

УДК 621.791.92.04

Попов С. Н., Антонюк Д. А., Редька Н. А.

МИКРОРЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ Fe–C–Ti–B ИЗНОСОСТОЙКИХ НАПЛАВОЧНЫХ СПЛАВОВ

Для эффективной защиты рабочих органов дорожно-строительной техники, эксплуатирующихся в условиях разрушения абразивными частицами различной степени закреплённости, широко применяются методы упрочнения износостойкими сплавами (наплавка, напыление, металлизация). Наиболее перспективными материалами для этих целей, обеспечивающими высокую износостойкость и прочность сцепления с основным металлом, являются сплавы высокой твердости (58–70 HRC) со значительным содержанием (65–80 %) упрочняющей фазы высокой микротвердости (22–30 ГПа). Анализ литературных данных и результаты собственных исследований широкой гаммы наплавочных сплавов [1] позволили выбрать для упрочнения систему легирования Fe–C–Ti–B. В зависимости от соотношения содержания титана, углерода и бора, эти материалы кристаллизуются с различной избыточной фазой [2] – карбидной ([Fe, Ti] C, TiC); боридной (FeB₂, TiB, TiB₂, [Fe, Ti] B, [Fe, Ti] B₂); карбо-боридной ([Fe, Ti]₇[CB]₃, [Fe, Ti]₂₃[CB]₆) и др.

Термодинамический анализ кристаллизующихся тугоплавких включений в сплавах системы Fe–C–Ti–B показывает, что в структуре металла следует ожидать получения таких стабильных соединений, как: TiB₂, TiC, TiN и BN. Наименьшая свободная энергия образования, а, следовательно, наиболее вероятная кристаллизация нитрида титана в температурном интервале 298–1300°K. Однако, вследствие незначительного содержания азота в металле наплавочного сплава, в первую очередь зарождаются карбиды TiC, также обладающие минимальными значениями свободной энергии. Образование диборида титана (TiB₂) вероятно в интервале температур 1150–1400°K, где величина свободной энергии образования упрочняющей фазы имеет отрицательные значения.

Аналогичные результаты получены в исследованиях [3], где в результате построения изотермического разреза тройной системы Ti–B–C установлено, что последняя не содержит тройных соединений, бориды TiB и TiB₂ находятся в равновесии непосредственно с TiC. В сплавах системы Fe–C–Ti–B в области концентраций, ограниченных составами фаз Fe, TiC, TiB₂ также отсутствуют тройные фазы, и при любых концентрациях образуются лишь твердые растворы на основе железа, карбида и диборида титана [4]. В других работах [5] указывается на то, что в результате взаимодействия между порошками B₄C и Ti возможно образование карбоборидных соединений.

С учетом этого авторами проведено планирование эксперимента с целью оптимизации химического состава гетерогенного износостойкого сплава системы Fe–C–Ti–B, полученного электродуговой наплавкой. В результате математической обработки экспериментальных данных разработан состав шихты порошковой ленты, обеспечивающий кристаллизацию наплавленного металла с содержанием: 2,0–2,4 % C; 8,0–10,0 % Ti; 4,0–4,5 % B, Fe – остальное, обладающий высокими физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами [2].

Целью данной работы является исследование структурно-фазового состава, физико-механических свойств, а также износостойкости в условиях изнашивания закреплённым абразивом наплавленного металла 225T10P4.

Методика проведения исследований. В состав порошковой присады экспериментального сплава системы легирования Fe–C–Ti–B вводили до 43–48 % порошковой смеси, содержащей: карбид бора (B₄C, ТУ 24.1-00222226-047:2005) зернистости F90 (B₄C – 95 %, B_{о6} – 76%, B₂O₃ – 0,2 %) и титан магний термический (фракции 0,25 – 0,4 мм, ПТХ 7–1 (7–3),

ТУ 48-10-78-83). В качестве вяжущего вещества (5–7 %) использовали жидкое стекло ($K_2O \cdot 4SiO_2$, ГОСТ 13078-81), которое также выполняло роль стабилизатора горения дуги и способствовало образованию шлаковой защиты. В качестве оболочки порошковой присадки применялась стандартная лента из Ст 3 толщиной 0,3–0,5 мм.

Упрочнение износостойким сплавом производили наплавкой неплавящимся электродом в среде инертного газа (аргон высшего сорта по ГОСТ 10157-73), что обеспечивало уменьшение окисления титана и увеличение переход легирующих элементов в наплавленный слой. Для аргодуговой наплавки образцов использовали следующие режимы: род тока – постоянный, обратная полярность; диаметр вольфрамового электрода – 3,0–3,2 мм; сварочный ток – 100–110 А; напряжение – 16–18 В.

Исследование структуры сплава выполняли на шлифах, подверженных травлению в течение 2–5 с в реактиве 20 % HF, 20 % HNO_3 и 60 % H_2O . Твердость HRC определяли на твердомере типа ТК-2. Микротвердость основных структурных составляющих измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г. Химический микроанализ основных структурных составляющих материала наплавки выполняли на растровом электронном микроскопе SUPRA 40WDS производства Karl Zeiss с системой микроанализа Oxford. Исследование производили при ускоряющем напряжении 19 кВ, разрешающей способности 1 нм. Микроанализ выполняли с поверхности травленого шлифа методом записи интенсивности характеристического рентгеновского излучения анализируемых химических элементов в определенных точках и вдоль траектории сканирования. Также с помощью растрового электронного микроскопа проводили исследование поверхностей трения и изломов. Перед установкой образцов в рабочую камеру их промывали в ацетоне и этиловом спирте. Поверхности образцов анализировали в вакууме 2×10^{-6} Па. Для изучения изломов образцы с V-образным надрезом ломали статическим изгибом.

Сравнительные испытания на износостойкость сплавов проводили по методикам [1, 6]. В качестве абразивного материала использовали бруски асфальтобетона по ГОСТ 9128-97.

Результаты исследований и их обсуждение. С учетом возможности применения в качестве основного наполнителя технического карбида бора (B_4C), разработан наплавочный материал 225T10P4. Агрегатная твердость наплавленного металла составляет 66–68 HRC. Упрочняющая фаза (рис. 1) представлена включениями двух типов: крупными ромбовидной или прямоугольной формы (участок А на секущей I–I – перпендикулярно теплоотводу и участок В – вдоль теплоотвода) и мелкими (участки Б).

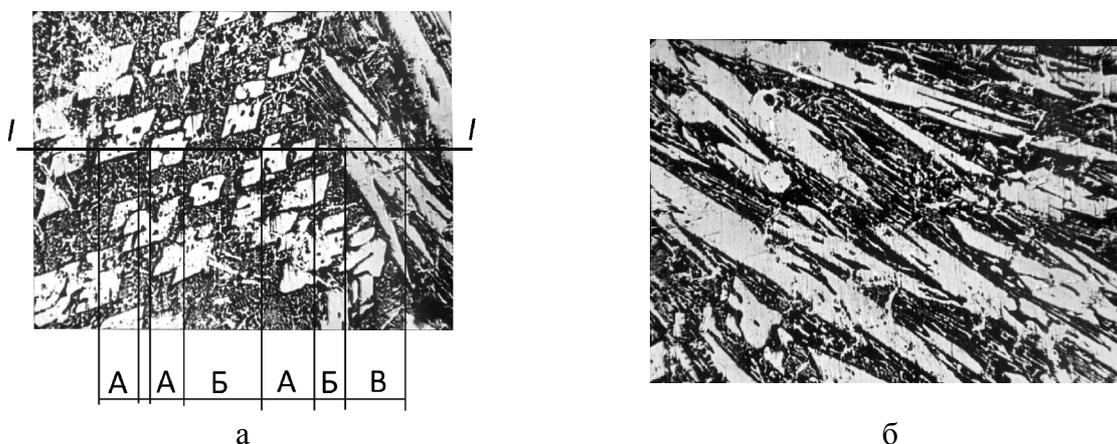


Рис. 1. Микроструктура сплава 225T10P4, $\times 300$:

а – ориентация упрочняющей фазы поперек оси включений; б – ориентация упрочняющей фазы вдоль оси включений

Микротвердость упрочняющей фазы составляет $H_{50} = 22,0\text{--}25,75$ ГПа, а матрицы сплава $H_{50} = 8,57\text{--}9,27$ ГПа. Упрочняющая фаза ромбовидной формы такой микротвердости

может быть представлена боридами (FeB_2 , $[\text{Fe,Ti}]\text{B}$, $[\text{Fe,Ti}]\text{B}_2$) или карбоборидами ($[\text{Fe,Ti}]_7[\text{CB}]_3$, $[\text{Fe,Ti}]_{23}[\text{CB}]_6$). Мелкие включения имеют вытянутую или точечную форму. Такие значения микротвердости с учетом высокого химического сродства титана к углероду свидетельствуют о кристаллизации в наплавленном металле карбидов на основе титана и железа (TiC , $[\text{Fe,Ti}]\text{C}$).

С применением микрорентгеноспектрального анализа определяли химический состав по основным легирующим элементам (Fe, C, B, Ti, Si, O) в различных участках микрошлифа поверхности сплава 225Т10Р4 (рис. 2, табл. 1). Содержание компонентов определяли в атомных и массовых процентах. В результате количественного анализа установлено, что матрица сплава 225Т10Р4 имеет состав в массовых процентах: 82,19 % Fe, 11,24 % C, 1,96 % Ti. Это подтверждает тот факт, что титан участвует в формировании твердого раствора.

Ромбовидные и прямоугольные включения по результатам микрорентгеноспектрального анализа (рис. 2, табл. 1) представляют собой бориды железа FeB_2 , обладающие микротвердостью 18–20 ГПа.

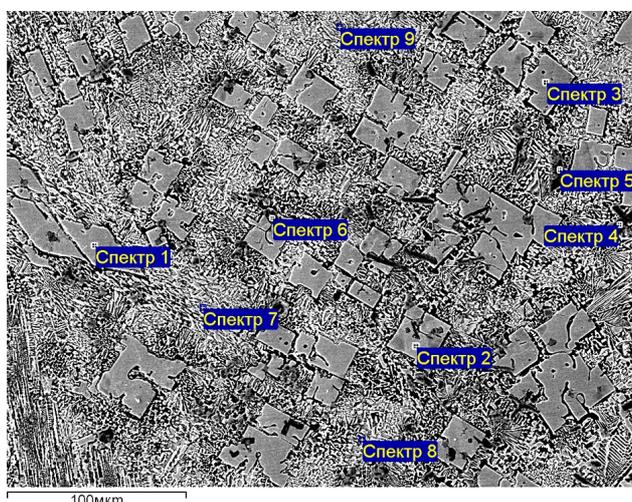


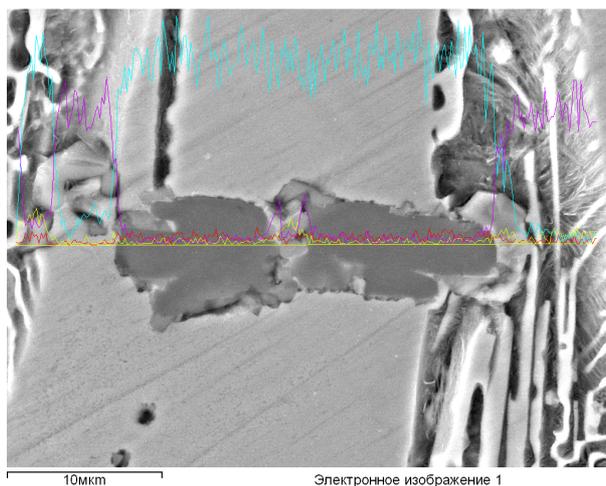
Рис. 2. Места определения точечного химического анализа сплава 225Т10Р4

Таблица 1

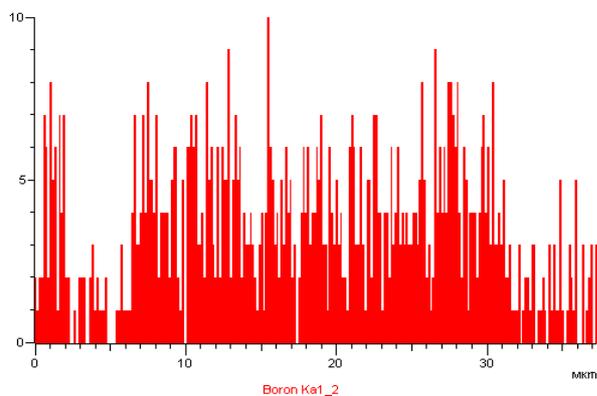
Результаты количественного микрорентгеноспектрального анализа поверхности шлифов

Спектр	Структурная составляющая	Fe	B	C	Ti	O	Si
1	Бориды железа	71,82	27,65	0,53			
2		74,10	25,11	0,79			
3		68,33	31,44	0,23			
	Среднее	71,42	28,07	0,52			
4	Бориды титана	2,13	39,85		58,02		
5		4,05	35,68		60,27		
	Среднее	3,09	37,77		59,15		
6	Карбобориды	3,81	17,68	28,48	51,41		
7	Матрица сплава	79,02		11,31	1,71	7,96	
8		91,23		8,77	3,42		
9		76,32		13,65	0,76	8,72	1,31
	Среднее	82,19		11,24	1,96	5,56	0,4

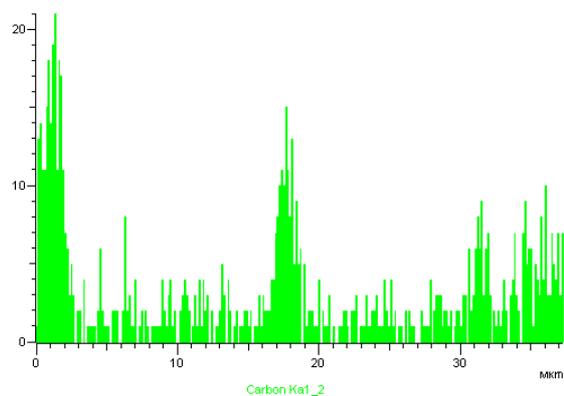
Вблизи этих включений, а в некоторых случаях и внутри их обнаружены третичные упрочняющие фазы. Показания точечного химического анализа (см. рис. 2, табл. 1) позволили идентифицировать их как бориды титана, содержащие в массовых процентах – 37,77 % В, 59,15 % Тi и 3,09 % Fe, или переходя к атомным процентам – 74,68 % В, 24,54 % Тi, что соответствует TiB_2 . Это согласуется с результатами, полученными в работах [4, 7]. Помимо диборида титана в структуре сплава 225Т10Р4 идентифицированы (см. рис. 2, табл. 1, спектр б) карбобориды на основе Fe и Тi, предположительно в виде соединений типа $(Fe, Ti)_7(CB)_3$.



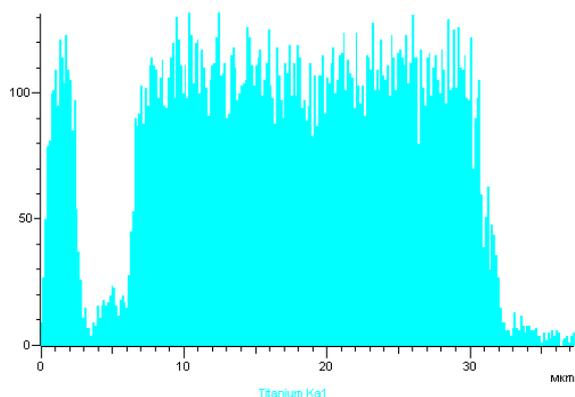
а



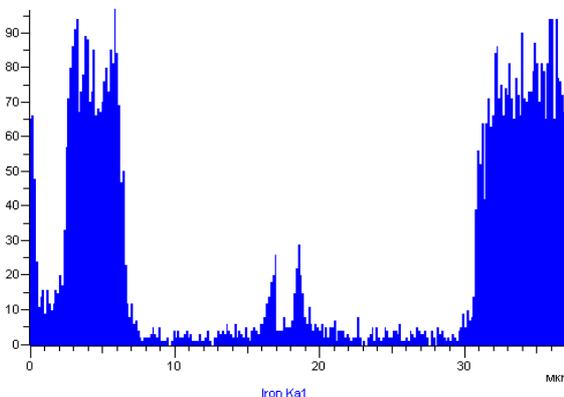
б



в



г



д

Рис. 3. Изменение интенсивностей излучения (а) при движении по поверхности шлифа сплава 225Т10Р4:

б – бор; в – углерод; г – титан; д – железо

Для уточнения полученных данных проводили микрорентгеноспектральный анализ по сечению упрочняющей фазы (рис. 3). В левой части траектории сканирования отмечены пики углерода, бора, титана и железа, что подтверждает кристаллизацию упрочняющей фазы в сплаве 225Т10Р4 в виде карбоборидов.

Дальнейшее движение по траектории сканирования (см. рис. 3, а) в область фазы вытянутой формы показывает рост содержания бора (см. рис. 3, б) и титана (рис. 3, г). Это согласовывается с результатами точечного анализа и указывает на образование упрочняющей фазы TiB_2 высокой микротвердости (32–34 ГПа). Переходя к матрице сплава, наблюдается рост содержания железа (см. рис. 3, д) и углерода (см. рис. 3, в) и уменьшение содержания титана (см. рис. 3, г).

Результаты микрорентгеноспектрального анализа позволили доказать кристаллизацию в наплавленном металле 225Т10Р4 упрочняющей фазы нескольких типов: карбидов, боридов железа и титана, карбоборидов. Однако учитывая сложность кристаллизации металла при упрочнении реальных деталей дорожно-строительной техники, наряду с боридами железа и титана вероятно образование комбинированных упрочняющих фаз.

Фрактографический анализ излома (рис. 4) наплавленного металла 225Т10Р4 позволил идентифицировать его как хрупкий.

Рельеф разрушенной поверхности (рис. 5) содержит типичные для скола признаки. Скол как вид разрушения представляет собой расщепление по определенным кристаллографическим плоскостям, которое происходит в металлах, обладающих низкой способностью к поперечному скольжению. Установлено, что основным элементом морфологии изломов образцов являются ступеньки различных размеров (см. рис. 5), единичные или сложные, ориентированные в множестве направлений.

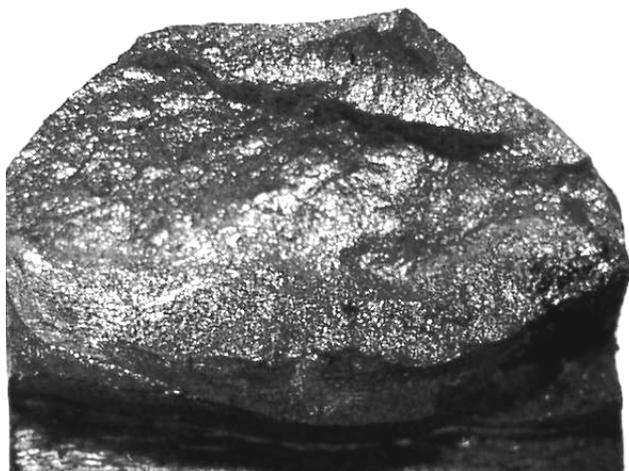


Рис. 4. Макрошлиф поверхности излома материала наплавки 225Т10Р4

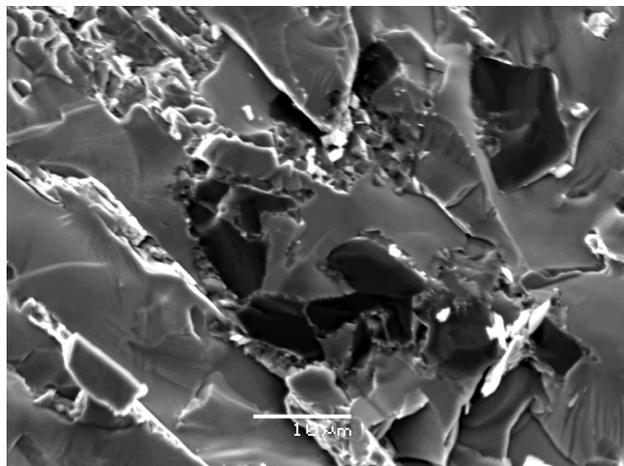


Рис. 5. Микрофрактограмма участка разрушения материала наплавки 225Т10Р4, $\times 2000$

Подобная мелкопластинчатая ступенчатая структура обуславливает направление распространения трещины. Их очагами зарождения, вероятно, являются границы раздела между упрочняющей фазой и матрицей сплава (см. рис. 5), а, следовательно, определяется прочностью их связи. При этом форма и ориентация твердых включений определяет характер разрушения материала. Так, в случае ориентации упрочняющей фазы вытянутой или иглообразной формы параллельно плоскости разрушения, наблюдается скол на поверхности раздела матрица – упрочняющая фаза. При ориентации под некоторым углом разрушение происходит, пересекая её.

Механизм изнашивания поверхности трения идентичен установленной ранее для сплавов с высоким содержанием упрочняющей фазы высокой микротвердости (150X13P3Ф, 180X14P4, 320P5T5X2СН, 270X22PСГ и др.). На поверхности наблюдается лункообразование, что свидетельствует о первостепенном износе менее твердой матрицы сплава, слабо защищенной упрочняющей фазой. Последняя, создавая эффект теневых зон при взаимодействии с абразивом, изнашивается за счет многократного воздействия со стороны абразивных частиц, что приводит к образованию микротрещин и впоследствии её разрушению.

ВЫВОДЫ

1. На основании аналитической оптимизации разработан состав шихты порошковой присадки, обеспечивающий в результате аргонодуговой наплавки металл с содержанием: 2,0–2,4 % С; 8,0–10,0 % Ti; 4,0–4,5 % В, Fe – остальное, обладающий высокими физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами.

2. С применением металлографического и микрорентгеноспектрального количественного анализа поверхностей шлифов и изломов установлено, что структура оптимального сплава содержит 63–65 % избыточной упрочняющей фазы высокой микротвердости (22,0–25,75 ГПа), состоящей из карбидов, боридов железа и титана и карбоборидов. Фрактнографический анализ изломов образцов из сплава 225Т10Р4 позволил идентифицировать его как хрупкий.

3. Испытания на износостойкость в лабораторных и промышленных условиях эксплуатации резцов дорожных фрез из сплава 225Т10Р4 по разработанной технологии показали высокую относительную износостойкость ($\epsilon_{II} = 1,73–1,75$), которая обеспечивается за счет значительной агрегатной твердости (66–68 HRC), высокой микротвердости упрочняющей фазы и матрицы сплава.

4. На основе проведенных исследований получен патент Украины на состав шихтового материала № 34050 (Склад шихти зносостійкої порошкової стрічки на основі системи Fe–Ti–C–B), который может быть рекомендован для наплавки рабочих органов дорожно-строительной техники, эксплуатирующихся в условиях изнашивания закрепленным абразивом с наличием локальных ударных нагрузений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов С. М. Удосконалення методики випробування та аналіз зносостійких матеріалів в умовах зношування закріпленням абразивом / С. М. Попов, Д. А. Антонюк // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2009. – № 4/1(40). – С. 49–56.
2. Попов С. Н. Оптимизация износостойкого наплавочного сплава системы Fe–C–Ti–B для условий изнашивания закрепленным абразивом / С. Н. Попов, Д. А. Антонюк // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2009. – № 1. – С. 93–99.
3. Die Dreistoffe : Titan – Bor – Kohlenstoff und Titan – Bor – Stickstoff / H. Nowotny, C. Benesovsky, C. Brukl, O. Schob. – Mh. : Chem., 1961. – 92, № 2. – P. 403–414.
4. Шурин А. К. Квазитройная система Fe-TiC-TiB₂ / А. К. Шурин, Н. А. Разумова // *Порошковая металлургия*. – 1979. – № 12. – С. 60–64.
5. Астахов Е. А. Исследование процесса фазообразования при детонационном напылении композиционных порошков системы FeTi–B₄C / Е. А. Астахов // *Автоматическая сварка*. – 2003. – № 9. – С. 29–31.
6. Антонюк Д. А. Способ испытания материалов при изнашивании закрепленным асфальтобетонным абразивом / Д. А. Антонюк // *Проблемы трибологии (Problems of Tribology)*. – 2007. – № 2. – С. 71–76.
7. Лепанова О. К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов титана в системах Ti–B и Ti–B–Fe : автореф. дис. на соискание учен. степени канд. техн. наук : спец. 05.17.11 «Технология керамических, силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» / О. К. Лепанова. – Томск, 2000. – 26 с.