

Карбидостали. Виды и способы их получения (Обзор)

О. М. Шевченко

Рассмотрен новый класс износостойких материалов — карбидостали. Проанализированы все основные существующие способы их получения. Сделан акцент на появившихся в последние годы видах данных материалов. Описаны особенности структурообразования и процессов, происходящих в них при спекании в присутствии жидкой фазы. Намечены перспективы дальнейшего развития карбидосталей.

Ключевые слова: карбидосталь, карбиды, жидкофазное спекание.

Карбидостали представляют собой композиционные материалы, состоящие из зерен карбида с массовой долей от 10 до 70%*, равномерно распределенных в стальной матрице. Получение и исследование их началось в 70-х годах, а с 80-х годов — опытно-промышленное производство. Результаты разработки и исследований данных материалов обобщены в монографии [1] и обзоре [2].

По своим свойствам карбидостали занимают промежуточное положение между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами. В связи с относительной простотой получения и невысокой стоимостью их применяют взамен твердых сплавов при изготовлении штампового и режущего инструмента. Эти материалы используются также для различных конструктивных деталей, подвергающихся интенсивному износу, работающих при высоких температурах и в коррозионных средах. Коэффициент теплового расширения у них почти такой же, как у легированных сталей, за счет чего в сварных соединениях возникают значительно меньшие напряжения, чем в соединениях твердого сплава и стали. В отожженном состоянии карбидостали, как правило, можно подвергать механической обработке.

Таким образом, карбидостали обладают уникальными свойствами, соединяя в себе твердость и износостойкость твердых сплавов с прочностью и вязкостью легированных сталей.

Классификация карбидосталей. Выбор состава

Карбидостали можно классифицировать по типу матричной основы и твердой составляющей. Первоначально для их получения методами порошковой металлургии чаще всего использовали карбид титана, а в качестве металлической составляющей — углеродистые стали, которые в дальнейшем с целью повышения твердости материалов были заменены легированными. Легированные стали, как правило, получают смешением порошков железа и легирующих металлов, совместным восстановлением оксидов, а также распылением расплава.

* Далее все составы композитов приведены в % (мас.).

Большинство стальных связок содержат значительное количество углерода, хрома, никеля, молибдена и др. Эти элементы обеспечивают хорошую связь металлической основы с карбидными зёрнами и высокие механические свойства карбидосталей. Никель благоприятно влияет на вязкость. Применение хрома следует ограничивать до 10%, поскольку его высокое содержание приводит к повышению твердости и хрупкости карбидостали. В то же время для повышения окалиностойкости в стальную связку необходимо вводить 18—19% Cr.

Уменьшение содержания углерода в стальной связке влечет за собой некоторое увеличение прочности при изгибе [3]. В то же время присутствие свободного углерода или нестехиометричность карбида могут изменить химический состав стали и, следовательно, структуру стальной связки после спекания. Последнее влияет на механические свойства, затрудняет выбор режимов термической обработки (ТО) карбидостали. Так, при спекании сплавов с дефектным по углероду карбидом титана происходило насыщение его углеродом из стальной связки, что вызывало обезуглероживание стали и ухудшало протекание упрочняющей закалки. Поэтому после спекания и термической обработки прочность при сжатии и изгибе закономерно уменьшалась с увеличением степени дефектности карбида титана по углероду. По данным других исследований, изменяя содержание атомов С в карбиде титана в области гомогенности TiC_x , а также легируя неметаллическую подрешетку атомами азота, кислорода или металлическую — атомами Zn, Nb, W, V, Cr, Mo, можно управлять прочностными характеристиками карбидосталей.

Соотношение в карбидостали тугоплавких карбидной и стальной составляющих выбирают в зависимости от их назначений и требований, предъявляемых к получаемому материалу. Чем выше содержание тугоплавкой фазы, тем больше твердость и износостойкость материала, но тем труднее он поддается механической обработке в отожженном состоянии. В настоящее время с целью повышения свойств и расширения области применения разрабатываются новые виды карбидосталей на основе нержавеющей и мартенситностареющих сталей с добавлением различных карбидов, а также других тугоплавких соединений [4—6].

Новые виды карбидосталей и технологии их получения

В ряде работ показана эффективность использования карбидов хрома для создания карбидосталей конструкционного назначения с повышенными функциональными свойствами, такими как износо- и теплостойкость, противокоррозионная стойкость. Заслуживают внимания проводившиеся в ИПМ НАН Украины исследования по разработке карбидостали на основе железа и нержавеющей сталей с добавками карбида хрома [4, 5, 7—11]. Было установлено наличие взаимодействия карбидов хрома с основой, эффективность которого увеличивается по мере снижения дисперсности карбидных включений (использовался просеянный монодисперсный порошок карбида хрома со средним размером частиц 30, 80, 130 и 200 мкм) [4]. Об этом свидетельствует повышение микротвердости основы, а также увеличение параметров ее кристаллической решетки, что, по-видимому, обусловлено диффузией хрома и углерода из карбидов в матрицу.

Микротвердость самих карбидов при этом существенно снижается. Выявлены сложные карбиды типа $(Cr, Fe)_3C_2$ и $(Cr, Fe)_7C_3$ с достаточно высоким содержанием железа. Их образование вызвано диффузией железа из основы. Степень взаимодействия карбидных включений с матрицей в зависимости от условий спекания (более сильная — в вакууме, слабее — в водороде) при $T = 1200$ °С определяется также видом порошка основы (способом его получения). Максимальная активность диффузионных процессов наблюдается у образцов из распыленного порошка марки X18H12M2, минимальная — у материалов из порошка X18H12, полученного диффузионным методом. Промежуточное положение занимают образцы из гидриднокальциевого порошка X18H15. Высокая активность диффузионных процессов в образцах из распыленного порошка обусловлена наличием значительных дефектов тонкой структуры, образующихся при быстром охлаждении.

Как показали результаты микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного исследований, взаимодействие карбидов с металлической матрицей из высоколегированной стали аустенитного класса X23H18 не так активно, как с матрицей из менее легированных сталей того же класса. Если в металлической матрице образцов из сталей X18H15, X18H12 и X18H12M2 содержание хрома на несколько процентов превышает его количество в эталонных образцах (без добавления карбидов), то в матрице из стали X23H18 оно остается почти неизменным и даже несколько уменьшается. Дисперсные карбиды в материалах из менее легированных сталей преимущественно представляют собой $(Cr, Fe)_7C_3$, а из сталей с высоким содержанием хрома (X23H18) — $(Cr, Fe)_3C_2$. Среднее содержание железа в указанных карбидах составляет 26—27 и 18—20% соответственно. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, основа эталонного образца из стали X18H15 представляет собой аустенит, содержащий до 25% феррита, то есть соотношение $\gamma : \alpha$ равно 75 : 25, а основа образцов из того же порошка с дисперсными карбидными включениями — это практически чистый аустенит со следами феррита. Такое различие объясняется повышением содержания хрома и углерода в основе в результате их активной диффузии из карбидных включений при спекании.

Результаты металлографического исследования показывают, что микроструктура основы состоит из участков аустенита с двойниками, характерными для безуглеродистых нержавеющей хромоникелевых сталей, и областей, насыщенных углеродом в результате его диффузии из карбидных включений. Такие области располагаются вокруг карбидных включений или на месте растворившихся в основе дисперсных карбидов. После термической обработки на участках, обогащенных углеродом, образуются вторичные дисперсные карбиды, выделяющиеся из пересыщенного углеродом твердого раствора. Основа материалов, полученных с использованием добавок мелких карбидов, даже при минимальном их содержании представляет собой углеродсодержащий высоколегированный аустенит с дисперсными выделениями вторичных карбидов, образовавшихся после термообработки путем выделения из пересыщенного углеродом твердого раствора. Значительную часть основы материалов, изготовленных с применением крупных карбидных

включений, составляет малоуглеродистый аустенит с двойниками, характерными для нержавеющей хромоникелевых сталей.

В состав данных износостойких материалов с целью повышения антифрикционных свойств вводился также сульфид молибдена MoS_2 в количестве 2—8%. Рентгеноструктурным исследованием установлено, что небольшое количество MoS_2 содержат образцы, спеченные при 800 °С, и он полностью отсутствует в материалах после высокотемпературного спекания при 1200 °С. Одновременно зафиксирован существенный рост параметров кристаллической решетки материалов с MoS_2 по сравнению с эталонными, а с помощью микрорентгеноспектрального анализа — присутствие молибдена в твердом растворе, количество которого увеличивается пропорционально содержанию MoS_2 в шихте.

В то же время в образцах с высоким содержанием MoS_2 после спекания при 800 °С повышается количество α -фазы, что также указывает на диффузию молибдена, относящегося к числу ферритообразующих элементов. После высокотемпературного спекания количество феррита в основе материалов значительно снижается. Структура образцов становится аустенитной со следами α -фазы, что можно объяснить активной диффузией углерода из карбидных включений в матрицу. Кроме того, выявлены сложные моносulfиды на основе хрома, содержание железа в которых изменяется в пределах 15—30%, молибдена — 5—9% и никеля — 2—3%, а также карбид хрома Cr_7C_3 , очевидно образующийся на базе введенного в шихту Cr_3C_2 . Установлено, что материалы, содержащие до 6% MoS_2 , имеют однотипную структуру, а с 8% MoS_2 — существенно отличающуюся. Основное отличие состоит в активной граничной диффузии элементов по направлению от карбидных включений к матрице.

Можно заключить, что при спекании образцов на основе нержавеющей стали X18H15 с добавками дисульфида молибдена происходит диссоциация MoS_2 , сопровождающаяся диффузией молибдена в твердый раствор и образованием сложных моносulfидов на основе хрома. Указанные процессы наиболее активны при высокотемпературном спекании, но протекают также при 800 °С. Использование добавок MoS_2 сопровождается, кроме того, увеличением плотности материалов, что, очевидно, обусловлено, как улучшением их уплотняемости, так и активацией процессов спекания при диссоциации дисульфида молибдена.

Для оптимизации состава и структуры материалов на основе нержавеющей хромоникелевых сталей были изучены их механические, триботехнические и коррозионные свойства. В работе [8] исследована износостойкость композита на основе X23H18 с добавками Cr_3C_2 в количестве до 10%, а в [9] — совместное влияние Cr_3C_2 (10%) и MoS_2 (2—8%) на этот показатель X18H15. Пористость материала после спекания составляла 14—24%. Механические свойства выше у образцов с основой из гидриднокальциевого порошка, который отличается повышенной дефектностью структуры в сравнении с порошком, изготовленным диффузионным методом, и, как следствие, более активным взаимодействием с ним вводимых карбидов.

Испытания на износостойкость показали, что эталонные образцы (без карбидов), не подвергнутые термообработке, в процессе трения схватывались с поверхностью ролика. При введении в шихту 10% Cr_3C_2 и

2—8% MoS₂ триботехнические характеристики значительно улучшаются: несколько снижается коэффициент трения, существенно уменьшается ширина канавки износа, полностью устраняется схватывание образцов с контртелом. При этом улучшение тем заметнее, чем выше содержание MoS₂, поскольку образующиеся при его диссоциации дисперсные сульфиды хрома играют роль твердой смазки. После ТО (закалка от 1150 °С в масло, отпуск при 300—350 °С) коэффициент трения несколько снижался (от 0,5 до 0,39—0,45), износостойкость повышалась в среднем в 3 раза, схватывания не наблюдалось. Термообработанные материалы проявляют малую зависимость от содержания MoS₂, что можно объяснить более сильным воздействием на эти характеристики микротвердости основы, а также частичной диссоциацией и коагуляцией сульфидных включений в процессе термообработки.

Материалы на основе X18H15 с добавками Cr₃C₂ и MoS₂ обладают очень высокой износостойкостью в условиях сухого трения, выдерживая большие удельные нагрузки. Так, термообработанные образцы с 4—6% MoS₂ сохраняли работоспособность при нагружении до 20,0—22,5 МПа. Такое содержание MoS₂ обеспечивает наиболее эффективные свойства материала.

Коррозионная стойкость нетермообработанных материалов с добавками Cr₃C₂ и MoS₂ в 20%-ном растворе HNO₃ существенно ниже, чем у эталонного образца. Это обусловлено диффузией углерода из карбидных включений в матрицу и образованием вторичных дисперсных карбидов, вследствие чего уменьшается количество хрома в твердом растворе. После термической обработки коррозионная стойкость данных материалов значительно выше, чем у эталонного образца, поскольку при этом происходит обратный процесс растворения вторичных карбидов и увеличения содержания хрома в твердом растворе. Некоторое улучшение коррозионной стойкости материалов, содержащих MoS₂, обусловлено их более высокой плотностью (7,1—7,2 г/см³) по сравнению с эталонным образцом, а также диффузией молибдена в твердый раствор при диссоциации дисульфида молибдена.

Спеканием в вакууме при $T = 1240$ °С получали композиты на основе нержавеющей стали X18H15, содержащие 10—30% Cr₃C₂ [10]. Увеличение содержания Cr₃C₂ с 10 до 20% приводит к повышению твердости от 120 до 140 НВ, при большем содержании карбида твердость несколько падает, что обусловлено снижением микротвердости матрицы при выделении из нее дисперсных вторичных карбидов. Прочность при изгибе с увеличением количества Cr₃C₂ с 10 до 20% монотонно уменьшается вследствие ухудшения пластичности матрицы. Износостойкость карбидосталей растет с повышением содержания Cr₃C₂ до 20%, а затем практически не изменяется. При добавлении MoS₂ в количестве 5% образцы имели в 2—3 раза большую износостойкость, более высокую твердость, но меньшую прочность и коррозионную стойкость. На основании проведенных исследований авторы рекомендуют использовать в практических целях карбидостали с содержанием Cr₃C₂ <25%.

В работе [11] исследовалась возможность получения горячей штамповкой карбидостали X18H15—15% Cr₃C₂—5% MoS₂. Прессовки предварительно спекали в вакууме и штамповали от температуры нагрева 1150 °С. Механические свойства горячештампованных композитов

существенно зависят от температуры спекания пористых заготовок, что объясняется их более высокой исходной плотностью, а также большей степенью диффузионного взаимодействия между карбидами и матрицей при высокотемпературном спекании. Однако при этом температура спекания практически не влияет на триботехнические характеристики (интенсивность изнашивания и коэффициент трения) термообработанных карбидосталей, полученных горячей штамповкой.

В ИПМ НАНУ создана технология горячей штамповки в области температур твердофазного спекания карбидосталей P6M5Ф3—20% TiC и P6M5K5—20% TiC [12]. Спрессованные заготовки спекали при 1150 °С в вакууме, а затем, после нагрева в среде аргона до 1150—1160 °С, подвергали доуплотнению в закрытом штампе. При этом достигалась плотность 7,02 г/см³, остаточная пористость — 0,8—2%. Также совместно с КубГТУ (Россия) выполнялись исследования по разработке технологии горячей штамповки заготовок “шихта карбидостали в пористой оболочке” [13, 14]. Целесообразность использования под штамповку заготовки типа “порошок в оболочке” определяется в основном двумя факторами: размолотые дисперсные порошки карбидосталей не формуются; кроме того, для горячего уплотнения неспеченного порошка затрачиваются значительно меньшие нагрузки по сравнению со спеченными заготовками.

В УкрНИИ Спецстали разработаны методы газового изостатического прессования и горячей экструзии, с помощью которых получены новые износостойкие материалы на основе быстрорежущих сталей с включениями карбидов и оксидов: P12M3K8Ф2—16% TiC—4% Al₂O₃ и P6M5Ф4—19% TiC—1% V₄C [15]. Добавки Al₂O₃ и V₄C введены для активизации спекания.

За рубежом в настоящее время наибольшее распространение нашел способ получения карбидосталей жидкофазным спеканием в вакууме. Таким образом получают промышленные марки Ferro—TiC в США и Ferro—Titanit в Германии. Известен также метод получения карбидостали пропиткой пористого спеченного карбидного каркаса стальным расплавом [1]. Помимо перечисленных методов порошковой металлургии, возможно получение карбидостали в литом состоянии легированием чугунов или металлотермическим синтезом [16].

Изготовление карбидосталей по новым технологиям в настоящее время не столь широко распространено. Например, на заводе “Днепропецсталь” выпускают некоторые марки карбидосталей по технологиям ГИП и ГЭ, а горячая штамповка применяется только в опытных производствах. Промышленную продукцию карбидосталей в мире изготавливают только спеканием. Рассмотрим различные аспекты спекания и структурообразования данных материалов.

Анализ процессов, происходящих при жидкофазном спекании карбидосталей

При твердофазном спекании не удастся получить высокую плотность сплава, поскольку зерна карбида препятствуют уплотнению частиц стальной связки. После достижения температуры плавления в системе карбид—металлическая связка появляется жидкая фаза и реализуется

процесс жидкофазного спекания. В ходе жидкофазного спекания происходит уплотнение карбидостали и изменение формы и размера карбидных зерен.

Этот процесс в значительной степени определяется взаимодействием в системе, степень которого зависит от соотношения поверхностной энергии карбида и жидкой фазы ($\sigma_k/\sigma_{ж}$), а также от количества жидкой фазы и растворимости в ней карбида, с одной стороны, и растворимости металлической фазы в карбиде — с другой. Поэтому спекание систем карбид—металл и пропитку карбидного каркаса металлами и сплавами рассматривают в связи с представлениями о смачиваемости карбидов расплавами, выбранными в качестве цементирующих связок. Если жидкая фаза хорошо смачивает карбид, то происходит уплотнение вследствие заполнения пор карбидного каркаса расплавом.

Плохое смачивание часто объясняют переносом элементов из тугоплавкого соединения в расплав. В случае преимущественного переноса атомов расплавленного металла в тугоплавкое соединение контактирующие материалы смачиваются хорошо. На диффузию элементов контактирующих материалов можно влиять повышением температуры и введением добавок, усиливающих или ослабляющих миграцию атомов в необходимом направлении. Эти теоретические предпосылки следует учитывать при выборе состава карбидосталей, в которых для определенных целей на тугоплавких соединениях необходимо создавать барьерные покрытия.

Металлы группы железа с карбидами IV группы в зоне контакта образуют ограниченные твердые растворы и эвтектические смеси. Диффузия углерода в металл при смачивании им карбидов IV группы подтверждается уменьшением периода кристаллической решетки карбидов. При смачивании карбидов V и VI групп происходит диффузия металлов в карбиды, образуются твердые растворы карбидов, что приводит к увеличению периода решетки карбида-растворителя.

При исследовании смачивания карбида титана и других карбидов IV группы сталями и сплавами на основе железа и никеля установлено, что повышение содержания углерода в стальной связке улучшает смачиваемость. Это объясняется тем, что углерод, растворенный в железе, являясь акцептором электронов, принимает валентные электроны карбида для стабилизации своих sp^3 -конфигураций. При содержании в стали углерода выше эвтектоидного (0,8%) вероятность взаимодействия его атомов с нелокализованными электронами карбида возрастает, что приводит к существенным изменениям смачивающих свойств сталей.

Существует также корреляция между краевым углом смачивания и теплотой образования карбидов. Смачиваемость ухудшается с увеличением их устойчивости. Чем прочнее межатомные связи в карбиде, тем меньше склонность к нарушению этих связей и взаимодействию с жидкими металлами.

Температура начала жидкофазного спекания зависит от состава карбидостали. Так, температура плавления композита карбид титана—легированная сталь определяется содержанием углерода в стали и степенью ее легирования. Например, $T_{пл}$ системы TiC—Fe—W—Cr—C составляет всего 1360 К. Сталь на карбидной подложке расплавляется при столь низкой температуре предположительно вследствие диффузии

углерода из контактирующих с ней зерен TiC_{1-x} . В то же время установлено, что температура плавления сплава карбид—сталь снижается с увеличением степени нестехиометричности карбида титана. Химическим анализом подтверждено, что на растворимость TiC в высоколегированных стальных связках оказывает существенное влияние содержание в карбиде связанного углерода. Чем меньше его содержание в карбиде, тем он менее устойчив, тем выше его растворимость в стальной связке.

Необходимо отметить существенное влияние изменения структуры в процессе спекания на механизм усадки. На первой стадии образования жидкая фаза очень быстро рассасывается по капиллярам и затвердевает, если не поступает дополнительно углерод. Углерод может поступать также из карбидов цементитного типа, если они есть в стальной связке, поскольку такие карбиды диссоциируют при 1593 К по перитектической реакции с образованием ионов металла и свободного углерода. Растворение углерода приводит к снижению вязкости расплава и увеличению смачиваемости.

Для образования новых порций жидкой фазы необходимы повышение температуры и дополнительное растворение в аустените неустойчивых карбидов. При малых содержаниях TiC в сплавах образование жидкой фазы при спекании локализуется вокруг карбидных зерен. В этом случае спекание может начинаться при температуре ниже температуры плавления системы TiC —стальная связка вследствие твердофазной диффузии. Образующаяся при повышении температуры эвтектика на границах карбид—сталь несколько активизирует спекание, но в основном процесс спекания протекает по твердофазному механизму вплоть до температуры плавления стальной связки и только тогда, когда объем жидкой фазы резко возрастает, в сплаве наблюдается интенсивная усадка.

Установлено, что при спекании образовавшаяся жидкая фаза сначала заполняет крупные поры, а затем, когда повышается ее текучесть, — мелкие. С увеличением времени выдержки и температуры спекания постоянно меняется состав жидкости: в ней растворяются карбиды тугоплавкой фазы и образуются новые карбиды, устойчивые в условиях контактирования с жидкой фазой. Изотермическая выдержка на начальном этапе жидкофазного спекания приводит к более равномерному распределению жидкой фазы по объему образцов.

Однако в дальнейшем может также происходить миграция жидкой фазы, которая обуславливает неравномерное распределение связующей фазы по объему спеченного изделия. При этом в структуре сплава образуются крупные включения металлической связки и обедненные ими участки скопления зерен тугоплавкой составляющей, которые также могут срастаться. Последнее приводит к ухудшению механических свойств карбидостали, поскольку сплавы с высокими свойствами должны быть однородными по структуре, не содержать скоплений зерен карбидов, а также крупных участков либо очень тонких прослоек стальной связки.

Причины миграции жидкой фазы при спекании сплавов проанализированы в работе [17]. Перемещение расплава по капиллярам описывается уравнением

$$l = 2/\pi \sqrt{\sigma r \tau/4 \eta},$$

где l — путь продвижения жидкости по капиллярам прессовки; r — средний радиус капилляров; σ , η — поверхностное натяжение и вязкость расплава; τ — продолжительность контакта твердой и жидкой фаз. Таким образом, эффект от перемещения жидкой связки по капиллярам тем больший, чем меньше ее вязкость. В то же время жидкость перемещается по капиллярам в направлении меньших сжимающих давлений, то есть не только внутрь твердой фазы, но и на поверхность заготовки. Накапливаясь на поверхности, она будет растекаться по ней. Чем больше прессовка, тем резче может проявляться отрицательный эффект миграции расплава связки в объеме заготовки и тем менее однородным по составу, структуре и свойствам будет спеченное изделие. Вот почему нельзя допускать в период спекания чрезмерного нагревания прессовок (выше температуры плавления стальной связки) и излишней продолжительности жидкофазного спекания.

В ходе спекания может развиваться процесс, приводящий к укрупнению карбидных зерен вследствие коалесценции (при достижении температур, близких к температурам рекристаллизации тугоплавкой составляющей) и перегруппировки частиц карбида, соответствующей наиболее плотной упаковке (например, поворот частиц карбида в жидкости и их слияние). Самопроизвольное протекание этих процессов вызывается уменьшением свободной энергии системы при укрупнении карбидных зерен. Чем больше отклоняется от нуля краевого угла смачивания карбида жидкой фазой и чем меньше растворимость карбида в жидкой связке или металлической связке в карбиде, тем труднее идет перегруппировка твердой фазы и тем больше вероятность сохранения исходных контактов частиц карбида.

Непрерывный процесс растворения и осаждения карбидов титана приводит к полной или частичной перекристаллизации карбидов через жидкую фазу по диффузионному механизму. Некоторые исследователи считают, что основным механизмом роста частиц карбида является именно перекристаллизация через жидкую фазу, а коалесценция играет второстепенную роль. Активность карбида в жидкой фазе около малой частицы с большой кривизной поверхности или участка большой частицы с малым радиусом кривизны будет больше активности карбида около крупной частицы с меньшей кривизной ее поверхности. Поэтому малая частица или острые углы крупной частицы должны растворяться, а большая частица должна расти, то есть в жидкой фазе должен наблюдаться массоперенос карбида, приводящий к росту карбидных зерен и растворению мелких карбидов в жидкой связке. Если зерно карбида титана не полностью растворяется в расплавленной металлической связке, то наблюдается процесс округления карбидных зерен, что также сопровождается уменьшением удельной межфазной поверхностной энергии системы карбид—связка. Таким образом, перераспределение и массоперенос карбидной фазы осуществляются по следующим механизмам: 1) миграция расплава и перегруппировка карбидных зерен; 2) диффузионный рост карбидных зерен вследствие их растворения и последующего осаждения; 3) коалесценция частиц карбидов, “плавающих” в жидкости.

Движущей силой перекристаллизации карбида через расплав является разность концентраций в насыщенных растворах вблизи зерен карбида с большой и малой свободной поверхностной энергией. Отношение растворимостей C/C_0 мелких зерен радиусом r и крупных радиусом $r_0 \rightarrow \infty$ определяется уравнением

$$\ln C/C_0 = 2 \sigma_{т-ж} V_0 / rRT,$$

где $\sigma_{т-ж}$ — удельная свободная поверхностная энергия на границе твердой и жидкой фаз; V_0 — мольный объем; R — газовая постоянная; T — температура. Из этого выражения следует, что по мере растворения мелких зерен карбида C должно приближаться к C_0 , то есть движущая сила процесса перекристаллизации должна достаточно быстро уменьшаться.

Как показали многочисленные эксперименты, для формирования структуры карбидостали высокая плотность, достигаемая прессованием, может оказаться нежелательной. Объясняется это тем, что с увеличением контактной поверхности между частицами TiC и стали при температуре эвтектического взаимодействия образуется слишком много жидкой фазы, неудовлетворительно смачивающей карбид титана ($\theta > 45^\circ$). Поэтому жидкая фаза, образовавшаяся при 1420 К, неравномерно растекается по микрополостям и не затекает в капилляры. Если при этой температуре нет необходимой изотермической выдержки, то она выпотевает на поверхность или образцы разбухают. Для получения карбидостали с высокими свойствами жидкофазным спеканием необходимы условия, при которых вся жидкая фаза расходуется только на активирование усадки, что может быть реализовано в условиях открытой пористости. В то же время выдержка при температуре спекания должна быть меньше для предотвращения роста карбидных зерен. Поэтому температурный интервал формирования структуры карбидостали с высоколегированными сталями-связками довольно узкий (20—30 К).

Часто спекание карбидосталей в момент образования жидкой фазы сопровождается появлением трещин, особенно при спекании массивных заготовок и сплавов, содержащих повышенное количество оксидов. Появление трещин с образованием жидкой фазы в массивных заготовках обусловлено низкой теплопроводностью сплавов и возникновением в связи с этим термических напряжений, возрастающих с ростом усадки. В некоторой степени теплопроводность жидкой фазы повышают дополнительным легированием карбидосталей медью (до 2%).

При пропитке жидкой фазой тонких капилляров, образуемых зернами TiC и стали, возможны обезуглероживание и кристаллизация жидкости вследствие расхода углерода на восстановление оксидов и перекристаллизацию TiC_{1-x} . В то же время на формирование структуры карбидосталей при спекании большое влияние оказывает свободный углерод, вносимый карбидом титана. Свободный углерод расходуется на восстановление оксидов и, растворяясь в стальной связке, изменяет закаливаемость карбидостали. Ковальченко М. С. и другие показали, что сталь X18H9T настолько науглероживалась свободным углеродом, что содержание цементита в ней достигало 7—8,8% (объемн.) [18]. Следует подчеркнуть, что температура спекания сплавов повышается с увеличением содержания карбида титана и понижается с ростом в карбиде количества свободного углерода.

Таким образом, основным недостатком способа получения данных материалов жидкофазным спеканием является необходимость строгого контроля температуры и времени спекания, так как от этого зависит количество образующейся жидкой фазы, а в конечном итоге плотность и свойства карбидостали. Даже небольшое превышение температуры спекания приводит к существенному увеличению жидкой фазы, что дает сильную усадку и появление дефектов структуры в виде усадочной раковины и ликвации.

Формирование структуры

После спекания большинство зерен TiC образуют конгломераты с неровными краями, что свидетельствует о незавершенности собирательной рекристаллизации. В то же время структура спеченной карбидостали часто характеризуется сфероидальной формой зерен TiC (рис. 1). На рисунке приведено электронно-микроскопическое изображение структуры карбидостали, характеризующей этапы формирования сфероидальных зерен TiC из конгломератов и жидкой фазы путем растворения одних зерен и кристаллизации других.

Насыщение поверхности зерен карбида титана легирующими элементами в результате диффузионного взаимодействия с ними стальной связки в процессе жидкофазного спекания вызывает образование кольцевой структуры, представляющей собой твердый раствор легирующих элементов стали в карбиде титана, причем толщина колец вокруг зерен TiC не зависит от исходного размера зерен карбида (рис. 2). С увеличением времени выдержки при спекании или с повышением температуры кольца исчезают вследствие гомогенизации или собирательной рекристаллизации либо образуются новые бездефектные зерна твердых растворов путем перекристаллизации через так называемые мостики.

Электронно-микроскопический анализ показал, что зерна TiC с кольцевой структурой гетерогенны, имеют четко выраженную границу между чистым карбидом и твердым раствором на его основе. В большинстве случаев кольцевая структура выглядит как оторочка из твердого раствора вокруг зерен TiC. Измерить микротвердость твердого раствора вокруг зерен TiC не представлялось возможным из-за высокой дисперсности.

В сплавах с кольцевой структурой зарождающаяся в карбидных зернах трещина при развитии не доходит до границы карбид титана—связка, а движется вдоль кольца зерна по хрупкой части до наиболее тонких прослоек металлической связки, через которые переходит в другое зерно

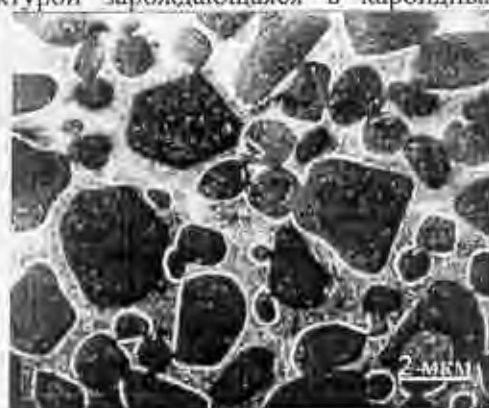


Рис. 1. Структура карбидостали Н18К9М5Т—30% TiC после жидкофазного спекания [6].



Рис. 2. Кольцевая структура карбидных зерен H18K9MST—30% TiC: *а* — микроструктура; *б* — поверхность разрушения.

карбида. Таким образом, оболочки карбидных зерен уменьшают их твердость и повышают пластичность, а это затрудняет распространение трещины, способствует повышению пластичности карбидостали.

Заключение

Из изложенного следует, что для получения необходимой структуры и свойств карбидостали после спекания и термической обработки необходимо учитывать целый ряд физико-химических факторов: химический состав, состав и структуру тугоплавкой фазы и стальной связки, возможность появления эвтектик, их температуры плавления, текучесть и миграцию жидких фаз, появляющихся на различных стадиях спекания, возможность направленного изменения вязкости расплавов, растворимости тугоплавкой фазы в стальной связке и компонентов стальной связки в тугоплавкой фазе в зависимости от температуры и времени спекания, изменение состава карбида и стальной связки после ее расплавления и перегрева и др.

Сравнение механических свойств карбидосталей, изготовленных по разным технологиям, показывает, что наибольшими прочностью и ударной вязкостью обладают экструдированные и горячештампованные композиты. Провести сравнительный анализ износостойкости карбидосталей разных способов получения не представляется возможным из-за применения различных методик испытаний.

Для расширения областей применения карбидосталей и улучшения их свойств представляется перспективным создание новых видов и технологий получения данных материалов с использованием разных связок и тугоплавких наполнителей, а также совершенствование уже существующих.

1. Гуревич Ю. Г., Нарва В. К., Фраге Н. Р. Карбидостали. — М.: Металлургия, 1988. — 144 с.
2. Свистун Л. И. Карбидостали конструкционного назначения: изготовление, свойства, применение (Обзор) // Изв. вузов, Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2009. — № 3. — С. 41—50.

3. *Кюбарсетт Я. П., Вальдма Л. Э.* // Карбиды и материалы на их основе. — К.: АН УССР, 1983. — С. 61—65.
4. *Напара-Волгина С. Г., Орлова Л. Н., Мамонова А. А., Дзегановский В. П.* Процессы структурообразования при спекании гетерофазных материалов на основе нержавеющей сталей // Порошковая металлургия. — 1997. — № 1/2. — С. 103—111; № 9/10. — С. 109—115.
5. *Маслюк В. А., Напара-Волгина С. Г.* Стойкие к износу и коррозии материалы типа карбидосталей с различными матрицами // Там же. — 1999. — № 9/10. — С. 108—114.
6. *Драчинский А. С., Маслюк В. А., Самсонов Ю. И. и др.* Структура и свойства высокопрочных композиционных материалов на основе стареющих железоникелевых сталей // Там же. — 2007. — № 7/8. — С. 28—34.
7. *Шевченко О. М., Буженец Е. И., Палагута Н. Г. и др.* Получение новых износостойких композиционных материалов типа карбидостали // Тез. докл. VI Междунар. конф. “Материалы и покрытия в экстремальных условиях”, 20—24 сентября 2010 г., Понизовка, АР Крым, Украина. — С. 176.
8. *Напара-Волгина С. Г., Орлова Л. Н., Кудь В. К. и др.* Механические, триботехнические и коррозионные свойства спеченной нержавеющей стали аустенитного класса марки Х23Н18 с присадками карбида хрома // Порошковая металлургия. — 1998. — № 9/10. — С. 93—97.
9. *Напара-Волгина С. Г., Орлова Л. Н., Скуратовский А. К.* Коррозионные и триботехнические свойства материалов на основе нержавеющей стали марки Х18Н15 с присадками MoS_2 и Cr_3C_2 // Там же. — 1999. — № 1/2. — С. 62—68.
10. *Маслюк В. А., Напара-Волгина С. Г., Кудь В. К.* Спеченные композиты на основе нержавеющей сталей // Там же. — 2000. — № 11/12. — С. 33—38.
11. *Маслюк В. А., Напара-Волгина С. Г., Орлова Л. Н. и др.* Горячештампованные износостойкие порошковые материалы на основе нержавеющей сталей аустенитного класса // Там же. — 2006. — № 1/2. — С. 26—35.
12. *Баглюк Г. А.* Научно-технические принципы получения изделий из порошковых материалов на основе гетерогенных железоуглеродистых сплавов с повышенной износостойкостью: Дис. ... д-ра техн. наук. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2004.
13. *Свистун Л. И., Павлыго Т. М., Дмитренко Д. В.* Технология горячей штамповки порошков карбидосталей типа легированная сталь—карбид // Технология металлов. — 2009. — № 6. — С. 30—35.
14. *Зубкова В. Т., Терновой Ю. Ф., Ноговицин А. В.* // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент: Техника и технология его изготовления. — К.: ИСМ НАН Украины, 2004. — Вып. 7. — С. 267—271.
15. *Миронова Т. М., Куцова В. З.* Структура и свойства деформируемых чугунов. — Днепропетровск: НметАУ, 2009. — 190 с.
16. *Жигуц Ю. Ю., Широков В. В.* Карбідосталі, синтезовані металотермією // Фізико-хімічна механіка матеріалів. — 2005. — № 5. — С. 90—94.
17. *Колчин О. П.* Управление структурой твердых сплавов и других гетерофазных материалов, получаемых жидкофазным спеканием // Порошковая металлургия. — 1982. — № 9. — С. 14—18.
18. *Ковальченко М. С., Середа Н. Н., Цыбань В. А.* Влияние состава и количества никель-молибденовой связки на свойства карбидотитанового твердого сплава // Там же. — 1985. — № 4. — С. 18—21.

Карбідосталі. Види та способи їх одержання (Огляд)

О. М. Шевченко

Розглянутий новий клас зносостійких матеріалів — карбідосталі. Проаналізовано всі існуючі основні способи їх одержання. Зроблено акцент на нових видах даних матеріалів, що з'явилися в останні роки. Описано особливості структуроутворення та процесів, що відбуваються в них при спіканні в присутності рідкої фази. Намічено перспективи подальшого розвитку карбідосталей.

Ключові слова: карбідосталь, карбіди, спікання в присутності рідкої фази.

Carbide steels. The types and the ways of their obtaining (Review)

O. M. Shevchenko

The new class of wear proof materials — carbide steels has been considered. The every basic way of their obtaining, which exists to the date, was analyzed. The emphasis placed on the types of the materials in question appearing the last years. The features of structure formation and the processes occurring at the liquid-phase sintering are described. The prospects of the carbide steels further development were drawn up.

Keywords: carbide steel, carbides, liquid-phase sintering.