

Особливості структури карбідосталі із зміцненням карбідами хрому, що утворюються при гарячому пресуванні

О. М. Шевченко

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: omshev@ukr.net

Одержано хромову карбідосталь із застосуванням синтезу карбідів в ході гарячого пресування. Проведено дослідження структури методами рентгенофазового і мікрорентгеноспектрального аналізу, світлової, електронно-просвічуючої та растрової мікроскопії, а також вимірювання мікротвердості структурних складових. Показано присутність в структурі карбідосталі двох типів карбідів: більших за розміром округлої форми, що переважно мають склад Cr_3C_2 , та колоній евтектоїдних тонкопластинчастих карбідів $(Cr, Fe)_7C_3$. Карбідна фаза є досить дисперсною, особливо в структурі евтектики, що забезпечує високі зносостійкі властивості карбідосталі даного способу одержання.

Ключові слова: карбідосталь, карбіди хрому, гаряче пресування.

Карбідосталі — це зносостійкі композиційні матеріали, що складаються з пластичної матриці та рівномірно розподілених в ній частинок дисперсних зміцнювальних фаз, переважно карбідів, на яких концентрується тиск, що забезпечує опір злипанню та низький коефіцієнт тертя [1, 2]. Але їх зносостійкість залежить від взаємодії карбідів з основою та дисперсності карбідних включень. Традиційний спосіб отримання карбідосталей — спікання пресовок із суміші порошоків сталі та карбіду, на жаль, не завжди забезпечує надійний їх зв'язок, який обумовлює властивості карбідосталі.

У зв'язку з цим увагу звернуто на матеріали з залізної матриці та карбіду хрому, що при певному співвідношенні компонентів (~30% Cr_3C_2) утворюють евтектику і дозволяють проводити спікання в присутності рідкої фази. У попередніх дослідженнях хромову карбідосталь одержували з суміші порошоків нержавіючих сталей X18N15, X23N18 та Cr_3C_2 [3, 4]. Взаємодії цього карбіду з основою, а також структуроутворенню хромових карбідосталей присвячено досить багато робіт [3—6].

Нами [7, 8] запропоновано виготовлення хромової карбідосталі методом гарячого пресування з використанням як вихідних матеріалів порошоків феросплаву X30 та графіту, що дає можливість синтезувати карбіди безпосередньо при компактуванні. Завдяки цьому поліпшуються взаємозв'язок карбідів з основою та дисперсність структури. Визначено режими отримання карбідосталі, її термообробки. Однак залишаються недостатньо вивченими механізми утворення і перетворення карбідів, їх морфологія, взаємодія з металічною матрицею. Тому мета даної роботи — дослідити структурні особливості хромової карбідосталі даного способу одержання та їх вплив на функціональні властивості.

© О. М. Шевченко, 2015

За основу був взятий порошок Х30 виробництва БЗПМ, що містить (% (мас.)): 29,2 Cr, 1,49 O, 0,38 C, 0,21 N, ~0,2 Si, $\geq 0,1$ Mn, $\leq 0,1$ Ni (близький за складом до феритної хромистої нержавіючої сталі 15X28 ГОСТ 5632-2014). До цього порошку додавали графіт, кількість якого розраховували таким чином, щоби весь хром був зв'язаний у карбід Cr_3C_2 . Змішування проводили з додаванням 5%-ного розчину гліцерину у спирт, після чого суміш висушували та гранулювали. З підготовленої суміші методом гарячого пресування ($P = 2$ ГПа) при температурі 1200—1250 °С і витримці 10—20 хв одержано зразки карбідосталі. Для матеріалу, отриманого по режиму — 1200 °С 10 хв, був застосований додатковий дифузійний відпал: нагрів до 1100 °С з піччю, витримка 5 год, охолодження на повітрі (зразок був запаяний у кварцову ампулу з відкачкою вакууму до 13,3—1,3 Па).

Спільна дія температури та тиску в процесі гарячого пресування значно посилює процеси масопереносу. При цьому утворюються перехідні фази та структури внаслідок перерозподілу компонентів. Вже при температурі 1200 °С та витримці 10 хв завдяки дифузії вуглецю у залізохромову матрицю, що має об'ємно-центровану ґратку, на поверхнях контакту частинок порошку феросплаву Х30 та графіту з'являється карбід хрому Cr_3C_2 та γ -фаза за рахунок збіднення металевої матриці хромом, про що свідчать відповідні лінії на рентгенограмі (рис. 1, *a*).

Можна припустити наявність у зразках залишків вільного вуглецю, який неможливо виявити через низьку інтенсивність його рентгенівських ліній, а також слідів карбіду хрому Cr_7C_3 . Найбільш інтенсивні лінії Cr_7C_3 майже співпадають з першими інтенсивними лініями γ - та α -фаз і перекриваються ними. До того ж лінії (211) Cr_3C_2 та (411) Cr_7C_3 дуже близькі, і

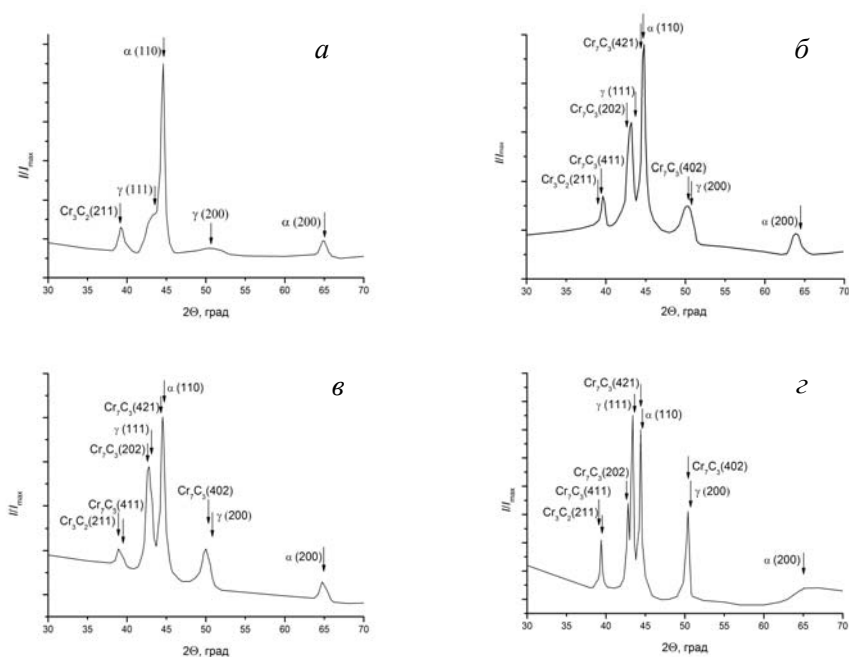


Рис. 1. Дифрактограми карбідосталі за різних режимів гарячого пресування та після термообробки: гаряче пресування при 1200 °С, 10 хв (*a*); 1200 °С, 20 хв (*b*); 1250 °С, 10 хв (*v*); *z* — дифузійний відпал (1100 °С, 5 год) матеріалу, одержаного за 1200 °С, $\tau = 10$ хв.

оскільки перша лінія Cr_3C_2 має явно виражену асиметрію з більших кутів, це також можна вважати доказом присутності більш низького карбіду.

При збільшенні температури або витримки (1200 °С, 20 хв та 1250 °С, 10 хв) вже з'являються і стають інтенсивнішими лінії карбіду хрому Cr_7C_3 (рис. 1, б, в). А після додаткового дифузійного відпалу інтенсивність ліній карбідів на рентгенограмі ще зростає (рис. 1, з) за рахунок виділення вторинних карбідів, а також карбідних перетворень. При цьому уширення рентгенівських ліній зменшується, що свідчить про зняття внутрішніх напружень в результаті відпалу.

Одержаний матеріал має склад, близький до евтектичного. Тому, вірогідно, гаряче пресування при температурах 1200—1250 °С протікає у присутності невеликої кількості рідкої фази, що безперервно з'являється та зникає у місцях контакту частинок протягом витримки внаслідок дифузії, синтезу карбідів та утворення евтектики. Результати досліджень показали, що мікроструктура карбідосталі складається переважно з ділянок карбідної евтектики (рис. 2, а). Це підтверджується також даними ВДТА [7]. Структура, одержана гарячим пресуванням при температурі 1250 °С, мало змінилася порівняно з гарячим пресуванням при 1200 °С за витримки, що була застосована. Твердість при цьому складала 44—48 HRC.

Після відпалу твердість зросла до 52—55 HRC. Структурні складові евтектики збільшилися та більш чітко вирізняються. Можна стверджувати, що з підвищенням тривалості ізотермічної витримки відбувається коагуляція та розростання евтектичних колоній. Крім пластинчастих та зернистих карбідів хрому, присутня α -фаза у вигляді прошарків хромистого фериту карбідної евтектики і невеликих ділянок мартенситу, а також аустеніт з дисперсними виділеннями вторинних карбідів та залишки графіту.

Особливістю мікроструктури одержаної хромової карбідосталі є наявність дисперсних вторинних карбідів у ділянках аустеніту, збагачених вуглецем, що виділяються з пересиченого твердого розчину і рівномірно розподілені у металевій матриці, які можна виявити тільки методами електронної мікроскопії. Виділення вторинних карбідів мікронного розміру в структурі хромової карбідосталі проявляється у вигляді ефекту дисперсійного зміцнення металевої основи. Тому для уточнення карбідного складу, а також механізмів утворення карбідів виконано електронно-мікроскопічні дослідження (рис. 3). Приготування зразків з карбідосталі для подібних досліджень складалося з електрополірування та іонного травлення.

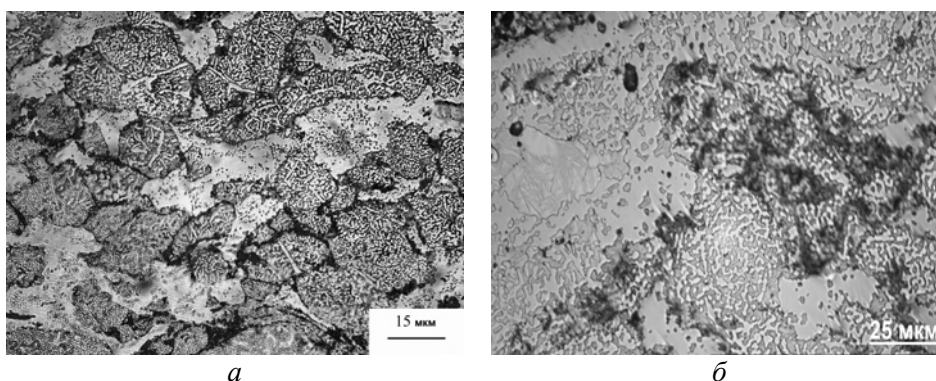


Рис. 2. Структура карбідосталі з карбідами хрому, одержаної гарячим пресуванням (а) та після дифузійного відпалу (б).

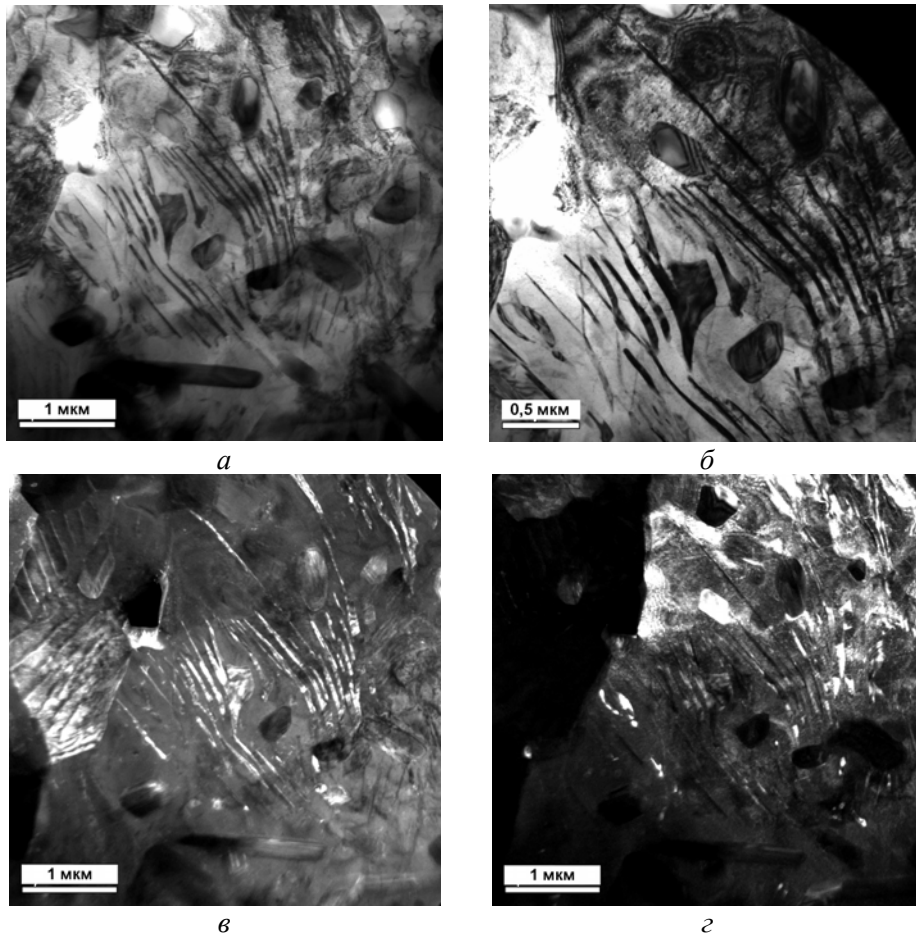


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення структури хромової карбідосталі: *а, б* — світлопольне зображення; *в* — темне поле в рефлексі (411) Cr_7C_3 ; *г* — темне поле в рефлексі (110) $\alpha\text{-Fe}$ (крім $\alpha\text{-Fe}$, світяться карбіди Cr_3C_2).

На рис. 3 представлено структуру карбідосталі у світлому полі, а також темнопольні зображення в рефлексах карбідів та основи. Треба відзначити присутність в структурі двох різновидів карбідів — більш крупних овальної форми з досить чіткою огранкою та у вигляді тонких евтектоїдних пластин, що утворюють колонії. Окремі карбідні частинки знаходяться як на границі, так і в середині зерна, а пластини ростуть переважно від границь зерен або проростають крізь великі карбідні частинки, виходячи з їх кутів чи відповідних граней. При зйомці в темному полі видно, що великі частинки карбідів являють собою Cr_3C_2 , але з фрагментованою та частково перетвореною на Cr_7C_3 структурою. Тонкі пластини складаються з фрагментів переважно Cr_7C_3 і рештків Cr_3C_2 (рис. 3, *в, г*). Із застосуванням спеціальної програми обробки зображень структур визначено розміри карбідів: більші овальної форми $\sim 0,5$ мкм, товщина пластин ~ 25 нм, а середня відстань між ними у колоніях — $50\text{—}60$ нм.

При зйомці зразків після відпалу на растровому електронному мікроаналізаторі в режимі "сонтро", Cr-, Fe- та C-випромінюваннях, а також

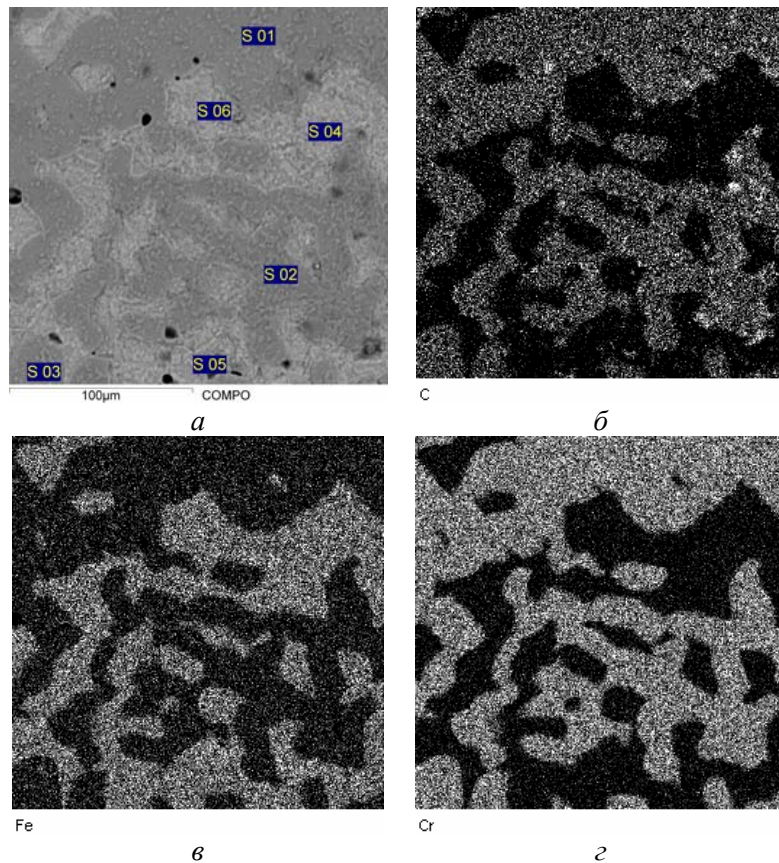


Рис. 4. Растрове електронно-мікроскопічне зображення структури одержаної карбідосталі та її рентгеноспектральний аналіз: *a* — зйомка в режимі "compo"; *б–г* — у випромінюваннях вуглецю, заліза та хрому відповідно.

Структурні складові хромової карбідосталі після термообробки та їх мікротвердість (дані мікрорентгеноспектрального аналізу)

Структурна складова	Вміст елементу, % (мас.)			Мікротвердість, ГПа
	C	Cr	Fe	
Карбідна (S 01-03)	8,4—10,8	44,8—46,6	43,9—46,6	17
Металева (S 04-06)	4,7—5,2	10,0—11,7	83,6—84,9	8—10

при рентгеноспектральному аналізі різних ділянок мікроструктури виявлено, що майже весь вуглець зв'язаний з хромом у карбіди. В структурі можна також побачити невелику кількість мікроскопічних пор та графітних залишків (рис. 4, *a, б*). Був проведений кількісний аналіз в точках високо- та низькохромистих ділянок структури дослідної карбідосталі (таблиця).

При цьому відношення атомних долей металу до вуглецю $Me : C$ складає 2,1 (S 01-03) та 4,1 (S 04-06). Слід зазначити, що у карбідах хрому це відношення складає відповідно: Cr_3C_2 — 1,5; Cr_7C_3 — 2,3; $Cr_{23}C_6$ — 3,8.

Метастабільний карбід хрому Cr_3C_2 не має області гомогенності і практично не розчиняє в собі заліза, він зберігає свою ромбічну ґратку, якщо вміст заліза не перевищує 6—7% [3]. Розміри первинних карбідів хрому, що утворилися в процесі одержання матеріалу, під час відпалу збільшуються за рахунок часткової перекристалізації вищого карбїду хрому Cr_3C_2 у Cr_7C_3 та розчинення атомів заліза в останньому і утворення складного карбїду $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$. Мікротвердість при цьому змінюється від 20 до 15 ГПа в залежності від їх складу, зокрема від співвідношення хрому та заліза. Металева складова являє собою високовуглецевий ферохром. Можна припустити, що поодинокі невеликі карбїди, що залишилися у ділянках з високим вмістом заліза, розчиняючись в основі, зазнають подальшого карбїдного перетворення у більш низький карбід хрому Cr_{23}C_6 , що також може розчиняти в собі залізо.

Таким чином, карбїдна фаза в синтезованій при гарячому пресуванні вихідних компонентів хромовій карбїдосталі містить окремі відносно крупні карбїди, а також входить до складу евтектики (переважно). В отриманій карбїдосталі за короткочасної ізотермічної витримки при гарячому пресуванні в карбїдній складовій, крім Cr_7C_3 , залишається присутнім також вищий метастабільний карбід Cr_3C_2 , який не про взаємодіяв з основою. Карбїдна фаза представляє собою суміш карбїдів хрому: вищого Cr_3C_2 (у вигляді фрагментів округлих більш крупних та тонких пластинчастих карбїдів) і складного $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$. Карбїдні частинки дуже дисперсні: округлі розміром $\sim 0,5$ мкм, пластинчасті товщиною ~ 25 нм. Результати випробувань на зносостійкість показали, що отримана хромово карбїдосталь в тих самих умовах має досить високі триботехнічні характеристики, що перевищують по досліджуваним показникам твердий сплав ВК8. При швидкості обертання $v = 15$ м/с і шляху тертя $l = 25$ км коефіцієнт тертя ВК8 складає 0,36, а досліджуваної карбїдосталі — 0,32; втрата маси ВК8 — $0,575 \cdot 10^{-3}$ г/км, карбїдосталі — $0,556 \cdot 10^{-3}$ г/км. Злипання та викришування відсутні. Даний спосіб одержання хромової карбїдосталі — синтез при гарячому пресуванні з вихідних компонентів (ферохрому та графіту) — є досить простим та відносно дешевим. Він забезпечує дисперсність та надійний зв'язок структурних складових карбїдосталі і, як наслідок, високі службові характеристики, що робить її конкурентоздатною до зносостійких твердих сплавів.

1. *Гуревич Ю. Г.* Карбидостали / Ю. Г. Гуревич, В. К. Нарва, Н. Р. Фраге. — М. : Металлургия, 1988. — 144 с.
2. *Шевченко О. М.* Карбидостали. Виды и способы их получения (Обзор) // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2011. — Вып. 20. — С. 51—64.
3. *Чепелева В. П.* Формирование структуры карбидохромового сплава эвтектического типа при спекании // Порошковая металлургия. — 1981. — № 8. — С. 55—59.
4. *Маслюк В. А.* Стойкие к износу и коррозии материалы типа карбидосталей с различными матрицами / В. А. Маслюк, С. Г. Напара-Волгина // Там же. — 1999. — № 9/10. — С. 108—114.
5. *Власюк Р. З.* Растворение карбида Cr_3C_2 в железной матрице / [Р. З. Власюк, В. Б. Деймонтович, А. А. Мамонова, И. Д. Радомысельский] // Там же. — 1981. — № 10. — С. 26—30.

6. Яковенко Р. В. Растворение карбида хрома Cr_3C_2 в стали X17H2 при спекании / [Р. В. Яковенко, В. А. Маслюк, А. Н. Грипачевский, В. Б. Деймонтович] // Порошковая металлургия. — 2011. — № 3/4. — С. 75—83.
7. Шевченко О. М. Структурні основи створення хромової карбідосталі евтектичного типу з підвищеною зносостійкістю // Доповіді НАНУ. — 2013. — № 5. — С. 104—110.
8. Шевченко О. М. Карбідні перетворення в процесі одержання хромової карбідосталі евтектичного типу/ [О. М. Шевченко, Г. О. Максимова, М. І. Даниленко и др.] // Там же. — 2015. — № 6. — С. 83—91.

Особенности структуры карбидостали с упрочнением карбидами хрома, синтезированными при горячем прессовании

О. М. Шевченко

Получена хромовая карбидосталь синтезом карбидов в ходе горячего прессования. Проведены исследования структуры методами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализ, световой, электронно-просвечивающей и растровой микроскопии, а также измерение микротвердости структурных составляющих. Показано присутствие в структуре карбидостали двух типов карбидов: больших по размеру округлой формы, которые преимущественно имеют состав Cr_3C_2 , и колонии эвтектидных тонкопластинчатых карбидов $(Cr, Fe)_7C_3$. Карбидная фаза довольно дисперсна, особенно в структуре эвтектики, что обеспечивает высокие износостойкие свойства карбидостали данного способа получения.

Ключевые слова: карбидосталь, карбиды хрома, горячее прессование.

Features of the carbide steel structure, hardening by chromium carbides that synthesized during hot pressing

O. M. Shevchenko

The chromium carbide steel has been obtained by carbides synthesis on hot-pressing. The investigation of its structure was made by the methods of X-ray and spectrum microanalysis, light and electron transmittion microscopy, microhardness measurements of the structural components. The presence of two types of carbides was shown: larger with oval shape - Cr_3C_2 and eutectic thin plate carbides $(Cr, Fe)_7C_3$. The carbide phase is dispersed enough, especially in the eutectic structure, and it provides the carbide steel of this way obtaining to be high wear resistant.

Keywords: carbide steel, chromium carbides, hot pressing.