



УДК 669.018.95:669.14.218.256+669.046.558.28

О. М. Шевченко

Структурні основи створення хромової карбідосталі евтектичного типу з підвищеною зносостійкістю

(Представлено академіком НАН України С. О. Фірстовим)

За простою технологією отримано новий дешевий матеріал типу карбідосталі з високими зносостійкими властивостями. Дослідження показали, що в результаті гарячого пресування та термообробки в отриманому матеріалі формується досить складна гетерофазна структура внаслідок одночасного проходження процесів гарячої деформації, дифузії та синтезу карбідів.

Як відомо, існує принципова можливість досягнення високої працездатності в умовах сухого тертя дисперсних двофазових евтектичних матеріалів, що характеризуються однорідністю структури, низькою крихкістю та задовільною в'язкістю. Опір матеріалу руйнуванню тертям у них досягається завдяки створенню композитної системи з пластичної матриці та рівномірно розподілених твердих дисперсних фаз. Тиск при цьому концентрується на твердих частинках (зміцнювальних фазах), що забезпечують невеликий коефіцієнт тертя та високий опір злипанню.

До подібних композиційних матеріалів відносяться також карбідосталі, що складаються з карбиду переважно від 20 до 70% (за масою) та сталеві основи [1]. Раніше було показано ефективність використання карбідів хрому для створення карбідосталей конструкційного призначення [2, 3]. В Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України проводились дослідження по розробці карбідосталі на основі нержавіючих сталей з домішками карбиду хрому (Cr_3C_2). Матеріал отримували спіканням пресовок із суміші порошоків нержавіючих сталей та Cr_3C_2 у вакуумі або водні при температурі 1200–1240 °С з витримкою 2 год. Пористість після спікання становила 14–24%. Було встановлено наявність взаємодії карбідів хрому з основою, ефективність якої залежить від дисперсності карбідних включень [3]. Ці самі матеріали з домішкою 15% Cr_3C_2 отримували також гарячою штамповкою при 1150 °С спечених при 1000–1240 °С пресовок [4]. Пористість штамповок 5–6%, твердість після термообробки 30–40 HRC.

Нами запропоновано спосіб отримання хромової карбідосталі методом гарячого пресування, використовуючи як вихідні матеріали порошки феросплаву марки Х30 та графіту.

© О. М. Шевченко, 2013

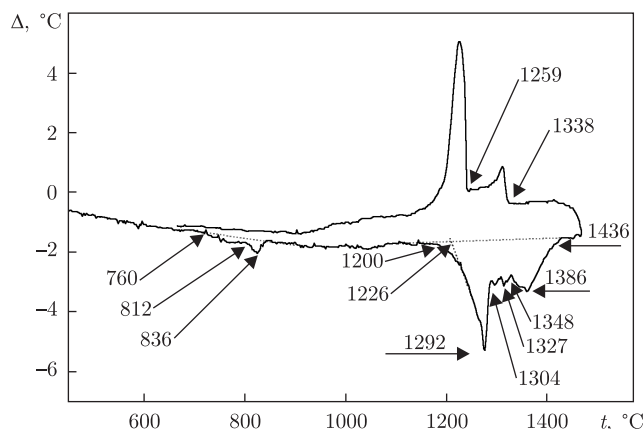


Рис. 1. ВДТА хромової карбідосталі, отриманої гарячим пресуванням при 1200 °С та $\tau = 10$ хв

Це дозволяє синтезувати карбіди безпосередньо при компактуванні. Таким чином можна поліпшити взаємозв'язок карбідів з основою, дисперсність структури та, як наслідок, механічні властивості матеріалу. Крім того, в системі Fe–Cr₃C₂ існує евтектика [3], тому можливо отримати практично повністю евтектичну структуру карбідосталі, якщо масовий вміст Cr₃C₂ буде ~30%, що дозволить підвищити функціональні властивості та розширити сфери застосування цього виду зносостійких матеріалів.

Матеріали та методика досліджень. Було підготовлено суміш порошоків ферохрому марки Х30 та графіту для отримання карбідосталі з 30% за масою Cr₃C₂. Методом гарячого пресування при температурах 1200 й 1250 °С та витримці 10–20 хв отримано зразки карбідосталі з твердістю 44–48 HRC. Здійснювався також додатковий дифузійний відпал за режимом: нагрів до 1100 °С з піччю, витримка 5 год, охолодження на повітрі (зразок був запаятий у кварцову ампулу з відкачкою вакууму до 10⁻¹–10⁻² мм рт. ст.).

Після кожного режиму гарячого пресування і термообробки проводилось дослідження структури за допомогою рентгенофазового аналізу. Мікроструктуру отриманого матеріалу вивчали методами світлової та растрової мікроскопії. Мікротвердість структурних складових вимірювали на мікротвердомірі ПМТ-3. Крім структурних досліджень, проведено термічний аналіз матеріалу, отриманого при температурі 1200 °С та витримці 10 хв.

Випробування на зносостійкість здійснювалось за експресним методом, розробленим у нашому інституті, за схемою вал – вкладиш без мастила. Зразок дослідного матеріалу – хромової карбідосталі, що отримано гарячим пресуванням при температурі 1200 °С та витримці 20 хв, зусиллям $P = 5$ кг притискався до контртіла із сталі марки 65Г. Тертя здійснювали при трьох швидкостях – 5, 10 й 15 м/с, шлях тертя становив 2 й 25 км. Зносостійкість оцінювали за коефіцієнтом тертя та втратою маси зразка на кілометр шляху.

Обговорення результатів досліджень. Порівнюючи дані ВДТА (рис. 1) з квазібінарним розрізом Fe–Cr₃C₂ [3] діаграми стану системи Fe–Cr–C, можна стверджувати, що отриманий матеріал має склад, близький до евтектичного. Його плавлення починається вже при температурах 1200–1225 °С. Криві плавлення та кристалізації свідчать про гетерофазність композита. Є дві окремі стадії плавлення: I – карбідної евтектики, що закінчується при 1290–1300 °С; II – металевої основи (починається при 1350 °С). Крім того, при плавленні між цими основними стадіями існують щонайменше ще два піки, які можуть означати присутність та розчинення різних карбідів хрому в рідкій фазі. Весь процес плавлення за-

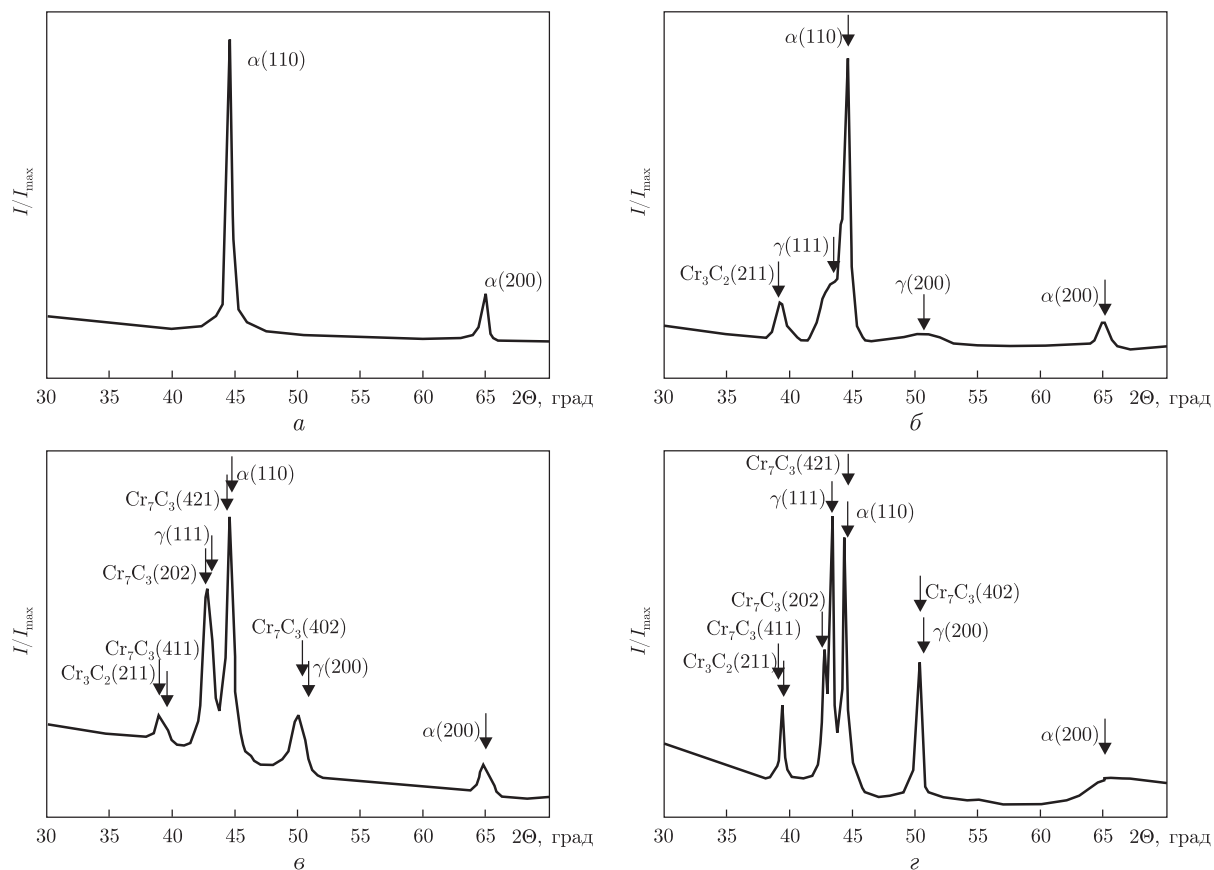


Рис. 2. Рентгенограми ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) вихідного матеріалу і карбідосталі при різних режимах гарячого пресування та після термообробки: порошок марки Х30 (а); гаряче пресування при $1200\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 10$ хв (б); $1250\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 10$ хв (в); дифузійний відпал при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 5 год (г)

кінчується при $1435\text{ }^\circ\text{C}$. На відміну від плавлення кристалізація має два більш чіткі піки, тому що завдяки дифузії у рідкій фазі відбулося вирівнювання складу. Діаграма стану та крива нагріву показують також, що в даному матеріалі відбувається фазове перетворення в твердому стані в області температур $750\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$, яке можна використовувати при термічній обробці для додаткового зміцнення отриманого матеріалу.

Рентгенофазовим аналізом вихідного порошку марки Х30 встановлено, що матеріал основи має об'ємноцентровану гратку (рис. 2, а), тобто є хромистим феритом з параметром гратки $a_{\text{X30}} = 0,287$ нм. Матриця отриманого матеріалу зберігає об'ємноцентровану гратку, проте вже при температурі гарячого пресування $1200\text{ }^\circ\text{C}$ та витримці 10 хв внаслідок дифузії та насичення її вуглецем утворюються також γ -фаза й Cr_3C_2 , що засвідчує поява відповідних ліній Cr_3C_2 та залишкового аустеніту на рентгенограмі (див. б на рис. 2). Можна припустити присутність у зразках вільного вуглецю, який неможливо виявити через низьку інтенсивність його рентгенівських ліній. Крім того, вірогідна наявність нижчого карбіду Cr_7C_3 , оскільки найінтенсивніші його лінії майже збігаються з першими інтенсивними лініями γ - та α -фаз і перекриваються ними.

При підвищенні температури або витримки (див. в на рис. 2) лінії карбідів стають інтенсивнішими. Це означає, що більш повно проходить дифузія та процес їх синтезу. В ре-

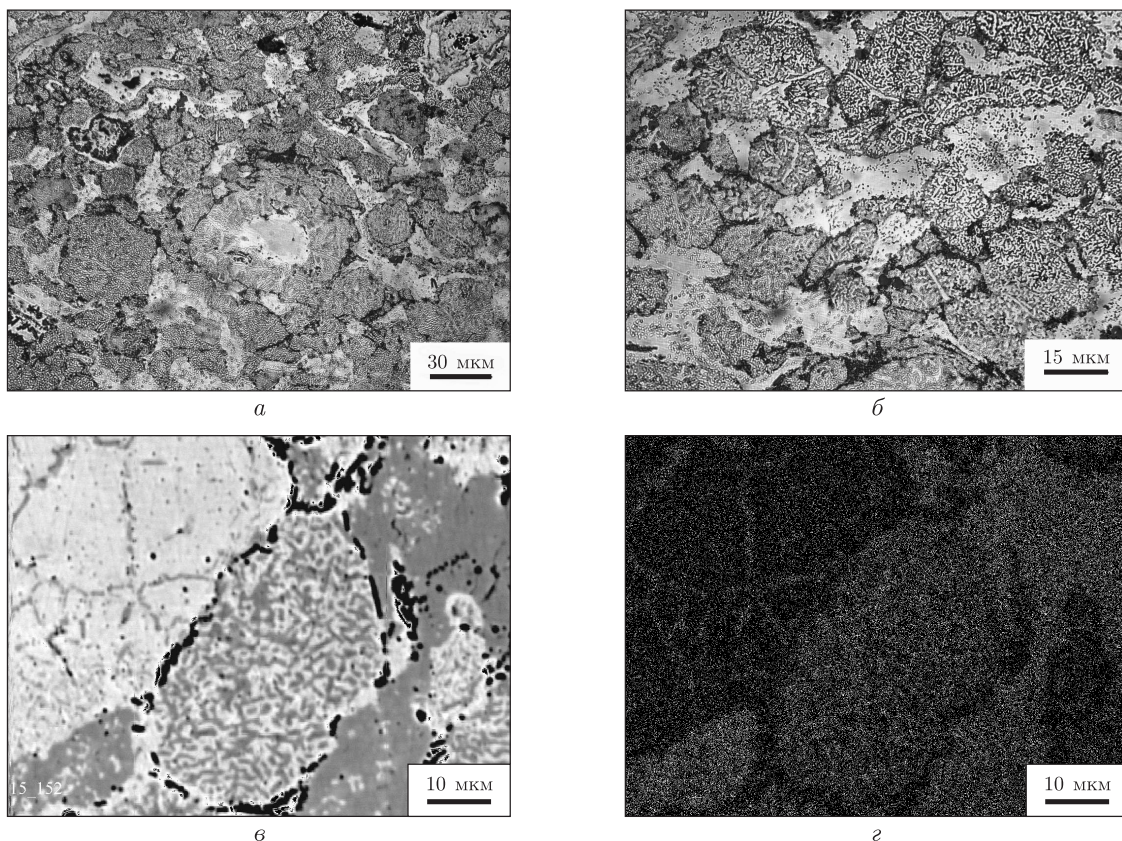


Рис. 3. Структура отриманої гарячим пресуванням карбідосталі з карбідами хрому:
a, б — зйомка в світловому мікроскопі; *в, г* — растрове електронно-мікроскопічне зображення структури карбідосталі (в режимі “contro” (*в*)); зйомка у хромовому випромінюванні (*г*)

зультаті відпалу зменшується уширення рентгенівських ліній внаслідок зняття внутрішніх напружень. Видно, що кількість та інтенсивність ліній Cr_3C_2 на рентгенограмі після відпалу ще збільшується (див. *г* на рис. 2). Твердість відповідно зростає до 52–55 HRC. Підвищення твердості матеріалу та інтенсивності карбідних ліній можна пояснити виділенням вторинних карбідів у процесі відпалу.

При зйомці зразків у растровому електронному мікроаналізаторі Super Probe 733 у режимі “contro” і Cr-випромінюванні виявляється неоднорідність матеріалу по хрому (див. *в, г* на рис. 3). Результати досліджень показують, що мікроструктура після гарячого пресування даного виду карбідосталі складається переважно з ділянок карбідної евтектики. Крім пластинчастих та зернистих карбідів хрому в структурі присутня α -фаза у вигляді прошарків хромистого фериту карбідної евтектики і ділянок мартенситу, а також високовуглецевий аустеніт з дисперсними виділеннями вторинних карбідів та залишки графіту. Мікротвердість отриманого матеріалу представлено в табл. 1. Спостерігаються відхилення її значень у структурних складових, що пояснюється наявністю багатьох фаз та їх неоднорідністю.

Стадії фазових та карбідних перетворень в процесі отримання карбідосталі можна представити в такій послідовності. Через низьку розчинність вуглецю в α -фазі його дифузія не могла б бути достатньо активною, якби не дефекти кристалічної ґратки, що виникають

у ході деформації. Внаслідок цього, значне перенасичення приводить до утворення Cr_3C_2 з орторомбічною граткою, що зароджується на дефектах ОЦК-гратки металевої основи та має з нею когерентний зв'язок. При подальшій дифузії і відповідній температурі відбувається перебудова гратки в γ -фазу, розчинність вуглецю в якій значно вища. Оскільки Cr_3C_2 є термодинамічно нестійким при наявності в системі заліза та хрому, за більшої витримки при гарячому пресуванні створюються умови його переходу в нижчий, більш стійкий, Cr_7C_3 , що має гексагональну гратку і когерентний зв'язок з ГЦК-граткою аустеніту [5, 6].

В отриманій карбідосталі при досить короткочасній ізотермічній витримці при гарячому пресуванні не проходить повністю дифузія між карбідною і металевою складовими, тому в карбідній фазі крім Cr_7C_3 залишається також Cr_3C_2 , який не провзаємодіє з основою. Тому вказана температура та витримка не забезпечують повністю врівноваженого стану, і для даного матеріалу необхідний дифузійний відпал. У процесі відпалу кількість та розміри первинних карбідів в евтектиці збільшуються за рахунок часткової перекристалізації Cr_3C_2 у Cr_7C_3 та розчинення атомів Fe в останньому і утворення складного карбиду $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, відбувається також коагуляція карбідів. Беручи до уваги, що Cr_3C_2 не має області гомогенності і практично не розчиняє в собі заліза, карбідна складова композита є вищим карбідом та $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, в якому до 60% атомів Cr можуть бути замінені атомами Fe [5], що призводить до деякого зниження твердості. Стадії карбідних перетворень у ході дифузійного відпалу можна представити таким чином: $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$. Мікротвердість первинних карбідів при цьому змінюється від 20 до 15 ГПа залежно від їх складу, зокрема від співвідношення хрому та заліза.

На ряду з цим у ділянках аустеніту, збагачених вуглецем, у процесі відпалу утворюються вторинні карбіди, що виділяються з пересиченого твердого розчину. Ці дисперсні карбіди (розміром менше 1 мкм), що рівномірно розподілені в металевій матриці, можна виявити тільки методами електронної мікроскопії [5]. Вони підвищують мікротвердість металевої фази, а потрапляючи в пляму мікросонда, завищують результати вимірів кількості хрому, заліза й вуглецю в ній. Таким чином, виділення вторинних карбідів мікронного розміру в структурі хромової карбідосталі проявляється у вигляді ефекту дисперсного зміцнення металевої основи, що розширює перспективи використання даного типу карбідосталі. Для уточнення карбідного складу, механізмів утворення карбідів, їх розчинення та перекристалізації потрібні додаткові електронно-мікроскопічні дослідження. Оскільки отримана карбідосталь може бути відносно дешевим заміником зносостійких матеріалів на основі нержавіючих сталей та твердих сплавів, що працюють в умовах абразивного зношування, сухого тертя або обмеженої подачі мастила, важливо було дослідити її триботехнічні властивості. Отримані результати представлено в табл. 2 у порівнянні з контрольним зразком, яким в даному випробуванні був твердий сплав ВК8.

Таблиця 1. Мікротвердість карбідосталі після гарячого пресування та термообробки

Стан	Фаза	$H_{\mu 100}$, МПа
Після гарячого пресування	Феритні прошарки	4625
	Карбідна евтектика	6370
	Карбіди та аустеніт з вторинними карбідами	7880
Після відпалу	Ферит + мартенсит	7350
	Карбідна евтектика	9660
	Аустеніт з вторинними карбідами	12070
	Карбіди	17145

Таблиця 2. Триботехнічні характеристики хромової карбідосталі, отриманої гарячим пресуванням при 1200 °С впродовж 20 хв

Матеріал	Швидкість обертання, м/с	Шлях тертя, км	Коефіцієнт тертя	Втрата маси, 10 ⁻³ г/км
Хромова карбідосталь	5	2	0,36	0,875
	10	2	0,33	1,475
	15	25	0,32	0,556
ВК8	15	25	0,36	0,575

Із зростанням швидкості обертання швидше відбувається прироблення пари і коефіцієнт тертя зменшується. При збільшенні шляху тертя зменшуються втрати маси в розрахунку на кілометр. При більш жорстких режимах тертя (високих швидкостях обертання) може відбуватися деформаційне $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення матриці та додаткове зміцнення матеріалу завдяки утворенню мартенситу, що підвищує його триботехнічні властивості. В отриманій карбідосталі графіт, який залишається в структурі та потрапляє в зону тертя в процесі зношування матеріалу, може виконувати роль твердого мастила.

Результати випробувань показали, що отримана хромова карбідосталь має досить високі триботехнічні характеристики, що перевищують за досліджуваними показниками твердий сплав ВК8. Якщо ж порівнювати її з карбідосталлю, отриманою спіканням у вакуумі при 1220–1240 °С, на основі нержавіючої сталі марки Х18Н15 з 30% Cr_3C_2 та домішкою 5% MoS_2 , що виконує роль твердого мастила, то коефіцієнти тертя останньої за аналогічних умов становлять 0,35–0,41 [3].

Таким чином, хромова карбідосталь евтектичного складу має оптимальне співвідношення карбідної та металеві складової, для того щоб створити матрично-наповнену, а не карбідно-каркасну, мікроструктуру з рівномірним розподілом дрібних карбідів, що забезпечує шаржування поверхні та знижує частку крихкого руйнування в зоні тертя. Найоптимальнішим режимом отримання карбідосталі цього типу є гаряче пресування при температурі 1200 °С з витримкою 15–20 хв, оскільки при більш високих температурах можлива поява великої кількості рідкої фази.

1. Шевченко О. М. Карбидостали. Види и способы их получения: Обзор // Современные проблемы физического материаловедения. – Киев: Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 2011. – Вып. 20. – С. 51–64.
2. 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”, Понизовка, АР Крым, 20–24 сент. 2010 г. – Киев: Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 2010. – С. 176.
3. Маслоу В. А., Напара-Волгина С. Г. Стойкие к износу и коррозии материалы типа карбидосталей с различными матрицами // Порошк. металлургия. – 1999. – № 9./10. – С. 108–114.
4. Маслоу 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.
5. Власюк Р. З., Деймонтович В. Б., Мамонова А. А., Радомысельский И. Д. Растворение карбида Cr_3C_2 в железной матрице // Там же. – 1981. – № 10. – С. 26–30.
6. Яковенко Р. В., Маслоу В. А., Грипачевский А. Н., Деймонтович В. Б. Растворение карбида хрома Cr_3C_2 в стали Х17Н2 при спекании // Там же. – 2011. – № 3./4. – С. 75–83.

О. М. Шевченко

**Структурные основы создания хромовой карбидостали
эвтектического типа с повышенной износостойкостью**

По простой технологии был изготовлен новый дешевый материал типа карбидостали с высокими износостойкими свойствами. Исследования показали, что в результате горячего прессования и термообработки в полученном материале формируется довольно сложная гетерофазная структура вследствие одновременного прохождения процессов горячей деформации, диффузии и синтеза карбидов.

O. M. Shevchenko

**Structural bases of the creation of chromium carbide steel of the
eutectic type with increased wear-resistance**

A new cheap material such as carbide steel with high wear-resistant properties is obtained by a simple technology. It is shown that a rather compound heterophase structure is formed in the material as a result of the hot-pressing and the heat treatment due to the simultaneous running of the processes of hot deformation, diffusion, and synthesis of carbides.