
Р а з д е л ІІІ

ПАЙКА. АДГЕЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ. АДГЕЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

УДК 532.64:669.046

Е. В. Суховая, Ю. В. Сыроватко*

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ИЗНОСОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Проведен выбор состава сплава-связки на железной основе и скорости охлаждения сплава-наполнителя W—С с целью создания композиционных материалов для работы в абразивных и газоабразивных средах. Для контроля структурного и фазового состава зон контактного взаимодействия, образующихся между наполнителем и связкой при пропитке, предложена оригинальная методика статистического анализа структуры. Рекомендованные составы износостойких композиционных материалов выбраны на основании металлографических исследований поверхности образцов после изнашивания.

***Ключевые слова:** композиционный материал, пропитка, растворение наполнителя, зоны контактного взаимодействия, статистический анализ структуры, износостойкость.*

Введение

Использование защитных покрытий, изготовленных из композиционных материалов на основе карбидов вольфрама, позволяет решать проблему повышения долговечности деталей, работающих в условиях абразивного и газоабразивного износов. Важным условием обеспечения работоспособности этого класса материалов является строгий контроль процессов контактного взаимодействия, протекающих на границах раздела между наполнителем и связкой, при получении покрытий. Реализация этих процессов должна, с одной стороны, обеспечить требуемую прочность границ раздела, а с другой — не привести к

* Е. В. Суховая — доктор технических наук, профессор кафедры экспериментальной физики и физики металлов Днепропетровского национального университета им. Олеся Гончара; Ю. В. Сыроватко — инженер, там же.

© Е. В. Суховая, Ю. В. Сыроватко, 2012

появлению нежелательных фаз в структуре. Особое внимание следует уделять соблюдению этих условий в случае пропитки карбидо-вольфрамового наполнителя сплавами-связками на железной основе. Основным недостатком таких композиционных материалов является активное взаимодействие карбидов вольфрама с железной связкой при относительно высокой температуре ее плавления. Это приводит к появлению в структуре зон контактного взаимодействия, образующихся на границах раздела, таких нежелательных фаз, как карбид $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ и аустенит [1].

Для снижения интенсивности процессов контактного взаимодействия между структурными составляющими композиционных материалов при пропитке можно использовать два подхода. Первый из них заключается в комплексном легировании железного сплава-связки компонентами, снижающими температуру плавления и препятствующими диффузии компонентов наполнителя в расплавленный металл [2]. Второй подход предполагает изменение структуры гранул сплава-наполнителя W—C путем повышения скорости их охлаждения при изготовлении до 10^3 — 10^4 К/с [3]. Поэтому в данной работе проведен комплекс исследований с целью определения оптимального состава сплава-связки на железной основе для износостойких композиционных материалов, упрочненных медленно и быстро охлажденными гранулами сплавов-наполнителей W—C.

Методика эксперимента

Для получения композиционных материалов предварительно готовили базовый сплав-связку на основе железа следующего состава (по массе) Fe—3% C—1,8% W—1% P. Добавки бора и фосфора обеспечивали снижение температуры плавления и повышение микромеханических характеристик сплава Fe—C [4]. Базовый сплав-связку дополнительно легировали молибденом в количестве 0,5%, введение которого, по предварительным оценкам, позволяет снизить скорость растворения карбидо-вольфрамового наполнителя в расплавленной связке. В качестве сплавов-наполнителей использовали дробленый промышленный сплав W—C марки "релит", а также сферические гранулы сплава W—C, полученные на установке термоцентробежного распыления вращающегося стержня [3]. Размер гранул наполнителя составлял 0,2—2,5 мм. Композиционные материалы получали методом печной пропитки при температуре 1453 К в течение 30 мин.

Структуру зон контактного взаимодействия между наполнителем и связкой исследовали методами металлографического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Ширину зон контактного взаимодействия и относительное содержание фаз в их структуре определяли с помощью оригинальной методики статистического анализа [5]. Она заключалась в построении зависимостей интенсивности отраженного от поверхности шлифа света при исследовании на оптическом микроскопе от координаты среза. После обработки полученных графиков с помощью программы сингулярного анализа числовых рядов "Гусеница" выделяли трендовые кривые, наиболее осциллирующие участки которых

соответствовали зонам контактного взаимодействия [6]. Это позволяло определить их среднюю ширину с точностью до 0,1 мкм и оценить скорость растворения фаз наполнителя в расплавленной связке при пропитке. Для оценки относительного содержания фазовых и структурных составляющих зон контактного взаимодействия строили интегральные распределения плотности вероятности нахождения значений интенсивности отраженного света в интервале от 0 до 1 [7]. После выделения из интегрального распределения гауссианы, соответствующей определенной фазе в структуре зон контактного взаимодействия, определяли площадь под этой кривой по отношению к суммарной площади под гауссианами. Полученное значение соответствовало относительному содержанию фазы. Использование методики статистического анализа позволило на порядок повысить точность результатов количественного металлографического анализа по сравнению с традиционными методиками.

Сопротивление композиционных материалов абразивному износу оценивали в условиях истирания абразивной шкуркой в течение 100 ч. Точность определения потери массы образцов составляла $\pm 0,0002$ г. Испытания на стойкость в условиях газоабразивного износа проводили при температурах 293 и 673 К на специально созданной установке [8].

Результаты эксперимента и их обсуждение

До пропитки базовый сплав-связка Fe—3% С—1,8% В—1% Р имел дисперсную эвтектическую структуру Fe—Fe₃(C, В) (рис. 1, а). Микрорентгеноспектральные исследования показывают, что фосфор преимущественно растворяется в ферритной составляющей ледебурита, а бор — в карбидной. Легирование базового сплава 0,5% Мо не влияет на морфологию эвтектики, поскольку этот компонент практически не растворяется в ее фазах. При этом в структуре дополнительно образуются дисперсные кристаллы Mo₂B₅ и Mo₂(B, С)₅, занимающие до 5% объема сплава (рис. 2, а).

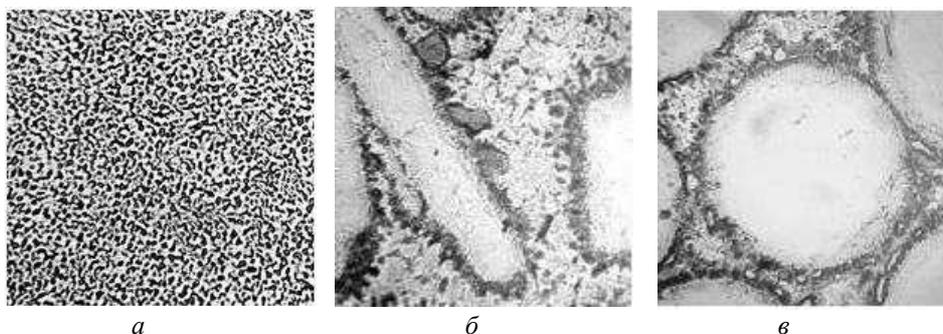


Рис. 1. Микроструктура (x100) композиционных материалов со сплавом-связкой Fe—С—В—Р: а — исходный сплав-связка; б — армированный медленно-охлажденным наполнителем W—С; в — армированный быстроохлажденным наполнителем W—С

Fig. 1. Microstructure (x100) of the Fe—C—B—P binder composites: а — initial binder; б — reinforced with slowly-cooled filler; в — reinforced with quickly-cooled filler

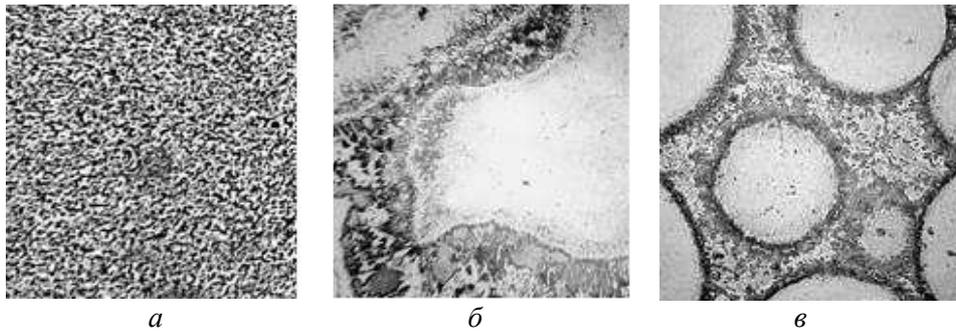


Рис. 2. Микроструктура (x100) композиционных материалов со сплавом-связкой Fe—C—B—P—Mo: *a* — исходный сплав-связка; *б* — армированный медленноохлажденным наполнителем W—C; *в* — армированный быстроохлажденным наполнителем W—C

Fig. 2. Microstructure (x100) of the Fe—C—B—P—Mo binder composites: *a* — initial binder; *б* — reinforced with slowly-cooled filler; *в* — reinforced with quickly-cooled filler

После пропитки медленноохлажденных частиц карбидов вольфрама выбранными сплавами-связками на железной основе в структуре композиционных материалов происходит равномерное распределение наполнителя по сечению образцов. Его частицы имеют неправильную форму, их объемное содержание составляет в среднем 50—55%. На границах раздела между карбидовольфрамовым наполнителем и связкой Fe—C—B—P появляются зоны контактного взаимодействия растворнотиффузионного типа (рис. 1, *б*). Со стороны наполнителя образуется слой, в структуре которого вместо исходной эвтектики WC—W₂C наблюдаются фазы WC и Fe₃W₃C. Со стороны затвердевшей связки в эвтектике Fe—(Fe, W)₃(C, B) присутствуют включения фазы Fe₃W₃C и глобулярные выделения аустенита, претерпевшего перлитный распад. Описанные структурные изменения можно объяснить тем, что при смачивании частиц наполнителя расплавленной железной связкой преимущественно растворяется менее стабильная эвтектическая фаза W₂C наполнителя. При охлаждении композиционных материалов в результате перекристаллизации растворившихся участков наполнителя в зоне контактного взаимодействия образуется сплошной ободок фазы Fe₃W₃C с включениями карбида WC. Со стороны затвердевшей связки дополнительно появляются кристаллы аустенита вследствие изменения ее состава с эвтектического на доэвтектический. Это изменение вызвано диффузией компонентов из растворяющегося наполнителя при пропитке. Зарождение первичных кристаллов аустенита облегчено на поверхности фазы Fe₃W₃C. Поэтому эта структурная составляющая в основном присутствует в структуре зон контактного взаимодействия.

Дополнительное легирование связки Fe—C—B—P молибденом практически не влияет на описанный характер процессов контактного взаимодействия. Структурный и фазовый состав переходных зон между наполнителем и связкой остается без изменений (рис. 2, *б*), однако их ширина незначительно уменьшается (табл. 1). Кроме того, снижается

относительное содержание распавшегося аустенита в структуре. Это свидетельствует о положительном влиянии молибдена в составе сплава-связки на уменьшение интенсивности межфазного взаимодействия.

После пропитки быстроохлажденных карбидовольфрамовых гранул железными связками в структуре композиционных материалов присутствуют частицы наполнителя сферической формы. Их объемное содержание достигает в среднем 60—65% за счет уменьшения площади поверхности и увеличения компактности упаковки сферических гранул. Исходная структура наполнителя после пропитки сохраняется и представляет собой мелкодифференцированную эвтектику WC—W₂C. Средний размер быстроохлажденных эвтектических фаз уменьшается по сравнению с медленноохлажденными фазами на порядок и составляет 0,5—0,8 мкм в зависимости от диаметра гранул. Поэтому скорость растворения микроструктурных фаз наполнителя в расплавленной связке снижается, о чем свидетельствует уменьшение ширины зон контактного взаимодействия в среднем в 2 раза (табл. 1). В их структуре присутствуют те же фазы (рис. 1, в, 2, в), что и в случае композиционных материалов, упрочненных медленноохлажденными частицами карбидов вольфрама. Однако относительное содержание фаз изменяется (табл. 1), причем в основном за счет увеличения количества фазы WC и уменьшения количества распавшегося аустенита. Содержание карбида Fe₃W₃C в структуре зон контактного взаимодействия сохраняется практически неизменным. Полученные результаты коррелируют со сделанным ранее выводом о снижении скорости растворения быстроохлажденного наполнителя в расплавленной связке Fe—C—W—P, дополнительно легированной молибденом.

Т а б л и ц а 1. Результаты количественного металлографического анализа композиционных материалов

Table 1. Results of composites quantitative metallographic analysis

| Характеристика | | Связка Fe—C—W—P | | Связка Fe—C—W—P—Mo | |
|--|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| | | медленноохлажденный наполнитель | быстроохлажденный наполнитель | медленноохлажденный наполнитель | быстроохлажденный наполнитель |
| Относительное содержание, % | WC | 28,1 | 37,8 | 34,2 | 39,6 |
| | Fe ₃ W ₃ C | 41,5 | 38,1 | 40,0 | 40,3 |
| | Аустенит | 30,4 | 24,1 | 25,8 | 20,1 |
| Ширина зон контактного взаимодействия, мкм | | 111,0 ± 1,2 | 65,3 ± 0,5 | 104,9 ± 0,7 | 45,1 ± 0,4 |

Испытания исследованных композиционных материалов на сопротивление абразивному и газоабразивному износам показывают, что легирование сплава-связки Fe—C—B—P молибденом повышает коэффициенты относительной износостойкости (табл. 2). Причем армирование связки медленноохлажденным карбидовольфрамовым наполнителем обеспечивает более высокую стойкость в условиях абразивного износа, а быстроохлажденным наполнителем — в условиях газоабразивного износа. Эти результаты можно объяснить, проанализировав металлографические исследования изношенной поверхности образцов. При трении об абразивную шкурку царапины в поверхностных слоях появляются преимущественно в местах расположения структурных составляющих связки, имеющих более низкую твердость. Ее постепенный износ вокруг частиц наполнителя ведет к образованию на поверхности композиционных материалов рельефа. В случае низкой прочности связи частиц наполнителя с затвердевшей связкой при уменьшении ширины зон контактного взаимодействия до 45 мкм либо присутствия в их структуре более 20% распавшегося аустенита происходит выкрашивание наполнителя и на поверхности износа появляются воронкообразные участки. Поэтому абразивная износостойкость образцов композиционных материалов растет с увеличением твердости сплава-связки и ширины зон контактного взаимодействия при условии уменьшения содержания в их структуре аустенитной фазы. Это объясняет повышенное сопротивление абразивному износу композиционных материалов со связкой Fe—C—B—P—Mo, армированной медленноохлажденным наполнителем.

После газоабразивных испытаний на изношенной поверхности образцов композиционных материалов также наблюдаются возвышающиеся над уровнем затвердевшей связки частицы наполнителя. Кроме того, видны воронкообразные участки. Причем в микрорельефе разрушенной поверхности связки наряду с царапинами появляются неглубокие трещины, направленные как параллельно, так и перпендикулярно поверхности.

Т а б л и ц а 2. Коэффициенты относительной абразивной ϵ_A и газоабразивной $\epsilon_{Г-А}$ износостойкости композиционных материалов

T a b l e 2. Coefficients of composites relative abrasive ϵ_A and gas-abrasive $\epsilon_{Г-А}$ wear resistance

| Коэффициент | Связка Fe—C—B—P | | Связка Fe—C—B—P—Mo | |
|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| | медленноохлажденный наполнитель | быстроохлажденный наполнитель | медленноохлажденный наполнитель | быстроохлажденный наполнитель |
| ϵ_A | 1,0 | 1,19 ± 0,02 | 1,35 ± 0,05 | 1,24 ± 0,06 |
| $\epsilon_{Г-А}$ при 293 К | 1,0 | 1,13 ± 0,05 | 1,20 ± 0,08 | 1,32 ± 0,15 |
| $\epsilon_{Г-А}$ при 673 К | 1,0 | 1,06 ± 0,1 | 1,08 ± 0,02 | 1,14 ± 0,05 |

Следовательно, при бомбардировке образцов абразивными частицами протекает пластическое передеформирование металла. При смыкании микротрещин происходит отделение продуктов износа. Более интенсивный износ связки вокруг частиц наполнителя приводит к тому, что под ударами абразива они хрупко разрушаются и вырываются газоабразивным потоком. Снижение сопротивления изнашиванию, прежде всего, вызвано хрупким разрушением образцов в местах расположения зон контактного взаимодействия между наполнителем и связкой. Это обусловлено присутствием в их структуре нежелательных выделений фазы Fe_3W_3C . Поэтому газоабразивная износостойкость композиционных материалов увеличивается с уменьшением ширины зон контактного взаимодействия, а следовательно, с уменьшением объема фазы Fe_3W_3C . В результате максимальное сопротивление газоабразивному износу имеет композиционный материал со связкой $Fe-C-B-P-Mo$, армированной быстроохлажденным карбидовольфрамовым наполнителем. Снижение износостойкости образцов при повышении температуры испытаний до 673 К объясняется высокой окисляемостью карбидов вольфрама [9].

Выводы

Управление свойствами макронеоднородных композиционных материалов со связками на железной основе требует строгого контроля состава зон контактного взаимодействия, образующихся между расплавленной связкой и наполнителем при пропитке. Использование методики статистического анализа для определения количественных характеристик структуры зон контактного взаимодействия позволяет на порядок повысить точность измерений по сравнению с традиционными методами металлографического анализа.

Структура зон контактного взаимодействия между связкой и наполнителем в изученных композиционных материалах зависит от скорости растворения преимущественно эвтектической фазы W_2C наполнителя в расплавленной железной связке при пропитке. Ее значения можно уменьшить легированием сплава-связки $Fe-C-B-P$ молибденом и увеличением скорости охлаждения наполнителя $W-C$ до 10^3-10^4 К/с.

Композиционные материалы со сплавом-связкой $Fe-C-B-P-Mo$, армированные медленноохлажденным наполнителем $W-C$, имеют повышенное сопротивление абразивному износу, а быстроохлажденным — газоабразивному износу. Результат достигается за счет снижения относительного содержания, соответственно, карбида Fe_3W_3C и аустенитной фазы в структуре зон контактного взаимодействия.

РЕЗЮМЕ. Обрано склад сплаву-зв'язки на залізній основі та швидкість охолодження сплаву-наповнювача $W-C$ із метою створення композиційних матеріалів для роботи в абразивних та газоабразивних середовищах. Для контролю структурного та фазового складу зон контактної взаємодії, що утворюються між наповнювачем і зв'язкою під час просочення, запропоновано оригінальну методику статистичного аналізу кількісних характеристик структури. Рекомендований склад зносостійких

композиційних матеріалів обґрунтовано на основі металографічних досліджень поверхні зразків після випробувань.

Ключові слова: композиційний матеріал, просочення, розчинення наповнювача, зони контактної взаємодії, статистичний аналіз структури, зносостійкість.

1. Sukhova O. V. Microstructure and properties of Fe—W—C/W—C interfaces in metal matrix composites // Вісник ДУ. Фізика. Радіоелектроніка. — 2002. — № 9. — С. 15—18.
2. Спиридонова И. М. Стабильность композиционных материалов / [И. М. Спиридонова, А. Д. Панасюк, Е. В. Суховая, А. П. Уманский] // Днепропетровск: Свидлер, 2011. — 244 с.
3. Юзвенко Ю. А. Сферический реликт. Способ получения и свойства / Ю. А. Юзвенко, Е. И. Фрумин, М. А. Пащенко // Порошковая металлургия. — 1975. — № 7. — С. 1—5.
4. Спиридонова И. М. Фазові перетворення в композиційних матеріалах із залізними зв'язками, що містять бор та вуглець / І. М. Спиридонова, О. В. Сухова, О. Г. Безрукавая // Доп. НАН України. — 2002. — № 10. — С. 93—97.
5. Суховая Е. В. Процессы контактного взаимодействия в композиционных материалах с микрокристаллическим наполнителем / Е. В. Суховая, Е. В. Сыроватко, В. А. Сыроватко // Физическая инженерия поверхности. — 2011. — 9, № 3. — С. 269—273.
6. Голяндина Н. Э. Метод “Гусеница”-SSA: анализ временных рядов. — Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2004. — 76 с.
7. Суховая Е. В. Закономерности структурообразования межфазных границ раздела в композиционных материалах / Е. В. Суховая, Е. В. Сыроватко // Вісник Східноукраїнського нац. ун-та ім. В. Даля. — 2011. — № 8 (162), ч. 2. — С. 177—184.
8. А. с. 1341540 СССР. Устройство для испытаний материалов на абразивный износ / В. Г. Долматов, В. В. Полях, Е. В. Суховая. — Оpubл. 30.09.1987, Бюл. № 36.
9. Самсонов Г. В. Карбиды вольфрама / Г. В. Самсонов, В. К. Витрянюк, Ф. И. Чаплыгин // К.: Наук. думка, 1974. — 175 с.

Поступила 09.09.12

Sukhova O. V., Syrovatko Yu. V.

Control over structure and properties of wear-resistant composites

The iron-based binder composition and the W—C filler cooling rate have been chosen to work out composites designated for service in abrasive and gas-abrasive media. An original method of statistical analysis to determine quantitative structural characteristics has been suggested to control structural-and-phase composition of interfaces appearing between the filler and the binder during the infiltration. The recommended compositions of wear-resistant composites have been substantiated based on metallographic investigations of the specimen's surface after testing.

Keywords: composites, infiltration, filler dissolution, contact interaction zones, statistical structural analysis, wear resistance.