

УДК 621.762

А.Ф. Санін, С.А. Божко, Л.Л.Щеглова, Е.Ю. Скачкоборас, И.С.Божко
ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО КАРКАСА ПОРОШКОВЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Досліджено процес отримання матеріалів триботехнічного призначення на основі порошків неіржавіючої сталі X18H15, одержаних гідридно-кальцієвим відновленням. Визначено характеристики вихідних порошків, встановлено вплив гранулометричного складу на ущільнюваність, а також вплив середовища, температури і тривалості спікання на макро- і мікроструктуру пористого матеріалу. Показано, що пористість заготовки близько 46...50 % з діаметром пор від 40 до 50 мкм може бути забезпечена шляхом віброущільнення або пресування порошку сталі із зусиллям не більше 50...75 МПа і спіканням у водні при температурах 1250...1300⁰С. Коефіцієнт проникності одержаних пористих матеріалів по відношенню до повітря перебуває у межах $(6...10) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$.

Ключові слова: *неіржавіюча сталь, пористий каркас, пористість, спікання, коефіцієнт проникності.*

Введение

Одной из главных проблем современного машиностроения является повышение надежности и долговечности машин, причиной выхода из строя которых часто является износ подвижных сопряжений и рабочих органов под влиянием сил трения скольжения. Существуют некоторые общие свойства материалов, используемых в подвижных сопряжениях. Это достаточная механическая прочность, хорошая совместимость и технологичность, минимально возможные в данной конструкции коэффициенты трения скольжения и покоя, максимальная износостойкость и другие. Триботехнические свойства сопряжений зависят не только от свойств самого материала, но и от обработки поверхности его контртела, применяемых нагрузок, а также от используемых смазочных материалов [1-3]. Получение антифрикционных материалов с использованием методов порошковой металлургии имеет ряд преимуществ по сравнению с литыми сплавами, а именно: точное регулирование антифрикционных свойств за счет введения различного рода присадок, большую экономию металлов и энергозатрат, сведение к минимуму загрязнения окружающей среды. С использованием комплексного подхода к созданию триботехнических систем разработаны оригинальные материалы для различных условий эксплуатации [4]. Основу материала, которая, как правило, является композиционной, выбирают, исходя из соответствия комплекса ее свойств заданным нагрузочно-скоростным и температурным режимам работы. Наиболее часто основой триботехнических материалов служат железо, медь, титан, порошковые нержавеющие стали [5]. Для снижения потерь на трение в основу вводят компонент твердой смазки, образующей на трущихся поверхностях экранящие пленки, не взаимодействующие с основой. Для больших удельных нагрузок применяют материалы с микрогетерогенной структурой, состоящей

© Санін Анатолій Федорович, професор кафедри технології виробництва Дніпропетровського національного університету ім. О.Гончара, доктор техн. наук; Божко Сергій Анатолійович, завідувач лабораторією фізики і технології спікання ДНУ, кандидат техн. наук; Щеглова Людмила Леонідівна, старший науковий співробітник лабораторії фізики і технології спікання ДНУ; Скачкоборас Євген Юрійович, аспірант кафедри технології виробництва ДНУ; Божко Ірина Сергіївна, студентка ДНУ.

из пористой металлической матрицы, насыщенной чистым политетрафторэтиленом или с наполнителем.

Пористые проницаемые материалы применяются как при сухом трении, так и со смазкой; работоспособность изделий в агрессивных средах обеспечивается до температур 200-250⁰С, давлениях до 10-15 МПа. Перспективным материалом для деталей узлов трения, работающих в агрессивных средах, при высоких и криогенных температурах, является нержавеющая сталь. Однако проблема использования нержавеющей стали в качестве пористого каркаса с последующей пропиткой соответствующими наполнителями изучена недостаточно.

Цель работы

В течение нескольких лет в Днепропетровском национальном университете проводится исследование процессов получения материалов различного назначения на основе порошков нержавеющей стали, в том числе для деталей узлов трения. В статье представлены некоторые результаты изучения влияния свойств порошков, параметров спекания на структуру и свойства стали X18H15 с целью получения оптимальной пористости, а также температурных интервалов превращений в политетрафторэтилене как материале для пропитки каркаса.

Материал и методы исследований

В исследовании использовался порошок нержавеющей стали X18H15, полученный методом гидридно-кальциевого восстановления, а также (в качестве базы сравнения свойств конечного материала) распыленный порошок. Гранулометрический состав порошков определяли методом ситового анализа в соответствии с ГОСТ 18318-73 на вибросите ВС-2. Насыпную плотность порошка определяли в соответствии с СТ СЭВ-2883-80, текучесть — с ГОСТ 20898-75. Общую пористость оценивали методом гидростатического взвешивания и металлографически, средний размер пор определяли методом количественной металлографии.

Микроструктуру частиц порошка и спеченных материалов, морфологию пор изучали с использованием световой и растровой электронной микроскопии. Фазовые превращения в политетрафторэтилене в интервале температур от 20⁰С до 400⁰С изучены с использованием метода дифференциального термического анализа (ДТА) при многократных нагревах и охлаждении. Начальная скорость нагрева составляла 5 К/мин, скорость охлаждения от 400⁰С до 250⁰С — 5 К/мин, дальнейшее охлаждение осуществляли со скоростью 2 К/мин. После охлаждения до комнатной температуры цикл нагрева и охлаждения повторяли.

Результаты и обсуждение

Характеристики пористой структуры (размер пор, проницаемость) находятся в прямой зависимости от технологических характеристик и морфологических особенностей применяемого порошка. Известно, что порошки с частицами сферической формы обладают наиболее низкой формуемостью, а хорошая формуемость порошков с несферическими частицами является одним из их главных преимуществ, позволяющим изготавливать изделия с пористостью 50...60%, а в некоторых случаях и выше, не прибегая ни к каким дополнительным приемам.

Форма частиц порошка стали X18H15 округлая, поверхность частиц губчатая (рис. 1). Указанный порошок характеризуется высоким отношением поверхности частиц к их объему.

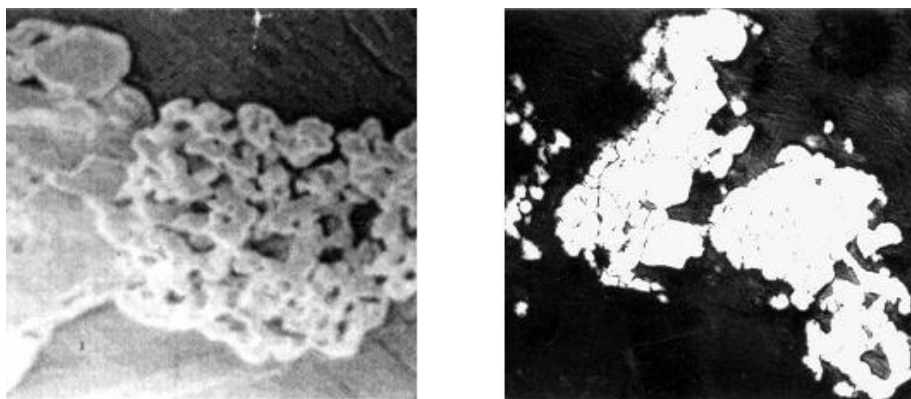


Рис. 1. Микроструктура используемого порошка стали X18H15: а — РЭМ, $\times 600$, б — $\times 400$.

Текущность порошка стали X18H15 составляет 28 с, насыпная плотность — $2\ 580\ \text{кг/м}^3$. Гранулометрический состав изучаемого порошка приведен в таблице 1. Для изучения влияния фракционного состава порошка на уплотняемость при холодном прессовании перед прессованием проводили рассев порошка стали на фракции $+ 250\ \text{мкм}$, $-200 + 125\ \text{мкм}$; $-125 + 50\ \text{мкм}$, $-50\ \text{мкм}$.

Таблица 1

Гранулометрический состав порошка нержавеющей стали X18H15.

Размер частиц, мкм	Содержимое фракций, %
+ 200	5
- 200 + 125	10
-125 + 90	30
- 90 + 50	40
- 50	15

Порошок уплотняли в стальной пресс-форме путем утряски, а также прессовали с различным усилием. Для повышения формуемости в порошок добавляли в качестве связующего 10%-водный раствор поливинилового спирта. Результаты определения плотности прессовок из порошка разных фракций в зависимости от усилия прессования представлены на рис. 2. Можно сделать вывод, что в результате утряски порошка или прессования с небольшими усилиями 50...75 МПа общая пористость составляет 50 %. Такие значения пористости позволяют получить пористый каркас и проводить последующую его пропитку.

Спекание пористых изделий из порошков хромоникелевых сталей осложнено присутствием в поверхностных слоях трудновосстановимых оксидных пленок, фаз шпинельного типа. Эти соединения изолируют порошковые частицы и затрудняют диффузионные процессы при спекании. Заготовки из порошков хромоникелевых сталей обычно спекают в вакууме или в водороде с высокой степенью очистки с целью восстановления кислородсодержа-

щих соединений и предотвращения их образования при спекании, а также с целью обеспечения металлического контакта между частицами [6]. В данной работе для определения оптимального режима спекания пористого каркаса проводили сравнительные исследования по спеканию спрессованных заготовок и заготовок, полученных виброуплотнением, в вакууме с остаточным давлением 0,013 Па и в водороде с точкой росы — 20⁰С при температурах 1200, 1250 и 1300⁰С. Длительность изотермической выдержки при спекании изменяли от 1 до 4 ч. Анализ результатов показывает, что после вакуумного спекания усадка происходит уже при 1200⁰С, вместе с тем наблюдается изменение формы заготовок. Коробление происходит вследствие низкой теплопроводности высокопористой заготовки, то есть при радиационном нагреве приповерхностные слои нагреваются гораздо быстрее, чем внутренние.

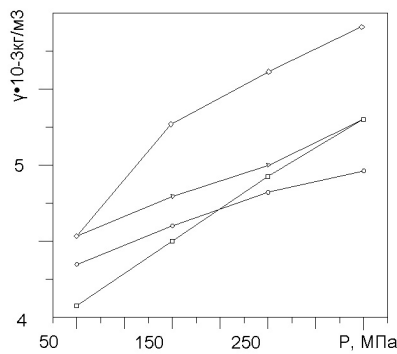


Рис.2 Уплотняемость стали X18H15 при прессовании. □ — фракция -50 мкм; ○ — 125 + 50 мкм; △ — 200 + 125 мкм; ◇ — 250 мкм.

Спекание прессовок в водороде сопровождается равномерным их прогревом, скорость диффузионных процессов одинакова во всем объеме. При этом коробление спеченных заготовок не наблюдается. Усадка заготовок отсутствует после спекания при температуре 1200⁰С и незначительна (менее 1%) при температурах спекания 1250⁰С и 1300⁰С и длительности менее 3 часов. Повышение температуры спекания от 1200⁰С до 1300⁰С благоприятно влияет на физико-механические свойства деталей. Длительность спекания 1 час недостаточна для получения удовлетворительных механических свойств, так как образовавшиеся металлические контакты между частицами довольно слабые. Увеличение длительности спекания до 2 часов приводит к образованию устойчивых металлических контактов и к удовлетворительным механическим характеристикам. В качестве оптимального режима спекания на основании проведенных исследований определено спекание в водородной среде в интервале температур 1250 — 1300⁰С. Длительность спекания составляет 2 часа. Для пористых каркасов стали X18H15 фракций +250, -200 + 125, -125 — +50 мкм после прессования с усилием 100 МПа и спекания в режиме 1250⁰С, 2 ч. средний размер пор, который составил 53, 40 и 35 мкм соответственно, определяли методом количественной металлографии. Таким образом, требуемая пористость обеспечивается при использовании порошка стали X18H15, размер частиц которого находится в пределах от 125 до 200 мкм. Структура детали, изготовленной из порошка указанного гранулометрического состава, приведена на рис. 3.

Принимая во внимание задачи данной работы, представляется перспективным использовать в качестве наполнителя политетрафторэтилен (ПТФЭ), который имеет низкий коэффициент трения, что обусловлено наличием в ПТФЭ полностью фторированной оболочки при твердой цилиндрической конформации, которая содействует слабому межмолекулярному взаимодействию и низкой адгезии. Коэффициент трения ПТФЭ по стали не превышает 0,05. При этом значение коэффициента трения слабо изменяется в широком интервале температур вплоть до температуры плавления ПТФЭ и снижается при увеличении нагрузки на сопрягаемые детали. Высокие триботехнические свойства ПТФЭ сохраняет и при отрицательных температурах, вплоть до -269°C [7, 8].

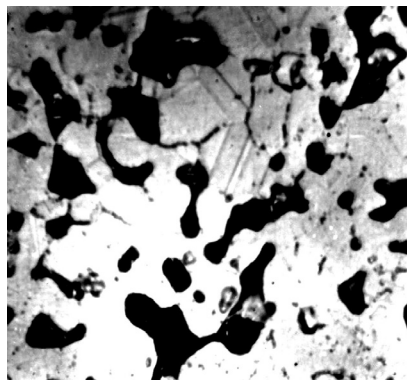


Рис. 3. Микроструктура стали X18H15 после спекания (фракция $-200 + 125$ мкм), $\times 150$.

При обычных температурах ПТФЭ находится в твердом состоянии. Поэтому вводить его в пористый каркас можно пропиткой суспензиями дисперсного порошка ПТФЭ в воде, органических растворителях или расплавом. Смачиваемость ПТФЭ водой или органическими растворами низкая, критическое поверхностное натяжение согласно [8] составляет 18,5 мН/м. Но при выдержке более 20 ч. смачиваемость резко возрастает. Температура плавления ПТФЭ зависит от степени его кристалличности [8, 9], а, значит, и от условий его получения. Снижение степени кристалличности обуславливает увеличение температуры плавления, а также повышение вязкости расплава при одинаковых температурах.

В исследовании использовался ПТФЭ, полученный методом эмульсионной полимеризации. На рис. 4 представлены ДТА-кривые превращений при нагревании (кривая 1) и охлаждении (кривая 2) в порошке ПТФЭ в интервале температур от 20°C до 400°C непосредственно после полимеризации.

Анализ результатов позволяет сделать следующие выводы. При нагревании порошка после полимеризации без дополнительной термической обработки наблюдаются две области фазовых переходов. Первый из них в интервале температур $90...110^{\circ}\text{C}$ связан с протеканием явлений стеклования структуры. При температуре 290°C начинается плавление ПТФЭ, максимальная скорость превращения наблюдается при 305°C . Отверждение при охлаждении начинается уже при $285...290^{\circ}\text{C}$, при дальнейшем охлаждении до комнатной температуры фазовые превращения отсутствуют.

При повторном нагревании ПТФЭ в интервале низких температур превращения отсутствуют. Температура начала плавления повышается прибли-

зительно на 35⁰С по сравнению с температурой плавления материала без предварительной термической обработки. Необходимо отметить также снижение энергетического эффекта превращения, который оценивается по площади пика ДТА-кривой, соответствующего плавлению.

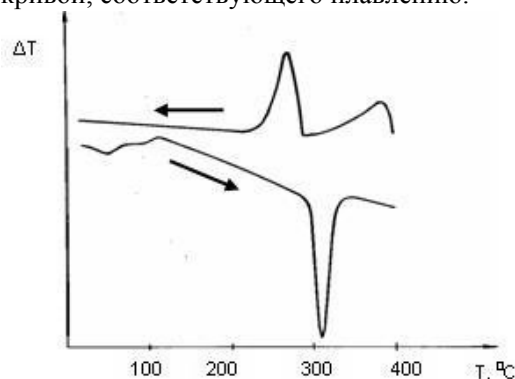


Рис. 4. Дифференциальные термические кривые нагрева (верхняя) и охлаждения (нижняя) ПТФЭ.

Наблюдаемые особенности можно объяснить изменением степени кристалличности ПТФЭ. После эмульсионной полимеризации степень кристалличности составляет от 95 до 98 %. Но после термической обработки, которая состоит в нагревании до температуры выше температуры плавления и медленном охлаждении, содержание кристаллической фазы резко снижается до уровня около 50%. Плавление ПТФЭ с меньшим показателем кристаллической фазы обуславливает меньший общий энергетический эффект превращения.

Таблица 2

Результаты испытаний структурно-гидравлических характеристик пористых каркасов.

№, г/п	Материал	Метод изготовления	Расход воздуха при P=100 мм Н ₂ O	Кэф. проницаемости, К×10 ⁻¹² (м ²)	Диаметр пор (мкм), D _{ср}
1	образцовый KREBSOGE	-	6,05	8,40	45,0
2	Нержавеющая сталь X18H15	Прессование, P = 200 МПа, спекание в водороде 1250 °С, 2 ч.	3,90	5,24	40,7
3	- « -	Прессование, P = 50 МПа, спекание в водороде 1250 °С, 2 ч.	5,50	7,44	42,7
4	- « -	- « -	4,65	6,23	36,0
5	- « -	Виброуплотнение в пресс-форме, спекание в водороде 1250 °С, 2 ч.	6,85	10,05	51,0
6	- « -	- « -	7,70	9,29	-

Для обеспечения высокой работоспособности антифрикционного материала на основе пористого каркаса необходимо, чтобы заполнение поровых каналов наполнителем осуществлялось на максимально возможную глубину при высокой равномерности его распределения в объеме заготовки. Проник-

новение расплава, раствора или суспензии ПТФЭ в пористую заготовку осуществляется в соответствии с механизмом капиллярного взаимодействия. При этом глубина проникновения зависит как от свойств жидкого компонента, так и от свойств пористого тела, а именно его проницаемости.

С целью определения соответствия свойств полученных деталей уровню, который достигнут ведущими производителями порошковых пористых изделий, проведены в соответствии с методикой [10, 11] испытания структурно-гидравлических характеристик исследуемого материала и деталей производства фирмы «KREBSOGE», изготовленных из распыленного порошка нержавеющей стали аналогичного химического состава. Результаты испытаний представленные в таблице 2.

В результате проведенных испытаний установлено, что детали, изготовленные путем свободной засыпки порошка или виброуплотнения, прессования в пресс-форме и дальнейшего спекания, отвечают образцовой детали фирмы «KREBSOGE».

Несмотря на то, что деталь фирмы «KREBSOGE» изготовлена из распыленного порошка нержавеющей стали с гладкой поверхностью частиц, по исследованной технологии получен высший коэффициент проницаемости из порошка нержавеющей стали X18H15 с губчатой рыхлой поверхностью.

Выводы

Таким образом, общая пористость прессовки из порошка нержавеющей стали около 46-50 % может быть получена путем виброуплотнения порошка или прессованием с усилием не более 50...75 МПа.

В качестве оптимального режима спекания, при котором практически отсутствуют усадка и коробление заготовки, может быть рекомендовано спекание в водородной среде в интервале температур 1250...1300⁰С, длительность спекания составляет 2 ч.

Требуемая для последующей пропитки пористость около 50 % обеспечивается использованием порошка стали X18H15, размер частиц которого находится в пределах от 125 до 200 мкм.

Температура плавления ПТФЭ без предварительной термической обработки составляет 290⁰С. Повышение температуры плавления на 35⁰С после термической обработки объясняется уменьшением степени кристалличности структуры материала.

Детали, изготовленные путем свободной засыпки порошка или виброуплотнения, прессования с усилием не более 50...75 МПа и дальнейшего спекания, имеют коэффициент проницаемости относительно воздуха в пределах $(6 - 10) \times 10^{-12} \text{ м}^2$.

Исследован процесс получения материалов триботехнического назначения на основе порошков нержавеющей стали X18H15, полученных гидридно-кальциевым восстановлением. Определены характеристики исходных порошков, установлено влияние гранулометрического состава на уплотняемость, влияние среды, а также температуры и длительности спекания на макро- и микроструктуру пористого материала. Показано, что пористость заготовки около 46-50 % с диаметром пор от 40 до 50 мкм может быть обеспечена путем виброуплотнения или прессования порошка стали с усилием не более 50...75 МПа и спекания в водороде при температурах 1250-1300⁰С. Коэффициент проницаемости полученных пористых заготовок относительно воздуха находится в пределах $(6 - 10) \times 10^{-12} \text{ м}^2$.

Ключевые слова: *нержавеющая сталь, пористый каркас, пористость, спекание, коэффициент проницаемости.*

The process of tribotechnical materials production on the basis of PM stainless steel X18H15 produced from hydride-calcium reduced powders is investigated. Characteristics of initial powders, influence of a granulometric composition on compressibility, influence of medium, temperature and duration of sintering on macro- and a microstructure of a porous material were determined. It is shown that porosity of initial bar about 46-50 % with pore diameters from 40 up to 50 μm can be provided used vibrocompactions or pressing of a steel powders under pressure of 50...75 MPa and sintering in hydrogen at temperatures 1250...1300⁰C. The permeability coefficient of a produced porous materials relative to air is in limits $(6...10) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$.

Keywords: *Stainless steel, porous carcase, porosity, sintering, permeability coefficient*

1. Федорченко И.М., Пугина Л.И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. — К.: Наук. думка, 1980. — 404 с.
2. Шевчук Ю.В., Роик Т.А., Варченко В.Т. Композиционные антифрикционные материалы // Порошковая металлургия, 2007, № 7/8. — С. 115-119.
3. Патент №2048269 Россия, 6 В 22 F 3/26 Способ изготовления самосмазывающегося металлофторопластового подшипника скольжения / Иваненко В.В.- Опубл. 20.11.95.
4. Косторнов А.Г. Материаловедение дисперсных и пористых металлов и сплавов: в 2 т. Т.1. — К.: Наук. думка, 2002. — 568 с.
5. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. Карпиноса Д.М. — К.: Наук. думка, 1985. — 482 с.
6. Пористые проницаемые материалы. Справочник / Под ред. Белова С.В. — М.: Металлургия, 1987. — 467 с.
7. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. — М.: Химия, 1977. — 198 с.
8. Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. — Л.: Химия, 1978. — 232 с.
9. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. — Л.: Химия, 1990. — 432 с.
10. Крючков, Ю.Н. Определение параметров пористой структуры и проницаемости порошковых материалов // Теоретические основы химической технологии. — 1998. Т.32, №5. — С. 515.
11. Санин А.Ф., Божко С.А., Хуторный В.В. Исследование процессов газовой проницаемости композиционных покрытий спускаемых аппаратов // Вісник МСУ. Серія: “Технічні науки”. — 2008. — Т.11, №1. — С. 3 — 6.