

УДК 536.777: 669.018.25

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ
С МАТРИЦЕЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ****В.А. Быстров, О.Г. Трегубова***Сибирский государственный индустриальный университет*

Для упрочнения деталей, работающих при высокотемпературных видах износа, широко применяются композиционные материалы (КМ) на основе тугоплавких твердых частиц. В качестве твердых частиц используются карбиды переходных металлов IV–VI гр. А, определяющие физику высокотемпературного износа. Следовательно, в работе необходимо исследовать комплекс физико-химических свойств КМ, удовлетворяющих условиям высокотемпературного износа: теплофизические и энергетические характеристики карбидов; условия разупрочнения карбидов металлов при повышенных температурах; предельную растворимость высших карбидов IV–VI групп в металлах-связках. С помощью физических методов лазерной интерферометрии, рентгеноструктурного, дислокационного и энергетического анализов исследованы и разработаны наиболее эффективные пути повышения износостойкости деталей, упрочненных новыми КМ на основе спеченных твердых сплавов при высокотемпературном износе. Для этих целей использован спеченный твердый сплав типа ТН 20 на основе TiC, имеющий кольцевую структуру, предотвращающую образование сложнолегированных фаз на границе раздела твердая частица – матрица. Благодаря минимальной растворимости спеченного твердого сплава типа ТН 20 в матрице на поверхности раздела твердая частица – матрица практически не образуются сложнолегированные структурные фазы, вызывающие охрупчивание и приводящие к росту остаточных термических деформаций. Вследствие этого новые КМ на основе спеченных твердых частиц типа ТН 20 рекомендованы для упрочнения деталей, работающих при высокотемпературных видах абразивного износа.

Ключевые слова: термодинамическая совместимость, рентгеноструктурный анализ, лазерная интерферометрия, композиционный материал, твердые частицы.

DOI: 10.17212/1727-2769-2015-4-28-41

Введение

В работах [1–3] под КМ, упрочненных частицами, подразумевают системы, имеющие более чем 30 % по объему твердой упрочняющей дисперсной фазы и не включающиеся в класс дисперсно-упрочненных металлов, которые имеют значительно меньшую объемную долю и размер дисперсной фазы. Поскольку КМ, упрочненные твердыми частицами, не являются гомогенными, то их свойства чувствительны не только к свойствам компонентов, но и к свойствам поверхностей разделов твердая частица – матрица и геометрии распределения твердых частиц в матрице КМ. Прочность при высоких температурах и износостойкость КМ, упрочненных твердыми частицами, напрямую зависит от физических факторов: размера частиц, расстояния между ними, протяженности зоны сплавления, теплофизических свойств сплава-связки (матрицы) и твердых частиц, а также объемной доли упрочняющей фазы. В качестве износостойкой твердой составляющей применяющей карбиды переходных металлов IV–VI гр. А, свойства которых приведены в таблице.

На примере КМ можно изучить типы физико-химического взаимодействия между армирующими частицами и матрицей. К.И. Портной предлагает три класса КМ в зависимости от типа физико-химического взаимодействия [1]:

1 – композиции, в которых компоненты практически нерастворимы и не вступают в химические реакции, что затрудняет получение износостойких КМ;

2 – композиции, в которых волокна (твердые частицы) и матрица растворимы, но не образуют побочных продуктов взаимодействия, например интерметаллических соединений, что благоприятно сказывается на жаропрочности КМ;

3 – композиции, в которых на поверхности раздела образуются продукты химического взаимодействия, вызывая охрупчивание и снижение износостойкости.

Эта классификация основана на термодинамической совместимости или несовместимости волокон (твердых частиц) и металлической матрицы в КМ.

**Предельная растворимость металлов IV–VI групп А (числитель)
и их карбидов (знаменатель) в металлах группы железа**
**Maximum solubility of metals of the IV–VI groups A (numerator)
and their carbides (denominator) in metals iron group**

Карбидо-образующие металлы, Me'	Предельная растворимость, % (мол.), в металле Me''			Размерный фактор, %			–ΔH ₂₉₈ , кДж/моль	Угол смачивания, θ, град		
	Связующие металлы группы железа							Fe	Co	Ni
	Fe	Co	Ni	Fe	Co	Ni				
Ti	<u>9.86</u> 1,1	<u>13.00</u> 2,0	<u>15.00</u> 5,4	15,9	16,8	17,7	184,0	23	25	28
V	<u>34.00</u> 5,0	<u>35.20</u> 10,0	<u>43.00</u> 11,6	6,4	7,2	8,1	126,2	17	13	20
Nb	<u>2.75</u> 2,0	<u>5.00</u> 1,0	<u>13.50</u> 3,3	15,9	16,8	17,7	168,3	18	14	25
Cr	<u>47.00</u> 11,9	<u>41.00</u> 18,2	<u>50.00</u> 18,2	2,0	2,4	3,6	87,8	0	0	0
Mo	<u>29.00</u> 4,1	<u>18.50</u> 8,0	<u>27.00</u> 7,0	10,3	11,2	12,0	17,5	0	0	0
W	<u>13.00</u> 4,1	<u>17.50</u> 6,0	<u>17.50</u> 9,5	11,1	12,0	12,9	35,2	0	0	0

Примечание. **Размерный фактор:** для определения относительной разницы в размерах металлических атомов взяты наименьшие расстояния между ними в элементарной кристаллической ячейке; через ΔH₂₉₈ обозначена энергия образования карбидов Me'C.

Как показал Д.М. Карпинос [2], в упрочняющих КМ с твердыми износостойкими частицами действуют те же физические законы взаимодействия, иногда даже в большей степени, поскольку наплавка таких материалов – в основном высокотемпературный процесс, при котором твердые частицы сравнительно длительное время контактируют с жидким сплавом-связкой. В результате взаимодействия между твердой частицей и матрицей образуется поверхность раздела, представляющая собой продукты реакции. В монографии [3] А. Меткалф дает определение: *«Поверхность раздела представляет собой область с существенно измененным химическим составом, в которой осуществляется связь между составляющими композиционной структуры и обеспечивается передача нагрузки между ними»*.

Задача. Используя современные методы физического исследования: рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализы, метод лазерной интерферометрии (спекл-фотографии), высокотемпературный металлографический анализ, разработать новые эффективные КМ на основе спеченных твердых сплавов, повышенной износостойкости при высокотемпературном газоабразивном износе.

1. Термодинамическая совместимость твердых частиц с матрицей КМ

Термодинамическая совместимость – способность матрицы и твердых частиц находиться в состоянии термодинамического равновесия неограниченное время при температурах получения и эксплуатации. Термодинамически совместимо в изотермических условиях ограниченное число КМ, состоящих из компонентов, практически нерастворимых друг в друге в широком интервале температур (например, Cu – WC). Большинство КМ состоит из термодинамически несовместимых компонентов, для которых из диаграмм состояния можно определить только возможные фазовые равновесия и направленность реакций [5–10].

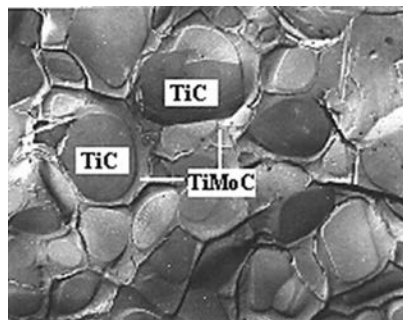
Кинетическая совместимость – способность компонентов КМ находиться в состоянии метастабильного равновесия, контролируемого такими факторами, как адсорбция, скорость диффузии, скорость химической реакции и т. п. Термодинамически несовместимые составляющие КМ в определенных температурно-временных интервалах могут быть совместимы кинетически и достаточно надежно работать при высокотемпературном износе. Наряду с химической совместимостью важно обеспечить механическую совместимость компонентов КМ, т. е. соответствие их упругих постоянных, коэффициент термического равновесия и показателей пластичности, позволяющее достичь прочности связи, необходимой для эффективной передачи напряжений через поверхность раздела.

С физико-химической точки зрения **поверхность раздела в КМ** имеет конечную толщину и представляет собой область, в которой происходят процессы адсорбции и сегрегации примесей, образования, растворения и роста новых фаз. В композициях второго и третьего классов необходимо различать уже две геометрические поверхности: одна из них является внешней поверхностью между матрицей и продуктом взаимодействия, а другая – внутренней границей между продуктом взаимодействия и твердой частицей. В соответствии с этим прочность КМ определяется еще и временным сопротивлением растяжению зоны продуктов реакции, временным сопротивлением растяжению внешней и внутренней поверхностей, а также сдвиговой прочностью этих поверхностей. В связи с этим различают следующие типы связи поверхностей раздела: **механическая связь** возникает в не взаимодействующих системах 1-го класса в результате чисто механического сцепления между матрицей и твердыми частицами; **связь, обусловленная смачиванием и растворением**, характеризуется краевым углом, или углом смачивания, $\Theta < 90$ град., при этом происходит незначительное растворение твердых частиц в матрице без образования сложномолекулярных соединений; **связь, возникающая в результате химических реакций**, характеризуется образованием продуктов взаимодействия, такой тип связи наиболее распространен в композициях 3-го класса. Важная роль в образовании связей, основанных на химических реакциях с выделением продуктов взаимодействия, принадлежит степени растворимости твердых частиц в матрице. В таблице и далее в тексте **Me'** – это карбидообразующие металлы IV–VI групп А (Ti, V, Nb, Cr, Mo, W), **Me''** – это металлы группы железа (Fe, Co, Ni) [3, 5–8].

Жаропрочность КМ определяется структурными факторами, состоянием поверхности раздела, энергией активации и силами межатомной связи в твердых растворах. К структурным факторам относятся: состояние зерен, блоков и их границ, наличие вторых фаз, искажения кристаллической решетки и плотность дислокаций. Энергия активации и силы межатомных связей определяют уровни энергии в кристаллической решетке и связанные с ними температуру плавления ($T_{пл}$) карбидов Me'C, константы диффузии и самодиффузии и характеристические температуры разупрочнения. П.Л. Грузин ввел понятие предельного уровня диффузионной подвижности карбидов Me'C. Он показал, что если коэффициент их диффузии находится на уровне $10^{-14} \dots 10^{-13}$ см²/с, то сплав оказывает достаточное сопро-

тивление пластической деформации, вызванной нагревом [4]. Расчеты, выполненные в работах [5–10] показали, что повышенной жаропрочностью обладают карбиды титана, вольфрама и ниобия. Температура разупрочнения сплавов зависит от температуры образующихся при реакции $Me'C + Me''$ эвтектик, обе температуры не зависят от температуры эвтектических реакций в системах $Me'C - C$. Так, для соединений $TiC + Fe$ и $TiC + Ni$ температура солидуса ($t_{сол}$) составляет соответственно 1460 °C и 1340 °C. Температура разупрочнения этих сплавов составляет $(0,6...0,8)t_{сол}$, т. е. 876...1168 °C и 804...1072 °C соответственно, что согласуется с расчетами, приведенными в работах [5–8].

Таким образом, чем выше температура плавления сплава-связки, тем больше должна быть температура солидуса КМ, а следовательно, выше его жаропрочность. Анализ расчетов и данные таблицы показали, что наилучшими свойствами (в убывающем порядке) обладают карбиды Ti, Nb и W. Учитывая дефицитность и дороговизну WC, низкую стойкость при абразивном износе NbC [5, 6], в качестве основы твердой фазы выбрали TiC. Поскольку TiC в чистом виде в силу высокой реакционной способности для создания КМ не применяются, в работе исследовалась возможность использовать в качестве износостойкой твердой составляющей спеченный твердый сплав на основе карбида, карбонитрида и оксикарбонитрида титана. Спеченный твердый сплав $TiC-Mo_2C-Ni$ (монитикар) или, как его еще обозначают, $(TiMo)C-Ni-Mo$, после спекания приобретает «кольцевую структуру» (рис. 1), т. е. состоит из сердцевин – TiC, средней зоны из твердого раствора $(TiMo)C$ с небольшим количеством никеля и внешней зоны из никель-молибденового твердого раствора [8].



кратность $\times 15600$

Рис. 1 – Кольцевая структура спеченного твердого сплава $TiC-Mo_2C-Ni$

Fig. 1 – The ring structure of sintered hard alloy $TiC-Mo_2C-Ni$

Такая структура благодаря внешней никелевой оболочке резко снизила реакционную способность спеченного твердого сплава ТН 20, повысила смачиваемость металлами группы железа, что создало предпосылки к повышению жаропрочности КМ при высокотемпературных видах износа.

Спеченные твердые сплавы на основе карбида титана обладают рядом весьма ценных свойств: высокими значениями твердости 86...92, *HRA* микротвердости $H_u = 19,5...22,0$ ГПа (модуль упругости составляет 445, ГПа), пределом прочности при сжатии до 6,0 ГПа, достаточной прочностью на изгиб (1,2...2,5 ГПа) и на растяжение ($0,5\sigma_{изг}$), высокой ударной вязкостью 0,8...1,2, МДж/м² (это самое благоприятное свойство). **Способность сохранять в значительной степени указанные свойства спеченных твердых сплавов при повышенных температурах является чрезвычайно важной характеристикой при высокотемпературном абразивном износе.** В химическом отношении спеченные твердые сплавы весьма устойчивы против окисления на воздухе даже при температурах 600...800 °C, что весьма ценно при высокотемпературных способах наплавки [5, 9].

2. Законы физики твердого тела – теплофизические и энергетические, характеризующие кристаллическую структуру и смачиваемость КМ

На основании законов физики твердого тела, теории образования твердых растворов и проведенных исследований [5–9] установлено, что пределы раство-

римости в твердом состоянии определяются рядом факторов: размерами атомов, химическим сродством компонентов, кристаллической структурой, смачиваемостью и процессами взаимодействия на поверхности раздела между твердыми частицами и матрицей. Растворимость высших карбидов металлов IV–VI групп А в металле группы железа плавно убывает с увеличением размерного фактора при переходе от IV к VI группе и от 6-го к 4-му периоду. Также изменяется растворимость карбидов титана с образованием твердых растворов замещения-внедрения. Таким образом, существует очевидная зависимость растворимости карбидов от размера атомов металла группы железа, что отражает металлический характер связи в карбидах титана. При выборе сплава-связки необходимо учитывать его взаимодействие с твердыми частицами в процессе наплавки.

Прочность сцепления твердых частиц с матрицей, обеспечивающая высокую износостойкость КМ, предотвращая вырывание и выкрашивание твердых частиц из тела матрицы при воздействии абразивных частиц, достигается регулированием процессов взаимодействия на поверхности раздела твердая частица – матрица. В случае частичного растворения твердых частиц в матрице на поверхности раздела не должно образовываться новых фаз, склонных к охрупчиванию, причем толщина переходной зоны должна быть минимальной. Полностью избежать взаимодействия практически не удастся, однако регулировать этот процесс предлагаем двумя путями: во-первых, подбором компонентов КМ, не растворимых или допустимо растворимых друг в друге; во-вторых, нанесением защитного (барьерного) покрытия на твердые частицы. Первый путь вносит ряд серьезных ограничений, особенно в части получения достаточно износостойкой и жаропрочной матрицы. Второй путь представляется более плодотворным, поскольку наносимое барьерное покрытие предохраняет твердую частицу от перегрева и окисления и служит барьером при взаимодействии с перегретым жидким расплавом, способствует легированию матрицы и улучшает смачиваемость твердых частиц [5, 6, 11].

Основной характеристикой, объясняющей свойства поверхности раздела КМ, является **смачиваемость твердых частиц** жидким сплавом-связкой, зависящая от химического сродства твердой частицы и жидкого расплава. Поэтому в качестве сплава-связки выбирали такие сплавы, в состав которых входил бы никель, поскольку он является основой связующей никель-молибденовой связи спеченных твердых сплавов ТН 20 на основе карбида титана. Степень смачивания определяется физико-химическими силами, действующими на поверхности раздела твердая частица-матрица и сплава-связки КМ. Соотношение сил поверхностного натяжения определяется уравнением Юнга [6, 9, 12]:

$$\cos \theta^{\circ} = (y_{\text{т}} - y_{\text{ж.т}}) / y_{\text{ж}}, \quad (1)$$

где $y_{\text{т}}$, $y_{\text{ж.т}}$ и $y_{\text{ж}}$ – поверхностное натяжение твердой фазы, на границе твердая частица – матрица и сплава-связки.

Условием смачиваемости является неравенство $y_{\text{ж.т}} < y_{\text{т}}$, когда $\theta < 90$ град. Если $y_{\text{т}} = y_{\text{ж.т}} + y_{\text{ж}}$, то расплав растекается по твердой поверхности. Для осуществления физико-химического взаимодействия между твердыми частицами и жидким металлом необходимо, чтобы температура расплава была достаточной для растекания. Исследованиями установили, что температура связи должна быть выше температуры плавления $t_{\text{пл}}$ на 20, 40, 80 и 100 °С. Предварительно замеренное значение $t_{\text{пл}}$ исследуемых сплавов-связок (для мельхиора – МНМц 20–20, колмоной – 55Х16Н75СЗРЗ и сормайта – У30Х28Н4С4) составляет 990, 1120 и 1230 °С соответственно, для флюса $t_{\text{пл}} = 1050$ °С. Характер изменения смачиваемости спеченного твердого сплава ТН 20 различными сплавами-связками от температуры испытания рассмотрен в работах [6, 8].

Изучение смачиваемости твердого сплава ТН 20 колмоном показало, что с повышением температуры угол Θ уменьшается, причем среднее его значение в интервале температур 1160...1240 °С меньше 35 град., что позволяет рекомендовать эти температуры как рабочие для ЭШН. При температурах выше $t_{пл} + 120$ °С расплав колмоной полностью впитывается в твердый сплав ТН 20 вследствие процессов миграции расплава. За счет жидкой фазы расплава идет перекристаллизация поверхности раздела твердой частицы, и по капиллярам расплав глубоко проникает в твердую частицу. Исследования показали, что оптимальными свойствами обладает КМ, полученный при температуре испытания, равной $t_{пл} + 40$ °С = 1160 °С. Поверхность раздела твердая частица – матрица (ТН 20 + колмоной) остается практически неразупрочненной [13, 14–17].

Наиболее реакционной сплав-связкой оказался сормайт – У30Х28Н4С4, очевидно благодаря эвтектике по границам зерен, что вызывает рост частиц карбидной фазы вследствие перекристаллизации через жидкую фазу. Глубина переходной зоны составляет 210 мкм. В зернах твердого сплава ТН 20 растворяется: 5–7 % Fe и 2 % Cr, в сормайте растворяется до 1 % Ti.

3. Микрорентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализ

Фазовый состав изучали методом рентгеноспектрального микроанализа, выполненного на рентгеновском микроанализаторе системы Link «Стереоскан» S 54-10 (модель 860). Дифрактограммы снимались как с образца колмоной, так и с наплавленного КМ, особенно поверхности раздела твердая частица – матрица. При расшифровке рентгенограмм КМ ТН 20 + 55Х16Н75С3РЗ установлено присутствие пяти линий, относящихся к матрице с ГЦК решеткой, с периодом $\alpha_M = 0,354$ нм, близким к периоду Ni $\alpha_{Ni} = 0,352$ нм. На рентгенограммах (рис. 2) также установлено присутствие отражения, совпадающего по межплоскостным расстояниям и интенсивности карбоборидам хрома цементитного типа [5–8]. Расчетные значения $\alpha_M = 0,457$ нм, $b = 0,511$ нм, $c = 0,676$ нм периодов решетки $M_3(C,B)$ несколько отличаются от периодов решетки, приведенных в работах [14–17].

Наличие боридов хрома CrB подтверждается присутствием линий (111), (040), (131), (240) с межплоскостными расстояниями соответственно 0,202; 0,197; 0,163; 0,118 нм. Убедительным доказательством названной фазы являются линии (131) и (240), которые не накладываются на линии других фаз (рис. 2). Хром в матрице КМ может образовывать следующие карбиды: орторомбический Cr_3C_2 , тригональный Cr_7C_3 , кубический $Cr_{23}C_6$. В карбидах Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$ может содержаться железа до 60 и до 35 % соответственно.

РСА в КМ + У30Х28Н4С4 выявлены следующие фазы: γ -Fe, $(Cr,Fe)_7C_3$, Ni_3C , Fe_5Si_3 , Ni_2Si . Кристаллическая структура γ -Fe кубическая гранецентрированная, $a = 0,360$ нм, $c = 0,363$ нм; кристаллическая структура Ni_3C гексагональная, $a = 0,26502$ нм, $c = 0,43383$ нм, $d = 0,22808$ нм. В результате РСА установлено, что в КМ ТН 20 + У30Х28Н4С4 на поверхности раздела твердая частица – матрица возможно образование сложного легированных структур типа σ -фазы $(Ni-Fe-Cr)$ и сложных карбидов $(TiMoCr)_x C_y$, которые охрупчивают зону сплавления. Кроме того, термодинамическая нестабильность вызывает диффузию углерода и хрома через поверхность раздела, приводящую к диффузионному дисбалансу и, как следствие, к образованию пустот по механизму Киркендалла со стороны твердой частицы [5–8]. Поэтому при выборе упрочняющей фазы и сплава-связки КМ необходимо соблюдать волюмометрические соотношения, особенно в тех системах, где упрочнитель RX содержит элемент внедрения X , который диффундирует быстрее, чем элемент R .

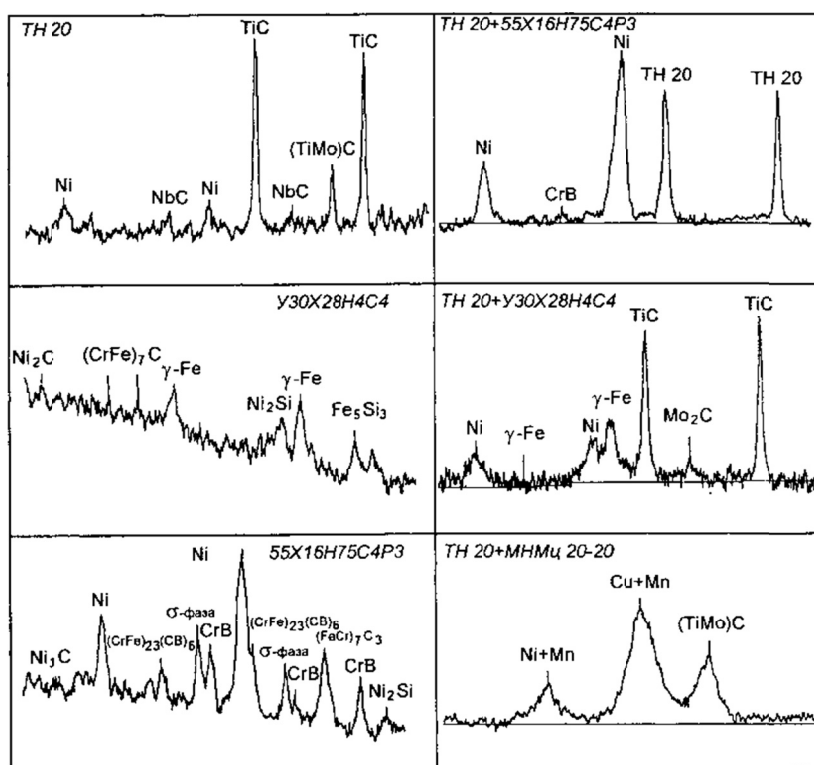


Рис. 2 – Дифрактограммы КМ ТН 20 +300Х28Н4С4 и ТН 20 +55Х16Н75С3Р3

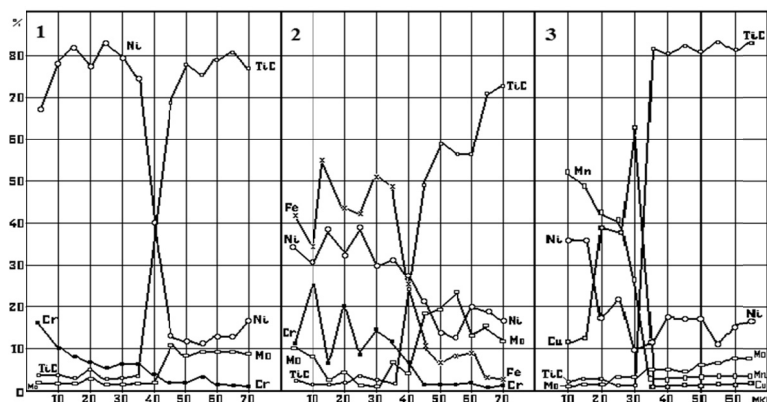
Fig. 2 – Difraktogrammy CM TN 20 + 300X28H4C4 and TN 20 + 55X16H75C3P3

РСА установлено, что наиболее распространенной фазой в матрице КМ ТН 20 + 55Х16Н75С3Р3 является борокарбид хрома и железа типа $M_7(CB)_3$ и $M_{23}(CB)_6$, который хорошо выявляется химическим травлением в виде светлых зерен округлой формы длиной до 0,56 мм. В сечении, перпендикулярном главной оси, они выглядят лепесткообразными выделениями длиной до 0,04 мм, шириной 0,005 мм. Кроме описанных, в структуре наблюдаются отдельные пластины, морфология и характер травления которых аналогичны вышеописанным, их микротвердость 13,5...29,0 ГПа. В матрице КМ с колмоном обнаружена также напоминающая аустенито-хромисто-карбидную эвтектику в чугунах темно-серая эвтектика, имеющая форму лепестков, размеры которых достигают 0,04 мм, ее микротвердость 6,3...6,9 ГПа. Сопоставляя морфологию, микротвердость, характер травления, данные РСА с литературными [11, 12, 14–17], делаем заключение, что эта эвтектика образована на базе карбида хрома Cr_7C_3 .

Распределение элементов на поверхности раздела твердая частица – матрица КМ приведено на рис. 3. Качественный состав элементов на границе раздела определяли локально в каждой точке через 5 мкм.

Таким образом, матрица КМ ТН 20 + 55Х16Н75С3Р3 представляет собой многофазную систему, состоящую из γ -твердого раствора, карбоборидов $M_3(CB)$, $M_7(CB)_3$, $M_{23}(CB)_6$ и эвтектик на базе этих карбоборидов и боридов хрома CrB . Есть предположение, подтвержденное расшифровкой рентгенограмм, что в матрице имеется σ -фаза (Ni-Fe-Cr), силициды Ni_2Si и карбиды Ni_3C никеля. Кристаллическая структура карбида Ni_3C гексагональная, $a = 0,265$ нм, $c = 0,4338$ нм, $d = 0,22808...0,10128$ нм. Кроме указанных структур, в матрице КМ выявлено

наличие двойного борида никеля и хрома (NiCr)B, борида хрома CrB. По данным РСА в карбиде хрома содержится 2...4 % Fe и 5...6 % Ni (рис. 3) [5–9].



1 – TH 20 + 16X16H75C3P3; 2 – TH 20 + 300X28H4C4; 3 – TH 20 + МНМц 20-20;

Рис. 3 – Распределение элементов на поверхности раздела
твердая частица – матрица КМ

Fig. 3 – The distribution of elements on the surface of the solid
particle-matrix section CM

В образце твердого сплава TH 20 с помощью РСА выявлены следующие фазы: TiC и (TiMo)C с кристаллической структурой кубической гранецентрированной, $a = 0,43285$ нм и $a = 0,234$ нм соответственно; NbC; σ -фаза (Ni-Mo-Ti); γ -твердый раствор никеля. В КМ TH 20 + 55X16H75C3P3 в процессе нагрева до 400 °С, как уже отмечалось, выделялись соединения борида Ni_3B и силицида никеля $NiSi_2$, кроме того, по границам твердых частиц на поверхности раздела выделялись образования боридов хрома CrB, карбоборидов типа $M_7(CB)_3$ и $M_{23}(CB)_6$, что подтверждено РСА и металлографическими исследованиями наплавленного КМ.

4. Использование метода лазерной интерферометрии (спекл-фотография) для измерения внутренних остаточных термических деформаций

Строение зоны сплавления объясняет причины разупрочнения/упрочнения различных КМ. Термические деформации на поверхности раздела твердая частица – матрица КМ исследовали и измеряли с использованием лазерной голографической интерферометрии методом спекл-фотографии, при тепловом способе нагружения. Измерение перемещений точек поверхности объекта производили на экспериментальной установке УИГ-1М с использованием гелий-неонового лазера типа ЛГ-38. Для записи спеклограмм использовали фотопластинки «Микрат-ВРЛ» с разрешающей способностью 1000 лин/мм [6, 8, 13]. Метод реализуется посредством двойного экспонирования на фотопластинку картины пятнистой структуры участка до и после теплового нагружения объекта в термонагружающем стенде (рис. 4). В результате образуется сдвоенная пятнистая картина, используя дифракционные свойства которой измеряют величину и направление векторов перемещения точек поверхности. В проведенных экспериментах чувствительность метода оценивали размером спеклов $D = 1,2 \lambda F$, при $\lambda = 0,6328$ мкм, $D = d_{\min} = 1,5$ мкм (λ – длина волны лазерного излучения).

Относительные деформации $\varepsilon_x = \partial u / \partial x$ и $\varepsilon_y = \partial u / \partial y$ по осям x и y оценивали разностями компонентов векторов перемещений dx и dy для соседних точек, деленными на расстояние между точками [8, 13].

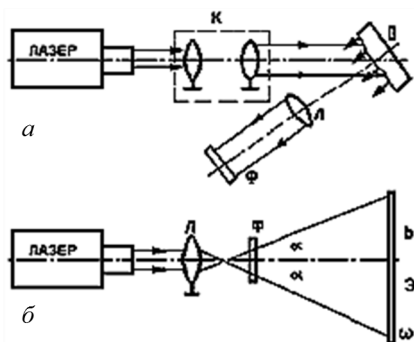


Рис 4 – Оптическая схема установки для измерения деформаций в КМ:

a – для записи спеклограмм; *б* – для расшифровки спеклограмм

Fig. 4 – Optical diagram of an apparatus to measure deformations in CM:

a – to record specklogramm; *b* – is to decrypt the specklogramm

Для КМ, упрочненных частицами, остаточные термические напряжения возникают на поверхности раздела твердая частица – матрица при двух следующих условиях: 1) коэффициент линейного расширения упрочнителя (твердой частицы) и связующего (матрицы) различны; 2) температура после кристаллизации матрицы в процессе получения КМ меняется. Перепад температур обычно измеряют от точки плавления, для равномерной упаковки равноотстоящих частиц округлой формы суперпозиция радиальных напряжений вдоль линии, соединяющей две частицы, определяется по формулам (2, 3) [8, 13]:

$$s = -p \left[(r/\ell)^2 + (r/(2S - \ell))^2 \right], \quad (2)$$

где r – радиус частицы; ℓ – расстояние от центра частицы до измеряемой точки; $2S$ – расстояние между центрами двух частиц; p – радиальное напряжение на поверхности раздела между частицей и связующей (матрицей):

$$p = \frac{(\alpha_m - \alpha_t) \Delta T E_m}{(1 + \mu_m) + (1 + \mu_t)(E_m / E_t)}, \quad (3)$$

где α_t и α_m – средние значения коэффициентов линейного расширения; E_t и E_m – модули упругости, μ_t , μ_m – коэффициенты Пуассона, соответственно для твердых частиц и для матрицы в температурном интервале ΔT .

Анализ остаточных термических напряжений для случая единичных частиц в условиях плоской деформации дает для компоненты напряжения σ_r , нормальной к поверхности частицы, сжатие ($-p$), если $\alpha_m > \alpha_t$, и растяжение ($+p$), если $\alpha_m < \alpha_t$. Подобным же образом тангенциальные компоненты напряжения в матрице будут повсюду растягивающими при $\alpha_m > \alpha_t$ и сжимающими при $\alpha_m < \alpha_t$. Если не менее трех частиц соприкасаются или почти соприкасаются друг с другом, то знак при α_t меняется. Поскольку КМ на основе сфероидизированных частиц твердого сплава ТН 20 представляет собой плотноупакованный твердыми частицами объем матрицы, то напрямую использовать этот метод затруднительно, но для проверки количественной величины остаточных напряжений им можно воспользоваться [8, 13]. Изменения внутренних остаточных термических деформаций приведены на рис. 5.

Термические напряжения на границе сплавления твердая частица – матрица рассчитывали по разработанной авторами программе с использованием ЭВМ [8]. Максимальные напряжения на границе раздела твердая частица – матрица для

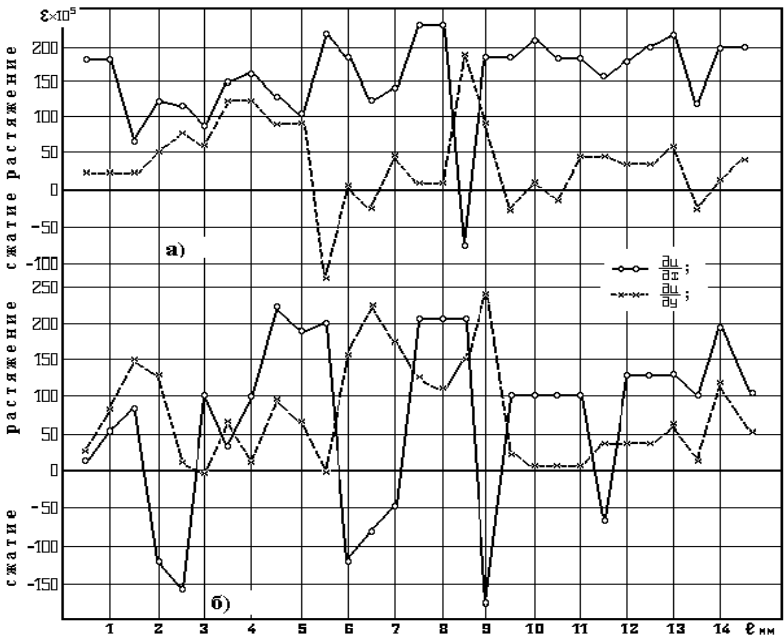


Рис. 5 – Распределение деформаций по поверхности КМ ТН 20 + 55Х16Н75С4РЗ

а – сфероидизированные частицы; б – дробленые твердые частицы ТН 20

Fig. 8 – Distribution of deformations on the surface of a weld CM TN 20 + 55H16N75S4B3

а – spherical particles; б – crushed particles TN 20

исследуемых КМ ТН 20 +55Х16Н75С3РЗ, ТН 20 +У30Х28Н4С4 и ТН 20 + МНМц 20–20 составили соответственно 228, 272 и 188 МПа. Большие градиенты деформаций наблюдаются у границ отдельных остроугольных зерен, особенно при наличии трещин. Твердые частицы с покрытием и сфероидизированные имеют напряжения на порядок ниже, следовательно, отличаются более высокой прочностью на разрыв при повышенных температурах. Результаты испытаний высокотемпературной прочности на разрыв и микротвердость составляющих компонентов различных КМ приведены на рис. 6 [6, 8, 13].

Прочность и микротвердость при высоких температурах исследовали на установке ИМАШ 9-66 в интервале температур 100...800°С с использованием специально приготовленных образцов. Диффузионные процессы при 600°С приводят к некоторому снижению микротвердости и прочности КМ. Повышение микротвердости и прочности при температуре до 400°С связано с выделением из пересыщенного твердого раствора матрицы мелкодисперсных частиц борида Ni_3B и силицида никеля $NiSi_2$, микротвердость которых составляет 11,9 и 10,2 ГПа. Основное влияние на микротвердость КМ со связкой 55Х16Н75С3РЗ оказывают углерод, хром, бор, которые ответственны за образование боридов хрома CrB , карбоборидов типа $M_7(CB)_3$ и $M_{23}(CB)_6$. Сочетание результатов проведенных исследований по выявлению структурных образований на поверхности раздела твердая частица – матрица с полученными данными высокотемпературной прочности и микротвердости, а также с данными измерений термических напряжений, возникающих на границе твердая частица – матрица, позволили полнее объяснить процессы, происходящие при высокотемпературном абразивном износе.

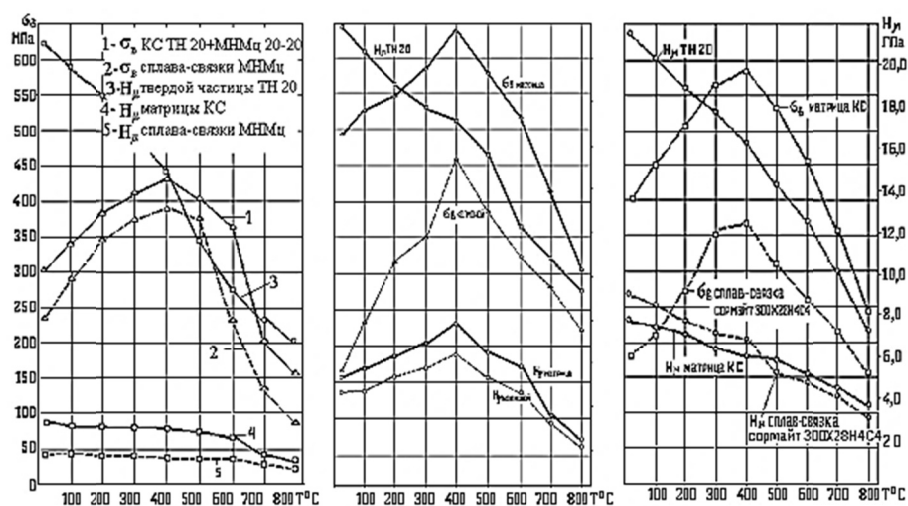


Рис. 6 – Высокотемпературная прочность и микротвердость различных КМ

Fig. 6 – High-temperature strength and microhardness different CM

Испытания разработанных КМ на высокотемпературный абразивный износ проводили на установке с нагревом токами высокой частоты одновременно четырех образцов (один из них – эталон). Наибольшей износостойкостью при повышении температуры обладает КМ ТН 20 + 55Х16Н75СЗРЗ: в интервале температур от 200°C до 600°C износ увеличился всего на 25 %; износ материала ТН 20 + МНМц 20-20 и ТН 20 + У30Х28Н4С4 возрос на 65 % и 50 % соответственно. Внутренние термические напряжения сплава ТН 20 + У30Х28Н4С4 целесообразно релаксировать, проводя при 350°C в течение 2 ч отпуск детали, после которого КМ успешно противостоит высокотемпературному износу до 650°C [6] – [10].

Выводы

Исследованиями доказано, что механизм образования сложнолегированных структур в процессе нанесения на поверхность частиц твердого сплава барьерного покрытия из карбида молибдена Mo_2C с добавками Nb улучшает смачиваемость, увеличивает предел прочности при изгибе до 1,5...1,6 ГПа, повышает износостойкость КМ. Регулируя физико-химические процессы, происходящие на поверхности раздела твердая частица – матрица за счет создания барьерного покрытия, используя методы борирования твердых частиц, а также регулируя процессы нагрева и растворения твердых частиц, подавая их в зону наплавки определенными порциями, что приводит к локальной кристаллизации, удалось достигнуть повышения прочности сцепления твердых частиц с матрицей, а следовательно, повысить жаропрочность и износостойкость новых КМ. Применение сфероидизированных частиц спеченного твердого сплава устраняет дефект образования трещин, что приводит к снижению остаточных напряжений на 25...30 % и повышению износостойкости разработанных КМ [5–10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Портной К.И., Бабич Б.Н., Светлов И.Л. Композиционные материалы на никелевой основе. – М.: Металлургия, 1979. – 264 с.
2. Композиционные материалы. Т. 1. Поверхности раздела в металлических композитах / под ред. А. Меткафа. – М.: Мир, 1978. – 440 с.

3. Композиционные материалы: справочник / под ред. Д.М. Карпиноса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 592 с.
4. **Грузин П.Л.** Диффузия кобальта, хрома и вольфрама в стали // Проблемы металлостроения и физики металлов. – М.: Металлургия, 1955. – С. 475–485.
5. **Быстров В.А.** Теоретическое обоснование выбора твердых частиц композиционных материалов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2001. – № 8. – С. 53–57.
6. **Быстров В.А.** Исследование процессов на поверхности раздела композиционных материалов на основе TiC // Известия вузов. Черная металлургия. – 2002. – № 8. – С. 28–37.
7. **Быстров В.А.** Композиционные материалы с барьерным покрытием при высокотемпературных видах износа // Известия вузов. Черная металлургия. – 2004. – № 12. – С. 38–42.
8. **Быстров В.А.** Основы электрошлаковых технологий упрочнения композиционными сплавами деталей, работающих при высокотемпературном износе: дис. ... д-ра техн. наук: 05.03.06. – Барнаул, 2003. – 337 с.
9. **Быстров В.А., Борисова Т.Н.** Роль твердых частиц КМ, работающих при высокотемпературном износе // В мире научных открытий. – 2014. – № 8 (56). – С. 22–42.
10. **Быстров В.А., Борисова Т.Н.** Борирование твердых частиц композиционных материалов // В мире научных открытий. – 2015. – № 2 (62). – С. 267–287.
11. **Панасюк А.Д., Фоменко В.С., Глебова Г.Г.** Стойкость неметаллических материалов в расплавах: справочник. – Киев: Наукова думка, 1986. – 352 с.
12. **Туманов А.В., Митин Б.С., Панов В.С.** Исследование кинетики смачивания TiC и TiCNi расплавами интерметаллидов никеля // Журнал физической химии. – 1980. – Т. 54, № 6. – С. 1434–1437.
13. **Быстров В.А.** Влияние на прочность и пластичность композиционных материалов остаточных термических напряжений на границе раздела фаз // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. – 2000. – Т. 5, вып. 2/3. – С. 262–264.
14. **Halleck H., Schulz H.** Preparation and behavior of wear-resistant TiC-TiB₂; TiN-TiB₂ and TiC-TiN coatings with high amounts of phase boundaries // Surface & Coatings Technology. – 1988. – Vol. 36, iss. 3/4. – P. 707–714. – doi: 10.1016/0257-8972(88)90011-4.
15. **Kozłowski M., Senkara J.** Nickel alloy + TiC composite layers made by oscillating electron beam // The ASM International European Conference on Welding and Joining Science and Technology: book of proceedings, Madrid, Spain, 10–12 March 1997. – Brussels, 1997. – P. 425–431.
16. **Aufderhaar B.** TiC wear surfacing powders for plasma spraying // Metals Progress. – 1991. – Vol. 140. – P. 89–91.
17. **Kivineva E.L., Olsson D.L., Matlock D.K.** Particulate reinforced metal matrix composite (TiC) as a weld deposited // Welding Journal. – 1995. – N 3. – P. 83–92.
18. **Pellegrino R.J.** Steel alloy bonded titanium carbides for the plastic industry // Plastic processing Trends for the 80's; Profits Through Technology: National Technical Conference, Society of Plastics Engineers, 18–20 November 1980. – Cleveland, Ohio, 1980. – P. 89–91.

THERMODYNAMIC COMPATIBILITY MATRIX PARTICULATE COMPOSITES

Bystrov V.A., Tregubova O.G.

Siberian State industrial University, Novokuznetsk, Russian Federation

For hardening parts working under conditions of high temperature wear, composite materials (CM) based on refractory solid particles are widely used. Carbides of IV–VI group A transition metals determining physics of high-temperature wear are used as particulates. Therefore, it is necessary to explore a complex of CM physico-chemical properties that satisfy the conditions of high temperature wear, name, thermal and power characteristics of carbides; conditions weakening metal carbides at elevated temperatures and limiting IV–VI group carbides solubility in metal-bundles. Using the methods of laser interferometry, X-ray, dislocation and energy analyses the most effective ways to improve the durability of parts hardened with new CMs based on sintered hard alloys in high

temperature wear are studied and developed. For this purpose the TiC- based TN 20 sintered carbide having a ring structure prevents the formation of complex alloyed phases on the solid particle - matrix boundary is used. Due to the minimal solubility of the TN 20 sintered carbide in the matrix on the solid particle - matrix boundary surface, highly alloyed structural phases causing embrittlement and resulting in increased residual thermal deformations are almost not formed. As a consequence, new CMs based on sintered TN 20 particulates can be recommended for hardening parts working under conditions of high temperature abrasive wear.

Keywords: thermodynamic compatibility, x-ray analysis, laser interferometry, compositional material, particulate matter.

DOI: 10.17212/1727-2769-2015-4-28-41

REFERENCES

1. Portnoi K.I., Babich B.N., Svetlov I.L. *Kompozitsionnye materialy na nikel'noi osnove* [Composite materials based on nickel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979. 264 p.
2. Metkalf A., ed. *Kompozitsionnye materialy. T. 1. Poverkhnosti razdela v metallicheskih kompozitakh* [Composite materials. Vol. 1. The interfaces in metal composites]. Moscow, Mir Publ., 1978. 440 p.
3. Karpinos D., ed. *Kompozitsionnye materialy: spravochnik* [Composite materials handbook]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1985. 592 p.
4. Gruzin P.L. Diffuziya kobal'ta, khroma i vol'frama v stali [Diffusion of cobalt, chromium and tungsten in steel]. *Problemy metallovedeniya i fiziki metallov* [Problems of metallurgy and physics of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1955, pp. 475–485.
5. Bystrov V.A. Teoreticheskoe obosnovanie vybora tverdykh chastits kompozitsionnykh materialov [The theoretical rationale for the choice of particulate matter composite materials]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya – Steel in Translation*, 2001, no. 8, pp. 53–57. (In Russian)
6. Bystrov V.A. Issledovanie protsessov na poverkhnosti razdela kompozitsionnykh materialov na osnove TiC [Investigation of processes at the interface of composite materials based on TiC]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya – Steel in Translation*, 2002, no. 8, pp. 28–37. (In Russian)
7. Bystrov V.A. Kompozitsionnye materialy s bar'ernym pokrytiem pri vysokotemperaturnykh vidakh iznosa [Composite materials with a barrier coating with high wear types]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya – Steel in Translation*, 2004, no. 12, pp. 38–42. (In Russian)
8. Bystrov V.A. *Osnovy elektroshlakovykh tekhnologii uprochneniya kompozitsionnymi splavami detalei, rabotayushchikh pri vysokotemperaturnom iznase*. Diss. dokt. tekhn. nauk [Fundamentals of electroslag techniques of hardening by composite alloys of the details working at high-wear. Dr. eng. sci. diss.]. Barnaul, 2003. 337 p.
9. Bystrov V.A., Borisova T.N. Rol' tverdykh chastits KM, rabotayushchikh pri vysokotemperaturnom iznase [The role of particulate KM operating at high temperature wear]. *V mire nauchnykh otkrytii – In the World of Scientific Discoveries*, 2014, no. 8 (56), pp. 22–42. (In Russian)
10. Bystrov V.A., Borisova T.N. Borirovanie tverdykh chastits kompozitsionnykh materialov [Boronization particulate composite materials]. *V mire nauchnykh otkrytii – In the World of Scientific Discoveries*, 2015, no. 2 (62), pp. 267–287. (In Russian)
11. Panasyuk A.D., Fomenko V.S., Glebova G.G. *Stoikost' nemetallicheskih materialov v rasplavakh: spravochnik* [Persistence of non-metallic materials in molten: handbook]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1986. 352 p.
12. Tumanov A.V., Mitin B.S., Panov V.S. Issledovanie kinetiki smachivaniya TiC i TiCnI rasplavami intermetallidov nikelya [A study of the kinetics of wetting of TiC and nickel intermetallic TiC melts]. *Zhurnal fizicheskoi khimii – Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1980, Vol. 54, no. 6, pp. 1434–1437. (In Russian)
13. Bystrov V.A. Vliyanie na prochnost' i plastichnost' kompozitsionnykh materialov ostatochnykh termicheskikh napryazhenii na granitse razdela faz [Influence on strength and plasticity of composite alloys of retained thermal stresses at the boundary of phase division]. *Vestnik*

- Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki – Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, 2000, vol. 5, no. 2–3, pp. 262–264.
14. Halleck H., Schulz H. Preparation and behavior of wear-resistant TiC-TiB₂; TiN-TiB₂ and TiC-TiN coatings with high amounts of phase boundaries. *Surface & Coatings Technology*, 1988, vol. 36, iss. 3–4, pp. 707–714.
 15. Kozłowski M., Senkara J. Nickel alloy + TiC composite layers made by oscillating electron beam. *The ASM International European Conference on Welding and Joining Science and Technology*. Book of proceedings, Madrid, Spain, 10–12 March 1997, pp. 425–431.
 16. Aufderhaar B. TiC wear surfacing powders for plasma spraying. *Metals Progress*, 1991, vol. 140, pp. 89–91.
 17. Kivineva E.I., Olsom D.L., Matlock D.K. Particulate reinforced metal matrix composite (TiC) as a weld deposited. *Welding Journal*, 1995, no. 3, pp. 83–92.
 18. Pellegrina R.J. Steel /alloy bonded titanium carbides for the plastic industry. *Plastic processing Trends for the 80's; Profits Through Technology: National Technical Conference, Society of Plastics Engineers*, Cleveland, Ohio, 18–20 November 1980, pp. 89–91.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



Быстров Валерий Александрович – родился в 1939 году, д-р техн. наук, профессор кафедры корпоративной экономики и управления персоналом Сибирского государственного индустриального университета. Опубликовано 360 научных работ, специальность 05.03.06, член корреспондент РАЕН СО, Почетный работник высшего профессионального образования РФ. (Адрес: 654007, Россия г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42. E-mail: bistrov39@yandex.ru).

Bystrov Valery Aleksandrovich (b. 1939) – Doctor of Science (Eng.), Professor at the Enterprise Economy and Management Department in the Siberian State industrial University. His research interests are currently focused on research, development and hardening of composite alloys based on carbides. He is author of 360 scientific papers. (Address: 42, Kirov St., Novokuznetsk, Kemerovo region, 654007, Russian Federation. E-mail: bistrov39@yandex.ru).



Трегубова Ольга Геннадьевна – родилась в 1977 году, старший преподаватель кафедры корпоративной экономики и управления персоналом Сибирского государственного индустриального университета, соискатель. Опубликовано 5 научных работ и одна монография. (Адрес: 654007, Россия г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42. E-mail: trevolga77@yandex.ru).

Tregubova Olga Gennadevna (b.1977) – Senior Lecturer at the Enterprise Economy and Management Department in the Siberian State industrial University, applicant. She is author of 5 scientific papers and 1 monograph. (Address: 42, Kirov St., Novokuznetsk, Kemerovo region, 654007, Russian Federation. E-mail: trevolga77@yandex.ru).

Статья поступила 17 октября 2015 г.

Received October 17, 2015

To Reference:

Bystrov V.A., Tregubova O.G. Termodinamicheskaya sovmestimost' tverdykh chastits s matritsei kompozitsionnykh materialov [Thermodynamic compatibility matrix particulate composites]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2015, no. 4 (29), pp. 28–41. doi: