

УДК 532.696

А. Г. КОСТОРНОВ, О. І. ФУЩИЧ, Т. М. ЧЕВИЧЕЛОВА, О. Ю. КОВАЛЬ,
М. В. КАРПЕЦЬ

Інститут проблем матеріалознавства НАН України ім. І. М. Францевича

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПРИ СПІКАННІ ПОРОШКОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ Cu – Ni – P – MoSe₂

Досліджено структуроутворення у порошковій композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ при її спіканні у водні за температури 900 і 950 °С. Установлено, що при вказаних температурах диселенід молібдену, який входить до складу композиції, розкладається на молібден і селен. При температурі 950 °С звільнений молібден утворює фосфід молібдену MoP, а вивільнений селен, вступаючи у взаємодію з міддю, утворює селенід міді Cu₆Se₄₅. Структура спеченої композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ мікрогетерогенна і представляє собою α-твердий розчин нікелю в міді, в якому розподілені фосфід молібдену MoP і селенід міді Cu₆Se₄₅. Структура спеченої при температурі 900 °С композиції представляє собою α-твердий розчин нікелю у міді, у якому розподілені включення нерозчиненого при цій температурі нікелю, фосфід MoNiP і селенід міді Cu₆Se₄₅. Фосфід MoNiP – це фаза, яка зміцнює несучу структурну складову спеченої композиції, а селенід міді Cu₆Se₄₅ – антифрикційна структурна складово композиції

Ключові слова: порошкова композиція, мікрогетерогенна структура, несуча структурна складово, антифрикційна структурна складово, спікання, взаємодія, фаза, температура.

Сутність проблеми. Серед великої кількості факторів, які впливають на властивості композиційних матеріалів, одним із найбільш важливих є їх структура та фазовий склад. Їх зміна при синтезі матеріалу або експлуатації опор ковзання з нього позначається як на його фізико-механічних, так і на триботехнічних характеристиках. Відомо, що структура та фазовий склад матеріалу в значній мірі визначаються процесами, котрі протікають при спіканні. Тому дослідження структуроутворення у порошковій композиції при її спіканні, під час якого синтезується композиційний матеріал, котрий працездатний без змащування при значних навантаженнях і швидкостях ковзання, є актуальним.

Постановка задачі. Розвиток сучасної техніки гостро ставить задачу створення триботехнічних матеріалів для виготовлення опор ковзання вузлів тертя, які працюють без змащування при підвищених швидкостях ковзання та значних навантаженнях.

В зв'язку з цим в даній роботі проведені дослідження, по створенню композиційного антифрикційного матеріалу (КАМ) на основі міді з мікрогетерогенною структурою, в якому відносно міцна матриця відповідає за несучу здатність, а включення твердого мастила, котрі рівномірно розподілені в матриці — за коефіцієнт тертя.

При розробці матеріалу на основі міді в якості легувальних елементів ми вибрали нікель і фосфор, а в якості твердого мастила — диселенід молібдену. Легувальні елементи вибрані, виходячи із відповідності комплексу фізико-механічних і триботехнічних властивостей основи матеріалу заданим навантажувально-швидкісним і температурним режимам (P ; V , T) [1–4]. Уведення цих елементів до його складу пояснюється намаганням підсилити найбільш його важливі властивості, а саме: підвищити механічні властивості, зносостійкість і несучу

здатність та зменшити інтенсивність його зношування. Нікель, утворюючи з міддю необмежений твердий розчин, зміцнює матрицю і підвищує комплекс її механічних властивостей, особливо межу текучості, а отже зменшує інтенсивність її зношування. Фосфор, утворюючи з міддю більш міцну фазу (фосфіди), підвищує зносостійкість матеріалу і при терті перешкоджає протіканню інтенсивної деформації його поверхневого шару та понижуює температуру в зоні тертя.

Вибір антифрикційної структурної складової матеріалу обумовлений необхідністю забезпечити йому ефект самозмащування при роботі. Він досягається її участю у формуванні на робочих поверхнях тонкого шару, так званої вторинної змащувальної плівки, яка діє як тверде мастило, тобто знижує опір ковзанню, зменшує втрати на тертя і забезпечує матеріалу низький коефіцієнт тертя. Диселенід молібдену, введений до складу композиції в якості твердого мастила, є сполукою, яка, якщо вона залишиться без змін у складі композиції в процесі спікання, забезпечує роботу матеріалу насухо в тяжких умовах — при високих і низьких температурах, значних тисках і швидкостях ковзання, в інертних газах і дії радіації при роботі [5].

При розробці КАМ необхідно вибирати таке тверде мастило, щоби:

по-перше, матриця матеріалу мідь – нікель – фосфор не вступала у взаємодію з ним ані в процесі спікання, ані в процесі його роботи в усьому діапазоні робочих температур;

по-друге, в разі їх взаємодії продукти взаємодії не були б абразивними фазами, а, навпаки, зміцнювальними або фазами, виконуючими функції твердого мастила.

Тому метою подальших досліджень є вивчення структуроутворення в порошковій композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ при умовах її синтезу — спіканні у водні за температур 900 і 950 °C на протязі 2 год. та дослідження впливу температури спікання на структуру і фазовий склад композиції.

Матеріал і методи дослідження. Експериментальні композиції виготовили із порошків міді, нікелю, фосфористої міді Cu–P розміром частинок 40 мкм і диселеніду молібдену. Спікання композицій провели у водні при температурах 900 і 950 °C на протязі 2 год.

Кількісний і якісний вміст елементів у експериментальних композиціях на основі міді визначили за допомогою спектрально-флюорисцентного аналізу на Evex Mini приладі, який забезпечує точність визначення вмісту металів у сплавах у межах 0,1–0,3 % у діапазоні від титану Ti (22) до урану U (92)*.

Структуру композицій досліджували з допомогою металографічного (ММ-8) і електронного (SEM) мікроскопів, розподіл елементів у структурі композицій — мікроаналізатором Superprobe-733, їх фазовий склад — на рентгенівській установі ДРОН.

Результати дослідження. На першому етапі нами досліджено хімічний і фазовий склад не спеченого та спеченого диселеніду молібдену за допомогою спектрально-флюорисцентного і рентгенофазового аналізів, результати яких приведені в табл. 1. Кількість компонентів приведена у мас. %. Диселенід молібдену спечений у водні за температури 950 °C на протязі 2 год. (табл. 1), оскільки 950 °C – це температура синтезу композиції Cu–Ni–P–MoSe₂. Спікання диселеніду молібдену проводили разом із порошковими композиціями з метою забезпечення їм ідентичності умов спікання та уникнення помилок, які можуть бути допущені при вимірюванні температури, темпів підйому температури і т. д..

Таблиця 1

**Хімічний і фазовий склад неспеченого і спеченого у водні
диселеніду молібдену***

Хімічний (1) та фазовий (2) склад неспеченого MoSe_2 , %			Хімічний (1) та фазовий (2) склад MoSe_2 , спеченого у водні за $T = 950^\circ\text{C}$ на протязі 2 годин, %			
Mo	Se	домішки	Mo	Se	домішки	
40,76	58,17	1,07	46,8	51,73	1,47	
Mo_bcc	MoSe_2 , 2H		Mo	Mo_3Se_4	MoSe_2 , 2H	MoSe_2 –3R
2,0	98,0		18	69	12,55	0,45
			13			

* Диселенід молібдену існує у двох кристалічних модифікаціях.

З табл. 1 витікає, що не спечений диселенід молібдену MoSe_2 складається із 2 % Mo і 98 % MoSe_2 . Параметри їх ґраток наступні: Mo (a : 3,1650); MoSe_2 (a : 3,2988; c : 13,0270). Спечений диселенід молібдену MoSe_2 складається з 18 % Mo; 13 % MoSe_2 і 69 % Mo_3Se_4 . Параметри їх ґраток наступні: Mo (a : 3,1525); MoSe_2 –2H (a : 3,2885; c : 13,0253); MoSe_2 –3R (a : 3,2920; c : 19,3920); Mo_3Se_4 (a : 9,5536; c : 11,6543).

Отриманий результат свідчить, що більша частина диселеніду молібдену при спіканні у водні за температури 950°C на протязі 2 год. розкладається на складові, котрі мають потенціальну можливість вступити у взаємодію з іншими компонентами композиції і утворити з ними нові фази.

Отже, в процесі спікання у водні при температурі 950°C в порошковій композиції на основі міді, яка містить нікель, фосфор і диселенід молібдену, звільнений молібден може вступити у взаємодію з іншими легувальними компонентами композиції, наприклад, фосфором і утворити фазу — фосфід молібдену MoP , а звільнений селен — фазу Mo_3Se_4 або фазу з міддю — диселенід міді $\text{Cu}_6\text{Se}_{45}$.

Для підтвердження цього припущення досліджено спікання у водні за температури 950 і 900°C порошкової композиції Cu-Ni-P-MoSe_2 , до складу якої входить диселенід молібдену. У табл. 2 і на рис. 1 приведені хімічний і фазовий склад спеченої композиції при указаних температурах. З них витікає, що при спіканні порошкової композиції у водні за температури 950°C диселенід молібдену розкладається на Mo і Se. Фосфор, уведений до її складу, утворює з молібденом фосфід молибдену MoP , а селен пішов на утворення селеніду міді $\text{Cu}_6\text{Se}_{45}$.

Таблиця 2

Хімічний і фазовий склад композиції Cu-Ni-P-MoSe_2 , спеченої на протязі 2 год. у водні за температур 950 (№ 4₃) і 900°C (№ 4₂)

Температура спікання 950°C						Температура спікання 900°C					
Хімічний склад, мас. %						Хімічний склад, мас. %					
Cu	Ni	Se	Mo	P	Fe	Cu	Ni	Se	Mo	P	Fe
72,25	8,46	10,86	6,78	1,32	0,094	72,25	8,46	10,86	6,78	1,32	0,094
Фазовий склад, мас. %						Фазовий склад, мас. %					
α -твердий розчин Cu–Ni		$\text{Cu}_6\text{Se}_{45}$	MoP	—		α -твердий розчин Cu–Ni	Ni	$\text{Cu}_6\text{Se}_{45}$	MoNiP		
70,1		20,4	9,5			67,5	3,5	18,3	10,7		

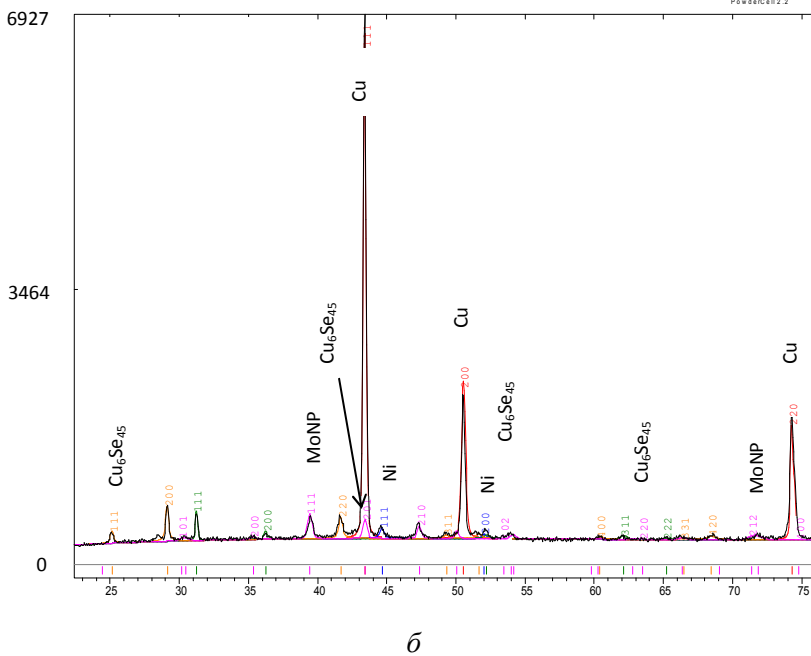
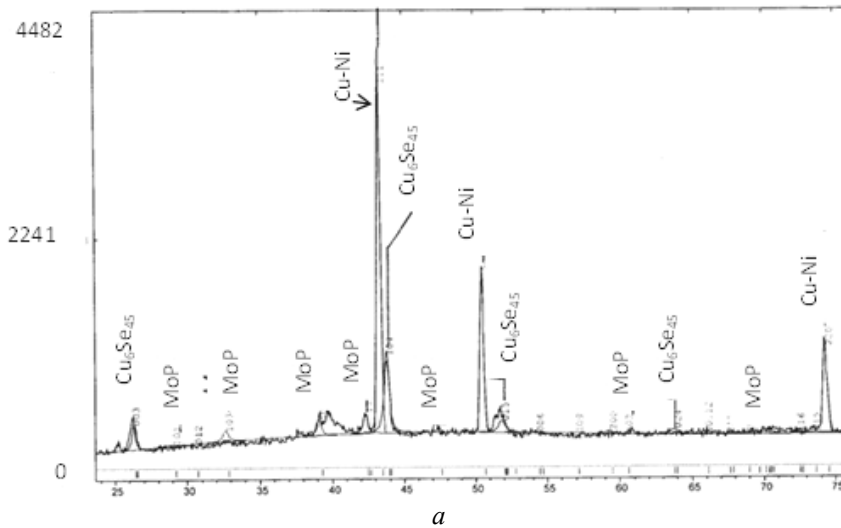


Рис. 1. Рентгенограми матеріалу, синтезованого при спіканні антифрикційної композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ у водні на протязі 2 год. при температурах 950 °C (а) і 900 °C (б)

Внаслідок розкладання при спіканні диселеніду молібдену, який має змащувальні властивості, у синтезованому композиційному матеріалі роль твердого мастила виконує селенід міді Cu₆Se₄₅. Утворений фосфід міді MoP виконує роль фази, яка зміцнює матрицю матеріалу.

Отже, по результатам рентгенофазового аналізу під час спікання порошкової композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ у водні за температури 950 °C на протязі 2 год формується матеріал з мікрогетерогенною структурою. (рис. 2, а) Вона представляє собою 70,1 % α-твердого розчину нікелю у міді Cu–Ni, у котрому розподілені 9,5 % фосфиду молібдену MoP і 20,4 % селеніду міді Cu₆Se₄₅ (табл. 2 і рис. 1, а). Параметри ґраток утворених фаз наступні: Cu–Ni (a : 3,5988); Cu₆Se₄₅ (a : 4,10108; c :

10,1087); MoP (a : 3,1050; c : 16,9700. За допомогою мікроспектрального аналізу досліджено розподіл елементів у структурі матеріалу, синтезованого при спіканні антифрикційної композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ (рис. 2).

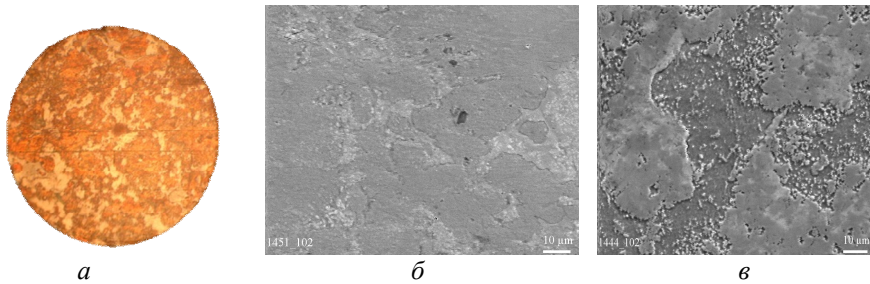


Рис. 2. Структура КАМ, котра сформувалася під час спікання композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ у водні: a – за температури 950 °C, $\times 300$; b – за температури 950 °C, $\times 1000$

Рентгенофазовий аналіз порошкової композиції Cu–Ni–P–MoSe₂, спеченої у водні при температурі 900 °C, показав (табл. 2, рис. 1, b): спікання забезпечило синтез антифрикційного матеріалу наступного фазового складу (в мас. %) 67,5 (Cu–Ni)+3,5 Ni+10,7 MoNiP+18,3 Cu₆Se₄₅. Очевидно, що нікель, уведений до складу композиції, за температури 900 °C не повністю розчинився. Одна частина (3,5 %) нерозчиненого нікелю залишилась у вільному стані, а друга його частина — пішла на утворення із молібденом, звільненим у результаті розкладання MoSe₂ на молібден і селен, складного фосфіду MoNiP. Параметри ґраток утворених фаз наступні: Cu–Ni (a : 3,5988); Ni (a : 3,6074); MoNiP (a : 6,1234); Cu₆Se₄₅ (a : 4,10108; c : 10,1087).

Внаслідок розкладання диселеніду молібдену MoSe₂ роль твердого мастила у спеченій композиції виконує селенід міді Cu₆Se₄₅. Утворений складний фосфід MoNiP виконує роль фази, яка зміцнює матрицю спеченої композиції. Отже, по результатам рентгенофазового аналізу (табл. 2, b і рис. 1, b) під час спікання порошкової композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ у водні за температури 900 °C на протязі 2 год формується матеріал з мікрогетерогенною структурою (рис. 2, b). Несучою структурною складовою КАМ є α -твердий розчин нікелю у міді (67,5 %), у котрому розподілені частинки нікелю (3,5 %) і складний фосфід MoNiP (10,7 %). Антифрикційною структурною складовою є селенід міді Cu₆Se₄₅ (18,3 %) (табл. 2). Жовта (світла) фаза — це α -твердий розчин нікелю у міді, світлосіра фаза — це складний фосфід MoNiP, темносірі включення — це тверде мастило селенід міді Cu₆Se₄₅. Мікротвердість α -твердого розчину нікелю у міді складає 850–1100 МПа, фосфідів 2400–2900 МПа, а твердого мастила 540–770 МПа.

Розподіл елементів у структурі матеріалу, синтезованого в процесі спікання у водні композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ при температурі 900 °C, представлений на рис. 3, при температурі 950 °C, представлений на рис. 4. Слід відмітити, що в процесі спікання композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ в результаті розкладання MoSe₂ на складові (Mo і Se) і взаємодії останніх з легувальними компонентами (Cu, Ni, P), у матеріалі, синтезованому як при температурі 950, так і при 900 °C, диселенід молібдену повністю відсутній. Роль твердого мастила у композиційному антифрикційному матеріалі виконує селенід міді Cu₆Se₄₅.

Отже, з аналізу отриманих результатів витікає, що структура і фазовий склад композиційного антифрикційного матеріалу, сформовані в процесі спікання композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ у водні за температури 950 і 900 °C, різні.

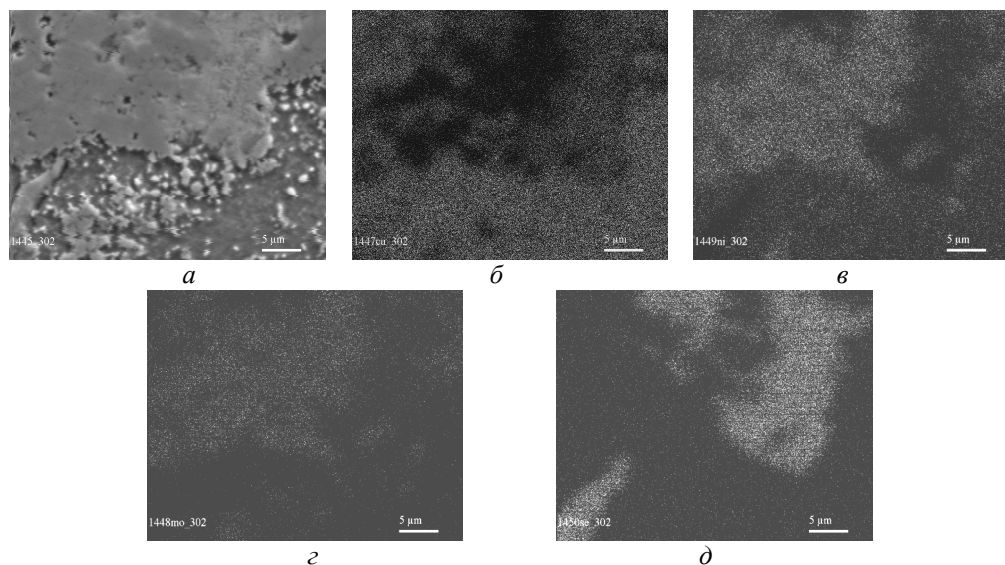


Рис. 3. Розподіл елементів у структурі матеріалу (а), котра сформувалася під час спікання композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ у водні, за температури 900 °С: міді (б); нікелю (в); молібдену (г) і селену (д); ×3000

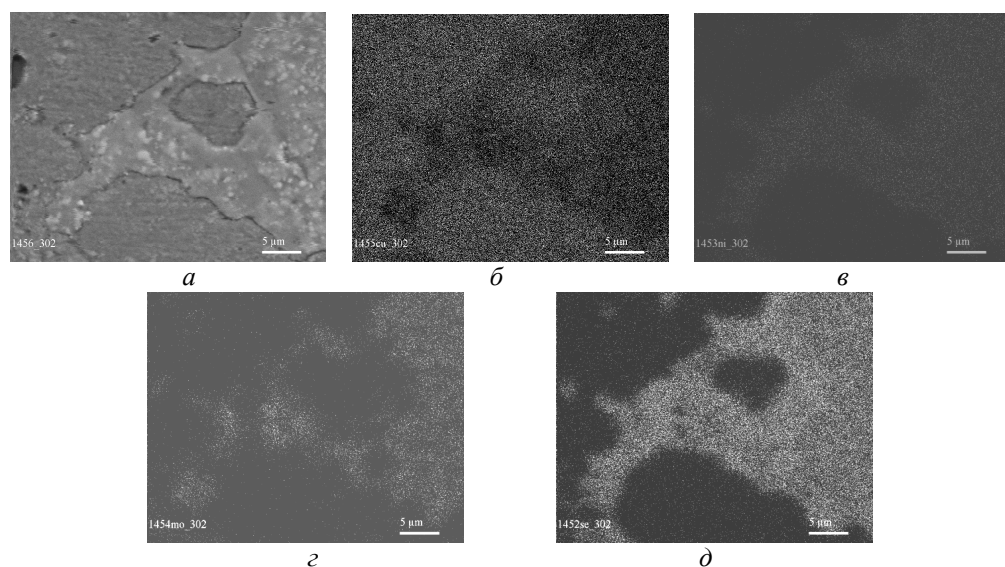


Рис. 4. Розподіл елементів у структурі матеріалу (а), котра сформувалася під час спікання композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ у водні, за температури 950 °С: міді (б); нікелю (в); молібдену (г) і селену (д); ×3000

Висновки:

1. Не спечений диселенід молібдену MoSe₂ складається із 2 % Mo і 98 % MoSe₂.
2. Спечений за температури 950 °С диселенід молібдену MoSe₂ складається з 18 % Mo; 13 % MoSe₂ і 69 % Mo₃Se₄.
3. При спіканні у водні за температури 950 °С порошкової композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ уведений до складу MoSe₂ розклався на молібден і селен. Спікання порошкової композиції Cu–Ni–P–MoSe₂ приводить до синтезу композиційного ан-

тифрикційного матеріалу наступного фазового складу (в мас.%): 70,1 (Cu-Ni)+9,5MoP + 20,4Cu₆Se₄₅.

Структура матеріалу, сформованого в результаті спікання композиції Cu-Ni-P-MoSe₂ у водні за температури 950 °С, мікрогетерогенна. Вона представляє собою α-твердий розчин нікелю в міді, в котрому розподілені фосфід молібдену MoP і селенід міді Cu₆Se₄₅.

4. При спіканні у водні порошкової композиції Cu-Ni-P-MoSe₂ за температури 900 °С протягом 2 год. уведений MoSe₂ також розкладається на молібден і селен. Спікання порошкової композиції Cu-Ni-P-MoSe₂ за температури 900 °С приводить до синтезу композиційного антифрикційного матеріалу чотирьохфазного складу (в мас. %): 67,5(Cu-Ni)+3,5Ni+10,7MoNiP+18,3Cu₆Se₄₅.

Структура матеріалу також мікрогетерогенна. Вона представляє собою α-твердий розчин нікелю у міді, у якому розподілені частинки нікелю, складний фосфід MoNiP і диселенід міді Cu₆Se₄₅.

Список літератури

1. Патент № 73217, Україна. Композиційний антифрикційний самозмащувальний матеріал на основі міді / А. Г. Косторнов, Т. М. Чевичелова, О.І.Фушич, П. С.Гецов (BG), Ю. М. Сімеонова (BG), Т. Г.Назарські (BG) // Бюлетень винаходів. – 2005. – № 6.

2. Патент № 77601, Україна. Самозмащувальний композиційний антифрикційний матеріал на основі міді / А. Г. Косторнов, О. І. Фушич, Т. М. Чевичелова, Ю. М. Сімеонова (BG) // Бюлетень винаходів. – 2006. – № 12.

3. Косторнов А. Г. Структуроутворення при спіканні порошкових матеріалів антифрикційного призначення на основі залізо-мідних сплавів / А. Г. Косторнов, О. І. Фушич, Т. М. Чевичелова // Порошковая металлургия. – 2007. – № 11/12. – С. 88–95.

4. Косторнов А. Г. Повышение эксплуатационных свойств антифрикционного материала на основе меди за счет структурообразования при спекании / А. Г. Косторнов, О. И.Фушич, Т. М. Чевычелова, А. Д. Костенко // Проблемы тертя і зношування: Науково-технічний збірник. – К: НАУ. – 2008. – Вип 49. – С. 55–65

5. Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1970. – 364 с.

Стаття надійшла до редакції 20.03.2013

A. G. KOSTORNOV, O. I. FUSHCHYCH, T. M. CHEVYCHELOVA, O. YU. KOVAL,
M. V. KARPETS

STRUCTURE FORMATION IN SINTERING OF A Cu-Ni-P-MoSe POWDER COMPOSITION

We have investigated structure formation in a Cu-Ni-P-MoSe₂ powder composition during sintering in hydrogen at temperatures of 900 and 950°C. It has been established that, at the indicated temperatures, molybdenum diselenide, which enters into the composition, decomposes into molybdenum and selenium.

At a temperature of 950°C, released molybdenum forms molybdenum phosphide MoP, and released selenium reacts with copper with the formation of copper selenide Cu₆Se₄₅. The structure of the sintered Cu-Ni-P-MoSe₂ composition is microheterogeneous and is an α-solid solution of nickel in copper, in which molybdenum phosphide MoP and copper selenide Cu₆Se₄₅ are distributed.

The structure of the composition sintered at a temperature of 900°C is an α-solid solution of nickel in copper, in which inclusions of nickel, undissolved at this temperature, phosphide MoNiP, and copper selenide Cu₆Se₄₅ are distributed. The phosphide MoNiP is a phase that hardens the bearing structural component of the sintered composition, and copper selenide Cu₆Se₄₅ is an antifriction structural component of the composition.

Keywords: powder composition, microheterogeneous structure, bearing structural component, sintering, interaction, phase, temperature.