

С.А. МАЛХАСЯН, Дж.А. ГЕДАКЯН, В.С. МАЛХАСЯН

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Приведены результаты дериватографических исследований влияния температуры на структуру и фазовые превращения спеченного железа различной пористости с добавками. Полученные данные позволяют более рационально использовать разработанные материалы в узлах трения в зависимости от нагружения, скорости скольжения и генерируемой при этом температуры.

Ключевые слова: контактирование поверхностей, нагрев, окисление, тонкие пленки, превращения.

В процессе трения контактирование поверхностей осуществляется локально, т.е. на отдельных участках, вследствие чего температура в зоне контакта (в микрообъемах) может колебаться в широких пределах: от комнатной до температур плавления сопряженных материалов.

В этой связи представляет интерес влияние температуры на структуру и фазовые превращения спеченного железа, легированного различными элементами (см. табл.). Эти процессы исследованы нами методами дериватографии.

Таблица

Состав и пористость исходных материалов

Спеченный материал	Легирующие элементы, %				Пористость, %
	S	P	C	TiC	
1. Fe	-	-	-	-	18-20
2. FeS	0,7-1,0	-	-	-	18-20
3. FeP	-	0,8-1,0	-	-	18-20
4. Fe-P-S	0,7-1,0	0,5	-	-	18-20
5. Fe-P-S	0,7-1,0	0,5	-	-	0
6. Fe-P-S-C	0,7-1,0	0,5	0,8-1,0	-	0
7. Fe-P-S-C-TiC	0,7-1,0	0,5	0,8-1,0	6	0

Нагрев образцов до 1000°C осуществлялся в воздушной среде, скорость нагревания около 5°C в мин. В качестве эталонного вещества использовались никелевые образцы. Никель является коррозионностойким металлом в сухой и влажной атмосфере, так как обладает малым сродством к кислороду. Кроме того, вплоть до температуры плавления у него отсутствуют аллотропические превращения [1]. Образцы и эталоны были изготовлены цилиндрической формы (\varnothing 10, H=15 мм) с проемом (\varnothing 3, h=10 мм) для закладки термпары. Дериватограммы приведены на рис.1.

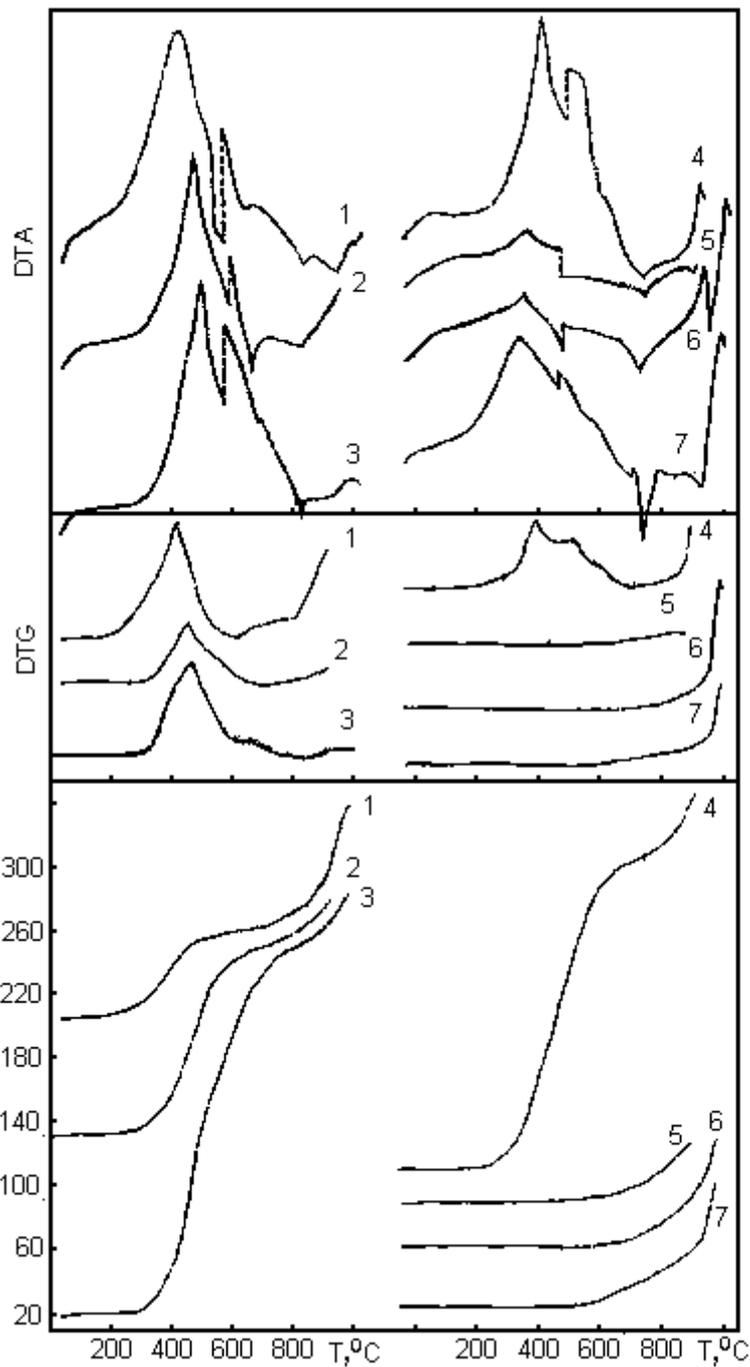


Рис. 1. Дериwаtограммы исследуемых материалов: 1 – Fe, 2 – FeS, 3 – FeP, 4 – Fe-P-S (номера 1-4 пористые: $\Theta=18-20\%$), 5 – Fe-P-S, 6 – Fe-P-S-C, 7 – Fe-P-S-C-TiC (номера 5, 6, 7 – беспористые)

Как видно, окисление железного образца без добавок (кр. 1) происходит одновременно с нагревом, и вскоре на поверхности образуется налет в виде слоя

продуктов реакции. Даже при очень малых толщинах эти слои можно обнаружить по характерным интерференционным цветам, которые впоследствии, когда их толщина достигает некоторой определенной величины, исчезают и переходят в собственный цвет соответствующего окисла. Процесс окисления, протекающий до 572°C, достигает максимума при 390°C. При этом в интервале температур 290...480°C кинетика окисления подчиняется параболическому закону $\Delta m = K\sqrt{t}$, где Δm – измеренное увеличение массы образца; t – время.

Однако изучение окисления железа при 20...400°C представляется затруднительным ввиду сложности определения строения окисных пленок из-за их малой толщины. Поэтому для идентификации известных окислов железа рекомендуется использовать методы трансмиссионной электронной микроскопии [2-4]. Так, с помощью УЭМВ-100В на участках разделительных пленок были обнаружены окислы α -Fe₂O₃, и Fe₃O₄, а также монокристаллическая гидроксид FeO(OH) [4]. Образование последней можно объяснить влиянием деформаций, так как пленки были идентифицированы после испытания материалов на трение и износ.

В [2] установлено, что пленки, возникающие при комнатной температуре, состоят или из γ -Fe₂O₃, или из окисла, состав которого лежит между γ -Fe₂O₃ и смесью 20% Fe₃O₄+80% γ -Fe₂O₃. В интервале температур 80...120°C окисленная пленка представляет собой γ -Fe₂O₃, а выше 130°C появляется фаза α -Fe₂O₃. При 180°C состав слоя пленки переходит в Fe₃O₄. При температурах 300...350°C и до 570°C пленка состоит из двух слоев – α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄. При этом образование закиси железа обычно не наблюдается, так как закись FeO (вюстит) ниже 570°C неустойчива.

В соответствии с диаграммой состояния системы <железо-кислород> различают две температурные области окисления железа [5]. При температурах ниже 570°C продуктом окисления является слой Fe₃O₄, затем формируются слои γ - и α -Fe₂O₃. При этом скорость окисления определяется только скоростью роста слоя Fe₃O₄. При температурах выше 570°C большая часть окалина состоит из FeO и только наружный тонкий слой состоит из Fe₃O₄ и Fe₂O₃. Выше 572°C (дериватограмма 1) окисление протекает без экзотермии, и при 759°C выявляется другой пик (значение которого несколько отличается от литературных данных – 768°C [6]), характерный для фазовых переходов II рода (магнитное превращение α – β). Следующий максимум соответствует β – γ превращению, происходящему при 910°C. При этом выявлена характерная особенность низкотемпературного окисления спеченного железа: окисление сначала идет с очень высокой скоростью, затем постепенно убывает. Это можно объяснить как пористостью, т.е. весьма разветвленной и активной поверхностью, так и образованием и утолщением пленки твердой окалина, затрудняющей процесс окисления. Это дает основание предположить, что скорость окисления в атмосферных условиях лимитируется не скоростью реакции на границе фаз, а скоростью доставки кислорода на реакционную поверхность.

Таким образом, состав тонких окисных пленок схематически можно изобразить в виде последовательно расположенных слоев: Fe/Fe₃O₄ (Fe₂O₃)/FeO (Fe₃O₄, Fe₂O₃)/O₂ (газ) (рис. 2).

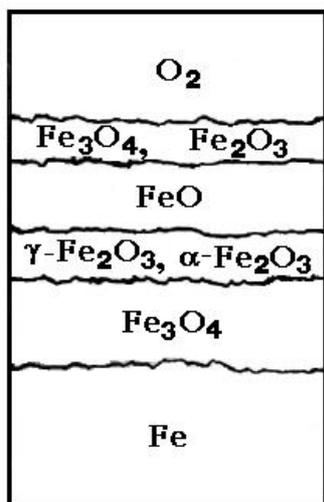


Рис. 2. Предположительная модель состава окисной пленки на поверхности спеченного железа

Для пористых образцов из FeS, FeP и Fe-P-S процесс интенсивного окисления смещается вправо (кр. 2, 3, 4), достигая максимума соответственно при 438 и 450°C, а для беспористых образцов – из Fe-P-S, Fe-P-S-C и Fe-P-S-C-TiC – пик отмечается при 380...390°C (кр. 5, 6, 7).

Согласно диаграмме состояния <железо-сера> [5], существует несколько аллотропических форм сульфида железа, температуры превращения которых находятся при 138 и 325°C. Однако на дериватограмме эти два превращения нами не выявлены, а магнитное превращение происходит при 761°C.

Для композиции FeP (кр. 3) α(β) превращение имеет место при 752°C, а β→γ - при 913°C. В [7] α↔β превращение обнаружено при 900°C (P=0,1%), а при 0,83% P оно уже не выявлено.

Для Fe-P-S (Θ≈20%) эти превращения происходят соответственно при 763 и 935°C, а для беспористой композиции – 771 и 916°C (кр. 4 и 5). Для беспористых композиций Fe-P-S-C и Fe-P-S-C-TiC температуры превращений соответственно находятся при 752 и 940°C (кр. 6) и 770 и 942°C (кр. 7).

Таким образом, установленные закономерности окисления и фазовых превращений подтверждаются литературными данными по фазовым превращениям в системах <Fe-P-S-C-TiC-O> и связывают их с плотностью образцов. Полученные результаты позволяют более рационально использовать разработанные материалы в зависимости от нагружения, скорости скольжения и генерируемой при этом температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конструкционные материалы ядерных реакторов / Под ред. **Бескорвайного Н.Н.** – М.: Атомиздат, 1977. – 256 с.
2. Окисление металлов / Под ред. **Бенара Ж.**; Пер. с франц. – М.: Металлургия, 1969. – 444 с.
3. **Кофстад П.** Высокотемпературное окисление металлов. –М.: Мир, 1969. – 392 с.
4. **Манукян Н.В., Багдасарян Г.Б., Полотай В.В., Юга А.И., Малхасян С.А.** Антифрикционные свойства спеченных материалов на основе железа, содержащих серу и фосфор // Порошковая металлургия. – 1977. – С. 81-86.
5. **Вол А.Е.** Структура и свойства двойных металлических систем. Т. II. – М.: Физматгиз, 1962. – 982 с.

6. **Григорович В.К.** Электронное строение и термодинамика сплавов железа – М.: Наука, 1970. – 292 с.
7. **Самсонов Г.В., Верейкина Л.Л.** Фосфиды. – Киев. Изд-во АН УкрССР, 1961. – 128 с.

ГИУА. Материал поступил в редакцию 03.03.2001.

Մ.Ա. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Ջ.Ա. ԳԵԴԱԿՅԱՆ, Վ.Ս. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ

**ԵՐԿԱԹԻ ՀԻՄՔՈՎ ԵՌԱԿԱԼՎԱԾ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ ԴԵՐԻՎԱՏՈԳՐԱՖԻԿ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Բերված են տարբեր ծակոտկենության հավելանյութերով եռակաված երկաթի կառուցվածքի և ֆազային փոխարկումների վրա ջերմաստիճանի ազդեցության դերիվատոգրաֆիկ հետազոտությունների արդյունքները: Ստացված տվյալները թույլ են տալիս մշակված նյութերն ավելի նպատակահարմար օգտագործել շփման հանգույցներում՝ կախված բեռնավորումից, սահքի արագությունից և այդ դեպքում առաջացող ջերմաստիճանից:

S.A. MALKHASSYAN, J.A. GEDAKYAN, V.S. MALKHASSYAN

**DERIVATOGRAPHICAL STUDIES IN SINTERED COMPOSITION BASED ON
IRON**

Derivatographical investigation results of temperature influence on the structure and phase transformation of sintered iron with various porosity and additives are given. The data obtained allow to use more rationally the developed materials in friction units depending on loading, sliding speed and temperature thus generated.