

**ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ WC-(Fe-Mn-C) ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ТРЕНИИ**

© 2011 Н.Л. Савченко, И.Н. Севостьянова, С.Н. Кульков

Учреждение Российской академии наук, институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 10.11.2011

В статье представлены результаты исследования эффекта повышения износостойкости поверхности композиционных материалов WC-(Fe-Mn-C), со структурно-неустойчивой связкой, испытанных на трение в интервале скоростей скольжения  $1\div 37$  м/с. Формирование на поверхности фрагментированной структуры способствует эффекту самосмазывания композитов WC-(Fe-Mn-C) при высоких скоростях скольжения.

Ключевые слова: металлматричные композиты, железомарганцовистые сплавы, трибослой, износ.

Развитие современной промышленности связано с необходимостью создания перспективных износостойких композиционных материалов и новых методов их поверхностной обработки для тяжело нагруженных пар трения. В последнее десятилетие разработан новый класс износостойких металллокерамических композиционных материалов на основе тугоплавких карбидов (WC, TiC) со структурно-неустойчивой связкой. В качестве подобного рода связующих компонентов композитов выступают, например, интерметаллиды TiNi, Ni-Al, сталь Гадфильда и др. [1]. Эти материалы, по сравнению с традиционными композитами типа ВК, при том же размере карбидной и связующей фаз ( $1\div 2$  мкм), обладают повышенной предельной деформацией до разрушения, а также более высокой ударной вязкостью и износостойкостью в условиях сухого трения при сохранении высокого уровня прочности. Обычно металллокерамические композиты сохраняют высокую износостойкость при скоростях скольжения до  $\sim 7$  м/с. При больших скоростях скольжения наступает стадия катастрофического износа. Это существенно ограничивает область применения данных материалов в тяжело нагруженных парах трения.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей и механизмов износа композитов на основе тугоплавких карбидов со структурно-неустойчивой связкой при высокоскоростном трении.

---

*Савченко Николай Леонидович, кандидат технических наук старший научный сотрудник.*

*Севостьянова Ирина Николаевна, кандидат технических наук, научный сотрудник.*

*Кульков Сергей Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, зав. лабораторией физики наноструктурных керамических материалов.*

*E-mail: [kulkov@ispms.tsc.ru](mailto:kulkov@ispms.tsc.ru).*

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

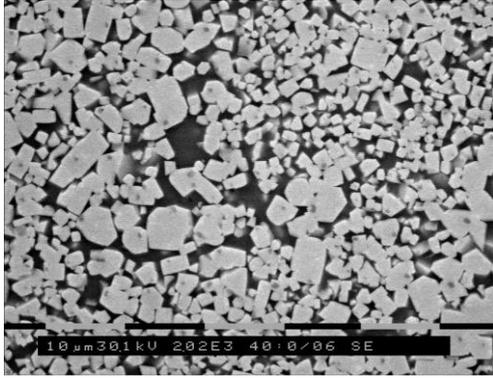
В качестве образцов в работе были использованы композиционные материалы WC – (Fe-Mn-C) с содержанием 80 масс. % упрочняющей фазы (WC), полученные аналогично [2]. Содержание марганца в связующей фазе составляло 4 и 20 масс. %, а содержание углерода составляло 0.8 масс. %. Такое количество марганца в композитах было выбрано в соответствии с [2], где было показано, что изменение количества Mn в составе матрицы от 4 (WC-G4) до 20 (WC-G20) вес.% обеспечивает заметную разницу в фазовом составе связки и дает возможность получить как стабильный аустенит, так и двухфазную ( $\gamma + \alpha$ ) метастабильную связку, что в свою очередь определяет различие в механических свойствах композитов. Композиты с метастабильным аустенитом демонстрируют повышенные значения предела прочности при сжатии и предельной деформации по сравнению с композитом, связка которого не испытывает превращения при нагружении.

По данным металлографии структура композитов WC-G4 и 20 WC-G20 была практически идентична - средний размер зерен WC составлял  $2.7 \pm 0.5$  мкм, а средний размер межкарбидных прослоек –  $1.2 \pm 0.2$  мкм, пористость при этом не превышала 0.5 %. Типичная структура спеченных композитов WC – (Fe-Mn-C) представлена на рис. 1.

Испытания образцов твердых сплавов на трение проводились на универсальной машине трения УМТ-1 (Унитриб) с использованием схемы диск-палец при ступенчатом увеличении скорости в условиях трения без смазки. Контртелом служил диск, изготовленный из литой инструментальной стали, с мартенситной структурой (HRC 63÷65), избыточными карбидами типа  $M_{12}C$  и незначительным количеством остаточного аустенита.

Давление, приложенное к плоской поверхности образцов общей площадью 60 мм<sup>2</sup>, составляло 5 МПа, скорость скольжения варьировалась в пределах от 1 до 37 м/с. Сбор частиц износа проводили

после скоростей скольжения 10, 20 и 37 м/с. Структура, фазовый и элементный состав поверхностей



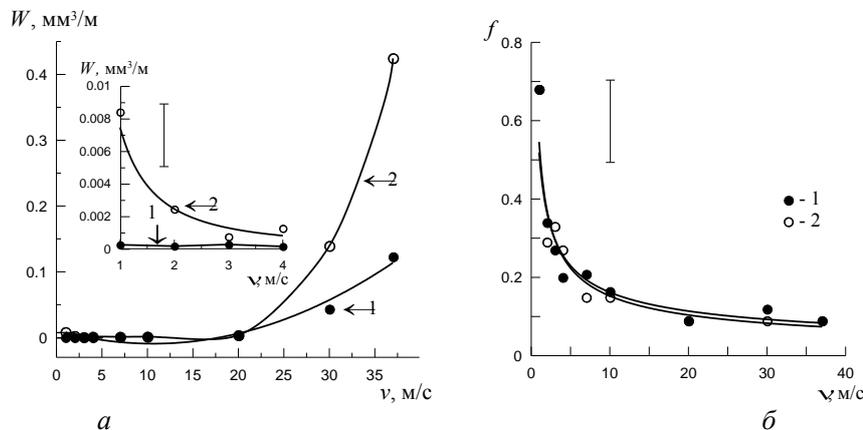
**Рис. 1.** Типичная структура композитов WC – (Fe-Mn-C) до испытаний на трение.

трения и частиц износа исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) с излучением  $CuK\alpha$  на дифрактометре «Дрон-УМ1» и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе «Philips SEM-515», оснащенного микроанализатором EDAX ECON IV, позволяющего проводить микрорентгеноспектральный анализ (МРСА). Съёмка рентгенограмм велась по точкам в интервале углов  $2\Theta$  от 15 до 90 град., а полученные рентгенограммы анализировались с помощью компьютерной программы «RENEX», основанной на оптимизации

отклонения аппроксимирующего профиля от экспериментального.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлены зависимости интенсивности изнашивания для композиционных материалов WC-Г4 и WC-Г20 в диапазоне скоростей скольжения 1 ÷ 37 м/с. Видно, что при низких скоростях (1 ÷ 2 м/с) интенсивность изнашивания композита WC-Г4 ниже, чем у WC-Г20 (рис.2,а,вставка). При увеличении скорости скольжения разница в скорости изнашивания для WC-Г4 и WC-Г20 нивелируется, и до 20 м/с эти значения практически одинаковы. При скоростях скольжения выше 20 м/с, происходит резкий рост интенсивности изнашивания для композитов обоих составов, при этом интенсивность изнашивания WC-80Г20 примерно в 3 раза выше, чем у материала WC-80Г4 (рис.2,а). С увеличением скорости скольжения от 1 до 37 м/с происходит уменьшение коэффициента трения ( $f$ ) для обоих составов с  $\approx 0.7$  до  $\approx 0.08$  (рис.2,б). Наиболее резкое уменьшение  $f$  происходит в диапазоне скоростей скольжения 1 ÷ 4 м/с, при этом, значения коэффициентов трения в обоих исследуемых композитах при каждой фиксированной скорости скольжения примерно одинаковы по величине.



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности изнашивания (а) и коэффициента трения (б) композитов WC-(Fe-Mn-C) от скорости скольжения: 1 – WC-Г4; 2 – WC-Г20.

Как ранее было показано в [3] причиной более высокой износостойкости композита WC-Г4 при низких скоростях скольжения является наличие в его стальной связке метастабильного аустенита и её двухфазный ( $\alpha+\gamma$ ) состав. Причина повышенной износостойкости композита WC-80Г4 при высоких скоростях скольжения (выше 10 м/с) до конца не выяснена, поэтому были проведены исследования WC-Г4 и WC-Г20, испытанных при скоростях скольжения до 37 м/с.

Исследование поверхностей трения композитов методами РЭМ и МРСА после испытания образцов в диапазоне скоростей скольжения от 10 до 37 м/с

показало следующее: поверхности трения композитов независимо от содержания марганца в стальной матрице имели структурные неоднородности в виде серых и белых полос, направление которых совпадало с направлением скорости скольжения (рис.3,а). Белые полосы, при подробном изучении, представляют собой области скопления зерен карбида вольфрама. Рельеф поверхности трения имел в своем составе несплошности, вырванные участки. В основном такие дефекты геометрически находились на месте бывших серых полос. На поверхностях трения композитов после испытания в диапазоне скоростей скольжения 10 ÷ 20 м/с наблюдалось фор-

мирование трещин, расположенных перпендикулярно поверхности трения, (рис.3,б). Расстояние между трещинами составляло 600-800 мкм. После скоро-

стей скольжения выше 20 м/с трещин на поверхности трения зафиксировано не было.

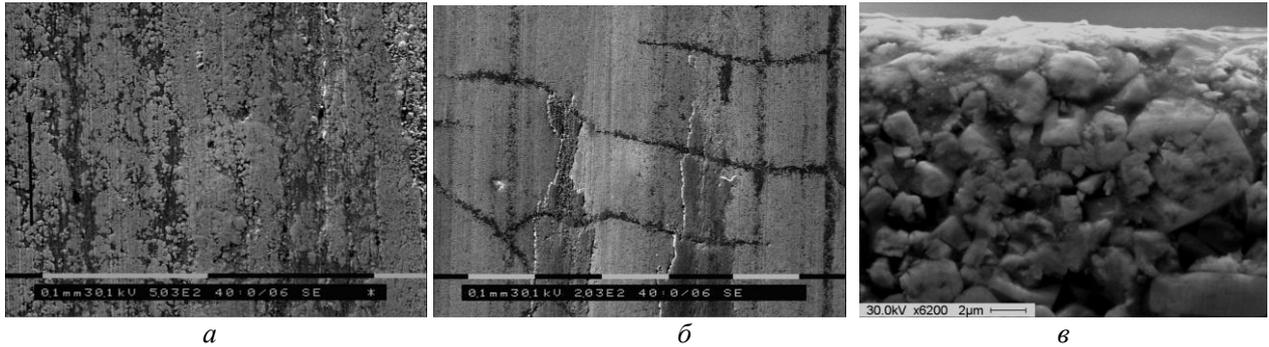


Рис. 3. (а, б) Типичные изображения РЭМ поверхности трения композитов после испытаний на высокоскоростное трение по стальному диску, (в) Приповерхностные области композитов.

Исследование приповерхностных областей методом РЭМ показало, что при скоростях скольжения 10-20 м/с формируются поверхностные слои, содержащие области с измельченными зёрнами карбида вольфрама до размера порядка 0.5÷1 мкм (рис. 3,в). Толщина этих слоев составляет около 10÷20 мкм, при этом, по данным МРСА элементный состав таких областей материала соответствует составу серых полос на поверхности трения.

По данным МРСА элементный состав поверхностей трения композитов по соотношению основных химических элементов (вольфрам, железо, марганец) практически совпадает с составом исходных композитов. Кроме того, в состав поверхностей трения и частиц износа входят такие элементы как ванадий, хром, никель и другие элементы, содержащиеся в стальном контртеле в количестве 1-3 %. Белые участки обогащены вольфрамом, по сравнению с составом исходного композита. Темно-серые участки имеют в составе больше железа, по сравнению с составом исходного композита, при

этом элементный состав этих участков практически такой же, как и у частиц износа.

Характерный вид частиц износа представлен на рис.4,а. По морфологическому строению частицы износа условно можно разделить на 2 типа: «пластинчатые» частицы, края которых имеют угловатую форму и частицы, неправильной «округлой» или «сфероидной» формы размером около 100 мкм, представляющих собой конгломерат сфероидных образований размерами 2÷20 мкм. Количественный анализ частиц износа показал, что средний размер частиц композитов обоих составов уменьшается в зависимости от увеличения скорости скольжения (рис. 4,б), при этом средний размер частиц в композитах WC-Г4 при всех фиксированных скоростях скольжения меньше, чем в WC-Г20.

По данным МРСА частицы износа обогащены железом и кислородом по сравнению с поверхностями трения, при этом частицы «сфероидной» формы по соотношению химических элементов наиболее близко соответствуют оксиду FeWO<sub>4</sub>.

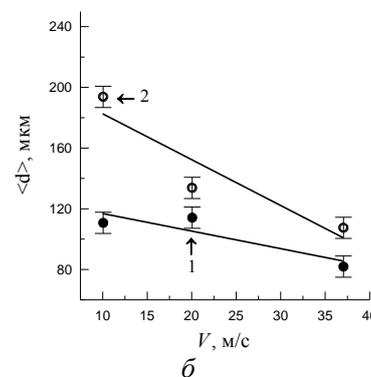
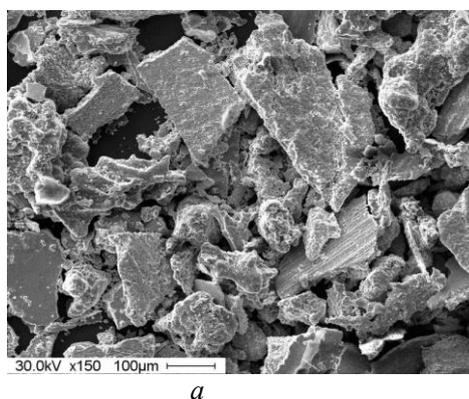
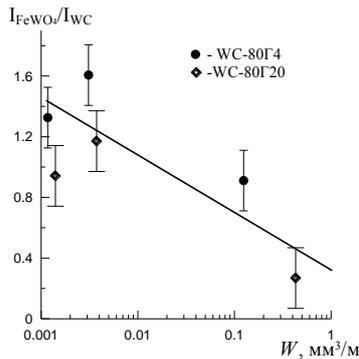


Рис.4. (а) Характерный вид частиц износа; (б) Зависимость среднего размера частиц износа от скорости скольжения: 1 – WC-Г4; 2 – WC-Г20.

Исследование фазового состава поверхностей трения и частиц износа композитов обоих составов методом РСА показало, что независимо от скорости

трения и состава композитов, в них присутствует карбид вольфрама, аустенит связки ( $\gamma$  - фаза) и сложный оксид FeWO<sub>4</sub>. Содержание FeWO<sub>4</sub> в ос-

колках изнашивания намного выше, чем на поверхности трения, при этом сохраняется тенденция его уменьшения с увеличением скорости скольжения. Количество формирующегося  $FeWO_4$  в частицах износа коррелирует с величиной интенсивности изнашивания исследуемых композитов, при этом его увеличение приводит к уменьшению интенсивности изнашивания (рис.5). Кроме того, появление  $FeWO_4$  на поверхности трения и в осколках износа исследуемых композитов в диапазоне скоростей скольжения 10÷37 м/с, возможно, является одной из причин уменьшения коэффициента трения (рис.2,б).



**Рис.5.** Зависимость суммарной интенсивности рентгеновских пиков  $FeWO_4$ , отнесенной к суммарной пиковой интенсивности рентгеновских пиков WC в частицах износа, от интенсивности изнашивания композитов WC – Г4 и WC – Г20 после испытаний при разных скоростях скольжения.

Из рис.5 видно, что количество формирующегося сложного оксида  $FeWO_4$  на поверхности трения и в частицах износа для композитов WC-Г4 всегда выше, чем в случае композита WC-Г20 (при одинаковых скоростях трения)

Исследование параметров тонкой кристаллической структуры, а именно размеров областей когерентного рассеяния (ОКР,  $D$ ) выявили значительное уменьшение  $D_{WC}$  как на поверхности трения, так и в осколках изнашивания, по сравнению с исходными композитами до трения (таблица). Это означает, что на субмикронном уровне наблюдается фрагментация структурных составляющих частиц износа: происходит сильное уменьшение  $D_{WC}$  до 11÷15 нм (размер ОКР карбида вольфрама в исходных композитах до испытаний составлял 80 нм), что было сопоставимо с  $D_{WC}$  на поверхности трения. Размер областей когерентного рассеяния оксида  $FeWO_4$  в частицах износа WC-Г4 составляет 23÷28 нм, а в WC-Г20 - 18÷20 нм (таблица).

Из таблицы также следует, что имеет место изменение соотношения пиковых интенсивностей дифракционных максимумов  $I_{(100)}/I_{(101)}$  карбида вольфрама на поверхности трения при скоростях скольжения 10 и 20 м/с. После скорости 37 м/с на поверхности трения, а также в частицах износа после испытаний при всех скоростях скольжения соотношение пиковых интенсивностей дифракционных максимумов  $I_{(100)}/I_{(101)}$  WC практически не отличается от данных для полированной поверхности исходного композита до трения.

**Таблица.** Данные по изменению размера областей когерентного рассеяния (ОКР) в карбиде вольфрама ( $D_{WC}$ ), оксиде  $FeWO_4$  ( $D_{FeWO_4}$ ) и соотношению пиковых интенсивностей  $I_{(100)}/I_{(101)}$  WC после трения при разных скоростях скольжения

$V$ , м/с	$D_{WC}$ на поверхности трения, нм	$D_{WC}$ в частицах износа, нм	$D_{FeWO_4}$ на поверхности трения, нм	$D_{FeWO_4}$ в частицах износа, нм	$I_{(100)}/I_{(101)}$ WC на поверхности трения	$(100)/(101)W$ C в частицах износа
WC-Г4						
Исх.	78				1	
10	18,55	11,56	19	28,17	1,28	0,94
20	24,63	13,95	20	23,9	1,43	1
37	23,2	14,1	28	28	1,05	1,09
WC-Г20						
Исх.	80				1	
10	20,11	10,93	26	18,2	1,31	0,89
20	19,55	12,9	33	18,46	1,63	0,9
37	19,05	18,9	-	19,8	1,01	0,82

Обычно при высоких скоростях скольжения действуют одновременно несколько механизмов изнашивания. Основные из них - это окислительный износ и пластическая деформация сильно разогретой поверхности [3]. Наблюдаемое перераспределение интенсивности между дифракционными рентгеновскими линиями  $I_{(100)}/I_{(101)}$  WC (таблица) может быть

связано с пластической деформацией поверхностных слоев, которая проявляется в формировании структур с предпочтительной кристаллографической ориентацией. Отсутствие предпочтительной кристаллографической ориентации на поверхности трения композитов после трения при скорости 37 м/с, по-видимому, связано с тем, что при скоростях

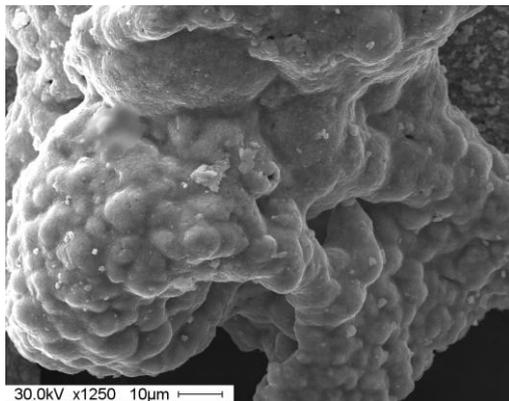
скольжения 10 и 20 м/с процесс износа композитов происходит за счет формирования и удаления фрагментированного слоя, содержащего  $\text{FeWO}_4$  т.е. механизм изнашивания окислительный, причем он характеризуется малой степенью износа. При скорости 37 м/с механизм изнашивания за счет пластической деформации поверхности доминирует над окислительным изнашиванием, что приводит к перемешиванию возникающих оксидных пленок  $\text{FeWO}_4$  и частей деформированного материала, а карбидные зерна хаотически разориентированы, как и в исходном состоянии до трения.

По всей видимости, сложный оксид  $\text{FeWO}_4$  образовавшийся на поверхности трения, это продукт термомеханического перемешивания исследуемых композитов и материала контртела с одновременным окислением трущихся поверхностей. В случае, когда процесс износа композитов происходит за счет формирования и удаления слоя, содержащего  $\text{FeWO}_4$ , имеет место изнашивание с небольшой интенсивностью, а в том случае, когда пластическая деформация опережает формирование  $\text{FeWO}_4$ , процесс износа становится катастрофическим и интенсивность изнашивания резко увеличивается.

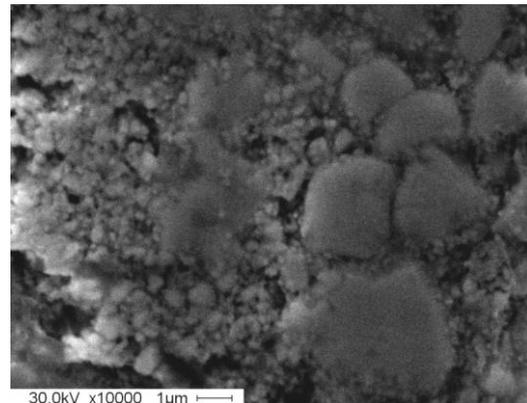
Необходимо заметить, что в литературе информация о формировании оксида  $\text{FeWO}_4$  на поверхностях трения и о его положительном влиянии на из-

носостойкость и коэффициент трения практически отсутствует, кроме работ по исследованию процессов трения композита WC-сталь Гадфильда по стали [3]. Вместе с тем,  $\text{FeWO}_4$  по температуре плавления, а так же по типу и параметрам кристаллической решетки очень близок к известному оксиду  $\text{ZnWO}_4$ , который широко используют в качестве твердой высокотемпературной смазки в различных парах трения [4].

Как показано на рис.6,а, «сфероидные» частицы износа представляют собой сложные конгломераты из частиц двух масштабов - микронного и субмикронного размера. На поверхности трения композита после термического травления также можно видеть многочисленные скопления «сфероидных» агломератов с широкой дисперсией по размерам, рис. 6, б. Видно, что размер сферических частиц на поверхности трения варьируется в пределах от 0,2 до 10 мкм. По-видимому, часть «сфероидных» частиц износа, содержащих  $\text{FeWO}_4$ , остаётся в зоне трения при воздействии температуры и нагрузки и разрушается на составные части, и дисперсные округлые частицы, возникающие при этом, служат высокотемпературной смазкой композитов WC-(Fe-Mn-C), входя в состав их фрагментированных при трении поверхностных слоёв.



а



б

**Рис. 6.** Морфологическое строение частиц износа «сфероидной» формы (а); изображение РЭМ поверхности трения композитов после испытания на трение и последующего отжига в вакууме при температуре 750°C в течение 20 минут (б).

Таким образом, формирование оксида  $\text{FeWO}_4$  является характерной особенностью высокоскоростного сухого трения по стали материалов системы WC-(Fe-Mn-C) с высоким содержанием упрочняющих частиц карбида вольфрама, как и в случае композита WC-сталь Гадфильда в [3]. При этом образование сложного оксида на поверхности трения WC-(Fe-Mn-C) способствует снижению их коэффициента трения и повышению износостойкости в условиях высокоскоростного трения. Можно сказать, что материалы WC-(Fe-Mn-C) проявляют свойства самосмазывающихся композитов.

Тот факт, что износостойкость WC-Г4 при скоростях скольжения выше 20 м/с значительно выше, чем в композите WC-Г20 (рис. 2а) может быть обусловлено лучшим перемешиванием возникающего сложного оксида  $\text{FeWO}_4$  со связкой композита WC-Г4, содержащей в своем составе  $\alpha$ -железо, которое, как известно [5], при высоких температурах имеет меньшую твердость, чем  $\gamma$ -фаза. По всей видимости, в этом случае крупные частицы износа дольше остаются в зоне трения для WC-Г4, чем в случае WC-Г20 и, соответственно, разрушаются до более мелкого размера. Самосмазывающийся эффект в случае WC-Г4 действует более эффективно и износостой-

кость такого композита выше, по сравнению с WC-Г20.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При трении по стальному диску в диапазоне скоростей от 1 до 37 м/с и давлении 5 МПа композит WC-Г4 имеет преимущество в износостойкости, по сравнению с WC-Г20, при малых и высоких скоростях скольжения.

2. Обнаружен эффект повышения износостойкости композиционного материала WC-(Fe-Mn-C) со структурно-неустойчивой связкой, за счет формирования на поверхности фрагментированной структуры, состоящей из смеси дисперсных частиц карбида вольфрама, связки композита и сложного оксида на основе  $FeWO_4$ , которая обуславливает эффект самосмазывания при высоких скоростях скольжения.

3. Обнаружено, что при трении композита WC-Г4, с двухфазной ( $\gamma + \alpha$ ) структурой связки средний размер образующихся частиц износа больше, чем у композита WC-Г4 со связкой из аустенита.

4. Рентгеновские данные показали, что в поверхностных слоях происходит дробление карбидных зерен и появление текстуры (с предпочтительной ориентацией зерен WC), что свидетельствует о су-

щественной пластической деформации поверхностных слоев композита.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-08-98082-р\_сибирь\_а)*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кульков С.Н., Гнюсов С.Ф. Карбидостали на основе карбидов титана и вольфрама. - Томск: НТЛ, 2006. 240 с.
2. Севостьянова И. Н. Влияние термической обработки и состава матрицы на формирование физико-механических свойств твердых сплавов WC-(Fe-Mn-C) / И. Н. Севостьянова, С.Ф. Гнюсов, А.П. Гармс, С.Н. Кульков // Перспективные материалы. 1998. № 4. С. 37-41.
3. Савченко Н.Л. Особенности высокоскоростного изнашивания композиционного материала WC-сталь 110Г13 в трибоконтакте с литой инструментальной сталью / Н.Л. Савченко, С.Ф. Гнюсов, С.Н. Кульков // Трение и износ. 2009. Т.30. № 1. С. 64-71
4. Кондратюк, Г.Г. Луценко, О.Г. Касаткин // Металлы. 1986. № 2. С. 123 – 127.
5. Семенов А.П. Высокотемпературные твердые смазочные вещества // Трение и износ. 2007. №5. С. 525-538.
6. Винокур Б.Б. Влияние содержания С и Mn на свойства высокомарганцевистой стали / Б.Б. Винокур, С.Е.

### SURFACE FRAGMENTATION OF WC - (FE-MN-C) MMC AT THE HIGH-SPEED FRICTION

N. Savchenko, I. Sevostyanova, S. Kulkov

Scientific research institution - Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS), Tomsk

In article results of research of effect of increase of wear resistance of a surface of composite materials WC - (Fe-Mn-C), with the structurally-unstable binder, tested for a friction in the range of sliding speeds of 1-37 m/s are presented. Formation on a surface the fragmentation structures promotes self-lubricating effect of WC - (Fe-Mn-C) composites at high speeds of sliding.

Key words: MMC, iron and manganese containing alloys, MML, wear

---

*Savchenko, Nikolai Leonidovich volkov, candidate of technical sciences, senior researcher.*

*Sevost'yanova Irina Nikolaevna, candidate of technical sciences, the scientific employee.*

*Kulkov Sergey Nikolaevich, doctor of physico-mathematical sciences, professor, head of laboratory of the phi-rates nanostructured ceramic materials. E-mail: kulkov@ispms.tsc.ru.*