



The analysis of peculiarities of forming of structure of cast composite materials with reinforcement elements on the basis of quick-hardened iron-carbon alloys is carried out. The influence of the temperature and time parameters on the character of the fusion zone of the matrix and the boundaries is shown. Modifying these parameters, it is possible to achieve a wide spectrum of structures in composites and, consequently, of auxiliary characteristics.

А. Г. АНИСОВИЧ, ФТИ НАН Беларуси,
К. Э. БАРАНОВСКИЙ, А. С. КАЛИНИЧЕНКО, В. Я. КЕЗИК, БГА,
Ю. В. МУХИН, ФТИ НАН Беларуси

ЛИТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МАКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

УДК 620.22

Многие проблемы машиностроения могут быть решены при использовании композиционных материалов. Особенно перспективно применение композиционных материалов в тяжелых условиях эксплуатации (высокие удельные нагрузки и повышенная температура, агрессивные или абразивные среды и т.п.), где существующие монометаллические материалы не могут в полной мере обеспечить требуемые свойства по стойкости и работоспособности. Однако широкое использование композиционных материалов во многом сдерживается все еще достаточно высокой ценой, обусловленной как технологией их производства, так и стоимостью армирующих элементов [1]. С этой точки зрения несомненный интерес представляют литые композиционные материалы, которые используют недорогую литейную технологию и позволяют расширить номенклатуру материалов, применяемых в качестве армирующей фазы. Литые композиционные материалы являются относительно новым классом композитов и характеризуются свойствами, которые превосходят многие обычные литейные и деформируемые сплавы. Литейная технология позволяет значительно снизить затраты при производстве композиционных материалов, делая их конкурентоспособными с традиционными сплавами. Это подтверждается опытом изготовления и применения трибоматериалов на основе специально легированных железных порошков и литых гранул (дробь) хромистых сталей с меднолитыми матрицами [1–3].

Но изготовление специальных порошков и гранул — все еще дорогостоящий процесс и больший эффект может быть достигнут в случае применения серийно литой стальной или чугуновой дроби. На такую возможность указывают некоторые результаты использования макрогетерогенных композитов на основе литых чугуновых гранул [4, 5]. Однако эти данные имеют ограниченный характер и не дают ответов на многие вопросы, которые возникают в ходе синтеза и применения новых материалов.

Композиционный материал — это структурированная система, объединяющая отдельные структурные элементы в единое физическое тело, внутри которого они отделены друг от друга точными пространственными границами. Соединение структурных элементов в определенном порядке придает новые свойства композиту, которых нет у отдельных составляющих.

В настоящей работе исследовалась структура литых композиционных материалов с макрогетерогенной структурой, которые представляют собой матрицу на основе медных сплавов, упрочненную гранулами из железоуглеродистых сплавов.

Структура литых композиционных материалов (ЛКМ) представляет собой на макроуровне упрочняющие элементы, равномерно распределенные в матрице (рис. 1). Среди разнообразных факторов, влияющих на эксплуатационные свойства ЛКМ, при прочих равных условиях, существенное влияние оказывают степень армирования композитов и линейные размеры армирующих элементов. К армирующим элементам предъявляются ряд требований, среди которых одним из важнейших является фактор формы, равный или больший 0,9. Это обеспечивает ряд преимуществ, в частности, высокую текучесть армирующих элементов при

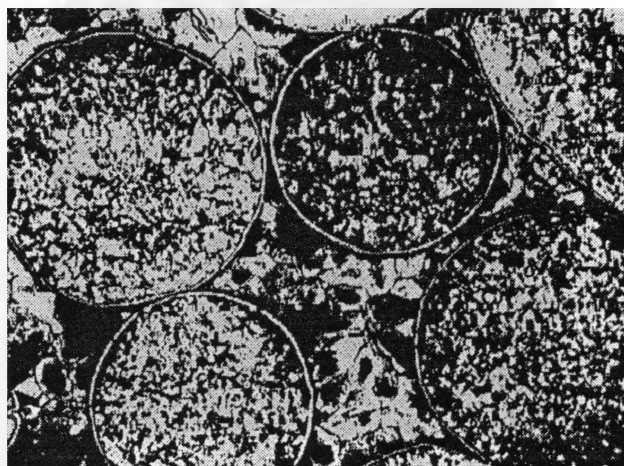


Рис. 1. Общий вид литого композиционного материала. $\times 20$

заполнении формы. Кроме того, при синтезе композиционного материала и в ходе эксплуатации такая форма армирующих элементов обуславливает инвариантность перераспределения напряжений в пятне контакта.

Состав литой дроби регламентирован стандартом 11964—81, в котором установлен широкий интервал концентрации компонентов, поскольку полагают, что это не сказывается на абразивных свойствах гранул. Хотя известно, что и химический состав, и температурно-временной режим термической обработки литой дроби являются определяющими в формировании эксплуатационных свойств [7].

В настоящей работе была использована литая дробь, полученная со скоростью охлаждения $3 \cdot 10^2$ — $0,1 \cdot 10^4$ К/с.

Составы использованных гранул, мас. %:

1) углерод — 0,45—0,59; кремний — 1,40—1,60; марганец — 0,91—1,40;

2) углерод — 1,0—1,2; кремний — 1,1—1,3; марганец — 0,8—1,0; сера и фосфор не превышали соответственно 0,03 и 0,06 %;

3) углерод — 3,0—3,2; кремний 1,0—1,5; марганец 0,3—0,8; сера и фосфор не более 0,03 %.

Диаметр гранул 0,5—2,0 мм был выбран на основании результатов оптимизации размеров армирующих элементов для трибокомпозитов на основе железоуглеродистой дроби [3, 6].

Выбор медно-кремниевого сплава в качестве матрицы был обусловлен необходимостью обеспечить смачивание армирующих элементов и затекание расплава в капилляры пористого каркаса; низкую испаряемость компонентов и окисляемость расплава; высокие прочностные и триботехнические характеристики матрицы в твердом состоянии.

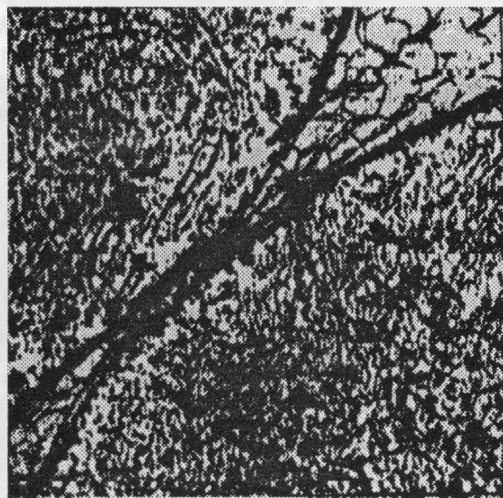
Образцы композитов были изучены с применением оптической и электронно-растровой микроскопии ("Неофот-2" и "Scanglider-3200"). На растровом микроскопе также проводили микрорент-

геноспектральный анализ (размер пятна зонда 6 мкм). Определяли микротвердость составляющих композита.

В композитах на основе исходной закаленной стальной дроби зерно гранул очень мелкое и для исследования структуры требуется большее увеличение. В структуре выражено влияние химического состава (рис. 2).

Обычно стальная дробь поставляется после отпуска и имеет структуру сорбита. После заливки таких гранул матрицей и свободного охлаждения отливки в гранулах резко увеличивается зерно (рис. 3, а). Микроструктура гранул характеризуется частично разделяющейся цементитной сеткой, наличием округлых включений карбида и аномальным ростом ферритно-цементитного эвтектоида (рис. 3, б). Очевидно происходит выделение цементита эвтектоида на вторичном цементите. Необходимо отметить, что вне зависимости от исходного состава гранулы имеют структуру, подобную перегретым сталям.

В исходном состоянии чугуны имеют структуру доэвтектического белого чугуна (мартенсит и ледебуритная эвтектика): После отжига гранулы состоят из перлита, нерастворившегося цементита и графита. Во всех случаях структура мелкозернистая. В гранулах при прочих равных условиях форма графита определяется скоростью охлаждения отливки. На рис. 4, а приведена структура нетравленной поверхности чугунной гранулы. При травлении этой поверхности в структуре различимы участки перлита, нераспавшегося цементита и ледебуритной смеси (рис. 4, б). Еще большее увеличение показывает, что на фоне достаточно массивных ламелей перлита расположены участки ледебурита. С уменьшением скорости охлаждения ледебурит распадается на отдельные локализованные участки. При скорости охлаждения от 0,20 до 0,15 К/с ледебурит распадается с образованием феррита и графита.

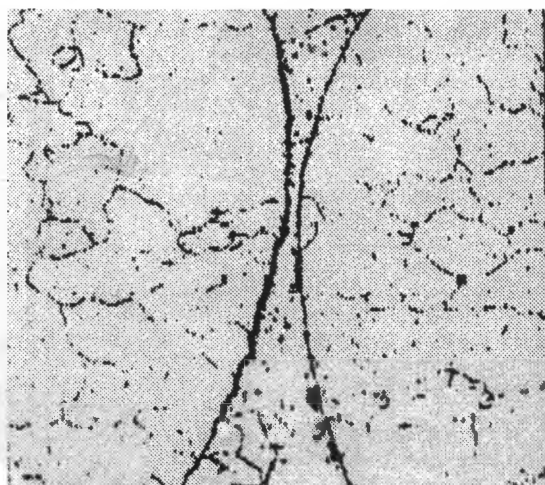


а

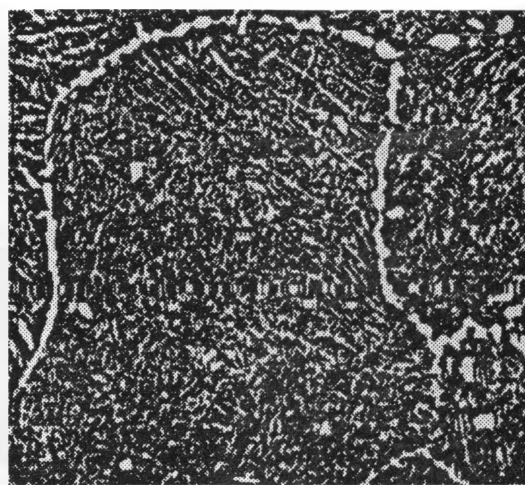


б

Рис. 2. Микроструктура исходных закаленных стальных гранул: а — $\times 100$; б — $\times 800$



a



б

Рис. 3. Микроструктура стальных гранул после отпуска: *a* — $\times 100$; *б* — $\times 800$

В указанных режимах литую дендритную структуру матрицы можно получить только в условиях интенсивного охлаждения со скоростью 10—15 К/с. Как правило, матрицы имеют слабодендритное или зернистое строение с характерным направлением роста от поверхности гранул (рис. 5, *a*, *б*).

При формировании данных композитов скорость взаимодействия расплава и гранулы достаточно велика. Процесс пропитки расплава в зависимости от зазора между гранулами составляет от 0,5 до 25 с. Высокая скорость взаимодействия твердой и жидкой фаз в предельном случае может вызвать изменение состава матрицы по высоте отливки.

Ускоренное охлаждение отливки (более 2 К/с) способствует формированию структуры матрицы с зернами разной травимости, опирающимися на гранулы, в которых наблюдается структура, подобная обезуглероженному слою. Зерна гранул имеют свое продолжение в зернах матрицы подобно эпитаксиальному росту (рис. 6).

Выдержка отливки композита со стальными гранулами в течение 20—30 мин при температуре

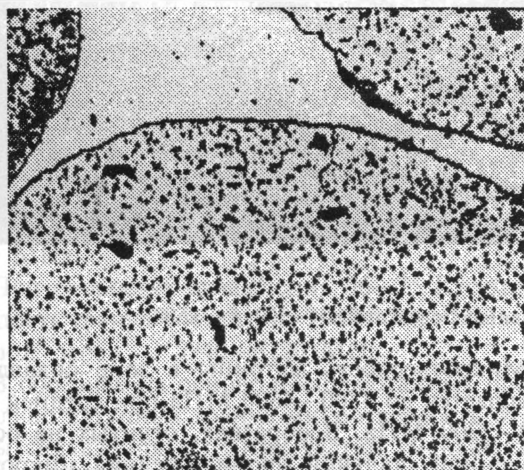
840°C приводит к образованию слоя толщиной 8—12 мкм. Увеличение времени до 2 ч вызывает рост слоя в 5—7 раз (рис. 7, *a*, *б*).

Для чугунных гранул в композите наблюдается подобная закономерность, однако есть и различие. На характер образования прослойки на границе чугунных гранул и матрицы оказывают влияние как время высокотемпературной выдержки, так и состав матричного сплава. На рис. 8, *a*, *б* показан характер взаимодействия чугунных гранул соответственно с матрицами Бр.К3Мц1 и Бр.К5,5. Сравнение рис. 8, *a*, *б* показывает, что при использовании матрицы из бронзы Бр.К3Мц1 толщина зоны взаимодействия в несколько раз меньше по сравнению с матрицей из бронзы Бр.К5,5.

Твердость литого сплава матрицы колеблется от 1274 до 1372 МПа при твердости выделений γ -фазы 2234—2626 МПа.

Твердость стальных гранул — 3724 — 4263 МПа, чугунных гранул — 5438—6360 МПа.

После формирования композиционного материала на основе предварительно термообра-

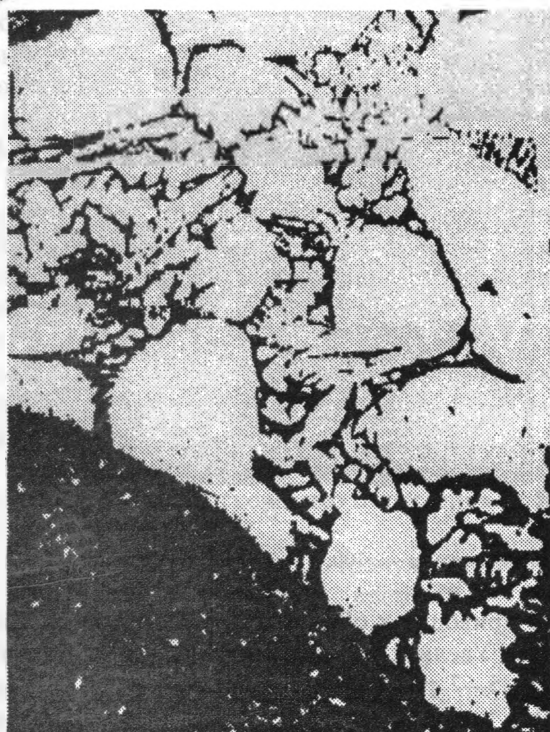


a



б

Рис. 4. Микроструктура чугунных гранул: *a* — не травлено. $\times 100$; *б* — $\times 800$



а



б

Рис. 5. Характерные структуры матрицы



а



б

Рис. 6. Микроструктура матрицы в различных сечениях по высоте: а — $\times 100$; б — $\times 500$

ботанной стальной дроби при свободном охлаждении отливки при измерении микротвердости гранулы по диаметру фиксируются отдельные участки с $H_n = 800\text{--}900$ МПа и участки с $H_n = 6300\text{--}7500$ МПа при общей микротвердости $2210\text{--}2915$ МПа. При этом у края гранул микротвердость составляет $4115\text{--}5300$ МПа.

Микротвердость матрицы в зоне сплавления повышается до $4300\text{--}4600$ МПа при средней $H_n = 2000\text{--}2200$ МПа. В образцах, отлитых на основе закаленной стальной дроби, средняя микротвердость по диаметру гранул $2105\text{--}2615$ МПа. Участки с провалами твердости отсутствуют. Однако установлены участки структуры с повышенной твер-

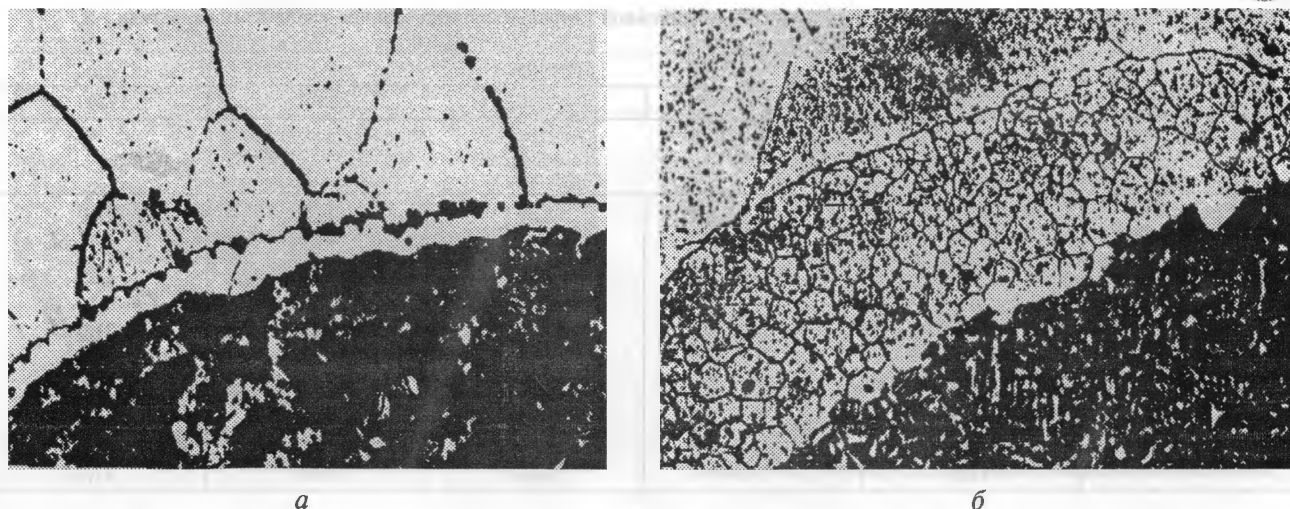


Рис. 7. Влияние времени выдержки при температуре 840°C на микроструктуру зоны сплавления для стальных гранул. $\times 500$: а — время выдержки 20—30 мин; б — время выдержки 2 ч

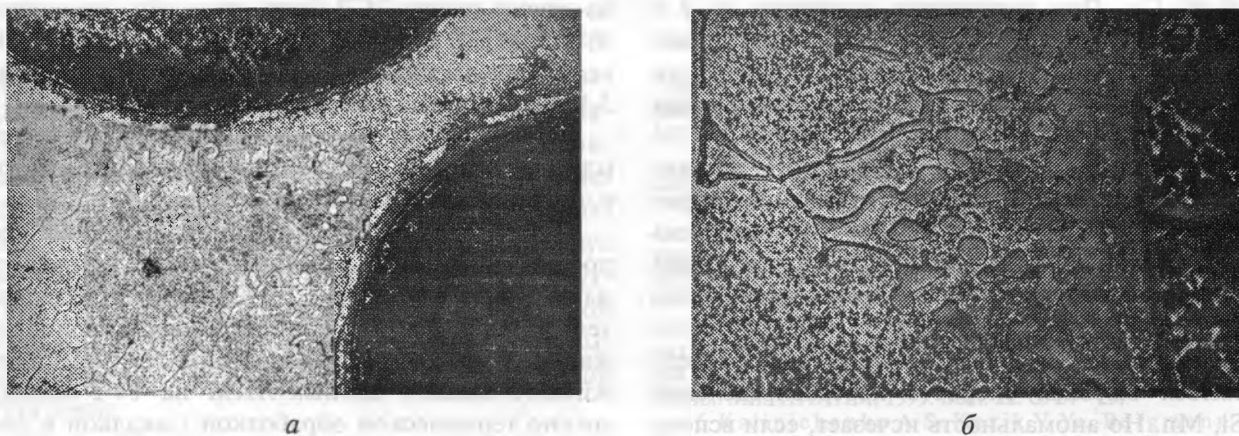


Рис. 8. Влияние состава бронзы на зону сплавления чугуновых гранул в матрице при одинаковой выдержке: а — бронза К3Мц1; б — бронза К5,5. $\times 200$

достью, достигающей до 8000 МПа. В этих образцах микротвердость на краю гранулы также имеет более высокие значения (5875—6800 МПа). Матрица по границе с гранулами имеет $H_u = 4400$ —4700 МПа, при средней $H_u = 1980$ —2100 МПа.

При скорости охлаждения до 6 К/с средняя микротвердость гранул составляла 1910—2080 МПа, однако отмечали области с микротвердостью 8050—8215 МПа. При скорости охлаждения 25—45 К/с микротвердость гранул увеличивается до 2725—2950 МПа, а на участках с более темным окрашиванием после травления — до 3200—3500 МПа. На краях гранулы $H_u = 5938$ —6050 МПа.

При скоростях охлаждения 60—75 К/с микротвердость гранул составляла 2940—3120 МПа, а на границе зерен — 5940—6120 МПа.

В образцах на основе необработанных предварительно чугуновых гранул микротвердость от границы сплавления к центру частиц уменьшается с 5450 до 2080—2180 МПа. Матрица при твердости в области зоны сплавления 3400—3610 МПа имеет среднюю твердость 2000—2500 МПа.

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в результате твердо-жидкофазного взаимодействия элементов композиционного материала существенно изменяется их исходный состав. Это изменение имеет одинаковый характер для всех железоуглеродистых гранул. В матрице происходит снижение концентрации кремния до 3,2—3,5 %, увеличивается до 4—6% содержание железа, появляется от 0,3 до 0,6 % марганца, соответственно изменяется относительное содержание меди.

В гранулах возрастает содержание кремния до 2,4%. Концентрация марганца становится равной концентрации его в матрице. Соответственно изменяется относительное содержание железа и углерода. В закаленных от температуры литья отливках по границе сплавления в слое толщиной до 15 мкм содержание кремния доходит до 24 %. В зернах твердого раствора на основе меди содержится до 1,5% железа. В дисперсоидах матрицы содержание железа составляет 3,8—4,1%. Кроме того, выделяются отдельные участки (островки), а в некоторых случаях — сплошные слои на основе железа (от 75 до 94 %). С увеличением времени

Таблица 1. Зависимость износа образцов от линейной скорости скольжения при различных нагрузках

Линейная скорость, м/с	Нагрузка, Н				
	500	1000	1500	2000	2500
	износ, массовый, мг линейный, мкм				
0,5	6,0	8,0	12,0	16,0	31,0
	4,6	5,7	9,6	11,0	22,2
1,0	5,0	11,0	14,0	18,0	25,0
2,0	15,0	16,0	20,0	24,0	31,0
	10,0	11,0	14,0	17,2	22,2
3,0	18,0	21,0	26,0	29,0	35,0
	12,9	15,1	18,6	21,0	
5,0	19,0	25,0	29,0	32,0	38,0
	13,0	17,4	22,0	22,5	27,2

контакта армирующих элементов и матрицы, при появлении сплошного слоя толщиной 10–15 мкм последний содержит $0,4 \pm 0,1\%$ Mn, $81 \pm 2\%$ Fe, $0,3 \pm 0,1\%$ Cu. При увеличении выдержки до 2 ч при 840°C и закалке в масло состав этого слоя изменяется за счет уменьшения концентрации кремния до 6–12 % и меди до 0 при постоянном (0,4%) содержании марганца.

Таким образом, поведение гранул при формировании композита с медно-кремниевой матрицей соответствует установленным закономерностям растворно-диффузионного взаимодействия элементов структуры металлических композитов [2, 3, 6].

Необычным, на первый взгляд, может представляться высокая скорость перераспределения Fe, Si, Mn. Но аномальность исчезает, если вспомнить, что формирование ЛКМ проходит в поле градиентов: концентрации, давления, температуры. Экспериментально установлено, что в поле градиента концентрации углерода происходит перемещение жидких включений в аустените и скорость (порядка 2–5 мм/ч) перемещения не зависит от их размера, но определяется градиентом концентрации углерода в гранулах [8]. А подобное изменение концентрации компонентов неизбежно вызовет изменение структуры и приведет к тем отличиям, которые наблюдались в гранулах по

сравнению с массивными образцами железоуглеродистых сплавов.

Триботехнические испытания литых композитов на основе гранул ДСЛ были проведены на машине 2070 СМТ-1 в интервале нагрузок 500–2500 Н, скоростей скольжения 0,5–5 м/с, на пути трения 3,5 км, по схеме "вал–цилиндр".

В табл. 1 приведены результаты измерения (средние данные) массового и линейного износов с погрешностью измерения $\pm 6\%$.

Таким образом, в измеренном диапазоне скоростей и нагрузок линейный износ композитов находится в пределах 1,3–7,8 мкм/км. Следовательно, при сухом трении композиты принадлежат к 9-му классу износостойкости. Увеличить износостойкость данных ЛКМ на 1–2 порядка можно термической обработкой (закалкой и низким отпуском). В этом случае массовый износ при $V=0,5$ м/с и нагрузке 500 Н составляет 0,4 мг, линейный — 0,29 мкм (0,08 мкм/км), а при $V=5,0$ м/с и нагрузке 2500 Н — 9,5 мг и 6,8 мкм (1,9 мкм/км), т. е. износ $0,08 \cdot 10^{-9}$, $1,9 \cdot 10^{-9}$, что соответствует 11–9-му классам износостойкости. При этом коэффициент трения $f = 0,1–0,18$.

Поскольку разработанные ЛКМ были предназначены для применения в качестве опорных поверхностей теплоэнергетического оборудования, то были проведены испытания прочностных

Таблица 2. Физико-механические свойства на сжатие ЛКМ с макронеоднородной структурой

Материал	Предел пропорциональности при сжатии $\sigma_{\text{п}}^c$, МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}^c$, МПа	Предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{н}}^c$, МПа
Гранулы ДЧЛ диаметром 1 мм + БрК5,5	280	348	>1700 МПа точное значение не определено из-за нехватки усилия пресса. Деформация 62%
Гранулы ДЧЛ диаметром 0,5 и 1,0 мм + БрК5,5	266	370	816
Гранулы ДЧЛ диаметром 1 мм + БрК3Мц1	299	412	837
Гранулы ДСЛ, диаметром 1,0–1,6 мм + БрК5,5	319	423	988
Бронза БрК5,5 литая + отжиг	185	223	659

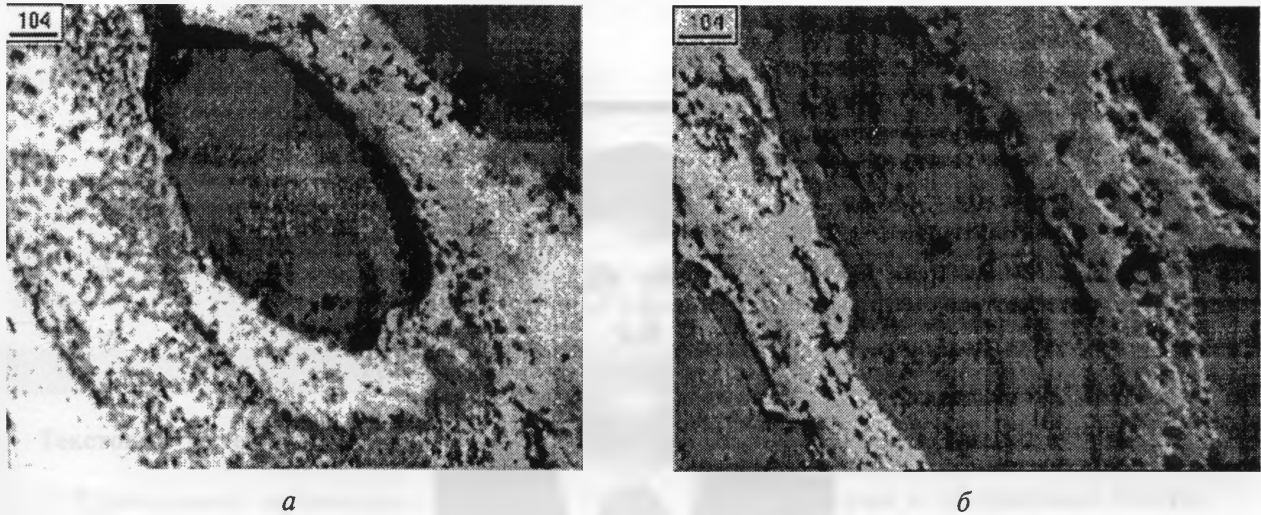


Рис. 9. Изменение формы чугунных гранул при высокой нагрузке: а — 981 МПа; б — 1720 МПа

свойств на сжатие. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Особые свойства композитов подтверждаются и поведением армирующих элементов при сжатии. Известно, что чугун является хрупким материалом, однако в составе композиционного материала он способен пластически деформироваться без разрушения до очень высоких степеней деформации. На рис. 9 показаны микроструктуры гранул при нагрузке 981 и 1720 МПа. В гранулах отсутствуют трещины, что свидетельствует о высокой несущей способности разработанных литых композиционных материалов с макронеоднородной структурой.

Таким образом, разработана технология синтеза литых композиционных материалов и изучены некоторые особенности их структурообразования. Проведенные триботехнические и механические испытания подтверждают их высокую работоспособность.

Литература

1. Foundry Processing of Metal Matrix Composites // Modern Casting. 1988. Vol. 78. N 4. P. 47–50.
2. Иванова Р. К., Юга А. И., Колисниченко А. В. Строение и свойства литых композитов на основе высокопрочных гранул // Литье с применением инокуляторов. Киев.: ИПЛ АН УССР, 1981. С. 27–29.
3. Затуловский С. С., Кезик В. Я., Иванова Р. К. Литые композиционные материалы. Киев: Техника, 1990.
4. Жорник В. И., Калиниченко А. С., Кезик В. Я. и др. Рекомендации по ремонту и реконструкции тяжело нагруженных узлов скольжения с использованием композиционных материалов. Мн.: ИТК НАН Беларуси, 2000.
5. Калиниченко А. С., Жорник В. И., Верещагин В. А., Гильнич Н. Е. Исследование физико-механических и трибологических свойств композиционных материалов для тяжело нагруженных узлов трения // Порошковая металлургия. Мн.: НИИПМ, 1999. Вып. 22. С. 24–29.
6. Kalinichenko A. S., Kezik V. Ya., Bergmann H. W. Structure of Surface Layers of Metal Matrix Composites // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 1999, Vol. 30. P. 136–144.
7. Затуловский С. С., Мудрук Л. А. Получение и применение металлической дробы. М.: Металлургия, 1988.
8. Бунин К. П., Багурин А. П., Мовган В. И. Перемещение жидких включений в аустените в поле градиента концентраций углерода // Кинетика и механизм кристаллизации. Мн.: Наука и техника, 1973.