

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ,
АРМИРОВАННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ**

**В. Ф. Башев, д. ф-м. н., проф., Е. В. Суховая, д. т. н., проф.,
Ю. В. Сыроватко, инж.**

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

1. Введение

Разработка высокоэффективных материалов и технологий их получения является важнейшим фактором развития индустрии. В последние годы практически во всех промышленно развитых странах растет интерес к композиционным материалам. Их уникальные эксплуатационные характеристики достигаются за счет армирования пластичной матрицы высокомодульными элементами (частицы, волокна и др.). Важнейшими направлениями развития композиционных материалов являются фундаментальные исследования физико-химических процессов формирования структуры и поиск новых принципов армирования композиций. В связи с этим широкие возможности открывает использование в составе композиционных материалов структурных составляющих, имеющих микрокристаллическое строение. Поэтому в работе изучали особенности формирования структуры и свойств микрокристаллических гранул на основе железа и армированных ними композиционных материалов.

2. Методика экспериментального исследования

Микрокристаллические гранулы наполнителей композиционных материалов изготавливали методом термоцентробежного распыления вращающегося стержня. Гранулы имели сферическую форму, их размер составлял 0,2–1,6 мм, что соответствовало скорости охлаждения 10^3 – 10^4 К/с. Состав наполнителей находился в концентрационной области (по массе) 9,0–12,0 % В, 0,01–0,5 % С, Fe – ост. Сплавы-наполнители также дополнительно легировали 5 % одного из следующих компонентов: Cr, V, Nb или Mo.

Композиционные материалы получали методом печной пропитки [1]. В качестве сплава-связки использовали марганцевый мельхиор МНМц 20-20. Пропитку выполняли при температуре 1273 К на протяжении 30 минут. Структуру исследовали методами металлографического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Окалиностойкость гранул определяли при естественной циркуляции воздуха термогравиметрическим методом. Температура испытаний составляла 1073 К, время изотермической выдержки – 2 часа. Прочность на сжатие оценивали статической нагрузкой до разрушения гранул на специальном прессе. Удельный вес гранул измеряли методом гидростатического взвешивания. Насыпной вес определяли с помощью волюмометра. Спротивление композиционных материалов абразивному и газоабразивному износам оценивали на установках НК-М и ОБ-876.

3. Результаты экспериментального исследования

Гранулы сплавов-наполнителей Fe–В–С имеют микрокристаллическое строение. В их структуре образуются первичные кристаллы Fe(B,C) и перитектическая фаза Fe₂(B,C). Размер кристаллов Fe₂(B,C) не превышает 2,0–2,5 мкм.

По их границам образуется метастабильная эвтектика Fe–Fe₂(B,C). С уменьшением диаметра гранул с 1,6 до 0,2 мм наблюдается рост средней микротвердости с 14,2 до 19,8 ГПа и снижение прочности на сжатие с 2450 до 2280 МПа. Кроме того, микротвердость увеличивается в среднем на 15 % при удалении от центра к поверхности гранул. При легировании гранул Fe–B–C хромом или ванадием эти компоненты преимущественно растворяются в фазе Fe(B,C) и в меньшем количестве в Fe₂(B,C). Введение молибдена или ниобия вызывает измельчение структурных составляющих, особенно в гранулах меньшего диаметра. Рентгеноспектральный микроанализ показывает, что молибден лишь незначительно легирует фазу Fe(B,C) и практически не растворяется в фазе Fe₂(B,C). По ее границам образуются выделения кристаллов Mo₂B и Mo₂(B,C). Растворимость ниобия в структурных составляющих гранул Fe–B–C практически отсутствует. Этот элемент образует по границам кристаллов Fe₂(B,C) самостоятельную фазу NbB₂.

Особенности структуры микрокристаллических гранул обуславливают их свойства (табл. 1). Они характеризуются повышенными значениями общей микротвердости и прочности на сжатие. Введение всех компонентов, а особенно хрома и ванадия, обеспечивает рост окалиностойкости. Небольшое отличие сыпного веса в состояниях свободной насыпки и утряски свидетельствует о высокой текучести гранул сферической формы.

Таблица 1

Свойства гранулированных наполнителей композиционных материалов

Сплав	Общая микротвердость, ГПа	Коэф. отн. окалиностойкости, ед.	Прочность на сжатие, МПа	Насыпной вес, г/см ³	
				в свободном состоянии	после утряски
Fe–B–C	21,5±0,7	1,0	2610±10	3,77±0,04	3,84±0,07
Fe–B–C–Cr	18,2±0,3	1,32±0,12	2850±20	3,74±0,07	3,80±0,05
Fe–B–C–V	22,1±0,5	1,53±0,08	2800±20	3,75±0,04	3,79±0,08
Fe–B–C–Mo	23,9±0,2	1,12±0,1	2750±10	3,81±0,08	3,83±0,04
Fe–B–C–Nb	24,5±0,4	1,24±0,06	2675±20	3,86±0,04	3,90±0,1

После пропитки гранул микрокристаллических сплавов-наполнителей марганцевым мельхиором наблюдается практически бездефектная структура композиционных материалов (рис. 1). Это свидетельствует о хорошем смачивании наполнителя расплавленной связкой. Его структура изменяется: внутри гранул по границам кристаллов Fe₂(B,C) появляются прослойки закристаллизовавшейся матрицы. Следовательно, при пропитке расплавленный мельхиор проникает не только вдоль промежутков, разделяющих свободно насыпанные гранулы, но и внутрь этих гранул вдоль границ зерен Fe₂(B,C).

Микродюротрические исследования выявляют неравномерно распределение микротвердости по сечению кристаллов Fe₂(B,C). В центре зерна значения этой характеристики составляют 13,2 ± 0,3 ГПа, а в наружном слое – 10,2 ± 0,7 ГПа. Рентгеноспектральный микроанализ показывает, что изменение микротвердости вызвано неравномерным распределением компонентов. Компоненты мельхиоровой связки (Mn и Ni) преимущественно сосредоточены в

наружном слое кристаллов и практически отсутствуют в центре. В прослойках матрицы, закристаллизовавшейся внутри гранул наполнителя по границам зерен $Fe_2(B,C)$, содержание никеля превышает содержание марганца, концентрация меди уменьшается, а железа повышается по сравнению с исходным составом связки. В структуре зон контактного взаимодействия со стороны наполнителя появляется слой, в котором присутствуют железо, медь, никель и марганец. По мере удаления от гранулы вглубь матрицы образуются области мельхиора с постепенно уменьшающимся содержанием железа. При этом соотношение компонентов изменяется в следующих пределах: 4,4–5,1 % Fe; 10,3–14,0 % Ni; 12,7–15,2 % Mn; 65,7–72,6 % Cu. В структуре матрицы, армированной гранулами Fe–B–C–V и Fe–B–C–Cr, образуется конгломерат двух твердых растворов (рис. 1,б). Первый из них имеет состав 70,9–87,4 % Fe; 15,8–4,4 % Ni; 13,2–8,0 % Mn; 0,1–0,2 % Cu. Второй твердый раствор содержит 61,4–61,0 % Cu; 20,9–22,0 % Ni; 10,6–9,5 % Mn; 7,1–7,8 % Fe.

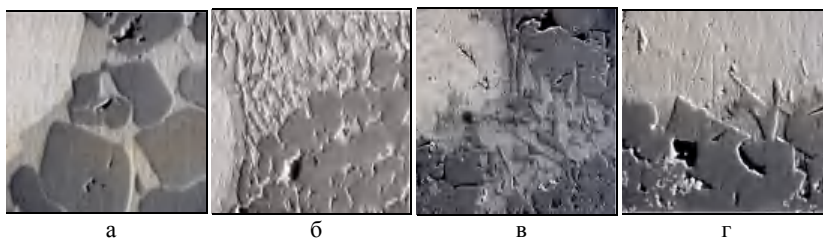


Рис. 1. Сканированные микрограммы во вторичных электронах (x400) участков композиционных материалов, армированных гранулами: а – Fe–B–C; б – Fe–B–C–Cr; в – Fe–B–C–Nb; г – Fe–B–C–Mo

С учетом полученных результатов можно предположить следующий характер процессов структурообразования исследованных композиционных материалов. Контакт расплавленного мельхиора с гранулами наполнителя при пропитке вызывает растворение последних. В первую очередь растворяются наиболее легкоплавкие участки гранул. Им соответствуют границы кристаллов $Fe_2(B,C)$, вдоль которых образуется метастабильная эвтектика Fe– $Fe_2(B,C)$. Как следствие содержание компонентов наполнителя в мельхиоре повышается. При последующем охлаждении взаимная растворимость компонентов в расплаве уменьшается. Они начинают кристаллизоваться на нерастворившихся участках кристаллов $Fe_2(B,C)$. Этим вызвано уменьшение содержания железа и увеличение содержания марганца и никеля на периферии этих кристаллов. Так как диффузия марганца и никеля вглубь кристаллов $Fe_2(B,C)$ в твердом состоянии ограничена, эти компоненты практически отсутствуют в нерастворившейся центральной части кристаллов гемборида железа. Как результат, наблюдается неравномерное распределение микротвердости по их сечению. Медь и другие компоненты при перекристаллизации вытесняются и образуют по границам $Fe_2(B,C)$ прослойки матрицы нового состава.

В композиционных материалах, армированных гранулами Fe–B–C–Mo и Fe–B–C–Nb, проникновение расплавленного мельхиора вглубь гранул затруд-

няется. Это обусловлено присутствием по границам $Fe_2(B,C)$ помимо эвтектики $Fe-Fe_2(B,C)$ кристаллов Mo_2B , $Mo_2(B,C)$ или NbB_2 . Соответственно, процессы растворения замедляются и матрица композиционных материалов имеет структуру твердого раствора на основе меди (рис. 1, в, г). При пропитке мельхиором гранул $Fe-B-C-V$ и $Fe-B-C-Cr$ процессы растворения протекают более интенсивно. Поэтому в матрице повышается содержание железа и в ее структуре образуется конгломерат твердых растворов на основе Fe и Cu .

Результаты определения абразивной и газо-абразивной износостойкости композиционных материалов приведены в табл. 2. В качестве эталона использовали композиционный материал с мельхиоровой матрицей, армированной медленноохлажденными ($V_{охл}=10$ К/с) гранулами $Fe-B-C$ аналогичного состава, имеющими кристаллическое строение. Сопrotивление абразивному износу всех композиционных материалов, упрочненных микрокристаллическими гранулами на основе железа, уступает этой характеристике эталона. Наименьшие значения коэффициента относительной абразивной износостойкости имеют композиционные материалы, армированные гранулами $Fe-B-C$ и $Fe-B-C-Cr$. Металлографические исследования изношенной поверхности показывают, что при абразивных испытаниях в первую очередь разрушается более мягкий мельхиор. В результате на поверхности износа появляется рельеф, образованный возвышающимися над уровнем матрицы армирующими гранулами. Они как бы предохраняют матрицу от дальнейшего разрушения. Абразивная износостойкость композиционных материалов растет с увеличением микротвердости наполнителя. Поэтому образцы, армированные гранулами $Fe-B-C-Mo$ и $Fe-B-C-Nb$, имеют более высокую износостойкость. Однако, из-за присутствия в структуре быстроохлажденных гранул прослоек матрицы, их общая микротвердость снижается по сравнению с этой характеристикой медленноохлажденных гранул наполнителя. Как следствие, эталон характеризуется максимальной абразивной износостойкостью.

Испытания на сопротивление газо-абразивному износу, проведенные при комнатной температуре, показывают, что армирование микрокристаллическими наполнителями обеспечивает повышение износостойкости (табл. 2). При повышении температуры испытаний до 673 К наблюдается увеличение коэффициента относительной газо-абразивной износостойкости всех исследованных образцов, особенно армированных гранулами $Fe-B-C-V$ и $Fe-B-C-Cr$. После газо-абразивных испытаний в рельефе изношенной поверхности наряду с гранулами наполнителей, возвышающимися над уровнем матрицы, видны воронкообразные участки, появляющиеся в местах выкрашивания наполнителя из мельхиоровой матрицы. Износостойкость композиционных материалов по-прежнему зависит от микротвердости наполнителя. Однако дополнительно повышаются требования к прочности адгезионной связи на границах раздела. В композиционных материалах, армированных микрокристаллическими гранулами, благодаря проникновению расплавленной связки внутрь гранул обеспечивается образование межфазных границ раздела большой протяженности. В их структуре отсутствуют хрупкие фазы, способные ухудшить свойства этих границ. Соответственно растет адгезия структурных составляющих, и при воздействии газо-абразивной среды гранулы микрокристаллического наполни-

теля практически не выкрашиваются из матрицы. Это объясняет высокие значения коэффициента газо-абразивной износостойкости для этих материалов. При увеличении температуры испытаний износостойкость также определяется окалинностью структурных составляющих. Поэтому максимальным сопротивлением износу характеризуются образцы с микрокристаллическими гранулами Fe–B–C–V и Fe–B–C–Cr, имеющими наибольшую окалинность (табл. 1). Кроме того, в отличие от мельхиора, матрица этих материалов представляет собой конгломерат двух твердых растворов. Она отличается повышенной окалинностью и общей микротвердостью ($4,24 \pm 0,2$ ГПа по сравнению с $1,3 \pm 0,1$ ГПа для МНМц 20–20).

Таблица 2

Коэффициенты относительной абразивной (ϵ_A) и газо-абразивной ($\epsilon_{Г-А}$) износостойкости композиционных материалов

Сплав	ϵ_A , ед.	$\epsilon_{Г-А}$, ед.	
		T=293 К	T=673 К
Fe–B–C	$0,18 \pm 0,05$	$1,24 \pm 0,09$	$1,47 \pm 0,07$
Fe–B–C–Cr	$0,14 \pm 0,08$	$1,21 \pm 0,03$	$1,84 \pm 0,05$
Fe–B–C–V	$0,36 \pm 0,1$	$1,44 \pm 0,05$	$1,79 \pm 0,03$
Fe–B–C–Mo	$0,54 \pm 0,07$	$1,45 \pm 0,03$	$1,62 \pm 0,1$
Fe–B–C–Nb	$0,68 \pm 0,06$	$1,68 \pm 0,05$	$1,55 \pm 0,02$
Эталон	1,0	1,0	1,0

4. Выводы

1. Использование метода термоцентробежного распыления вращающегося стержня позволяет получить микрокристаллическое строение гранулированных сплавов-наполнителей Fe–B–C–M. Их кристаллизация протекает со скоростью 10^3 – 10^4 К/с по метастабильной диаграмме состояния.

2. При получении композиционных материалов способом пропитки на границах раздела между гранулированным наполнителем и марганцевым мельхиором образуются зоны контактного взаимодействия растворнодиффузионного типа. В первую очередь растворяется легкоплавкая метастабильная эвтектика, присутствующая по границам зерен наполнителя. За счет этого достигается прочная адгезионная связь между структурными составляющими композиционных материалов.

3. Сопротивление композиционных материалов абразивному износу растет с увеличением твердости гранулированного наполнителя, а газо-абразивному износу – также с ростом адгезии на границах раздела.

Список использованных источников

1. Спиридонова И.М. Стабильность композиционных материалов / И.М. Спиридонова, А.Д. Панасюк, Е.В. Суховая, А.П. Уманский. – Д.: Свидлер, 2011. – 244 с.