



Influence of centrifugal overload on distribution of refractory strengthening particles in volume of melt is studied, structures of initial burden and methods of centrifugal casting of samples from materials on the basis of iron with high wear resistance and gradient distribution of particles of carbides and borides are developed.

В. В. КЛУБОВИЧ, М. М. КУЛАК, В. В. РУБАНИК,
В. Г. САМОЛЕТОВ, Институт технической акустики НАН Беларуси

УДК 536.46 + 669.719

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СВС В ПОЛЕ МАССОВЫХ СИЛ

Износостойкие материалы на основе железа широко применяются в современном машиностроении: для изготовления инструментов (металлообрабатывающих, измерительных), деталей станков и машин (направляющие токарных и шлифовальных станков, гильзы цилиндров двигателей внутреннего сгорания, зубья ковшей экскаваторов и т. д.). Для обеспечения предъявляемых требований материалы этих изделий должны обладать высокими механическими свойствами, быть стойкими к воздействию агрессивных химических веществ как при комнатной температуре, так и при повышенных температурах. Разработанные к настоящему времени традиционные методы производства износостойких материалов и изделий из них многостадийные и дорогие. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1] как метод получения материалов был предложен в то время, когда одним из главных требований к материалам была их однородность и на начальном этапе исследований СВС-процессов обеспечению однородности продукта придавалось большое значение.

Однако в результате исследований последних лет возникли более интересные задачи с прямо противоположной целью – не бороться с неоднородностью, а, наоборот, использовать ее, получая неоднородные продукты с заданной структурой неоднородности. Как оказалось, у таких материалов физические характеристики и эксплуатационные свойства могут быть лучше, чем у однородных такого же среднего состава. В общем неоднородность материалов – проблема большая, многогранная, слабо изученная и малоразработанная. Исследовательские потребности этой области СВС и материаловедения велики. Все это определяет актуальность работы как в научном, так и практическом плане. Наиболее простым и перспективным способом получения материалов

методом СВС с восстановительной стадией и градиентным распределением упрочняющих частиц является применение массовых сил [2].

Современный способ получения таких материалов методом СВС позволяет существенно снизить энергетические и финансовые затраты на производство, так как не требует дорогостоящего оборудования, и к тому же процесс синтеза материала в этом методе можно совместить с получением готового изделия. В работе были проведены исследования с целью получения износостойких материалов на основе железа методом СВС-литья для производства износостойких и недорогих деталей машиностроения. В то же время изучение поведения многокомпонентных составов в процессе технологического горения имеет не только научное значение, но и служит развитию материаловедения, физической химии горения и химической кинетики.

Эффективный способ повышения прочности и износостойкости материалов – создание мелких твердых кристаллов, прочно связанных с металлической матрицей. Обычно они распределены статистически равномерно по объему материала. Одно из современных направлений материаловедения – производство функционально градиентных материалов. Градиент состава материала, как и следовало ожидать, приводит к соответствующему градиенту свойств этого материала. Конструкторы и технологи хорошо знают, что материал изделия подвергается в процессе эксплуатации существенно различным воздействиям.

СВС литых тугоплавких материалов – сложный и многостадийный процесс. В нем можно выделить три основные стадии: горение, фазоразделение и охлаждение продуктов горения.

Поскольку многие СВС-процессы проходят через жидкофазную стадию, то воздействие центро-

бежной силы может привести к перераспределению фаз и химических элементов в объеме образца, т. е. можно получить градиентный материал с постепенно изменяющимся составом по глубине. Центробежная сила влияет также на кинетику реакций синтеза и качество получаемых изделий.

Несмотря на очевидный научный интерес и практическую значимость, исследования в области синтеза износостойких материалов на основе железа и процессов перераспределения в условиях центробежных перегрузок проводятся недостаточно. Поэтому развитие новых методов и технологий синтеза износостойких материалов на основе железа в обычных условиях и в условиях центробежных перегрузок, а также исследование свойств получаемых материалов в зависимости от состава реагентов и условий синтеза является актуальной задачей [3–5].

В данной работе проведены исследования по влиянию центробежной перегрузки на распределение тугоплавких упрочняющих частиц в объеме расплава, разработке состава исходной шихты и методики центробежного литья образцов и изделий из материалов на основе железа с высокой износостойкостью и градиентным распределением частиц карбидов и боридов.

После прохождения волны горения в металлотермической системе образуется расплав, состоящий из перемешанных жидких металлов и расплавленного оксида алюминия. Под действием силы тяжести (или центробежной силы) этот расплав начинает разделяться на легкую и тяжелую фазы. На основе анализа движения под действием силы тяжести капель (частиц) одной фазы в вязком расплаве другой фазы предложен параметр для оценки степени фазоразделения расплава (ω^{-1}) [6]. Обобщение данных по фазоразделению для различных составов проведено с помощью отношения характеристических времен (рис. 1). Анализ

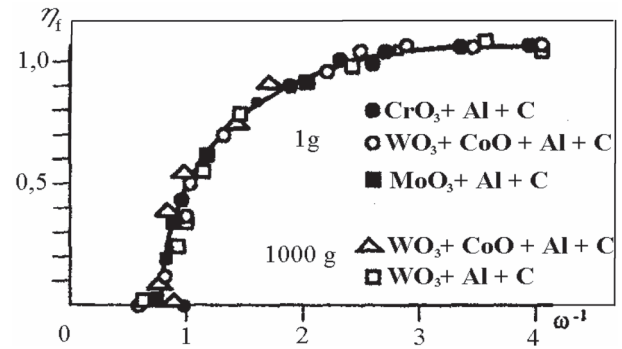


Рис. 1. Обобщенная кривая фазоразделения

зависимости степени фазоразделения (η_f) для большого количества экспериментов (рис. 1) позволяет определить критическое условие фазоразделения, которое примерно равно 0,8.

Центробежную силу использовали также для получения постепенно нарастающей концентрации частиц одной фазы в объеме другой фазы, т. е. градиентного материала [7]. Образцы синтезировали методом СВС-литья с применением центробежной перегрузки $n = 100$ из термитной смеси состава $3\text{CuO} + 2\text{Al} + y\text{Cu}$, подбирая степень разбавления y таким образом, чтобы получить плавное изменение по глубине концентрации частиц керамической фазы (Al_2O_3) в медной матрице (рис. 2). Затем их исследовали на сканирующем электронном микроскопе с микрозондовым анализатором (рис. 2) и на оптическом микроскопе. При анализе оптического изображения установлена зависимость распределения частиц керамической фазы по глубине от размера частиц (рис. 2).

Подобный характер распределения объясняется направленным перемещением частиц керамической фазы под действием силы Архимеда в течение времени существования жидкого расплава [6].

Над проблемой износа исследователи работают уже много лет. В зависимости от состава кон-

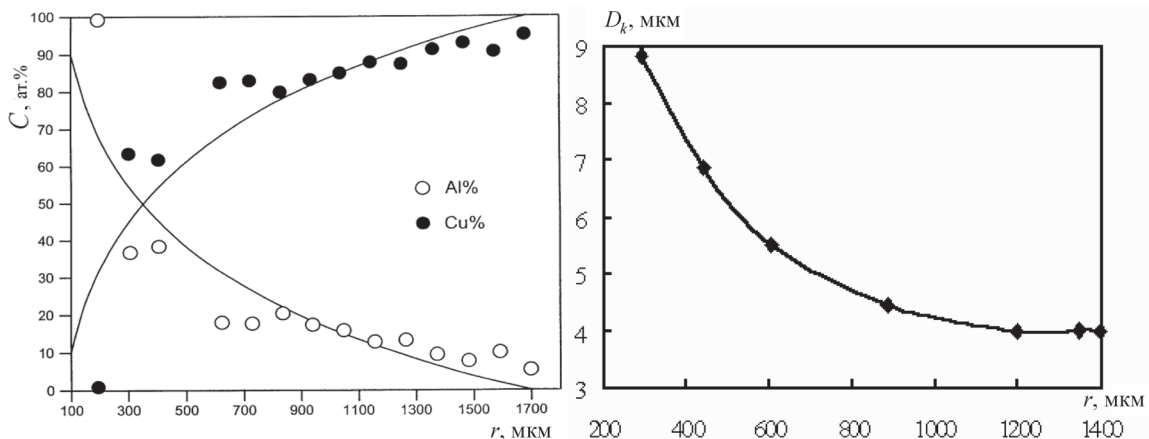


Рис. 2. Распределение концентрации элементов C в зависимости от расстояния r от поверхности слитка и диаметра этих частиц D_k

Состав и размеры исследованных образцов

Номер образца	Размеры, мм				Состав, мас.%				
	D	d	h_1	h_2	C	Cr	Ni	Ti	W
1	14	-	35	-	5	18	10	10	-
2	28	-	9	7	5	18	10	10	-
3	8	-	30	-	5	12	10	-	6,6
4	28	-	8	-	5	12	10	-	6,6
5	28	-	9	-	3	12	5	3	-
6	28	-	8	-	3	12	5	5 (TiB ₂)	-
7	30	9	8	-	3	12	5	3,5 (TiC)	-

Примечание. Здесь подразумевается, что оставшуюся до 100% долю имеет железо как основа. D – наружный диаметр; d – внутренний диаметр (для кольца); h_1 – толщина слитка или наплавки; h_2 – толщина подложки.

тактирующих материалов, характера их относительного движения, условий смазки и других факторов разработано много различных износостойких материалов. Создание универсального износостойкого и недорогого материала, работоспособного во всех возможных механизмах и условиях эксплуатации, невозможно.

Исходя из опыта достижений в этой области, в качестве объекта исследования были выбраны сплавы на основе железа с содержанием углерода более 1%, хрома более 12% и никеля более 4 %; такое содержание легирующих элементов обеспечит получение при комнатной температуре аустенитной матрицы, которая под действием пластической деформации способна упрочняться за счет наклепа или мартенситного превращения. Для увеличения износостойкости за счет карбидов и боридов нужно предусмотреть несколько вариантов легирования такими элементами, как Ti, W и B.

Выбор в качестве объектов исследования аустенитных износостойких сплавов на основе железа обусловлен тем, что они могут представлять

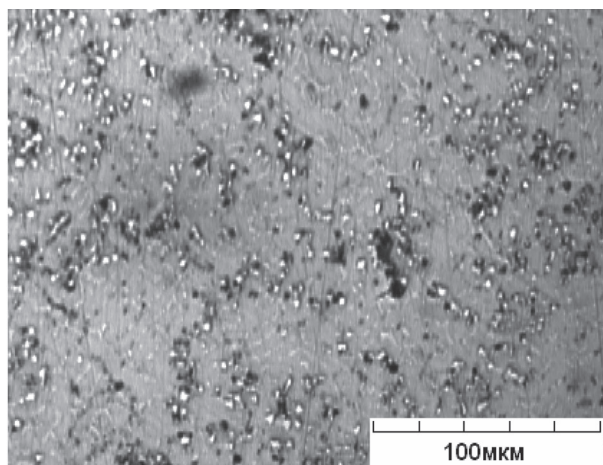
определенный интерес для современного машиностроения.

В экспериментах использовали химически чистые полидисперсные порошки оксидов CrO₃, Cr₂O₃, WO₃, MoO₃, V₂O₅, NiO с размером частиц менее 10 мкм. Алюминий вводили в систему в виде порошка или пудры. В большинстве опытов использовали полидисперсный порошок алюминия марки АСД-1 с размером частиц менее 10 мкм. В качестве углерода применяли мелкодисперсную сажу ПМ-15ТС с размером частиц менее 0,1 мкм и графит с размером частиц от 40 до 600 мкм.

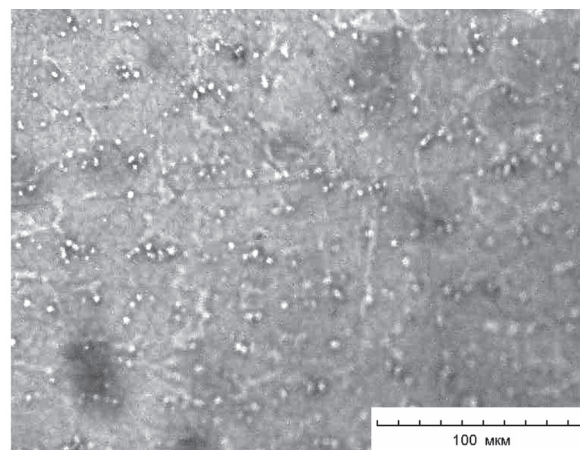
Сжигание проводили на воздухе в лабораторной установке центробежного литья [8]. Поджиг осуществляли при достижении стационарной скорости вращения центрифуги путем подачи через скользящие контакты напряжения на поджигающую спираль из нихрома.

Состав и размеры некоторых исследованных образцов приведены в таблице.

Все образцы отливали при комнатной температуре с применением центробежной перегрузки $n =$



2мм от поверхности слитка



5мм от поверхности слитка

Рис. 3. Микроструктура образца № 5 в литом состоянии после полировки

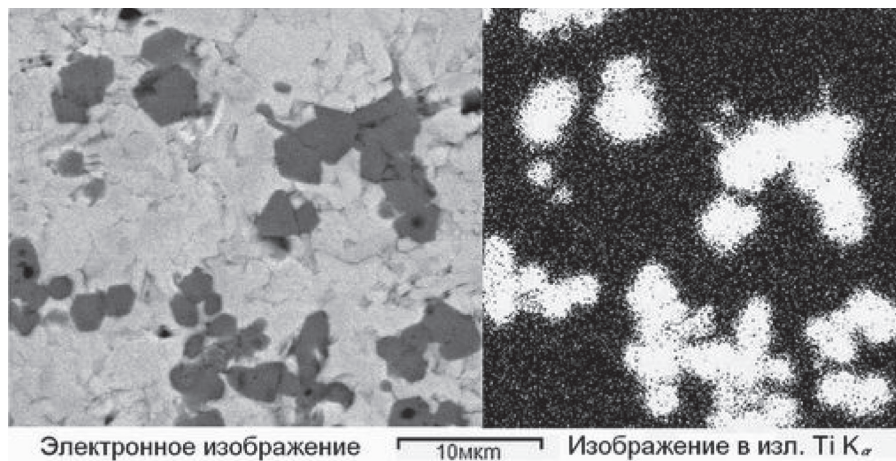


Рис. 4. Изображение частиц карбида титана в отраженных электронах и характеристическом излучении $Ti K_{\alpha}$

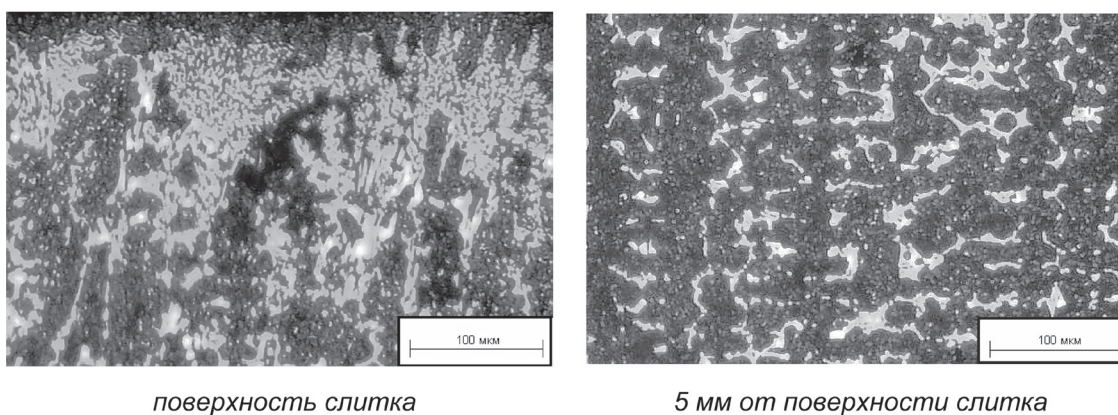


Рис. 5. Микроструктура образца № 5 после изотермического отжига

400, причем вектор центробежной силы был направлен параллельно оси цилиндрического образца. Для исследований образцы распиливали по плоскости, параллельной оси цилиндра и проходящей через его центр. Затем плоскость распила подвергали шлифовке, полировке и другим процедурам, необходимым для проведения металлографических исследований.

Первоначально была исследована на оптическом микроскопе микроструктура образца исходного состава № 5 в литом состоянии и после закалки и изотермического отжига при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для выявления карбидов) на различном расстоянии от поверхности (2 и 5 мм). На микрофотографиях поверхности сечения образца после полировки (рис. 3) видны зернистые образования с металлическим блеском размером менее $5\text{ }\mu\text{m}$, выступающие над полированной поверхностью. Предположительно это кристаллы первичных твердых карбидов, которые при абразивной обработке подверглись меньшему износу, чем окружающий металл.

Изображения группы зерен в отраженных электронах и в характеристическом излучении $Ti K_{\alpha}$ (рис. 4) показывают, что в области зерен концентрация титана значительно выше, чем в окружаю-

щем сплаве, вероятно, это кристаллы карбида титана TiC .

После изотермического отжига ($700\text{ }^{\circ}\text{C} - 2\text{ ч}$), полировки и травления в 4%-ном растворе азотной кислоты на микроснимках хорошо видны форма и распределение карбидов по глубине слитка (рис. 5, 6). Выделения крупных зерен цементита, повторяющие по своей форме дендритные кристаллы сплава, уменьшаются по размерам и количеству по мере приближения к донной части слитка. В то же время в сплаве имеется много мелких

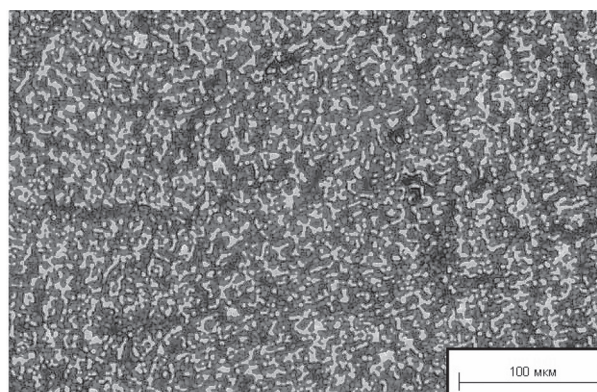


Рис. 6. Микроструктура образца № 5 после изотермического отжига, 9 мм от поверхности

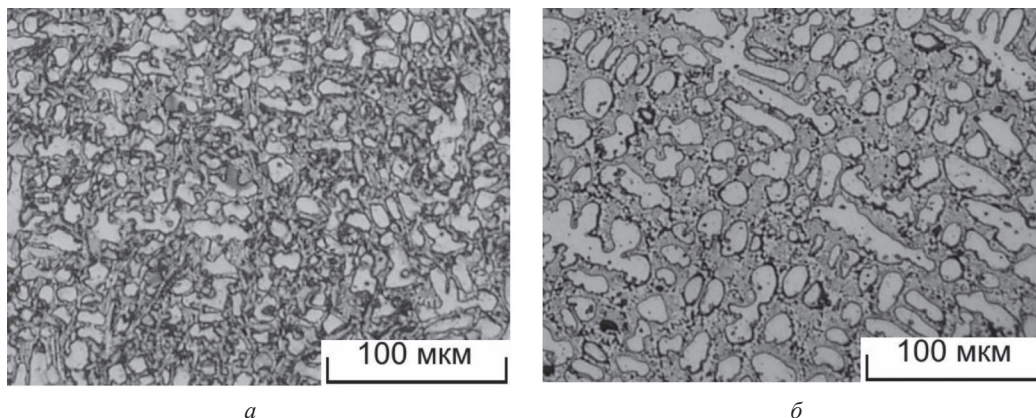


Рис. 7. Микроструктура образцов № 5 и 6 в литом состоянии: *а* – образец № 5; *б* – образец № 6

зерен карбида, размер которых не меняется с глубиной. Предположительно это зерна первичного карбида титана.

Микроструктуры остальных образцов существенно не отличаются от показанных выше, за исключением образца № 6, в состав которого введен диборид титана TiB_2 . В структуре (рис. 7, *б*) практически отсутствует перлит, но хорошо видны мелкие зерна боридов, из-за которых зародыши дендритных кристаллов не могут даже у поверхности разрастись до больших размеров и образуют как бы периодическую надструктуру.

Исследование морфологии поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Miga» фирмы «Tescan» (Чехия), исследование элементного состава – на сканирующем электронном микроскопе «CamScan 4» с энергодисперсионным микроанализатором «INCA 350» фирмы «Oxford Instruments» (Англия). Детектор рентгеновского излучения и предусилитель в процессе работы постоянно охлаждали жидким азотом.

Определяли концентрации следующих элементов: Al, Ti, Cr, Fe, Ni, W. Несмотря на то что бор (В) и углерод (С) могут регистрироваться анализатором, их концентрации не определяли, так как эти данные могут иметь большую ошибку из-за сложностей анализа легких элементов. По этой причине по концентрациям титана (Ti) и вольфрама (W) судили о концентрациях их карбидов и боридов, так как они являются сильными карбидо- и бори-

дообразующими элементами. Анализ концентрационных кривых распределения элементов показал, что определение химического состава сплава в случайно выбранных точках дает большой разброс концентраций, что свидетельствует о присутствии в сплаве частиц с высокой концентрацией титана – до 80 %, как в карбиде титана.

Это не позволяет судить об усредненном распределении элементов в более крупных зонах: верх, середина и дно слитка. Причину такого разброса можно объяснить неоднородностью фазового состава сплава и влиянием топографии поверхности образца. Поэтому при повторном исследовании анализу подвергали состав сплава при сканировании участков поверхности образца размером около 300×300 мкм с усреднением по участку. Усредненные концентрационные кривые по указанным участкам имеют более плавный характер и отражают распределение средней концентрации элементов по высоте образца.

На рис. 8 показан панорамный снимок образца № 2, полученный при металлографических исследованиях на сканирующем электронном микроскопе.

На рис. 9, 10 показано распределение элементов по высоте образца, по вертикали – концентрация элементов в весовых процентах (С), по горизонтали – глубина залегания соответствующего микрообъема слитка *L*. Все легирующие элементы, кроме титана, распределены приблизительно равномерно (рис. 9). Концентрация титана (карбида

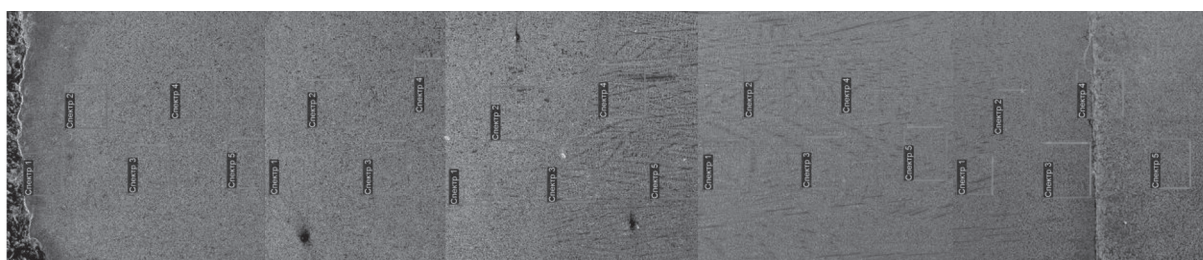


Рис. 8. Панорама образца № 2

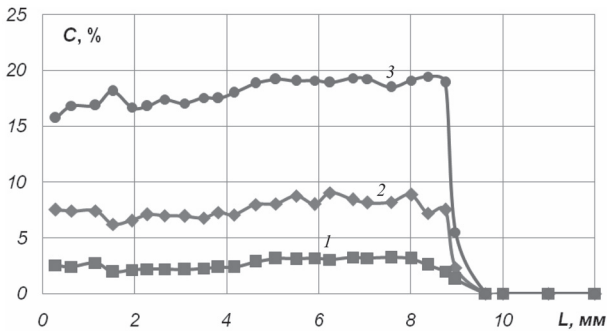


Рис. 9. Результаты микрорентгеноспектрального анализа поверхности сечения слитка образца № 2: 1 – алюминий; 2 – никель; 3 – хром

титана) в области от 1 до 5 мм в 10–15 раз выше, чем в области от 6 до 9 мм. В то же время концентрация железа минимальна там, где концентрация титана максимальна, и наоборот, т. е. на поверхности происходит замещение тяжелой фазы (железа) на легкую (карбид титана). Пик концентрации титана в районе 9 мм – это результат быстрого «замораживания» средней его концентрации при контакте расплава с холодной подложкой. Глубже 10 мм мы видим состав подложки (сталь ВСт3) – практически чистое железо.

В образце № 6, содержащем диборид титана, хоть и в меньшей степени, но также происходит перераспределение фаз (рис. 11) в поле центробежной силы.

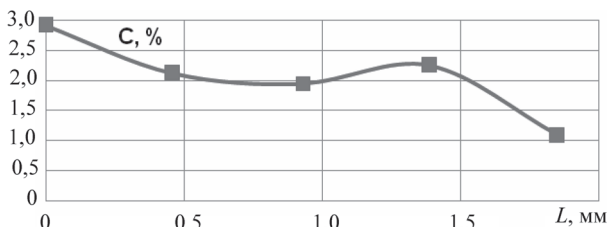


Рис. 11. Распределение титана по глубине образца № 6

Образцы № 3 и 4, содержащие в качестве карбидообразующего элемента вольфрам вместо титана, были синтезированы для создания обратного градиента (карбиды на дне, а пластичный сплав на

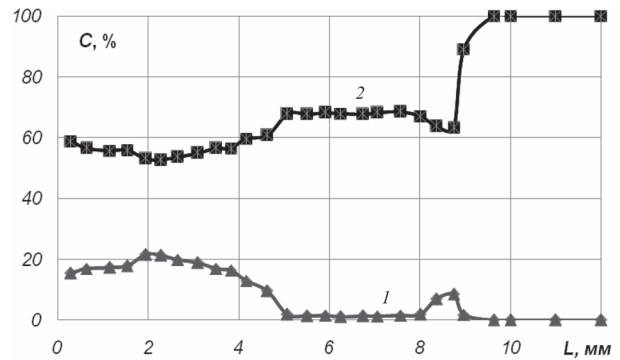


Рис. 10. Распределение титана и железа по глубине образца № 2: 1 – титан; 2 – железо

поверхности). В образце № 4 такой градиент обнаружен, правда, не такой заметный, как в образце № 2. В образце № 3 распределение элементов практически равномерное, что можно объяснить быстрой кристаллизацией слитка малого диаметра. Эти результаты подтверждают ранее полученные зависимости распределения концентрации и степени фазоразделения от технологических параметров и свойств образца.

С целью формирования градиента распределения керамических частиц (оксид алюминия) в системе (оксид алюминия – сплав железо-хром-никель-углерод) параметры СВС-процесса подбирали таким образом, чтобы переходная зона была не менее 10 мм. Это позволило получить материал с прочной металлической матрицей и еще более прочными упрочняющими дисперсными частицами оксидов (рис. 12).

Методом микрорентгеноспектрального анализа получено распределение железа, никеля, алюминия и титана по высоте слитка (рис. 13). О концентрации оксидной фазы судили по сигналу от атомов Al. В поверхностной зоне глубиной 10 мм концентрация Al_2O_3 изменяется от 80 до 4–5%. Глубже 10 мм алюминий, скорее всего, присутствует в металлической форме как компонент металлического сплава, т. е. это новый вид градиентного материала. Разработанная методика позволяет синтезировать градиентные материала-

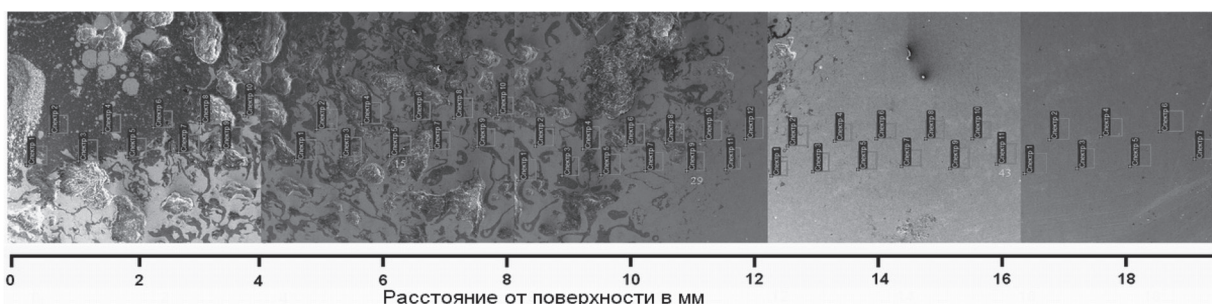


Рис. 12. Электронное изображение сечения слитка сплава Fe-Cr-Ni-C диаметром 15 мм и длиной 45 мм с частицами Al_2O_3 в качестве упрочняющей фазы

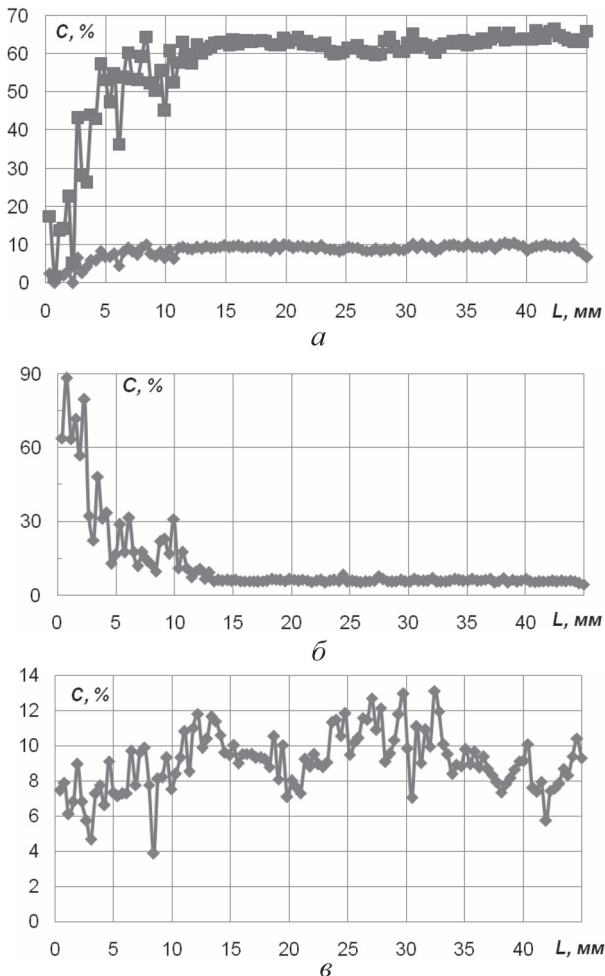


Рис. 13. Результаты микрорентгеноспектрального анализа поверхности сечения слитка сплава Fe-Cr-Ni-C, содержащего частицы Al_2O_3 в качестве упрочняющей фазы: а – ■ железо; ♦ никель; б – алюминий; в – титан

лы с различными составами матрицы и упрочняющих частиц.

Образцы испытывали на износостойкость в двух вариантах на лабораторной установке торцевого шлифования. В первом варианте стойкость исследуемого образца сравнивали со стойкостью эталонного образца. Установка позволяла изменять величину нагрузки и измерять путь трения, пройденный образцом.

В случае сравнительного испытания образца состава $\{(Fe-12Cr-5Ni) - (Ti-C)\}$ на износ использовали шлифовальные шкурки марок 14A10HC234 и 14A50HM1223, зернистостью 100 и 500 мкм соответственно. Нагрузка составляла $6,6 \cdot 10^4$ Па, образец совершал около 100 циклов возвратно-поступательного движения в минуту, при этом за один цикл образец проходил путь 28 см. После прохождения одинакового числа циклов исследуемый и эталонный образцы взвешивали. Относительный коэффициент износостойкости определяли по формуле [9]:

$$K = \frac{\rho_{обр} \Delta m_{эт}}{\rho_{эт} \Delta m_{обр}}$$

где $\rho_{обр}$ и $\rho_{эт}$ – плотности образца и эталона; $\Delta m_{обр}$ и $\Delta m_{эт}$ – потери массы образца и эталона. В качестве эталона использовали образец из стали Р6М5, термообработанный по стандартному режиму термообработки на твердость 64–65 HRC.

Результаты испытаний (табл. 2) свидетельствуют о том, что изделия из синтезированного материала вполне конкурентноспособны с быстрорежущими сталями при соответствующей термообработке.

Т а б л и ц а 2. Относительная износостойкость образца при испытании на абразивный износ

Зерно абразива, мкм	Литое состояние	Закалка	Закалка + отпуск
100	0,89	0,87	1,17
500	0,60	0,32	0,87

При втором варианте испытаний образец № 2 с градиентом концентрации частиц карбида титана разрезали на пластинки перпендикулярно направлению градиента и испытывали их на износ на шкурке с зерном 500 мкм. После каждого 70 м пути трения пластинки взвешивали. Результаты испытания (рис. 14) показывают, что разные участки одного и того же образца имеют различную износостойкость. При втором варианте испытаний на износ исследовали также изменение структуры образцов в процессе износа методом рентгеновской дифрактографии.

Спектры рентгеновской дифракции позволяют сделать заключение о том, что исходная структура и после испытания на износ – это ГЦК-решетка, близкая к γ -Fe (аустенит). В результате износа спектр претерпевает два типа изменений. Первый – изменяется соотношение интенсивностей линий

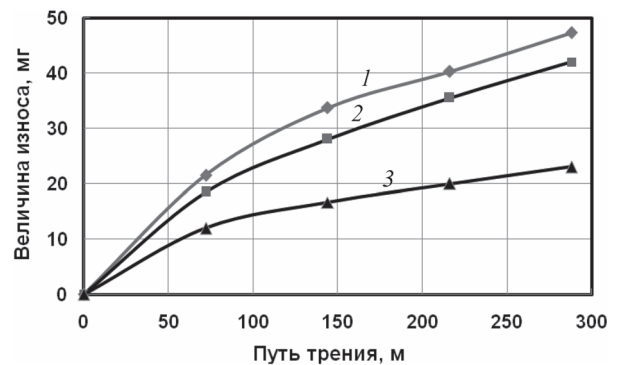


Рис. 14. Величина износа, мг, образцов с различной концентрацией частиц карбида титана (разное расстояние от поверхности, мм): 1 – образец № 1 – 1,82% (4 мм); 2 – образец № 2 – 9,57% (2 мм); 3 – образец № 3 – 16,4% (0 мм)

γ -Fe(111) и γ -Fe(200), что можно объяснить изменением текстуры поверхности. Второй – изменяется полуширина линий, при износе она возрастает, это можно объяснить накоплением внутренних напряжений при микродеформации металла при воздействии абразива.

Выводы

1. Разработаны составы и способ получения новых износостойких материалов, отличающиеся более низкой себестоимостью по сравнению с существующими.

2. В отличие от однородного материала градиентный материал может быть одновременно износостойким на рабочих поверхностях и пластичным, и ударостойким в основной массе своего объема, поэтому разработанная технология может найти применение в производстве различных изделий в промышленности.

3. Разработана технология получения заготовок и готовых изделий из нового материала с заданным градиентом концентрации упрочняющих частиц. Технология позволяет существенно экономить энергию, материальные и финансовые ресурсы, а материал с градиентом концентрации упрочняющих частиц имеет более высокие эксплуатационные свойства по сравнению с аналогичными образцами без градиента.

3. Количество карбидов или оксидов и их распределение в объеме образца связано с процентным составом материалов и условиями синтеза.

4. Приоритетное распределение карбидов или оксидов по направлению воздействия центробежной нагрузки подтверждает сделанные теоретические оценки [10].

5. Синтезированные материалы по своим абразивным свойствам конкурентоспособны с быстрорежущими сталями.

Литература

1. Мержанов А. Г. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. М. Шкиро // Бюлл. изобретений. 1984. № 32. С. 3; Вестн. АН СССР. 1984. № 10. С. 141.
2. Способ получения тугоплавких неорганических материалов: А. с. 617485 СССР: МКИ2 С 22С 29/00, С 01В 31/30, С 01В 33/06, С 01В 35/00 / А. Г. Мержанов, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская; Отд. Ин-та хим. физики. АН СССР. № 2145103/22–26, заявл. 26.06.75; опубл. 30.07.78 // Бюлл. изобр. 1978. № 28. С. 119.
3. Горение порошковой смеси Fe_2O_3 - TiO_2 -Al-C в режиме СВС и структура образующихся продуктов / В. П. Кобяков [и др.] // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 4. С. 60–66.
4. Кобяков, В. П. Макро- и микроскопические аспекты формирования продуктов в дисперсной системе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$, горящей в режиме СВС / В. П. Кобяков, А. Ф. Беликова // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 3. С. 79–88.
5. Тарасов, А. Г. Конкурирующие химические превращения в волне горения смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ / А. Г. Тарасов, В. А. Горшков, В. И. Юхвид // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 3. С. 89–91.
6. Merzhanov, A. G. Fluid dynamics phenomena in processes of self-propagating high-temperature synthesis / A. G. Merzhanov // Combust. Sci. Technol. 1997. Vol. 105. P. 37–59.
7. Centrifugally-assisted combustion synthesis of functionally-graded materials / W. N. Lai [at al.] // Scripta Materialia. 1997. Vol. 36. № 3. P. 331–334.
8. Устройство для центробежного литья металлоизделий и наплавки покрытий: Пат. 2889U Респ. Беларусь: МПК7 В 22 D 13/06, 19/00 / В. В. Клубович, М. М. Кулак, В. Г. Самолетов; Ин-т техн. акустики. № и 20050826; заявл. 22.12.05; опубл. 30.06.06 // Нац. центр інтелектуал. уласнасці; Афіцыйны бюл. 2006. № 3. С. 166.
9. Комаров, О. С. Особенности механизма изнашивания высокохромистого чугуна / О. С. Комаров, О. А. Сусина, В. М. Садовский // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2000. № 1. С. 19–22.
10. Клубович В. В., Кулак М. М., Самолетов В. Г. Кинетика и структурообразование при СВС в плавящихся конденсированных смесях, при воздействии центробежного ускорения // Литье и металлургия. 2007. № 1. С. 154–157.