Ministry for emergency situations in the Republic of Belarus”, Minsk

V. N. PASOVETS

State Education Institution “University of civil protection of the Ministry for emergency situations in the Republic of Belarus”, Minsk

State scientific and industrial association of powder metallurgy, Minsk

Technological modes of electro contact sintering of nanostructured metal-polymer composite materials are optimized experimentally. The technological and material science features of electro contact sintering of composite powder materials are established. The article defines technological solutions aimed at obtaining composites for tribotechnical purposes with high physical and mechanical characteristics.

Keywords: electro contact sintering, extrusion pressure, current density, powder metal-polymer composite materials, physical and mechanical characteristics.

Введение

Особое место среди композиционных занимают материалы триботехнического назначения. Они позволяют обеспечить устойчивую работу узлов трения без применения жидких смазок или при их ограниченной подаче. В широкой номенклатуре данных композитов материалы на основе металлической матрицы, в состав которых введены функциональные наполнители различного структурного уровня, представляют интерес для практического применения во многих областях техники [1]. Одним из перспективных путей получения композиционных материалов с полимерным микроразмерным и углеродным наноразмерным наполнителями является электроконтактное спекание, относящееся к технологиям порошковой металлургии [2].

В последнее время значительно возрос интерес к методам быстрой консолидации исходных компонентов на основе прямого воздействия электрическим током с одновременно прикладываемым давлением. Этот интерес в основном обусловлен научными результатами, полученными при разработке метода электроконтактного спекания [3]–[9]. При этом данный метод за последние 30–40 лет прошел путь от экзотической технологии с ограниченным распространением, применяемой для консолидации нескольких классов материалов, до современного метода формирования композитов, традиционно считающихся трудно спекаемыми, например, таких как нанокompозиты, тугоплавкие и метастабильные материалы [10].

При этом необходимо отметить, что метод электроконтактного спекания является лишь одним из многих методов, связанных с использованием электрического тока для консолидации исходных компонентов. В современной литературе насчитывается более 50 различных терминов, применяемых в отношении методов, основанных на использовании электрического тока для формирования изделий из порошков [2]. Упрощенная классификация данных методов была предложена авторами работы [5]. При этом можно отметить, что все приведенные в [5] методы очень похожи, а отличия в основном связаны с характеристиками электрического тока, который подается к спекаемому образцу [4], [5].

Необходимо отметить, что интерес к использованию электрического тока при получении изделий базируется на практическом применении [4], [5]. Так, классические методы порошковой металлургии основаны на нагреве и спекании изделий в печи. Однако для получения равномерного распределения температуры и недопущения неоднородности структуры материала требуются медленные скорости нагрева и длительные циклы спекания [11]. С другой стороны, пропускание электрического тока через образец обеспечивает джоулево тепловыделение непосредственно внутри образца, что ведет к очень высоким скоростям нагрева (до $800\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$) и более равномерному распределению температуры [1]. Исследования распределения температуры в порошковых системах при электроконтактном спекании проводились в основном путем численного моделирования [12]–[15]. Анализ результатов данных исследований показал, что распределение температуры внутри спекаемого образца зависит от его геометрических параметров и теплопроводности исходных компонентов, при этом такие параметры, как скорость нагрева и приложенное давление также оказывают значительное влияние на структуру и свойства получаемого материала. Кроме того, поскольку электрические и тепловые свойства исходных компонентов зависят от температуры и степени уплотнения, то картина распределения температуры внутри спекаемого образца может резко изменяться в ходе процесса спекания.

Высокие скорости нагрева позволяют замедлить процесс роста зерен и избежать поверхностной диффузии, которые обычно наблюдаются при низких скоростях нагрева [16], [17]. Однако, несмотря на важность данного вопроса, влияние скорости нагрева исходных компонентов при электроконтактном спекании на свойства получаемых материалов было мало изучено [18], [19].

Проведенные в последние годы исследования указывают на возможность получения методом электроконтактного спекания порошковых материалов, которые невозможно получать традиционным методом спекания в печи [10]. Например, методом электроконтактного спекания можно производить высокоплотные образцы за достаточно короткий промежуток времени без необходимости проведения длительного высокотемпературного отжига, который часто приводит к загрязнению образцов и деструкции компонентов. Все это обуславливает интерес большего числа отраслей науки и техники к высокоскоростному методу электроконтактного спекания.

Однако, несмотря на все свои преимущества, метод электроконтактного спекания не лишен недостатков. Так, неполное понимание протекающих процессов консолидации сдерживает повсеместное распространение данного метода. Помимо осуществления джоулевого нагрева недостаточно изученным остается вопрос о роли электрического тока в данном процессе. Несмотря на свою актуальность, данный вопрос не был полностью исследован, но был обсужден и проанализирован в работах [3], [6]–[9], [20], [21]. При этом список протекающих процессов, обусловленных действием электрического тока, достаточно обширный: электромиграция [22], электропластичность [23], пондеромоторные силы [24], пинч-эффект, эффект Пельтье [25], влияние электрического поля и тока на межфазные реакции [26]–[28], образование плазменных разрядов в порошковом слое, сопровождающееся локальным испарением металла [20].

Также на сегодняшний день метод электроконтактного спекания рассматривается промышленностью как прерывистая технология с низкой пропускной способностью, которая не может быть адаптирована для производства крупных и объемных деталей. Действительно, при рассмотрении промышленного применения метода электроконтактного спекания можно отметить несколько факторов, ограничивающих его применение. К данным факторам относятся: сложность поддержания равномерного распределения температуры и ограничение максимальной мощности используемой электрической энергии. Максимальная сила электрического тока установок электроконтактного спекания составляет около 30–35 кА, что достаточно для спекания образцов 35–40 см. Тем не менее вышеперечисленные проблемы не накладывают ограничения на широкомасштабное применение данного метода и могут быть решены путем разработки соответствующих конструкций технологического оборудования [29], [30].

Для достижения заданных свойств, формы и геометрических размеров формируемых материалов чрезвычайно важно знать закономерности влияния технологических параметров электроконтактного спекания на свойства консолидируемых материалов, что обуславливает необходимость научного развития расчетных и экспериментальных методов оптимизации технологических процессов спекания электрическим током [31].

Цель работы состояла в исследовании влияния технологических режимов электроконтактного спекания на физико-механические свойства получаемых наноструктурированных металлополимерных композиционных материалов.

Материалы и методы исследования

В работе в качестве металлической матрицы наноструктурированных металлополимерных материалов [32] использовался порошок меди ПМС-1 (ГОСТ 4960–2017).

В качестве наноразмерных антифрикционных наполнителей матрицы использовались углеродные нанотрубки (УНТ). В качестве полимерного наполнителя использовался порошок политетрафторэтилена (ПТФЭ) (ГОСТ 10007–80), плакированный оболочкой меди толщиной от 5 до 7 мкм.

Распределение наноразмерного наполнителя при получении наноструктурированных металлополимерных композиционных материалов осуществлялось в процессе механоактивации путем двухстадийной подготовки порошковой смеси. На первой стадии проводилась механоактивация порошковой системы «медь – наноструктуры углерода», на второй – смешивание данной порошковой системы с плакированным ПТФЭ. Двухстадийная подготовка порошковой смеси позволяет сохранить наследственную структуру плакированного ПТФЭ.

Спекание разработанных наноструктурированных композиционных материалов осуществляли на установке, выполненной на базе машины контактной сварки МШ-3207 с электродами-пуансонами. Образцы формировались путем предварительного прессования при давлении 100–700 МПа и спекались при пропускании электрического тока плотностью 100–600 А/мм² в течение 0,5–2,5 с.

Триботехнические испытания проводились на машине СМЦ-2 трением скольжения по схеме «вал – частичный вкладыш» при нагрузке 1,5 МПа, скорости скольжения 1,5 м/с и температуре окружающей среды 293 К. Материалом контртела служила сталь 45 с шероховатостью поверхности $R_a = 0,3–0,4$ мкм. Образцы перед испытаниями обезжиривались в ацетоне (ГОСТ 2603–79) или в бензине (ГОСТ 443–76). Приработка проводилась при нагрузке 100 кПа до образования полного контакта по всей поверхности трения. Интенсивность изнашивания определялась для режима установившегося трения без смазки.

Предел прочности при сжатии определяли по ГОСТ 25.503–97 на универсальной испытательной машине типа ZD-20 (Германия). Микротвердость и модуль Юнга материалов определялись с помощью нанотестера FISCHERSCOPE H100C (Германия) по стандартным методикам.

Результаты и их обсуждение

Проведен комплекс экспериментальных исследований по установлению зависимостей влияния режимов электроконтактного спекания на износостойкость и физико-механические характеристики металлополимерных композитов на основе порошковой меди, наполненной УНТ (0,07 мас. %) и плакированным медью ПТФЭ (6 мас. %). Анализ результатов исследований влияния давления прессования порошковой смеси на физико-механические характеристики получаемых композиционных материалов показал, что при повышении давления прессования исходной порошковой смеси «медь – УНТ – плакированный ПТФЭ» от 100 до 400 МПа происходит повышение предела прочности при сжатии, модуля Юнга и микротвердости. Так, композиционный материал, полученный при давлении прессования 400 МПа, имеет величину предела прочности при сжатии 176–185 МПа (рис. 1, а), модуля Юнга – 78–83 ГПа (рис. 1, а), микротвердости – 780–820 МПа (рис. 1, б). В то же время дальнейшее увеличение давления прессования нецелесообразно. Композиционные материалы, полученные под действием давления прессования 500–700 МПа, имеют практически аналогичные значения величины предела прочности при сжатии, модуля Юнга и микротвердости, что и образцы, полученные при давлении прессования 400 МПа.

Интенсивность изнашивания порошкового композиционного материала описывается монотонно снижающейся зависимостью. При этом минимальной интенсивностью изнашивания 0,06–0,07 мкм/км обладают материалы, полученные при давлении прессования более 400 МПа (рис. 1, б). Однако полученные результаты исследова-

ний также указывают на то, что увеличение давления прессования более 500 МПа не ведет к существенному изменению значений интенсивности изнашивания исследуемых материалов.

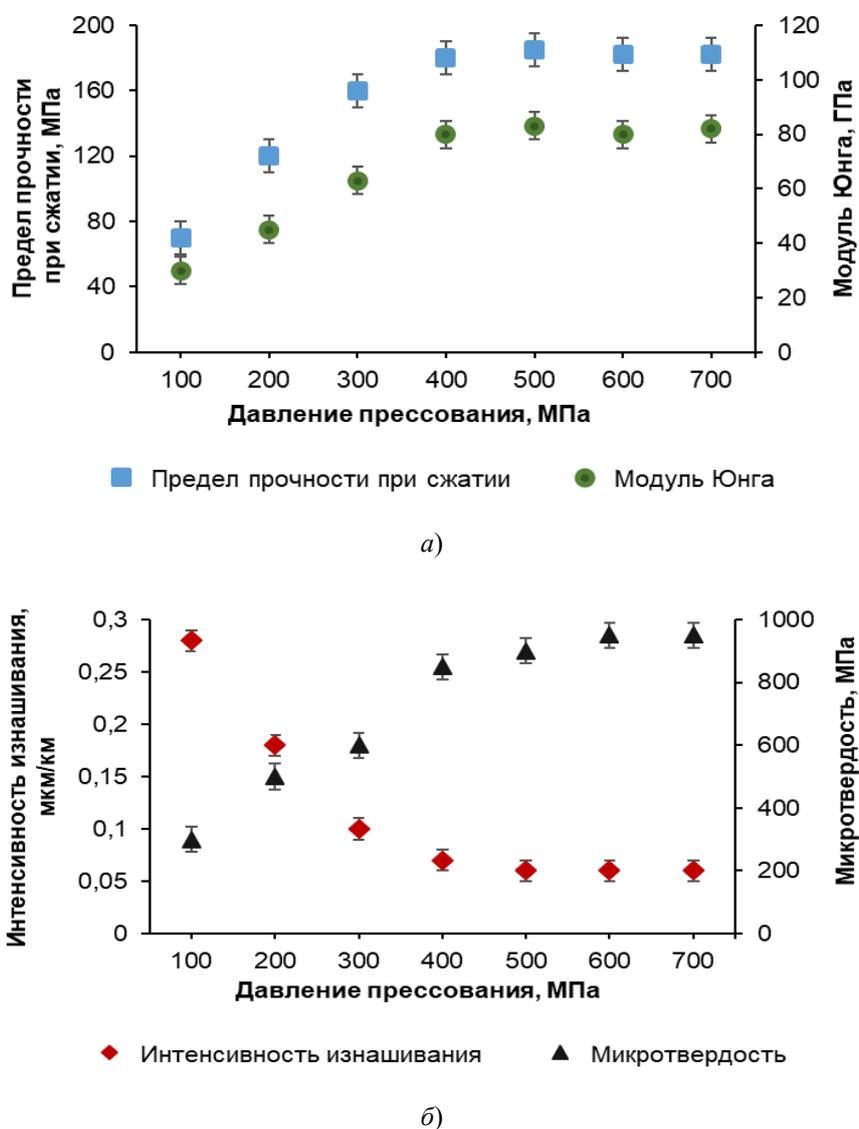


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии и модуля Юнга (а), интенсивности изнашивания и микротвердости (б) порошкового композиционного материала на основе системы «медь – УНТ – плакированный ПТФЭ» от давления прессования

Анализируя результаты исследований по влиянию плотности электрического тока, пропускаемого через образец, на физико-механические свойства и износостойкость сформированных композитов на основе системы «медь – УНТ – плакированный ПТФЭ», необходимо отметить следующее. При увеличении плотности тока от 100 до 400 А/мм² происходит повышение предела прочности при сжатии до 179–183 МПа (рис. 2, а), модуля Юнга до 80–83 ГПа (рис. 2, а), микротвердости до 830–850 МПа (рис. 2, б) и существенно снижаются значения интенсивности изнашивания до 0,06–0,075 мкм/км (рис. 2, б).

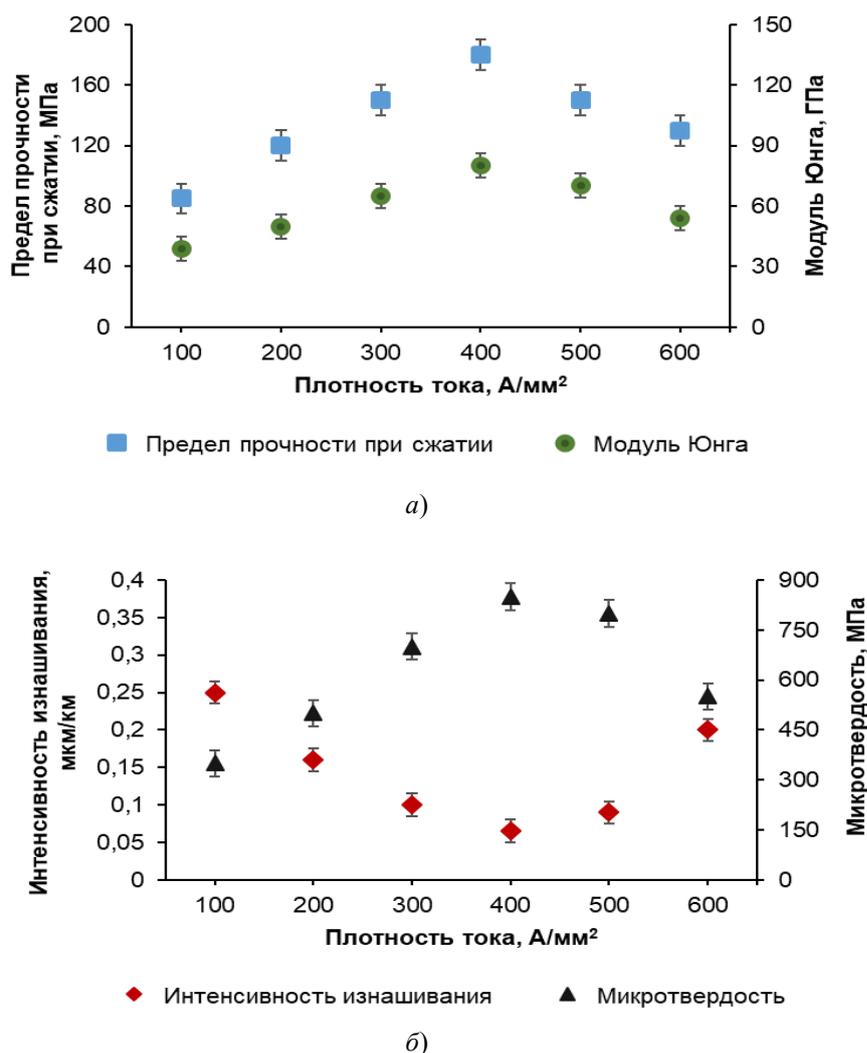


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии и модуля Юнга (а), интенсивности изнашивания и микротвердости (б) порошкового композиционного материала на основе системы «медь – УНТ – плакированный ПТФЭ» от плотности тока

Необходимо отметить, что значительное улучшение физико-механических характеристик композиционных материалов на основе порошковых смесей «медь – УНТ – плакированный ПТФЭ» при повышении плотности тока электроконтактного спекания до величины 400 А/мм² также, возможно, связано с формированием в металлической матрице дополнительных армирующих связей в местах контактного взаимодействия частиц меди и УНТ. Дальнейшее увеличение плотности тока электроконтактного спекания ухудшает свойства композиционных материалов, что, вероятно, связано с пережогом материала порошковой медной матрицы и возможным протеканием процессов рекристаллизации металлических компонентов, а также с процессами термоокислительной деструкции ПТФЭ.

Анализ результатов исследований по установлению влияния времени спекания на физико-механические характеристики получаемых композиционных материалов показал, что увеличение времени спекания исходной порошковой системы «медь – УНТ – ПТФЭ» с 0,5 до 1,5 с приводит к повышению предела прочности при сжатии, а также значений модуля Юнга и микротвердости. Так, композиционный материал на основе порошковой системы «медь – УНТ – плакированный ПТФЭ», сформированный при времени спекания 1,5 с, имеет величину предела прочности при сжатии

около 175–181 МПа (рис. 3, а), модуля Юнга около 77–81 ГПа (рис. 3, а), микротвердости в пределах 830–860 МПа (рис. 3, б). Полученные результаты исследований также показали, что дальнейшее увеличение времени электроконтактного спекания приводит к ухудшению значений физико-механических характеристик исследуемых нанонаполненных композитов, особенно предела прочности при сжатии и модуля упругости.

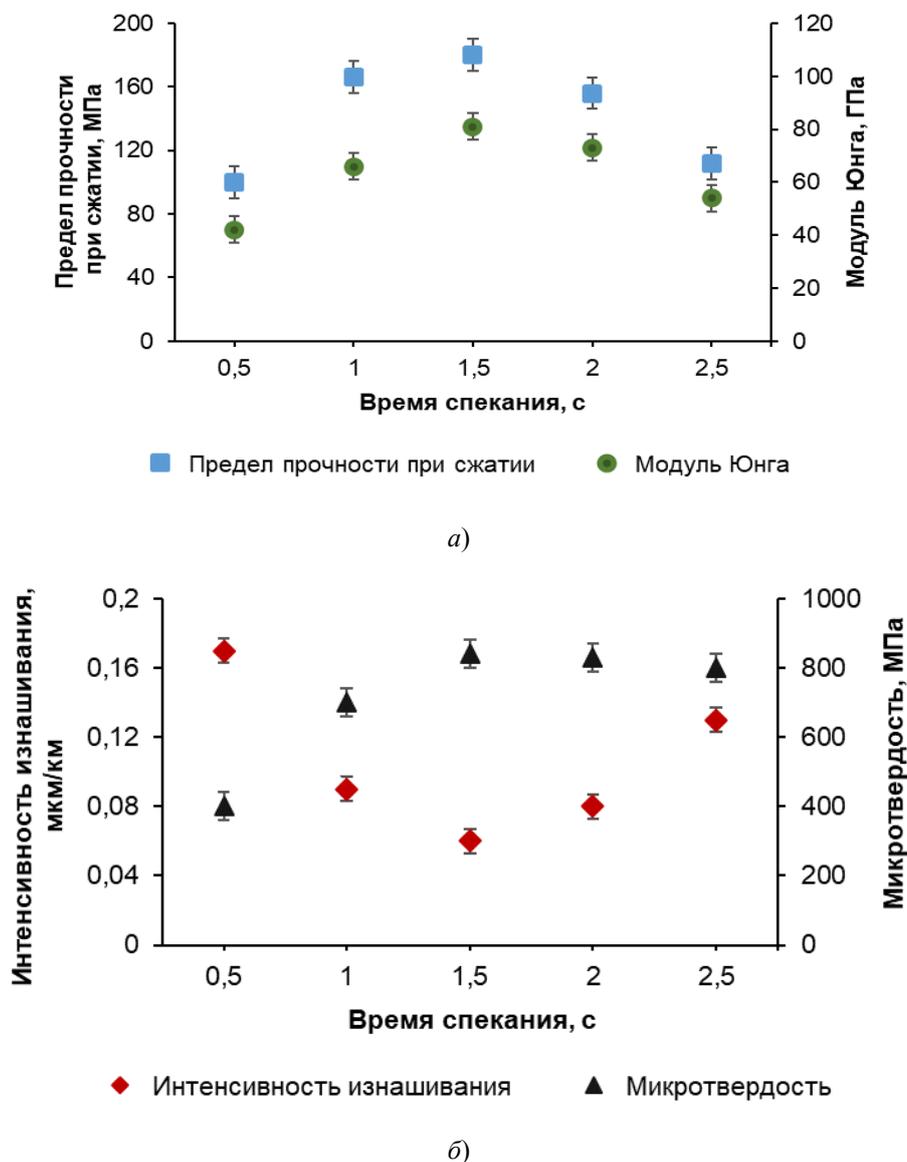


Рис. 3. Зависимость предела прочности при сжатии и модуля Юнга (а), интенсивности изнашивания и микротвердости (б) порошкового композиционного материала на основе системы «медь – УНТ – плакированный ПТФЭ» от времени спекания

Экстремальная зависимость с минимумом при времени спекания 1,5 с наблюдается при исследовании такого параметра порошковых композитов, как интенсивность изнашивания (рис. 3, б). Полученный характер зависимости, вероятно, можно объяснить следующим. При увеличении времени спекания до 1,5 с создаются благоприятные технологические условия для формирования прочной металлической порошковой матрицы и сохранения исходной наследственной структуры частиц полимерного наполнителя с его минимальной поверхностной деструкцией под воздей-

ствием температуры, обеспечивается минимальная пористость и высокая прочность закрепления частиц наполнителей в медной порошковой матрице, что в результате приводит к реализации эффекта самосмазывания композиционного материала в процессе трения и повышению его износостойкости. Однако дальнейшее повышение времени спекания способствует увеличению деструктируемого объема полимерного наполнителя, что приводит к снижению общего процентного содержания полимера с исходной структурой, нарушению сплошности медной порошковой матрицы и повышению пористости композита. В результате значения интенсивности изнашивания композиционных материалов, сформированных при времени спекания 2 с, повышаются на 25–30 %, а при времени спекания 2,5 с износостойкость композита снижается уже в 2–2,1 раза по сравнению с оптимальными значениями времени спекания (1,5 с).

Заключение

Экспериментальным путем оптимизированы технологические режимы электроконтактного спекания наноструктурированных металлополимерных композиционных материалов. На основании комплекса проведенных исследований и анализа полученных результатов установлены зависимости физико-механических характеристик и износостойкости порошковых композиционных материалов на основе системы «медь – УНТ – плакированный ПТФЭ» от давления прессования, плотности тока и времени спекания. Показано, что сформированные при оптимальных технологических режимах (давление прессования – 400 МПа, плотность тока – 400 А/мм², время спекания – 1,4–1,5 с) исследуемые порошковые наноструктурированные металлополимерные композиты имеют предел прочности при сжатии 176–185 МПа, модуль Юнга 78–83 ГПа, микротвердость 830–860 МПа и минимальную интенсивность изнашивания 0,06–0,07 мкм/км.

Проведенные эксперименты подтвердили целесообразность использования двухстадийной подготовки порошковой наноструктурированной металлополимерной смеси перед стадией электроконтактного спекания, что позволило сохранить наследственную структуру полимерного наполнителя и повысить степень распределения углеродного наноразмерного наполнителя в объеме металлической матрицы. Установлены материаловедческо-технологические особенности процесса электроконтактного спекания композиционных порошковых наноструктурированных металлополимерных материалов и определены технологические решения, направленные на получение композитов триботехнического назначения с высокими физико-механическими характеристиками.

Литература

1. Порошковые нанокомпозиты триботехнического назначения : монография / В. Н. Пасовец [и др.]. – Минск : КИИ, 2016. – 295 с.
2. Numerical stress state evaluation of powder nanofilled metal-polymer composite materials at electrocontact sintering / V. Kovtun [et al.] // Journal of Theoretical and Applied Mechanics. – 2019. – Vol. 49, No. 4. – P. 343–359.
3. Munir, Z. A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // Journal of Materials Science. – 2006. – Vol. 41, No. 3. – P. 763–777.
4. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / R. Orru [et al.] // Materials Science and Engineering R: Reports. – 2009. – Vol. 63, No. 4–6. – P. 127–287.

5. Grasso, S. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008 / S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 10, No. 5. – P. 1–24.
6. Garay, J. E. Current-activated, pressure-assisted densification of materials / J. E. Garay // *Annual Review of Materials Research*. – 2010. – Vol. 40, No. 1. – P. 445–468.
7. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments / O. Guillon [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2014. – Vol. 16, No. 7. – P. 830–849.
8. Munir, Z. A. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process / Z. A. Munir, D. V. Quach, M. Ohyanagi // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94, No. 1. – P. 1–19.
9. Groza, J. R. Sintering activation by external electrical field / J. R. Groza, A. Zavalianos // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – Vol. 287. – P. 171–177.
10. Maglia, F. Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50nm / F. Maglia, I. G. Tredici, U. Anselmi-Tamburini // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 33, No. 6. – P. 1045–1066.
11. German, R. Sintering theory and practice / R. German. – New York : Wiley, 1996. – 568 p.
12. Munoz, S. Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering processes / S. Munoz, U. Anselmi-Tamburini // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol. 45, No. 23. – P. 6528–6539.
13. Munoz, S. Parametric investigation of temperature distribution in field activated sintering apparatus / S. Munoz, U. Anselmi-Tamburini // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2013. – Vol. 65. – P. 127–140.
14. Temperature evolution during field activated sintering / A. Zavalianos [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 379, No. 12. – P. 218–228.
15. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering / K. Vanmeensel [et al.] // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, No. 16. – P. 4379–4388.
16. Olevsky, E. A. Impact of thermal diffusion on densification during SPS / E. A. Olevsky, L. Froyen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 92, No. S1. – P. S122–S132.
17. Johnson, D. L. Comment on “temperature-gradient-driven diffusion in rapid-rate sintering” / D. L. Johnson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – Vol. 73, No. 8. – P. 2576–2578.
18. Spark plasma sintering of alumina / Z. Shen [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 85, No. 8. – P. 1921–1927.
19. Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina / Y. Zhou [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 24, No. 12. – P. 3465–3470.
20. Omori, M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) / M. Omori // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – Vol. 287. – P. 183–188.
21. Anselmi-Tamburini, U. Field assisted sintering mechanisms / U. Anselmi-Tamburini // *Sintering mechanisms of convention nanodensification and field assisted processes*. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. – P. 159–191.

22. Ho, P. S. Electromigration in metals / P. S. Ho, T. Kwok // Reports on Progress in Physics. – 1989. – Vol. 52, No. 3. – P. 301–398.
23. Conrad, H. Electroplasticity in metals and ceramics / H. Conrad // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Vol. 287. – P. 276–287.
24. Rybakov, K. I. The microwave ponderomotive effect on ceramic sintering / K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, V. E. Semenov // Scripta Materialia. – 2012. – Vol. 66, No. 12. – P. 1049–1052.
25. The effect of Peltier heat during current activated densification / A. Becker [et al.] // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101, No. 1. – P. 103–113.
26. Anselmi-Tamburini, U. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. III. Current effect on reactivity / U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir // Materials Science and Engineering: A. – 2005. – Vol. 407, No. 1/2. – P. 24–30.
27. Garay, J. E. Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni-Ti system by current effects / J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir // Acta Materialia. – 2003. – Vol. 51, No. 15. – P. 4487–4495.
28. Directional electromigration-enhanced interdiffusion in the Cu-Ni system / Y. Zhou [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 102, No. 11. – P. 114902/1–114902/7.
29. Munoz, S. Parametric investigation of temperature distribution in field activated sintering apparatus / S. Munoz, U. Anselmi-Tamburini // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2013. – Vol. 65. – P. 127–140.
30. Temperature control during spark plasma sintering and application to up-scaling and complex shaping / T. Voisin [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2013. – Vol. 213, No. 2. – P. 269–278.
31. Райченко, А. И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока / А. И. Райченко. – М. : Металлургия, 1987. – 128 с.
32. Определение оптимального размера матрицы композиционного наноматериала на основе порошковых смесей меди и углеродных нанотрубок / В. Ковтун [и др.] // Научни известия на НТСМ. – 2011. – Т. 19, № 1. – С. 71–74.

Получено 01.09.2020 г.