



*The influence of small additions into the liquid matrix alloys on the change in the solidification behavior of macroheterogeneous composite materials have been considered. It has been shown that additions of micro- and nano-size particles considerably improved mechanical properties of composite materials.*

В. Я. КЕЗИК, А. С. КАЛИНИЧЕНКО, БИТУ

УДК 620.22

## УПРОЧНЕНИЕ ЛИТЫХ МАКРОГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

Механические свойства композиционных материалов при прочих равных условиях определяются прочностью контактов между частицами армирующей фазы. Поэтому для обеспечения требуемой прочности, особенно при повышенных температурах, в том числе композиционным материалам, полученным инфильтрацией, предпочтение отдают каркасным структурам [1–6]. Но если ввести принятые в порошковой металлургии операции предварительного прессования и спекания армирующих элементов, технологический процесс литья макрогетерогенных композиционных материалов усложнится, подорожает или станет вообще неприемлемым, т. е. будут утрачены преимущества, которыми обладают литейные технологии синтеза композитов.

Особенности литья, затвердевания, межфазного взаимодействия, теплообмена при синтезе макрогетерогенных композитов [7–9] позволяют предположить эффективное упрочнение отливок по способу образования комбинированного соединения неплавящихся элементов [10]. Способ разработан для упрочнения паяных соединений из сталей и характеризуется образованием перемежающейся комбинированной структуры, состоящей из участков зернистого твердого раствора железа в меди (полное соединение) и столбчатых кристаллов твердого раствора меди и углерода в железе (сварное соединение), которые формируются в результате растворения в расплаве припоя соединяемых деталей и последующего затвердевания этого расплава. Авторы способа полагают главным условием упрочнения паяного соединения — разность химического состава паяемых деталей, а факторами, влияющими на направленность затвердевания и интенсивность структурообразования, — величину сборочного зазора, шероховатость поверхностей деталей, температуру пайки, время твердо-жидкого контакта, химический состав припоя.

Именно подобные факторы и управление ними достаточно легко реализуются при литье макрогетерогенных композитов. Но эксперименты

по реализации данного способа для упрочнения композитов не проводились. Более того, до настоящего времени все еще существует необоснованное утверждение об ухудшении свойств инфильтрованных композитов вследствие активного межфазного взаимодействия [2, 3]. Хотя оно неоднократно опровергалось практическими результатами [7–9].

Поэтому были проведены эксперименты, ставившие своей целью, определить возможность упрочнения отливок макрогетерогенных износостойких композитов за счет взаимодействия между компонентами твердой и жидкой фаз, а также формирования комбинированных структур в затвердевшем металле.

Исследовали композиционные материалы, армированные железоуглеродистыми литыми гранулами, которые свободной засыпкой размещали в литейной форме. Форму заполняли расплавом по известному способу [11] при температуре расплава 1150–1200 °С [10]. Армирующие гранулы диаметром 0,63–2,00 мм подбирали так, чтобы их объемное содержание в композите составляло 50–55 %. Образцы исследовали методами металлографического, дюрOMETрического и микрорентгеноспектрального анализа. Были проведены механические испытания. Триботехнические свойства композитов определяли при трении без смазки в паре с валом из стали 45 твердостью 48 HRC<sub>3</sub> на машине 2070 СМТ1. Абразивостойкость была определена при трении о незакрепленный абразив (стандарт 23.208) в сравнении с абразивостойкостью эталона (нормализованная сталь Ст45).

После заливки и охлаждения на воздухе структура образцов однотипная: от поверхности в матрицу проросли единичные столбчатые кристаллы и дендриты, которые между собой не смыкаются. Это кристаллы твердого раствора меди (до 14%) в железе. В объеме меди также присутствуют отдельные кристаллы твердого раствора меди в железе, но содержащие до 8% меди. Матрица — твердый раствор железа в меди (до 3,3% железа). Подобная структура макрогетероген-

ных композитов железо (сталь) – медь неоднократно наблюдалась и исследовалась [8, 9, 12, 13].

Увеличение количества линейных кристаллов, их смыкание и соединение гранул армиру-

ющих элементов достигается, когда после заливки форма выдерживается при температуре 1100–1150 °С и потом охлаждается в спокойном воздухе (рис. 1).

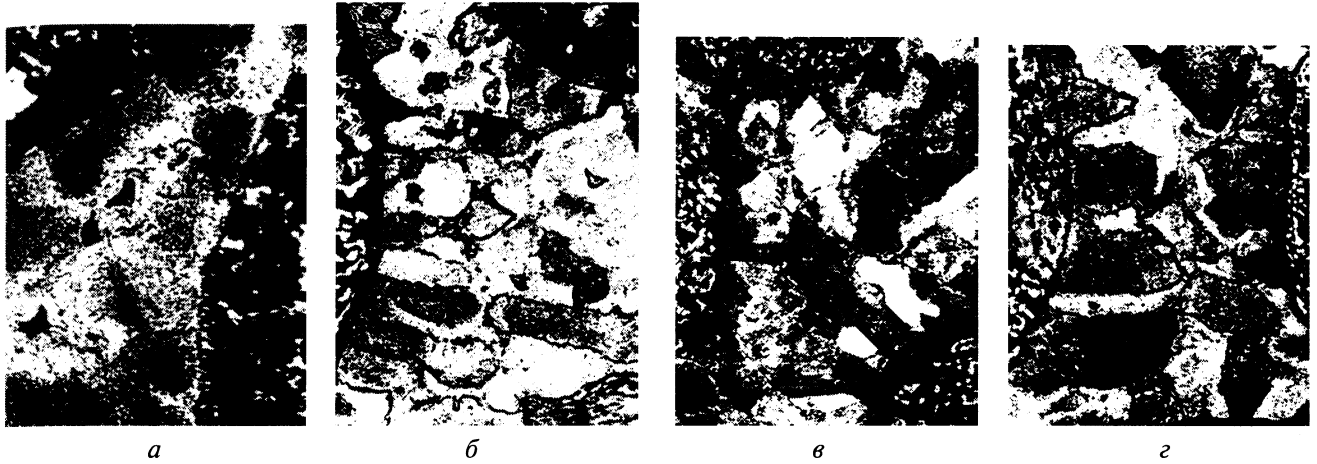


Рис. 1. Изменение структуры залитого металла от времени изотермической выдержки и расположения армирующих элементов. × 50. Неофот. а – 60 с; б – 240; в – 480; з – 960 с

Изменение структуры вызывает изменение свойств макрогетерогенных композитов. В табл. 1 приведены результаты измерения механических свойств и твердости типичных представителей – гранулы стали 35Л, инфильтрованные медным

расплавом. При повышенных температурах прослеживается зависимость прочности этих композитов от времени изотермической выдержки. С ростом температуры прочность образцов тем меньше, чем меньше время изотермической выдержки (табл. 2).

Таблица 1. Свойства ЛМКМ в зависимости от времени изотермической выдержки

Время, с	Свойство						
	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\tau_{среза}$ , МПа	твердость элементов структуры, ГПа			
				гранулы	матрица	линейные кристаллы	зерна на основе Fe
0	240±12	505±12	185±4	2,031	0,98	-	2,15
60	293±10	515±5	216±25	2,080	1,21	1,69	2,03
240	315±18	530±10	245±18	2,410	1,28	1,94	2,14
480	330±5	550±8	310±32	2,350	1,30	2,43	2,12
960	381±24	560±12	325±16	2,250	1,38	2,68	2,25
1020	365±3	550±16	290±24	2,220	1,31	2,65	2,16

Таблица 2. Свойства ЛМКМ в зависимости от времени изотермической выдержки при повышенных температурных испытаниях

Время, с	Свойство	Температура испытания, °С					
		20	50	100	150	200	250
240	$\sigma_{0,2}$ , МПа	315±18	312±3	300±5	312±11	296±1	290±8
	$\sigma_b$ , МПа	530±10	525±5	515±6	560±3	490±12	500±1
	$\tau_{ср}$ , МПа	245±18	310±6	293±2	255±4	246±14	246±11
960	$\sigma_{0,2}$ , МПа	381±24	380±26	380±16	380±12	380±21	380±20
	$\sigma_b$ , МПа	560±12	560±16	560±8	540±9	520±1	520±3
	$\tau_{ср}$ , МПа	325±16	320±5	320±3	320±15	320±22	320±10

При трении скольжением образцы упрочненных композитов показали более высокую износостойкость, чем неупрочненные. Но увеличение износостойкости сопровождалось повышением работы трения, которая была тем больше, чем дольше изотермическая выдержка (табл. 3). По сравнению с матричными упрочненные композиты имеют также более высокую абразивостойкость, но она не превышает 0,82 стойкости эталона.

Хотя результаты подтвердили возможность упрочнения матричных макрогетерогенных композитов, полагать полученные результаты оптимальными нельзя. В первую очередь, из-за неконтролируемости роста линейных элементов затвердевающего металла, особенно в больших зазорах (ячейках), образованных армирующими гранулами. В то же время форма и распределение кристаллов затвердевшего металла указывают на

Таблица 3. Триботехнические свойства ЛМКМ в зависимости от времени изотермической выдержки.  $V=1,5$  м/с,  $P=8$  МПа ( $p=0,95$ )

Свойство	Эталон	Экспериментальные образцы						
		время выдержки, °С						
		0	60	120	240	480	960	1-20
$J$ , мкм/км	112	84	59	29	18	11	10	8
$f$	0,24	0,12	0,13	0,16	0,16	0,19	0,19	0,21

объемно-направленное затвердевание отливок (по классификации Тимофеева [14]). Это создает предпосылки для управления процессом затвердевания вводом в заливаемый металл фритторов, лигаторов или их композиций, в том числе с модификаторами [15]. Тем более что существует положительные теоретический и практический опыт литья суспензированных и эмульгированных расплавов [7, 16–18].

Однако опыт был накоплен применительно к литью микрогетерогенных систем, а какие-либо сведения о синтезе макрогетерогенных композитов с инфильтрацией суспензий или эмульсий отсутствуют. Поэтому, основываясь на упомянутых ранее общих положениях литья микрогетерогенных расплавов, были проведены предварительные эксперименты по синтезу макрогетерогенных композитов с инфильтрацией расплавов, в которых заранее была задана микрогетерогенность. В

качестве добавки к расплаву меди был использован легкодоступный мелкодисперсный порошок размером до 80 мкм, который образуется при распылении чугушной дробы. Во избежание преждевременной кристаллизации расплава порошок в струю металла вводился нагретым до температуры предплавления (1200–1300 °С). Опытные заливки показали, что в расплав можно ввести до 18–20% порошка от объема заливаемого металла, но более рациональным является ограничение в 5–6%.

После заливки металл затвердевает по объемному механизму с равной скоростью образования кристаллов на готовой подложке (армирующие гранулы) и в объеме, а также минимальным взаимодействием с гранулами (рис. 2, а). Это указывает на наличие теплового условия [19]:  $\Delta T_{кр}/\delta T \gg 1$ , где  $\Delta T = T_L - T_S$  и  $\delta T = T_{центр} - T_{пов}$  ( $T_{центр}$  – температура в центре канала). Введение изотермической выдержки после заливки и последую-

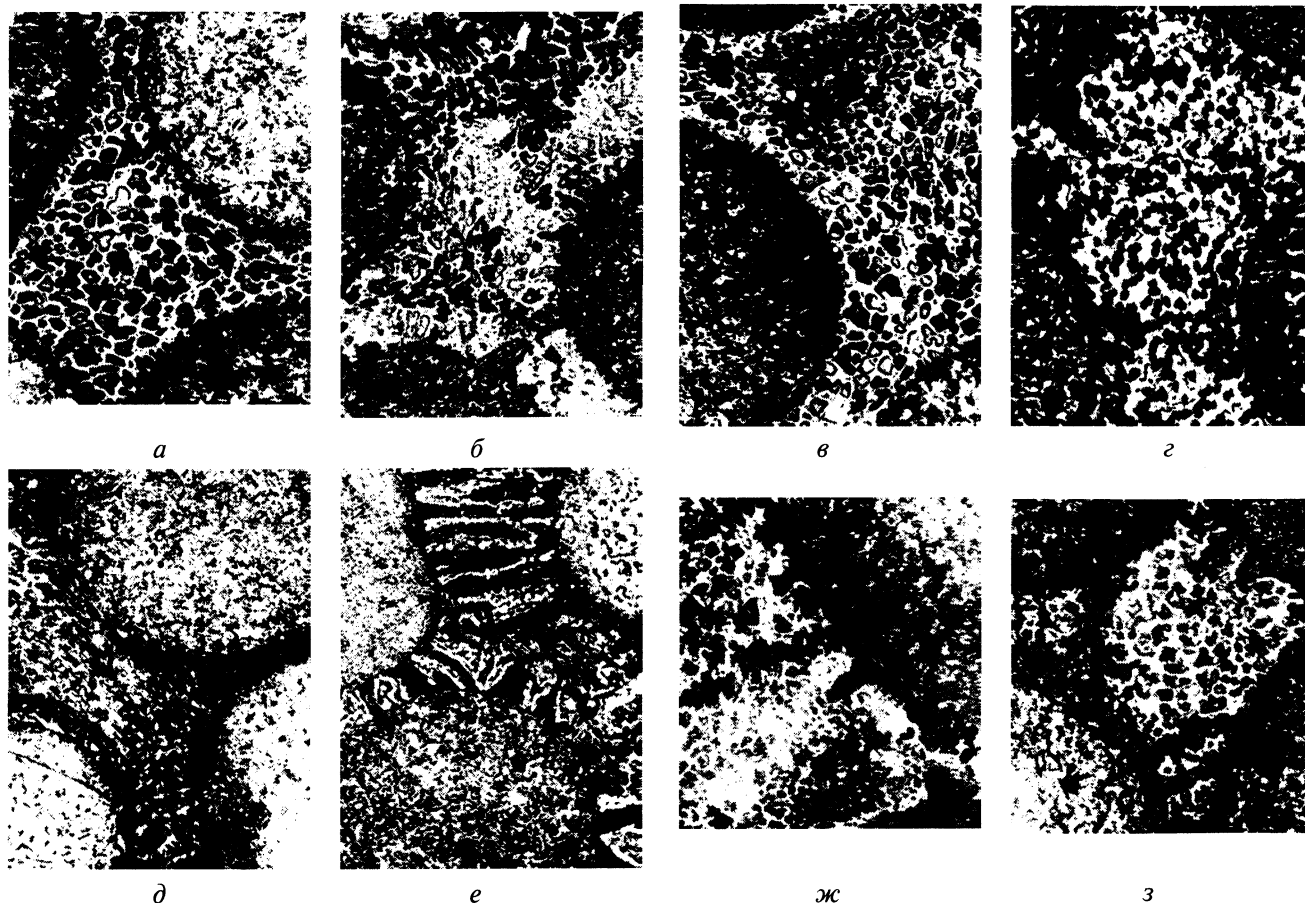


Рис. 2. Микроструктура ЛМКМ с 3% введенного в расплав порошка. х 50. Неофот. а – порошок 10–80 мкм без выдержки; б – порошок 80–50 мкм, выдержка 240 с; в – порошок 10 мкм (35%) + 50 мкм (65%), выдержка 240 с; г – порошок 0,10 мкм, выдержка 240 с; д – порошок 0–10 мкм, выдержка 480 с. х 50; е – порошок 0–10 мкм, выдержка 960 с. х 50; ж – порошок 0–10 мкм, выдержка 240 с. х 100; з – порошок 0–10 мкм, выдержка 480 с. х 100

шего охлаждения в спокойном воздухе создает условия, отличные от условий объемного затвердевания. При введении порошков разной дисперсности и различном времени выдерживания при температуре 1100–1650 °С при прочих равных условиях объемное затвердевание сменяется объемно-направленным и направленным. С увеличением дисперсности вводимого порошка ускоряется образование линейных элементов структуры. По данным металлографического анализа, усиливается взаимодействие расплава с армирующими элементами. Складывается впечатление, что наиболее мелкие частицы или продукты их взаимодействия с другими компонентами композита мигрируют к поверхности армирующих гранул, образуя конг-

ломераты, которые затем трансформируются в линейные структуры (рис. 2, б–з). Быстрее всего срстаются (закрепляются) гранулы в наиболее узких каналах (рис. 2, д) и далее прорастают в объем расплава (рис. 2, д–ж). Если локализуется относительно большой объем жидкости, то в нем развивается объемное затвердевание (рис. 2, з).

Ошутимое упрочнение отливок наблюдалось начиная с введения 0,3% порошка. Характеристики экспериментальных композитов зависят от фракционного состава и количества вводимого порошка, а также от времени изотермической выдержки после заливки. В табл. 4–6 приведены результаты испытаний, показывающие влияние добавок на механические свойства композитов.

Таблица 4. Зависимость механических свойств ЛМКМ от дисперсности и количества порошка, введенного при инфильтрации в гранулы стали 35Л ( $p=0,95$ )

Свойство	Количество введенного порошка при дисперсности								
	0–20 мкм			20–40 мкм			40–80 мкм		
	0,5%	1,5%	3,0%	0,5%	1,5%	3,0%	0,5%	1,5%	3,0%
$\sigma_{02}$ , МПа	510	535	539	406	429	461	358	364	393
$\sigma_{в}$ , МПа	615	642	668	520	525	559	492	505	641
$\delta$ , %	18	14	13	16	12	12	12	10	6

Таблица 5. Зависимость механических свойств ЛМКМ от дисперсности введенного порошка и времени изотермической выдержки (концентрация порошка 3%) ( $p=0,95$ )

Свойство	Время выдержки после заливки, с					
	240			960		
	дисперсность, мкм			дисперсность, мкм		
	0–20	20–40	40–80	0–20	20–40	40–80
$\sigma_{02}$ , МПа	650	589	540	683	642	605
$\sigma_{в}$ , МПа	755	709	714	792	780	694

Таблица 6. Зависимость триботехнических свойств ЛМКМ от дисперсности порошка и времени изотермической выдержки (концентрация 3%),  $V=1,2$  м/с;  $P=8$  МПа; вал–втулка ( $p=0,95$ )

Свойство	Дисперсность, мкм	Время выдержки после заливки, с					
		0	60	120	240	480	960
$J$ , мкм/км	0–20	14	14	11	9	9	6
	40–80	23	20	16	13	11	9
$f$	0–20	0,14	0,14	0,12	0,10	0,10	0,10
	40–80	0,18	0,16	0,15	0,12	0,12	0,12

Необходимо отметить, что при определении механических свойств в интервале температур 20–300 °С предел текучести и временное сопротивление разрыву уменьшаются не более чем на 4–5% по сравнению с исходной величиной. В интервале 300–500 °С это уменьшение более значительно. Предел текучести уменьшается до 250–325 МПа, временное сопротивление разрыву – до 405–565 МПа в зависимости от исходного состава.

Для сравнения можно привести данные высокотемпературных измерений ( $\sigma_{т}$  и  $\sigma_{в}$ ) стали 35Л, которые показывают, что при температуре 20–300 °С предел текучести уменьшается с 325 до 203 МПа и до 151 МПа при нагреве на 500 °С. Временное сопротивление стали 35Л при нагреве до 300 °С возрастает от 530 до 554 МПа, а затем уменьшается до 358 МПа при 500 °С. Определение

абразивной стойкости показало ее увеличение в 1,2–1,4 раза по сравнению с эталоном.

Результаты экспериментов подтвердили предположение о том, что упрочнение литых макронеоднородных композиционных материалов может быть достигнуто при управляемом и целенаправленном взаимодействии твердой и жидкой фаз на стадиях инфильтрации и затвердевания. По сравнению с известными способами формирования теплостойких структур псевдосплавов рассмотренные обеспечивают получение необходимого эффекта при более низких технологических, энергетических и материальных затратах.

Но более интересными и значащими в данной работе представляются впервые полученные результаты инфильтрации гетерогенных расплавов в жидкофазном синтезе композиционных материалов с неплавящимися армирующими элементами.

Это позволяет значительно расширить возможности литейных технологий в синтезе композитов и получить новые материалы с новыми свойствами, в частности, при суспензионном литье композитов, когда суспензия образована активными микро- и нанометрическими дисперсными частицами.

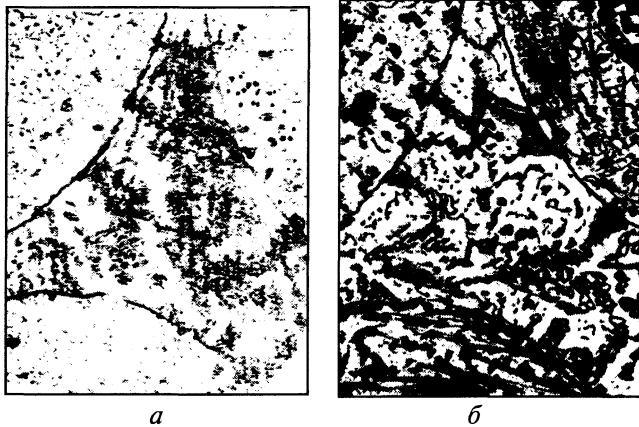


Рис. 3. Микроструктура суспензионно залитого ЛМКМ с введением 2 % ферробора в расплав меди. х 100. Неофот. а – после литья; б – после нагрева на  $A_{C1}$

Примечательно, что введение малого количества добавок резко изменяет условия кристаллизации и затвердевания расплавов в малых переменных зазорах, межфазного взаимодействия и приводит к формированию новых свойств. Так, указанные ЛМКМ продемонстрировали ударную вязкость при отрицательных температурах ( $-70$  и  $-110$  °С) соответственно 82, 63 и 91 и 59 Дж·см $^{-2}$ . При том что базовый материал армирующих в тех же условиях имеет ударную вязкость, не превышающую 40 и 25 Дж·см $^{-2}$ .

Безусловно, для выявления всех особенностей и возможностей такого способа синтеза композитов необходимы дальнейшие исследования. Но также необходимо подчеркнуть, что он обеспечивает новые пути управления синтезом и является перспективным.

### Литература

1. Композиционные материалы / Под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнапольского. М.: Машиностроение, 1990.
2. Тучинский Л.И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. М.: Металлургия, 1986.
3. Композиционные материалы в технике / Д.М. Карпинос, Л.И. Тучинский, А.Б. Сапожников и др. Киев: Техника, 1985.
4. Грацианов Ю.А., Путимцев Б.Н., Силаев А.Ф. Металлические порошки из расплавов. М.: Металлургия, 1970.
5. Либенсон Г.А. Спекание изделий из металлических порошков. М.: Металлургия, 1982.
6. Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1987.

На рис. 3 показаны структуры ЛМКМ, полученные заливкой армирующих элементов расплава меди, содержащим 2% порошка ферробора дисперсностью 0–5 мкм, а на рис. 4 – структура ЛМКМ, полученного заливкой коллоидного раствора расплава меди и частиц ферробора, молибдена, оксидов меди.

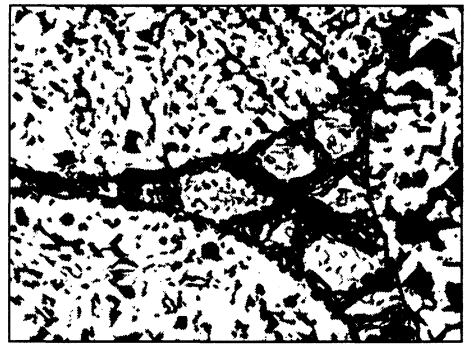


Рис. 4. Микроструктура суспензионно залитого ЛМКМ с введением 2 % смеси порошков расплав меди. х 100. Неофот

7. Литые композиционные материалы / С.С. Затуловский, В.Я. Кезик, Р.К. Иванова. Киев: Техника, 1990.
8. Литые композиционные материалы с макрогетерогенной структурой / А.Г. Анисович, К.Э. Барановский, А.С. Калининченко и др. // Литье и металлургия. 2001. № 2. С. 133–139.
9. Износостойкость меди и композитов на ее основе / В.Я. Кезик, В.С. Новосадов // Материалы семинара «Новые материалы и процессы в машиностроении. М.: Препринт. Отд. изд., 1992.
10. Виттке К.А. Структура и свойства комбинированных соединений при пайке сталей // Припои для пайки современных материалов. Киев: ИЭС им. Е.О.Патона, 1985. С. 25–29.
11. А.с. 1474983 СССР: МКИ В22Д 7/00, 7/60, 27/00.
12. Рекомендации по ремонту и реконструкции тяжело нагруженных узлов скольжения с использованием композиционных материалов / В.И. Жорник, А.С. Калининченко, В.Я. Кезик и др. Мн.: ИТК НАН Беларуси, 2000.
13. Литые композиционные материалы – перспективы развития направления / К.Э. Барановский, А.С. Калининченко, В.Я. Кезик, Е.А. Воронин // Металлургия. Мн.: Выш. шк., 2002. С. 77–83.
14. Тимофеев Г.И. Механика сплавов при кристаллизации слитков и отливок. М.: Металлургия, 1977.
15. Иванова Р.К., Кезик В.Я. Технология и передовой опыт внедрения композиционного и суспензионного литья. Киев: Знание, 1986.
16. Смольский Б.М., Шульман З.П., Гориспацев В.Н. Реодинамика и теплообмен нелинейно вязкопластичных материалов. Мн.: Наука и техника, 1970.
17. Суспензионное и композиционное литье: Сб. науч. тр. / Под ред. С.С. Затуловского. Киев: Ин-т проблем литья АН УССР, 1988.
18. Стерлин Е.Ю., Цвиркун О.Ф., Соловьев Ю.Г. и др. Порошкообразные холодильники при литье стали // Литейное производство. 1980. № 5. С. 8–9.
19. Вейник А.И. Теория затвердевания отливки. М.: Машгиз, 1960.