

УДК 621.793

А.М. Степанчук, М.Б. Шевчук

ОТРИМАННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА УЧАСТЮ САМОФЛЮСІВНИХ СПЛАВІВ ПРОСОЧУВАННЯМ

We investigate processes for obtaining composite materials with hard granules of refractory compounds and alloys (TiC, ZrC, VC, NbC, Cr₃C₂, Mo₂C, WC (relit), carbides) and self-fluxing iron based alloys to work under abrasion and shock loads conditions. We show the dependence of the structure and properties of the materials studied on their qualitative and quantitative composition. The dependence of the structure, density and hardness of composite materials obtained from the content of self-fluxing alloy of preparation of granules impregnated carcass of hard refractory compounds and alloys. We show that the materials density fully obtained at the self-fluxing alloy content is by 10 % more than necessary to fill the voids formed by granules during their free filling in the form. The material density also depends on the wetting degree of the self-fluxing alloys TTC of the molten material under other conditions. Hardness depends on the CM component content and impregnation time. The highest hardness values are valid for compositions with an average grain size of 257 microns TTS, SFF Content, which is 10 % above optimal settlement, as well as the impregnation time, which is more than 20–30 minutes.

Вступ

Нині в багатьох галузях науки і техніки застосовують матеріали, стійкі до агресивних навколишніх середовищ, до яких насамперед необхідно віднести дію абразивів. Такі умови роботи деталей машин і механізмів мають місце в гірничодобувній, металургійній, будівельній і багатьох інших галузях промисловості [1, 2].

До таких деталей можна зарахувати відбійні плити та робочі елементи подрібнювачів, колосникові решітки доменних печей, робочі елементи землерийної техніки, елементи подрібнювачів кормів для тварин. Для виготовлення таких деталей переважно використовують високолеговані сталі та чавуни [1, 2].

Перспективними для виготовлення зносостійких матеріалів можуть бути структурно-неоднорідні композиційні матеріали (КМ), висока зносостійкість яких визначається наявністю в них твердих гранул, закріплених у в'язкій матриці [3–7]. Аналіз літературних даних показує, що як тверду складову доцільно використовувати карбіди перехідних IVa–VIa підгруп таблиці Д.І. Менделєєва та їх сплави (ТТС), особливо в литому стані [8]. Як в'язку матрицю можна використовувати сплави на основі заліза та міді. Серед них найбільш придатними є самофлюсівні сплави на основі заліза (СФЗ) завдяки їх відносно невисокій температурі плавлення (1050–1150 °С) та стійкості проти окиснення на повітрі [9]. Стійкість проти окиснення самофлюсівних сплавів на повітрі значно спрощує технологічний процес виготовлення виробів і покриттів з КМ за їх участю. У цьому

випадку можна використовувати термічне об'єднання без захисного газового середовища в робочому просторі або застосовувати його зі значно меншими вимогами до його окиснювальної здатності.

У літературі практично відсутні дані про формування структури та властивостей КМ і виробів з них, отриманих просочуванням, за участю самофлюсівних сплавів.

З урахуванням того, що в деяких випадках при виготовленні відбійних плит та інших елементів подрібнювачів з КМ, які складаються з ТТС та в'язкої металеві матриці, можуть бути використані технологічні прийоми методів порошкової металургії, зокрема просочуванням каркасу з гранул металевим розплавом, доцільним є їх вивчення відносно КМ за участю самофлюсівних сплавів на основі заліза.

Тому актуальним є проведення досліджень з розроблення та оптимізації методів отримання КМ, вивчення механізмів формування структури та властивостей цих композицій і виробів з них.

Постановка задачі

З урахуванням того, що на формування структури та щільності порошкових КМ і, як наслідок, їх властивостей впливають характеристики вихідних матеріалів і пористих каркасів, у роботі досліджується вплив методу отримання гранул з ТТС, співвідношення вмісту гранул та СФЗ, технологічних параметрів на структуру та твердість КМ з них.

Отримані результати і їх обговорення

КМ одержували з використанням гранул, отриманих за різними методами згідно з методиками, які викладені в праці [10]. Гранули засипали у форму вільною засипкою. Туди ж засипали порошок СФЗ з розрахунку, що він початково та після плавлення буде заповнювати проміжки (пори) між гранулами.

Для вивчення впливу складу (ступеня заповнення пор самофлюсівним сплавом) КМ на їх структуру та властивості визначали об'єм пор V_2 у вільно насипаних гранулах. Його визначали за формулою

$$V_2 = \frac{V_1 f}{1 - f},$$

де V_1 – об'єм гранул у засипці; f – пористість засипки.

Своєю чергою пористість засипки визначали за формулою

$$f = \left(1 - \frac{\gamma_{\text{нас}}}{\gamma_{\text{г}}}\right) = (1 - \theta) \text{ або } f = (1 - \theta) \cdot 100 \%,$$

де $\gamma_{\text{нас}}$ – насипна щільність гранул; $\gamma_{\text{г}}$ – щільність гранул ТТС; θ – відносна насипна щільність засипки.

Розрахунки проводили з використанням даних праці [10]. Виходячи з визначеного об'єму пор у засипці, визначали вагу гранул та СФЗ з розрахунку заповнення пор між гранулами на 80, 100, 110, 120 і 140 %. Результати розрахунків для отримання зразків об'ємом 100 см³ наведені в табл. 1–4.

Таблиця 1. Вага ТТС і СФЗ для синтезу зразків КМ з різним вмістом СФЗ за участю гранул, отриманих грануляцією

Матеріал гранул	Вага ТТС, г	Вага СФЗ, г			
		Розрахункова кількість матричної фази, %			
		80	100	120	140
TiC	273	302,6	378,3	453,9	529,62
ZrC	364	297,8	372,3	446,7	521,2
VC	285	315,1	393,9	472,7	551,5
NbC	411	311,4	389,2	467,0	544,9
Cr ₃ C ₂	366	299,6	374,5	449,4	524,3
Mo ₂ C	523	281,5	351,9	422,3	492,7
WC	887	286,9	358,7	430,4	502,2
TiC-WC	688	239,1	298,9	358,7	418,5
BK-8	1035	191,5	239,4	287,3	335,1

Таблиця 2. Вага ТТС і СФЗ для синтезу зразків КМ з різним вмістом СФЗ за участю гранул, отриманих методом ПМ

Матеріал гранул	Вага ТТС, г	Вага СФЗ, г			
		Розрахункова кількість матричної фази, %			
		80	100	110	120
TiC	281	281,1	351,4	421,7	491,9
ZrC	367	293,4	366,8	403,5	440,2
VC	303	292,8	366,6	402,9	439,8
NbC	462	268,5	335,6	369,2	402,7
Cr ₃ C ₂	408	259,1	323,9	356,3	380,7
Mo ₂ C	559	255,0	318,8	360,7	382,6
WC	951	260,4	325,5	358,1	390,9
TiC-WC	752	251,7	314,6	346,1	377,5
BK-8	1270	151,5	189,4	208,3	227,3
KXH-15	602	157,4	196,8	216,5	236,2

Таблиця 3. Вага ТТС і СФЗ для синтезу зразків КМ з різним вмістом СФЗ за участю гранул, отриманих відцентровим розпилюванням

Матеріал гранул	Вага ТТС, г	Вага СФЗ, г			
		Розрахункова кількість матричної фази, %			
		80	100	110	120
TiC	265	302,6	378,3	416,1	453,9
ZrC	392	269,9	337,4	371,1	404,9
NbC	495	250,56	313,2	344,5	375,8
TiC-WC	686	272,9	341,1	375,2	409,3

Таблиця 4. Вага ТТС і СФЗ для синтезу зразків КМ з різним вмістом СФЗ за участю гранул, отриманих плавленням

Матеріал гранул	Вага ТТС, г	Вага СФЗ, г			
		Розрахункова кількість матричної фази, %			
		80	100	110	120
TiC	296	261,4	326,7	369,4	392,0
ZrC	411	251,1	313,9	345,3	376,7
VC	342	244,2	305,3	335,8	366,4
NbC	501	235,8	294,7	324,2	353,6
Mo ₂ C	562	253,5	316,9	348,6	380,3
WC	1121	189,7	237,1	260,8	284,5
TiC-WC	704	281,8	352,3	387,5	422,8

Взяті у визначених співвідношеннях вихідні матеріали засипали в металеву або керамічну форму та нагрівали в муфельній печі на повітрі за температури 1250 °С протягом 10–30 хв.

Температуру й час нагрівання вибирали з таких міркувань. Як відомо, при створенні КМ, у яких при їх виготовленні один із компонентів плавиться, необхідно, щоб розплав змочував поверхню твердої складової. Проведені нами дослідження змочуваності тугоплавких сполук розплавами самофлюсівних сплавів показали, що більшість із них змочуються (кут змочування менший за 10°) (рис. 1) якраз за температури 1200–1300 °С і витримки 10–30 хв. При цьому кут змочування зменшується (змочуваність покращується) зі збільшенням температури й часу витримки.

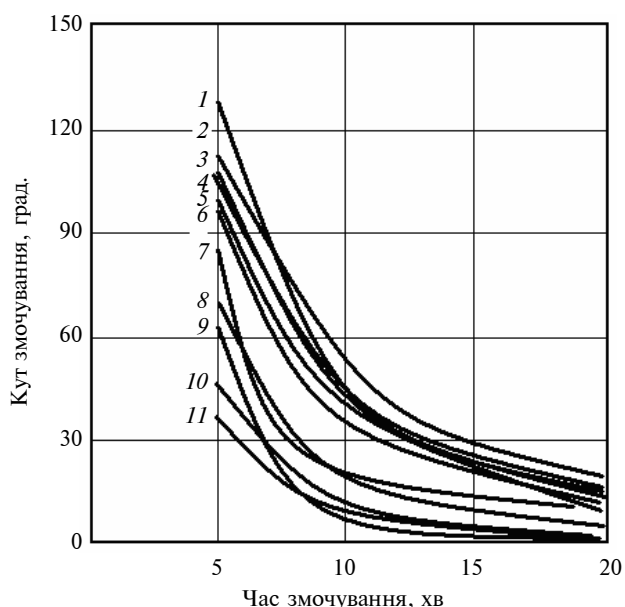


Рис. 1. Залежність кута змочування карбідів і їх сплавів від часу розплавами самофлюсівних сплавів за температури 1200 °С: 1 – $\text{TiC}_{\text{пм}}$; 2 – $\text{ZrC}_{\text{пм}}$; 3 – $\text{NbC}_{\text{пм}}$; 4 – $\text{VC}_{\text{пм}}$; 5 – $\text{TiC}_{\text{пл}}$; 6 – $\text{Cr}_3\text{C}_{2\text{пм}}$; 7 – $\text{NbC}_{\text{пл}}$; 8 – $\text{MoC}_{\text{пм}}$; 9 – реліт_{пл}; 10 – $\text{VK8}_{\text{пм}}$; 11 – $\text{KXH15}\Phi_{\text{пм}}$

Аналіз отриманих результатів (рис. 2–7) показує, що ступінь заповнення каркасу з гра-

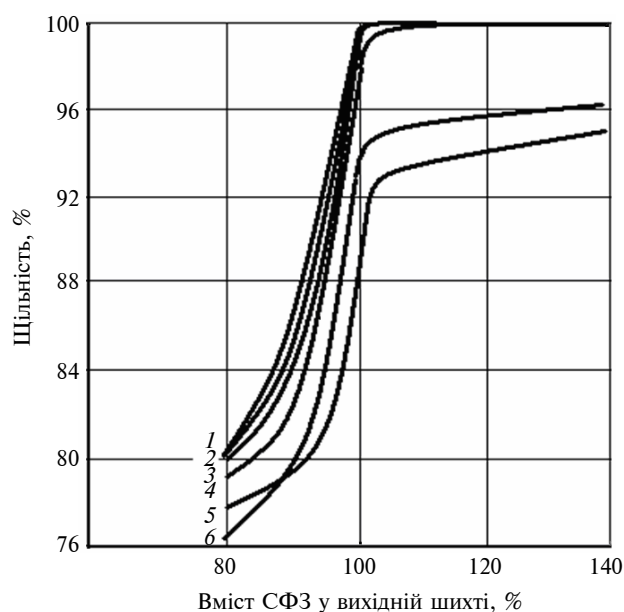
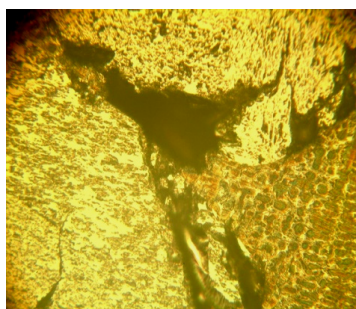


Рис. 2. Залежність щільності від складу вихідної шихти за часу просочення 15 хв: 1 – $\text{VK8-C}\Phi\text{З}$; 2 – $\text{Mo}_2\text{C-C}\Phi\text{З}$; 3 – $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-C}\Phi\text{З}$; 4 – $\text{VC-C}\Phi\text{З}$; 5 – $\text{ZrC-C}\Phi\text{З}$; 6 – $\text{TiC-C}\Phi\text{З}$

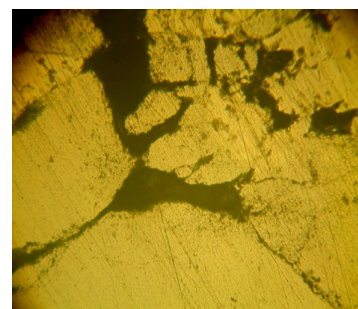
нул ТТС розплавом СФЗ залежить як від складу вихідної шихти, так і від умов просочення та ступеня змочування розплавом СФЗ гранул ТТС. При розрахунковому 80 %-вому заповненні порових пустот СФЗ щільність отриманих зразків змінюється в межах 75–84 % і збільшується зі збільшенням рідкої фази (СФЗ) (рис. 2). Збільшення щільності, за інших рівних умов, також відбувається зі збільшенням температури та часу ізотермічної витримки. Але незважаючи на передбачення, що у випадку вмісту рідкої фази 80 % можливе перегрупування гранул із більш щільною їх укладкою, як це має місце при спіканні твердих сплавів за наявності рідкої фази [11, 12], щільність залишається низькою. Останнє може бути зумовле-



а



б



в

Рис. 3. Типові структури КМ при 80 %-вому розрахунковому просоченні ($\times 600$): а – $\text{VK8-C}\Phi\text{З}$; б – $\text{TiC-WC-C}\Phi\text{З}$; в – $\text{ZrC-C}\Phi\text{З}$

не тим, що за недостатньої кількості рідкої фази вона не проникає між частинками і не утворюються меніски з великим радіусом кривизни. У цьому випадку капілярні сили недостатні для перегрупування частинок (гранул). Відсутність пререгрупування гранул з подальшою їх більш щільною укладкою також можлива за рахунок макроскопічності (великого розміру) гранул. Останнє підтверджується тим, що, за інших рівних умов, збільшення розміру гранул зменшує щільність виробів. У результаті отриманні КМ із вмістом СФЗ 80 % переважно каркасного типу з наявністю контактів між гранулами ТТС (рис. 3).

При отриманні КМ з розрахунковою кількістю рідкої фази 100 % щільність зразків змінюється в межах 90–98 %. Менша за розрахункову щільність може бути пояснена тим, що в процесі просочення відбувається проникнення розплаву між гранулами, за рахунок чого відбу-

вається їх дистанціювання з відповідним збільшенням об'єму порожнот між ними. Для заповнення цих порожнот розрахункової кількості СФЗ не достатньо, і в матеріалі утворюються пори (рис. 4, а).

При отриманні КМ з перевищенням стовідсоткової розрахункової кількості рідкої фази на 10 та 20 % (рис. 4, б, в) встановлено, що в цьому випадку має місце стовідсоткове заповнення пор практично для всіх композицій, коли час просочення перевищує 5 хв. При збільшенні часу просочення щільність збільшується і досягає максимуму при 15–20 хв залежно від композиції. Дослідження структури КМ такого складу показало, що вона в більшості випадків матрична – частинки твердої фази розділені прошарком матричного матеріалу (СФЗ) незалежно від розміру гранул (рис. 5).

За наявності пор у вихідних гранулах, як це має місце за використання спечених гранул

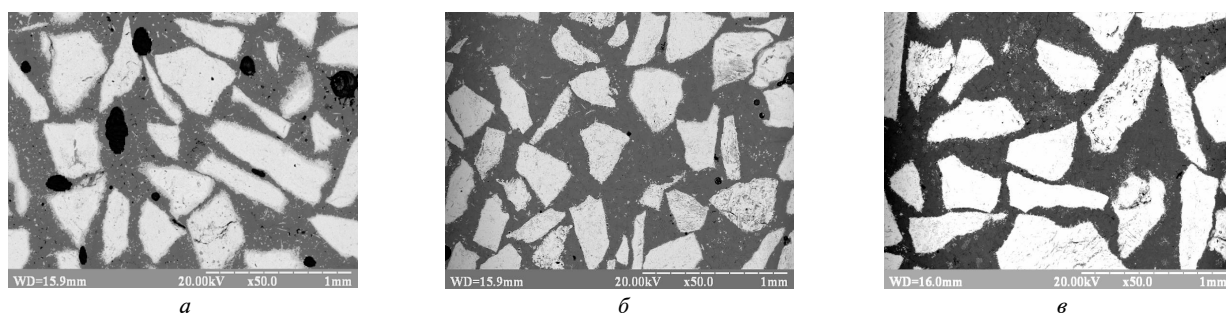


Рис. 4. Типові структури КМ за різної розрахункової кількості матеріалу зв'язки при просоченні: а – реліг–СФЗ (100 %); б – реліг–СФЗ (110 %); в – реліг–СФЗ (120 %)

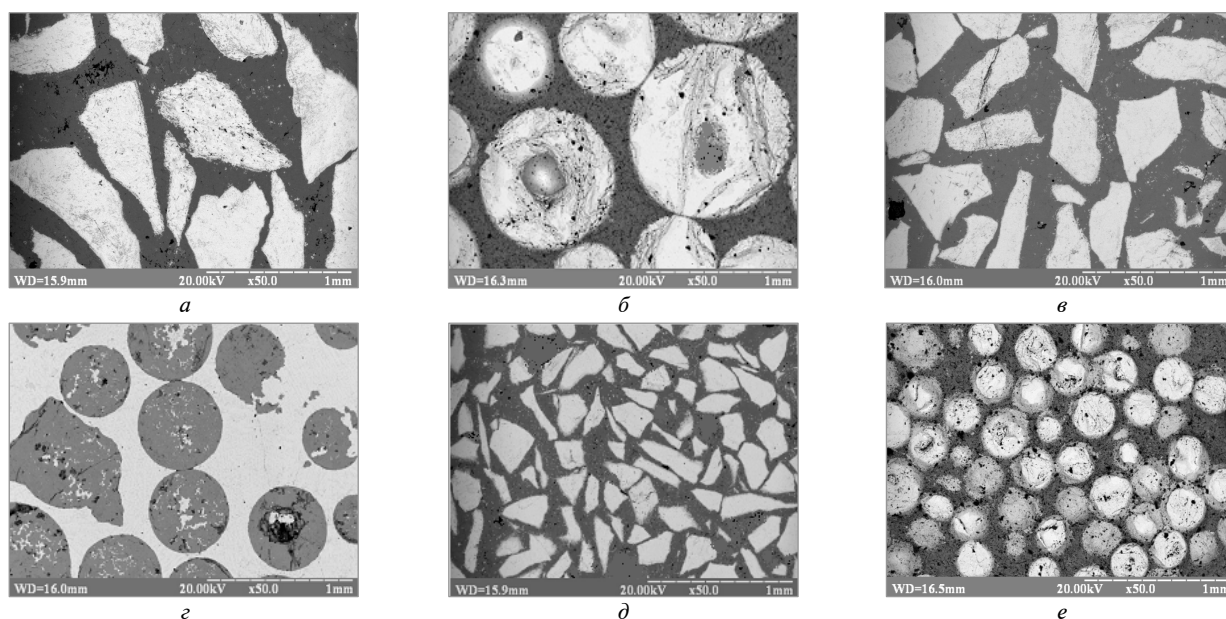


Рис. 5. Типові структури КМ з композицій ТТС–СФЗ залежно від розміру гранул і методу їх отримання: а, б – 815 мкм, в, г – 357 мкм, д, е – 257 мкм; а, в – метод ПМ, б – відцентрове розпилювання, д – плавлення, г, е – грануляція

при просочуванні, розплав СФЗ не тільки заповнює простір між гранулами, а й проникає в пори, які можуть виникати при отриманні гранул грануляцією та відцентровим розпилюванням (рис. 5, з). У цьому випадку рушійною силою проникнення розплаву в канали пор є переважно капілярні сили, які діють при просоченні [12].

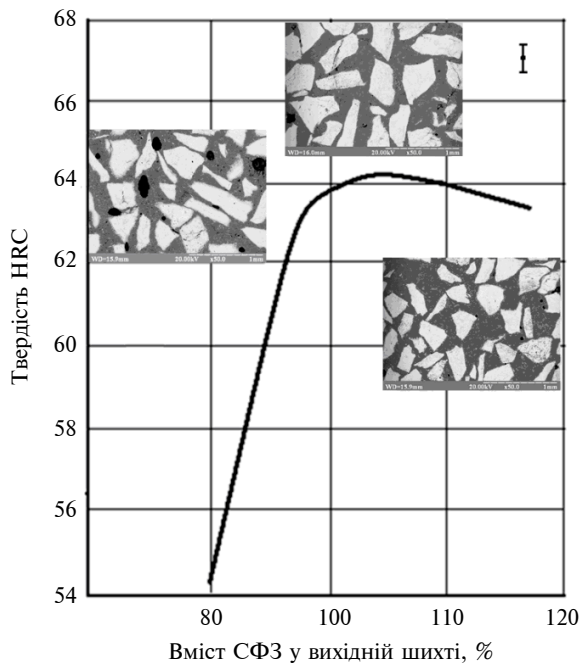


Рис. 6. Залежність твердості KM системи реліт-СФЗ за різної розрахункової кількості матеріалу зв'язки при просоченні протягом 15 хв

Таблиця 5. Твердість KM залежно від кількості матеріалу зв'язки (час ізотермічної витримки 15 хв, температура 1250 °С)

Матеріал	Твердість HRC			
	Розрахункова кількість матричної фази, %			
	80	100	110	120
TiC-СФЗ	44	56	60	59
ZrC-СФЗ	45	54	54	53
VC-СФЗ	47	55	58	56
NbC-СФЗ	38	55	58	54
Cr ₃ C ₂ -СФЗ	38,5	52	57	55
Mo ₂ C-СФЗ	39,0	53	59	55
Реліт-СФЗ	44,0	64	65	56
TiC-WC-СФЗ	46,0	58	64	59
BK8-СФЗ	52,5	61	65	64
KXH15-СФЗ	47,0	58	57	55

Таблиця 6. Твердість KM залежно від СФЗ від розміру фракції (час ізотермічної витримки 15 хв, температура 1250 °С)

Матеріал	Твердість, HRC		
	Середній розмір гранул, мкм		
	257	357	815
TiC-СФЗ	62	56	50
ZrC-СФЗ	55	54	49
VC-СФЗ	57	55	52
NbC-СФЗ	57	55	51
Cr ₃ C ₂ -СФЗ	55	52	50
Mo ₂ C-СФЗ	55	53	50
Реліт-СФЗ	68	64	58
TiC-WC-СФЗ	63	58	54
BK8-СФЗ	67	61	58
KXH15-СФЗ	60	58	55

Вивчення твердості таких KM (рис. 6, табл. 5, 6) показало, що вона, за інших рівних умов, найменша при 80 % розрахункової кількості рідкої фази, що слід пов'язувати з більшою кількістю пор у таких KM. Також вона має екстремальну залежність, знижуючись зі збільшенням вмісту у вихідній шихті композиції СФЗ більше за 110 %, що слід пов'язувати зі збільшенням прошарку менш твердого СФЗ між гранулами ТТС.

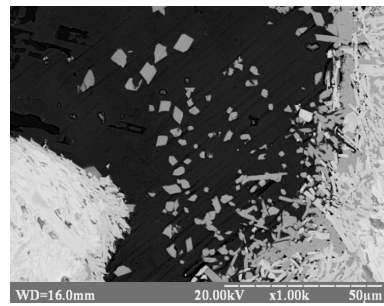
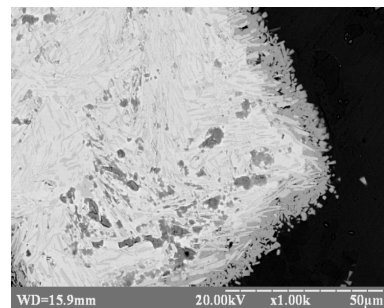


Рис. 7. Типова структура KM за різного часу взаємодії реліт-СФЗ: а - 15 хв; б - 30 хв

Твердість композицій, за інших рівних умов, збільшується зі збільшенням часу просочення. Це можна пояснити тим, що, як було встановлено нами в [13], відбувається взаємодія ТТС із розплавом СФЗ, яка супроводжується міграцією та перекристалізацією ТТС через розплав з утворенням вторинних структур збагаченими включеннями моно- та складних карбідів, інтерметалідів, які мають більш високу твердість, ніж металева основа (рис. 7). Це сприяє збільшенню інтегральної твердості всього матеріалу.

Якщо розглядати отримані результати з вивчення структури, щільності та твердості КМ залежно від їх якісного складу, то за ступенем просочення вони корелюють з результатами, які отримані при вивченні змочуваності ТТС розплавами СФЗ. Але різниця в характері залежностей між різними КМ, отриманих при ізотермічних витримках більше 20 хв, практично відсутня. Інтегральна ж твердість КМ різно-

го якісного складу прямо залежить від твердості ТТС.

Висновки

Аналіз отриманих результатів показує, що використовуючи різний вихідний якісний і кількісний склад та умови просочення (температура, час), можна у широких межах регулювати властивості отримуваних матеріалів та їх експлуатаційні властивості залежно від вимог. З технологічної точки зору оптимальними умовами отримання КМ за участю твердих тугоплавких сполук і їх сплавів та самофлюсівних сплавів на основі заліза слід вважати температуру в межах 1150–1250 °С та ізотермічну витримку 15–30 хв.

У подальшому доцільним є дослідження впливу умов отримання КМ на їх експлуатаційні властивості.

1. *Войнов Б.А.* Износостойкие сплавы и покрытия. – М.: Машиностроение 1980. – 120 с.
2. *Добровольский А.Г., Кошеленко П.И.* Абразивная износостойкость материалов: Справ. пособие. – К.: Техника, 1989. – 128 с.
3. *Shan-Ping Lua et al.*, "Wear behavior of brazed WC/NiCrBSi(Co) composite coatings", *Wear*, vol. 254, no. 5, pp. 421–428, 2003.
4. *Q. Yang and T. Senda*, "Effect of Carbide Grain Size on Microstructure and Sliding Wear Behavior of HVOF-Sprayed WC–12%Co Coatings", *Wear*, vol. 254, pp. 23–34, 2003.
5. *Yan-pei Song et al.*, "Wear behavior of WC_p/Fe – C composites under high-speed dry Sliding", *J. Mater. Sci.*, no. 5, pp. 46–54, 2008.
6. *J. Bao et al.*, "Wear-Resistant WC Composite Hard Coatings by Brazing", *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 13, no. 4, pp. 385–388, 2004.
7. *M. Kasparova et al.*, "WC–Co and Cr₃C₂–NiCr Coatings in Low- and High-Stress Abrasive Conditions", *J. Thermal Spray Tech.*, vol. 20, no. 3, pp. 412–424, 2010.
8. *Степанчук А.Н.* Прочностные и абразивные свойства плавящихся тугоплавких соединений и инструментальных материалов на их основе // Современные спеченные твердые сплавы: Сб. науч. трудов / Под общ. ред. Н.В. Новикова. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 344 с.
9. *Дубовий О.М., Степанчук А.М.* Технологія напилення покриттів: Підручник. – Миколаїв: НУК, 2007. – 236 с.
10. *Степанчук А.Н., Шевчук М.Б. Мазаєв С.В.* Отримання та властивості гранул з тугоплавких сполук для створення композиційних матеріалів // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2010. – № 6. – С. 51–60.
11. *Степанчук А.Н., Билык И.И., Бойко П.А.* Технология порошковой металлургии. – К.: Вища школа, 1989. – 415 с.
12. *Степанчук А.М., Лобода П.Л., Руденький С.Г.* Теорія і технологія пресування та спікання порошкових та композиційних матеріалів: Метод. вказівки до викон. лаборатор. робіт для студ. спец. "Композиційні та порошкові матеріали, покриття". – К.: НТУУ "КПІ", 2009. – Ч. II. – 69 с.
13. *Степанчук А.М., Шевчук М.Б., Бірюкович Л.О.* Структурутворення при взаємодії РЕЛІТу з розплавами самофлюсівних сплавів на основі заліза // Металознавство та термообробка. – 2012. – № 2. – С. 44–50.