

УДК 669.018.95

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ И ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМООБРАБОТКЕ И ОБРАБОТКЕ ПЛАЗМОЙ

канд. техн. наук Н.А. ДУБИНСКИЙ
(Витебский государственный университет им. П.М. Машера)

Изучено влияние термообработки и обработки плазмой на структуру и свойства композиционных материалов (КМ) на основе железа с включениями частиц оксида алюминия, каолина и силиката кальция, полученных из хлористого электролита железнения методом электрохимического осаждения. Установлено, что термообработка и обработка плазмой КМ позволяют увеличить прочность и микротвердость покрытий до 50 % и снизить пористость до 60 %. Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии железа без включений частиц дисперсной фазы характеризуется рядом экстремумов, что, вероятнее всего, говорит о том, что из покрытия выделяется водород, сжигание которого происходит в рабочей камере прибора. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии композиционных материалов с включениями частиц оксида алюминия, каолина и силиката кальция также имеют аналогичную картину экстремумов. Однако их динамика несколько меньше. Это обусловлено тем, что в процессе электролиза происходит постоянное перемешивание электролита, содержащего включения частиц дисперсной фазы, что способствует более активному выводу молекулярного водорода из приэлектродной области и, соответственно, уменьшению количества водорода в композиционном материале.

Введение. Современный уровень развития производства и жесткая конкуренция среди ведущих зарубежных и отечественных производителей обусловили необходимость создания новых композиционных материалов, полученных электрохимическим способом, обладающих такими физико-механическими свойствами, как повышенная прочность, твердость, износостойкость, коррозионная стойкость [1 – 3].

Композиционные материалы позволяют не только увеличить надежность деталей машин, но и во многих случаях заменить, используемые дефицитные металлы [4 – 6]. К преимуществам этих покрытий следует отнести возможность нанесения на детали широкой номенклатуры, а также управления их структурой и свойствами за счет варьирования условий проведения электролиза и состава электролита. В настоящее время отечественными и зарубежными учеными проводятся многочисленные исследования КМ с включениями частиц порошков [7 – 9].

В то же время данные покрытия имеют ряд недостатков: некоторую пористость; содержат определенное количество водорода; слабые химические связи между частицами дисперсной фазы и металлом матрицы. Данные недостатки можно устранить путем последующей термообработки либо обработки КМ плазмой. Известно, что плазма высокочастотного разряда пониженного давления позволяет эффективно обрабатывать материалы, малогабаритные изделия, внутренние и наружные поверхности изделий сложной конфигурации. Однако в настоящее время физика высокочастотного разряда пониженного давления в процессах обработки композиционных материалов, полученных электрохимическим способом, практически не изучена. Все это сдерживает разработку плазменных установок и технологических процессов для модификации капиллярно-пористых и волокнистых тел и внедрение их в производство.

Таким образом, изучение структуры и свойств композиционных материалов, полученных электрохимическим способом, и их термообработка, а также обработка плазмой является актуальной задачей.

Цель работы – изучение структуры и свойств композиционных материалов, подвергнутых термообработке, а также обработке плазмой.

Определение состава электролита и методика исследований. Ввиду высокой производительности хлористых электролитов железнения, позволяющих получать покрытия при высоких плотностях тока, электрохимическое осаждение композиций осуществлялось из электролита следующего состава (г/л): хлористое железо FeCl_2 200...300; хлористый натрий NaCl 90...100; соляная кислота HCl 2...3. В качестве дисперсной фазы использовали недефицитные порошки оксида алюминия марки М5Н (ГОСТ 3647-80), каолина (ГОСТ 21286-82) и силиката кальция, имеющие высокую дисперсность частиц.

Исследования морфологии поверхностей композиций проводили на сканирующем электронном микроскопе «Sam-Scan» (Англия); структуры – металлографическим методом на микроскопе «MeF-3» фирмы «Reichert» (Австрия); тонкой структуры – рентгенографическим методом с помощью дифрактометра ДРОН-3; предела прочности на растяжение – по ГОСТ 11701-84 на машине РТ-250; микротвердости – по ГОСТ 9450-76 на микротвердомере «Micromet – II» фирмы «Buehler» (Швейцария). Определение количества дисперсных частиц в композиционных материалах проводили путем химического растворения металла матрицы в азотной кислоте. Нерастворимые частицы отделяли при помощи тонкопо-

ристого стеклянного фильтра Шотта. Пористость определяли по ГОСТ 18898-89. Взвешивание проводили на аналитических весах ВЛР-200М с погрешностью до $5 \cdot 10^{-8}$ кг.

Тепловые эффекты в динамическом режиме нагревания определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе DSC 822° «Mettler Toledo» (Швейцария) в герметично закрытых калориметрических чашках.

Обработка КМ проводилась в плазме высокочастотного струйного разряда при пониженном давлении в диапазоне от 13,3 до 133 Па. Процесс характеризовался следующими параметрами: концентрация электронов в разряде $n_e = 10^{17} \dots 10^{19} \text{ м}^{-3}$; температура электронов $T_e = 1 \dots 3 \text{ эВ}$; температура тяжелых частиц до $T_i = 0,27 \text{ эВ}$; концентрация электронов в плазменной струе $n_e = 10^{16} \dots 10^{18} \text{ м}^{-3}$; $T_e = 1 \dots 2 \text{ эВ}$; температура тяжелых частиц до $T_i = 0,02 \text{ эВ}$.

Результаты и их обсуждение. В результате металлографического исследования структуры композиций установлено, что структура материала претерпела существенное изменение. Так, у железа, полученного методом электрохимического осаждения без включения частиц порошка, структура слоистая, с темными пятнами в виде прожилок и сеткой трещин, идущих от основы. В композиционном материале с включениями частиц оксида алюминия, каолина и силиката кальция присутствует слоистость, которая с увеличением содержания частиц порошка уменьшается и практически исчезает при содержании частиц в материале при 1,5...5,0 мас. % [10]. Обработка КМ в плазме высокочастотного струйного разряда ведет к уменьшению пористости покрытия, образованию пор сферической формы и увеличению количества дислокаций в КМ. Подобные результаты достигаются и при термообработке покрытий (рис. 1 – 4).

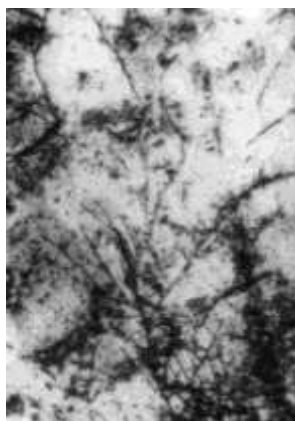


Рис. 1. Микроструктура железа, полученного методом электрохимического осаждения без включения частиц порошка ($\times 750$)

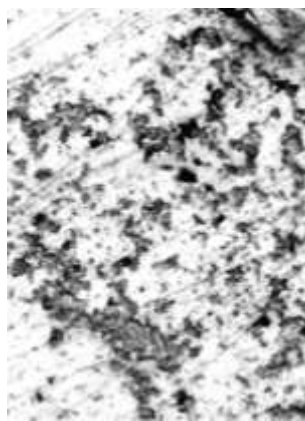


Рис. 2. Микроструктура композиционного материала с включениями частиц порошка каолина ($\times 700$)

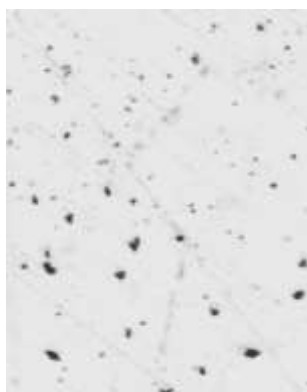


Рис. 3. Микроструктура композиционного материала с включениями частиц порошка оксида алюминия ($\times 1000$)

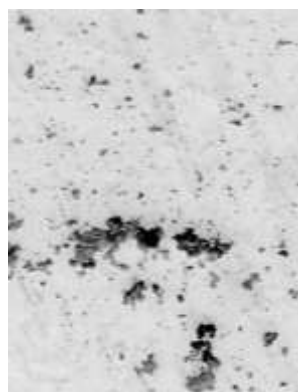


Рис. 4. Микроструктура железа, полученного методом электрохимического осаждения с включениями частиц порошка силиката кальция ($\times 1000$)

Изучение морфологии поверхности композиций позволило выявить, что железная матрица с включениями дисперсных частиц мелкозернистая; линейный размер зерна 10^{-7} м.

Изучена пористость композиций, полученных электрохимическим способом (рис. 5). Установлено, что с увеличением содержания частиц в покрытии от 1,5 до 7,7 мас. % пористость возрастает для композиционных материалов, содержащих в качестве дисперсной фазы порошок оксида алюминия, от 0,12 до 0,65 %; каолина – от 0,12 до 0,66 %; силиката кальция – от 0,12 до 0,66 %. Термическая обработка КМ, а также обработка в плазме высокочастотного струйного разряда при пониженном давлении позволяет снизить пористость КМ до 60 %.

Результаты исследования влияния содержания дисперсной фазы на предел прочности композиций на растяжение показали, что включение частиц дисперсной фазы в композиционном материале в небольших количествах до 3...5 мас. % влечет упрочнение металла матрицы до 70...75 МПа, что на 15...30 МПа выше, чем у железа, полученного методом электрохимического осаждения, без включений частиц порошка. При этом микротвердость композиций достигает 5,5...6,3 ГПа, в то время как микротвердость железа без включений частиц порошка составляет 4,0...4,8 ГПа. Это обусловлено уменьшением включений в материал соединений трехвалентного железа, созданием препятствий (в виде частиц порошка и пор) распространению трещин в материале, увеличением плотности дислокаций в металле покрытия. Термическая обработка КМ, а также обработка плазмой позволяют увеличить прочность и микротвердость покрытий до 50 %.

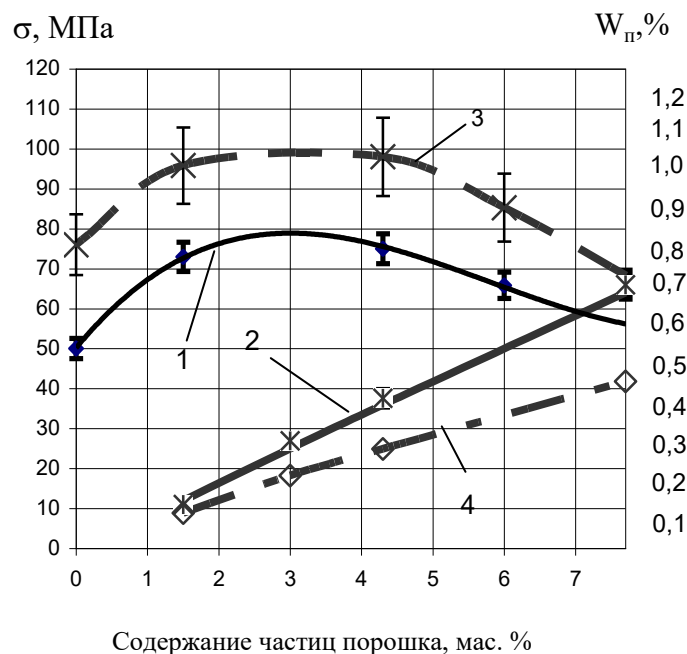


Рис. 5. Предел прочности на растяжение (МПа) и пористость (%) композиционного материала, в зависимости от содержания в нем частиц каолина:

- 1 – предел прочности на растяжение; 2 – пористость; 3 – предел прочности на растяжение после обработки материала; 4 – пористость после обработки материала

Эффект увеличения прочности и микротвердости покрытия прежде всего обуславливается за счет уменьшения содержания в КМ растворенного водорода, снижения пористости и увеличения прочности связи между металлом матрицы и частицами дисперсной фазы (ввиду «залечивания» при воздействии температуры, а также возможности зажигания несамостоятельного разряда в поровом объеме). Кроме того, высокочастотная плазменная обработка позволяет насыщать КМ атомами азота и углерода на глубину до 18 нм.

В работе изучено воздействие температуры на железо без включений частиц дисперсной фазы и КМ. Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии железа без включений частиц дисперсной фазы характеризуется рядом экстремумов, что, вероятнее всего, говорит о том, что из покрытия выделяется водород, сжигание которого происходит в рабочей камере прибора. При этом если в начале нагревания (до 200...300 °С) происходит выделение молекулярного водорода из приповерхностных слоев, то с увеличением температуры нагрева происходит выделение молекулярного водорода из глубины покрытия, а также переход частично диссоциировавшего водорода в молекулярную форму и последующее выделение его из покрытия. Следует отметить, что плотность дислокаций в покрытии возрастает, ввиду того, что частично диссоциировавший водород сегрегирован вокруг дислокаций.

Следует отметить, что при повторном исследовании одного и того же образца в калориметрической чашке прибора DSC 822° «Mettler Toledo» (Швейцария) отсутствуют экстремумы на кривой. Данный результат обусловлен тем, что при первом исследовании происходит выделение водорода в полном объеме (рис. 6).

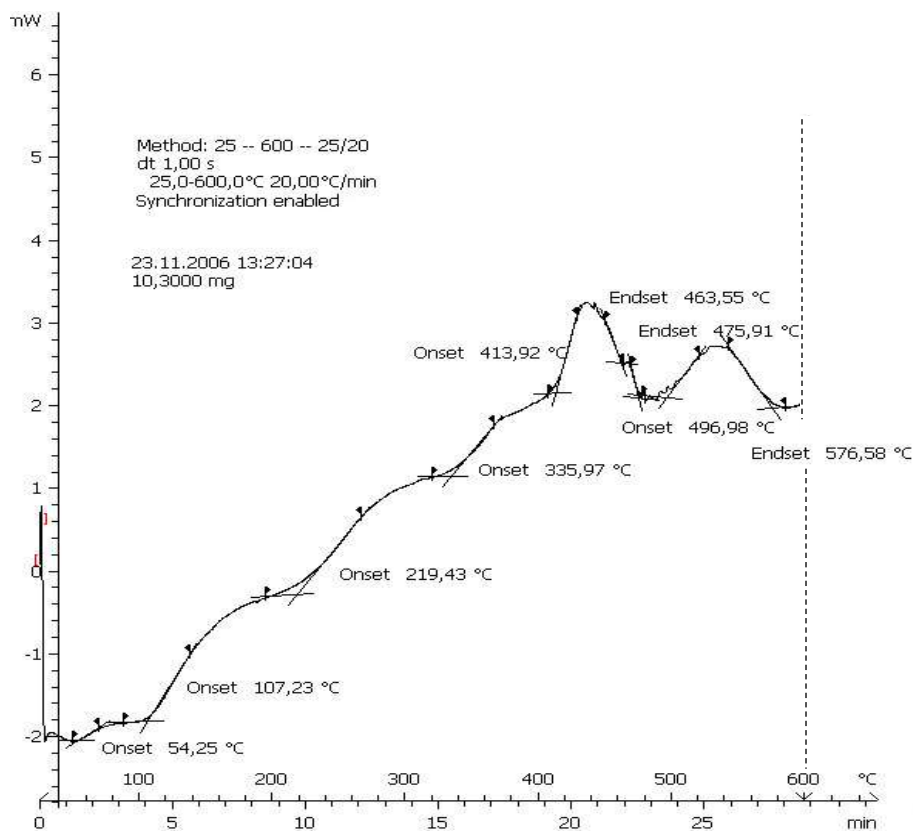


Рис. 6. Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии железа без включений частиц дисперсной фазы

Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии композиционных материалов с включениями частиц оксида алюминия, каолина и силиката кальция также имеют аналогичную картину экстремумов. Однако их динамика несколько меньше. Это обусловлено тем, что в процессе электролиза происходит постоянное перемешивание электролита, содержащего включения частиц дисперсной фазы, что способствует более активному выводу молекулярного водорода из приэлектродной области и, соответственно, уменьшению количества водорода в композиционном материале.

Кроме того, в результате термообработки или обработки КМ плазмой происходит так называемый эффект «залечивания» пор, обусловленный:

- возникновением внутренних напряжений, достаточных по величине для микропластической деформации металла;
- локализацией дефектов кристаллической решетки и актов микропластической деформации вблизи свободных поверхностей;
- большой концентрацией вакансий, формированием структуры с большим количеством дислокационных петель;
- интенсификацией диффузионных процессов;
- созданием условий для движения дислокаций.

В работе изучена дислокационная структура композиционных материалов, полученных электрохимическим способом. Так, у железа без включения частиц порошка размер областей когерентного рассеивания 17 нм, микроискажения кристаллической решетки ($\Delta a/a$) $1,8 \cdot 10^{-3}$, плотность дислокаций составляет $6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. С увеличением массового содержания частиц порошков в композициях до 1,5...4,3 % размер областей когерентного рассеивания уменьшается до 5,0...5,4 нм, микроискажения кристаллической решетки растут до $2,5...2,9 \cdot 10^{-3}$, плотность дислокаций также увеличивается до $20...22 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (см. рис. 6), при этом прочность и микротвердость материала достигают наивысшего значения. Дальнейшее увеличение массового содержания частиц порошков в композиционных материалах до 6...7,7 % ведет к увеличе-

нию размера областей когерентного рассеивания до 59 нм, снижению микроискажений кристаллической решетки до $1,8 \cdot 10^{-3}$, уменьшению плотности дислокаций до $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, при этом прочность и микротвердость материала также снижаются.

Это происходит из-за того, что увеличивается пористость осадка, уменьшаются расстояния между частицами при увеличении массового процента включений частиц порошка, а также из-за снижения плотности дислокаций, так как с увеличением массового процента включений плотность дислокаций возрастает, но достигнув критической величины, начинает снижаться ввиду образования в покрытиях трещин (вследствие слияния дислокаций в трещину под действием возрастания концентрации напряжений около препятствия – частицы порошка) и слияния их с порами.

Таким образом, после термообработки или обработки плазмой КМ плотность дислокаций увеличивается и одновременно снижается пористость и увеличивается прочность и микротвердость композиций.

Проведенная оптимизация результатов исследований показала, что композиционные материалы, обладающие максимальной прочностью и микротвердостью, получают при следующих условиях электролиза: концентрация порошка Al_2O_3 в ванне равна 100 г/л; температура электролита 50 °С; плотность катодного тока 30 А/Дм²; каолина – 100 г/л; температура электролита 80 °С; плотность катодного тока 50 А /Дм²; силиката кальция – 100 г/л; температура электролита 60 °С; плотность катодного тока 30 А/Дм².

Выводы

1. Изучено влияние термической и плазменной обработки на структуру и свойства композиционных материалов на основе железа с включениями частиц оксида алюминия, каолина и силиката кальция, полученных из хлористого электролита железнения методом электрохимического осаждения.

2. Установлено, что обработка КМ позволяет увеличить прочность и микротвердость покрытий до 50 % и снизить пористость до 60 %.

3. Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии железа без включений частиц дисперсной фазы характеризуется рядом экстремумов, что, вероятнее всего, говорит о том, что из покрытия выделяется водород, сжигание которого происходит в рабочей камере прибора. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии композиционных материалов с включениями частиц оксида алюминия, каолина и силиката кальция также имеют аналогичную картину экстремумов. Однако их динамика несколько меньше. Это обусловлено тем, что в процессе электролиза происходит постоянное перемешивание электролита, содержащего включения частиц дисперсной фазы, что способствует более активному выводу молекулярного водорода из приэлектродной области и, соответственно, уменьшению количества водорода в композиционном материале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин, Р.С. Неорганические композиционные материалы / Р.С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1983. – 304 с.
2. Мелков, М.П. Восстановление автомобильных деталей твердым железом / М.П. Мелков, А.Н. Швецов, И.М. Мелкова. – М.: Транспорт, 1982. – 198 с.
3. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник / под. ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.
4. Дубинский, Н.А. Прочность электроформованной оболочки литьевых пресс-форм в компактной системе производства пластмассовых изделий / Н.А. Дубинский, Д.Н. Свирский / Акад. науч. комплекс. Ин-т тепло- и массообмена. – Мн., 2001. – 10 с. – Деп. в ВИНТИ 09.12.2000. – № 3110-B00 // ИФЖ. – 2001. – Т. 74, № 4. – С. 157.
5. Антропов, Л.И. Композиционные электрохимические покрытия и материалы / Л.И. Антропов, Ю.Н. Лебединский. – К.: Техніка, 1986. – 200 с.
6. Жемчужный, М.И. Теоретическое определение пористости композиционных материалов, полученных электрохимическим способом / М.И. Жемчужный, Н.А. Дубинский // Весці НАН Беларусі. Сер. Фіз.-тэхн. навук. – 2002. – № 1. – С. 9 – 10.
7. Гурьянов, Г.В. Электроосаждение износостойких композиций / Г.В. Гурьянов. – Кишинев: Штиинца, 1985. – 238 с.
8. Бородин, И.Н. Порошковая гальванотехника / И.Н. Бородин. – М.: Машиностроение, 1990. – 240 с.
9. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
10. Дубинский, Н.А. Исследование свойств композиций на основе железа / Н.А. Дубинский // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. – 2002. – № 3 – 4. – С. 51 – 56.

Поступила 22.01.2007