



УДК 669.018.95:669.14.218.256+669.046.558.28

О. М. Шевченко, Г. О. Максимова, М. І. Даниленко,
В. В. Ковиляєв, академік НАН України С. О. Фірстов

Карбідні перетворення в процесі отримання хромової карбідосталі евтектичного типу

Методами растрової та електронної мікроскопії проведено дослідження структури та карбідного складу хромової карбідосталі. Визначено присутність двох різновидів карбідів — більш крупних овальної форми з досить чіткою огранкою та у вигляді тонких евтектоїдних пластин, що утворюють колонії. Було уточнено стадії синтезу карбідів, а також їх перетворень при гарячій деформації та відпалі. Ділянки структури з високим вмістом хрому складаються переважно з $(Cr, Fe)_7C_3$ та незначних залишків Cr_3C_2 ; невеликі карбіди, що знаходяться у ділянках з великим вмістом заліза, зазнають подальшого карбідного перетворення у більш низький карбід хрому $(Cr, Fe)_{23}C_6$.

Ключові слова: карбідосталь, карбіди хрому, гаряче пресування.

Двофазові евтектичні матеріали — композитна система з пластичної матриці та рівномірно розподілених твердих дисперсних фаз — можуть мати високу працездатність в умовах сухого тертя, тиск при цьому концентрується на твердих частинках (зміцнювальних фазах), що забезпечує невеликий коефіцієнт тертя та високий опір злипанню. Подібний механізм діє також у карбідосталях, які складаються з карбіду переважно від 20 до 70% за масою та сталеві основи, сполучаючи в собі твердість та зносостійкість твердих сплавів з міцністю і в'язкістю легованих сталей [1, 2]. Поєднання двох типів структур, притаманних евтектичним сплавам та карбідосталям, дозволило б підвищити функціональні властивості та розширити сфери їх застосування.

Політермічний розріз $Fe-Cr_2C_3$ [3] діаграми стану $Fe-Cr-C$ вказує на те, що в системі існує евтектика при температурі понад 1200 °С, тому можливо отримати хромову карбідосталь з евтектичною структурою, якщо масовий вміст карбіду хрому буде становити ~30%. Проводились дослідження по розробці карбідосталі з додаванням 10–30% Cr_3C_2 , яку отримували спіканням пресовок із суміші порошків нержавіючих сталей та карбіду хрому у вакуумі або водні при 1200–1240 °С з витримкою 2 год. Було виявлено взаємодію карбідів хрому з основою, ступінь якої залежить від дисперсності карбідних включень [3]. Нами запропонований спосіб виготовлення хромової карбідосталі евтектичного складу методом

© О. М. Шевченко, Г. О. Максимова, М. І. Даниленко, В. В. Ковиляєв, С. О. Фірстов, 2015

гарячого пресування, використовуючи як вихідні матеріали порошки феросплаву X30 та графіту, що дає змогу синтезувати карбіди безпосередньо при компактуванні [4, 5]. Завдяки цьому поліпшується взаємозв'язок карбідів з основою та дисперсність структури. Така карбідосталь може бути відносно дешевим заміником зносостійких матеріалів на основі нержавіючих сталей, а також твердих сплавів, що працюють в умовах абразивного зношування, сухого тертя або обмеженої подачі змазки. Проте, незважаючи на достатню кількість робіт та довгий період досліджень [6, 7], дані про механізми взаємодії карбідів хрому з металічною матрицею є доволі суперечливими і потребують уточнень. У зв'язку з цим постає задача дослідити процеси синтезу карбідів з метою впливу на них температурно-часовими факторами.

Обговорення результатів досліджень. Було підготовлено суміш порошоків X30 (вміст Cr — 29,2%) та графіту для виготовлення карбідосталі з ~30% за масою Cr₃C₂: C — 3,95%; Cr — 28,05%; Fe — основа. Гарячим пресуванням при температурах 1200 й 1250 °C та витримці 10–20 хв отримано зразки карбідосталі з твердістю 44–48 HRC. До них запроваджено додатковий дифузійний відпал при температурі 1100 °C 5 год, після якого твердість збільшилась до 52–55 HRC. Дослідження структури отриманого матеріалу проводили за допомогою рентгенофазового аналізу, світлової, растрової та електронної мікроскопії, а також вимірювали мікротвердість структурних складових.

Гаряче пресування суміші ферохрому та графіту при температурах 1200–1250 °C проходило в присутності невеликої кількості рідкої фази, що безперервно з'являлася та зникала в місцях контакту частинок протягом витримки завдяки дифузії, синтезу карбідів та утворенню евтектики. Результати досліджень карбідосталі після гарячого пресування показали, що її мікроструктура складається переважно з ділянок карбідної евтектики [5]. При цьому матеріал мав високі триботехнічні характеристики, перевищуючи за досліджуваними показниками (коефіцієнтом тертя та зношуванням) твердий сплав BK8.

Матриця матеріалу зберігає об'ємноцентровану гратку, проте вже при температурі гарячого пресування 1200 °C та витримці 10 хв завдяки дифузії і насичення її вуглецем утворюється також γ -фаза та карбід хрому, що зумовлює появу відповідних ліній Cr₃C₂ та залишкового аустеніту на рентгенограмі (рис. 1, *a*). Можна припустити присутність у зразках і нижчого карбіду хрому Cr₇C₃, оскільки найбільш інтенсивні його лінії майже збігаються з першими лініями γ - й α -фаз і перекриваються ними. Cr₃C₂ має орторомбічну гратку та мікротвердість 13 ГПа, у Cr₇C₃ гратка є гексагональною, мікротвердість дорівнює 16 ГПа. Існує ще більш низький карбід хрому Cr₂₃C₆ з кубічною граткою, мікротвердість якого дорівнює 10 ГПа [8].

При підвищенні температури або витримки за зміною профілю рентгенівських ліній та збільшенням їх інтенсивності можна стверджувати, що дифузія та процес синтезу карбідів проходять більш повно, з'являються лінії Cr₇C₃ (див. *b* на рис. 1). В результаті відпалу кількість та інтенсивність ліній карбідів на рентгенограмі ще збільшується (див. *b* на рис. 1), зменшується уширення всіх ліній внаслідок зняття внутрішніх напружень. Підвищення твердості матеріалу при відпалі, інтенсивності карбідних ліній можна пояснити додатковим утворенням карбіду Cr₇C₃ завдяки дифузії, а також вторинних карбідів, що виділяються з пересиченого твердого розчину в ділянках аустеніту, збагачених вуглецем.

Дисперсні вторинні карбіди мають розмір менше 1 мкм, їх можна виявити тільки методами електронної мікроскопії. Для уточнення карбідного складу, механізмів утворення карбідів були виконані електронно-мікроскопічні дослідження (рис. 2, 3). Раніше у зв'язку зі складністю приготування зразків з карбідосталі подібні дослідження не проводились. На-

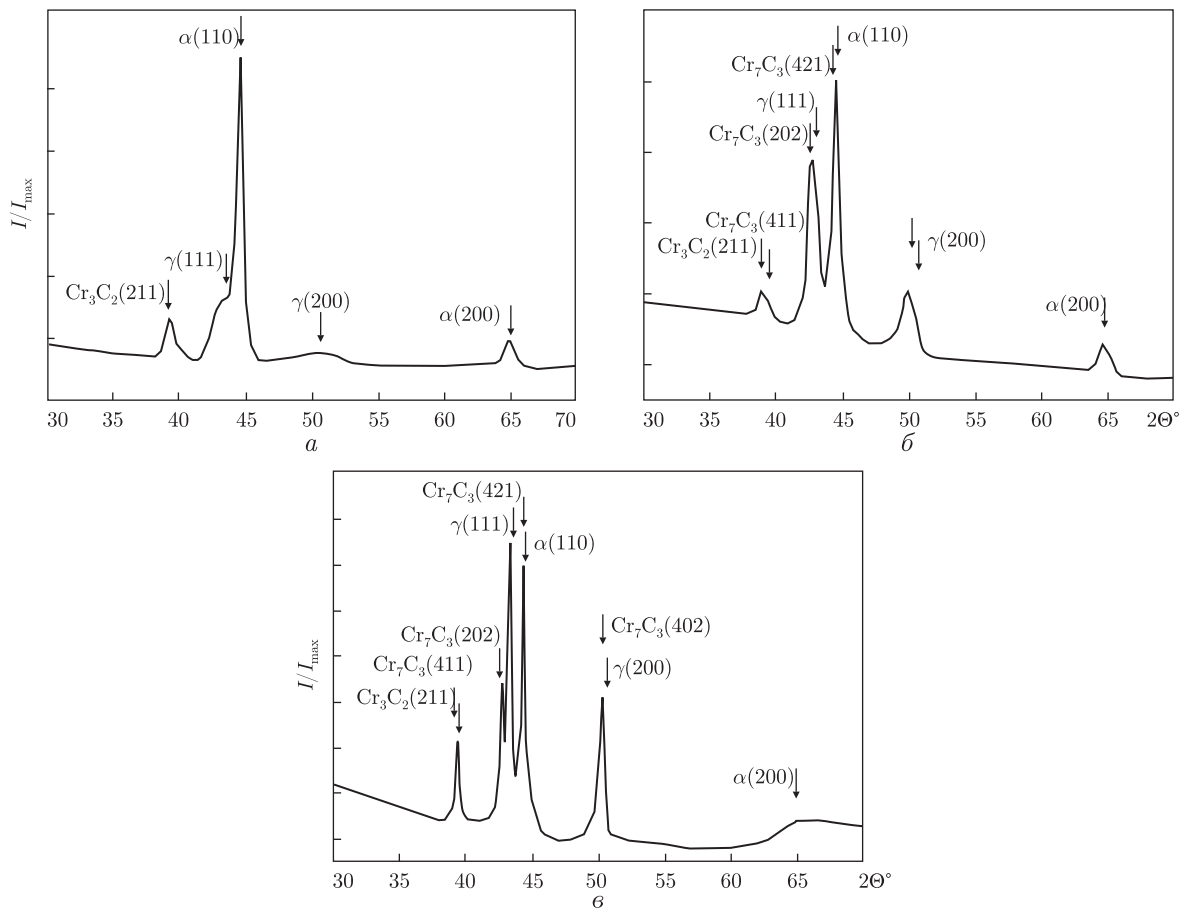


Рис. 1. Дифрактограми (Cu $K\alpha$ випромінювання) карбідосталі після гарячого пресування 1200 °С, 10 хв (а); 1250 °С, 10 хв (б) та дифузійного відпалу 1100 °С, 5 год (в)

ми була застосована комбінована техніка, що складалася з електрополірування та іонного травлення.

Рис. 2 ілюструє структуру навколо стику зерен, зняту в світлому полі, рис. 3 — структуру окремого зерна. Також представлені темнопольні зображення в рефлексах карбідів з відповідними електроннографіями. Варто відзначити присутність двох різновидів карбідів — більш крупних овальної форми з досить чітким огрануванням та у вигляді тонких евтектоїдних пластин, які утворюють колонії. Окремі карбідні частинки знаходяться як на границі, так і в середині зерна, а пластини ростуть переважно від границь зерен або здебільшого проростають крізь великі карбідні частинки, виходячи з їх кутів або відповідних граней (див. *d* на рис. 2 та *a* на рис. 3). При зйомці в темному полі можна бачити, що великі частинки карбідів є Cr_3C_2 , але з фрагментованою та частково перетвореною на Cr_7C_3 структурою (див. *e* на рис. 2), у той час як тонкі пластини складаються з фрагментів переважно Cr_7C_3 і рештків Cr_3C_2 (див. *b*, *z* на рис. 2 і рис. 3). На електроннограмах відповідні їм рефлекси мають тяжі (див. *b* на рис. 3). Застосовуючи спеціальну програму обробки зображень структур, було визначено розміри карбідів: більші, овальної форми $\sim 0,5$ мкм; товщину пластин ~ 25 нм і середню відстань між ними у колоніях — 50...60 нм.

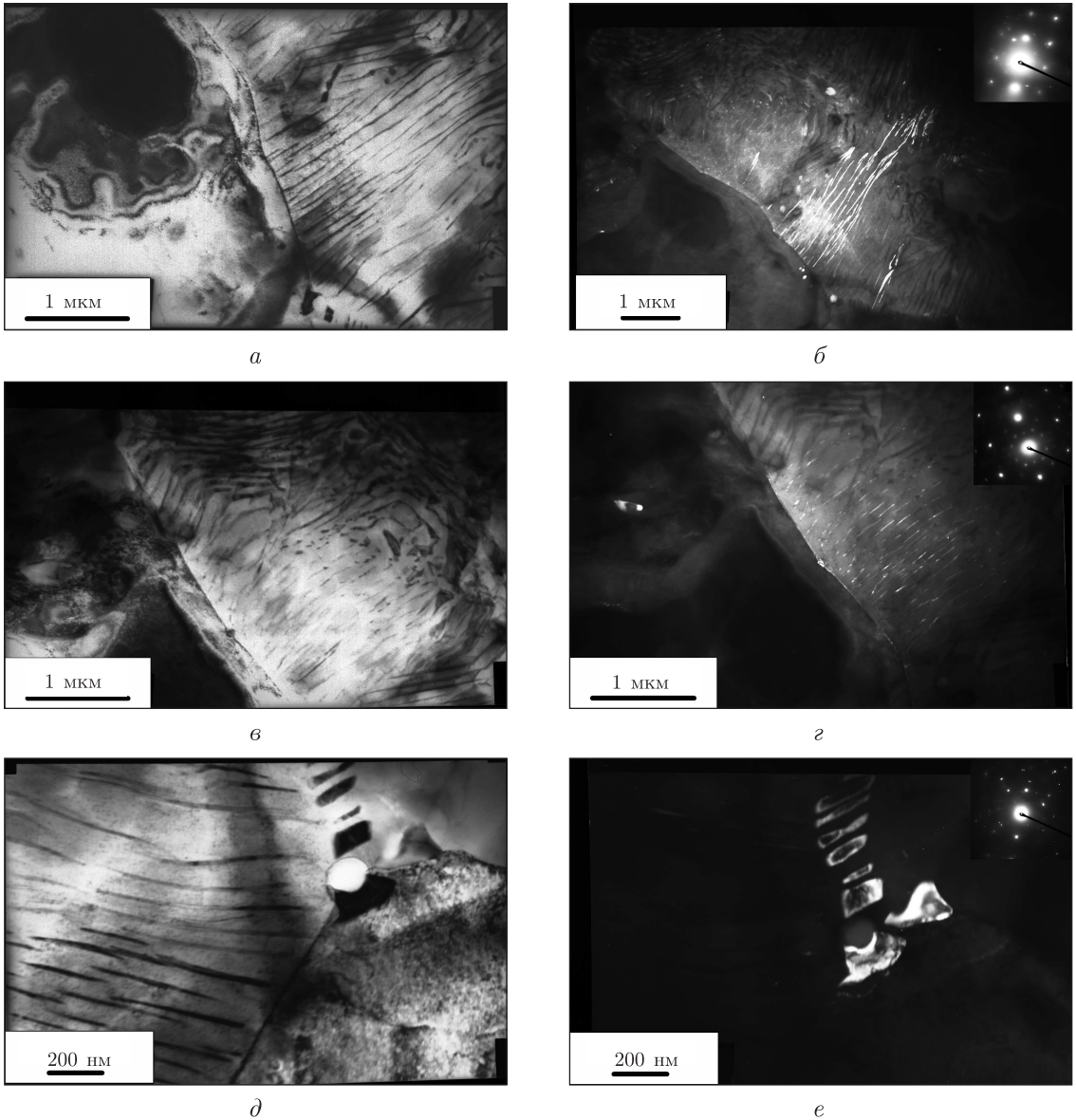


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення ділянки навколо стику зерен хромової карбідосталі. Світлопольні зображення (*a, в, д*); відповідні електроннограми та темнопольні зображення, зняті у карбідних рефлексах: (421) від карбіду Cr_7C_3 (*б*), (104) від карбіду Cr_3C_2 (*г*), (012) від карбіду Cr_3C_2 (*е*)

При зйомці зразків на растровому електронному мікроаналізаторі в режимі “comp”, Cr-, Fe- й C-випромінюваннях, а також при рентгеноспектральному аналізі різних ділянок мікроструктури (рис. 4) виявлено, що майже весь вуглець зв’язаний з хромом у карбіди. Мікротвердість високохромистих ділянок після відпалу досягала 17 ГПа, у той час як мікротвердість ділянок з низьким вмістом хрому становила 8–10 ГПа. У структурі відзначаємо невелику кількість мікроскопічних пор та графітних залишків (див. *a, б* на рис. 4).

Нами проведений кількісний аналіз у точках високо- й низькохромистих ділянок структури дослідної карбідосталі (табл. 1). Відносний їх атомний склад у вигляді хімічної формули можна записати таким чином:

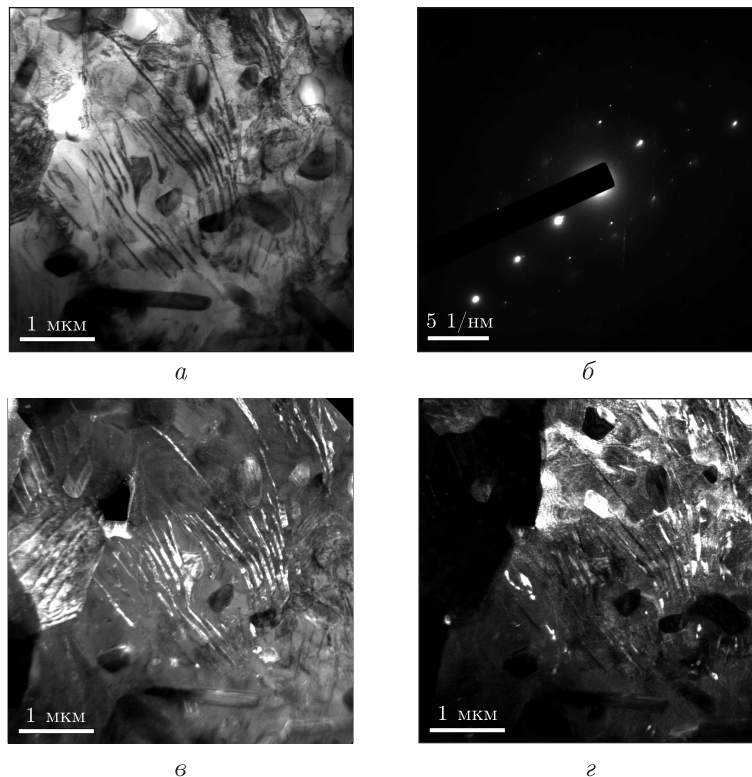


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення зерна хромової карбідосталі: *a* — світлопольне зображення; *б* — електроннограма; *в* — темне поле в рефлексії (411) Cr_7C_3 ; *г* — темне поле в рефлексії (110) $\alpha\text{-Fe}$ (крім $\alpha\text{-Fe}$ світяться й карбіди Cr_3C_2)

- а) S 01–03 — $\text{Cr}_{0,88}\text{Fe}_{0,81}\text{C}_{0,78}$ або $(\text{Cr}, \text{Fe})_{1,7}\text{C}_{0,8}$;
- б) S 04–06 — $\text{Cr}_{0,21}\text{Fe}_{1,51}\text{C}_{0,42}$ або $(\text{Cr}, \text{Fe})_{1,72}\text{C}_{0,42}$.

При цьому співвідношення металічної частини до вуглецю Me/C становить 2,1 (а) і 4,1 (б). Треба відзначити, що в карбідах хрому це співвідношення становить відповідно: Cr_3C_2 1,5; $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 2,3, у карбіді нижчого порядку Cr_{23}C_6 , що також може розчиняти в собі залізо, — 3,8.

Виходячи з цього, можна припустити, що ділянки структури з високим вмістом хрому складаються переважно з $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ та незначних залишків Cr_3C_2 , в той час як поодинокі невеликі карбіди, що залишилися в ділянках з великим вмістом заліза, вочевидь, зазнають подальшого карбідного перетворення у більш низький карбід хрому $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$. Перехід

Таблиця 1

| Область аналізу | Масовий вміст елемента, % | | |
|-----------------|---------------------------|------|------|
| | C | Cr | Fe |
| S 01 | 8,4 | 46,6 | 45,0 |
| S 02 | 10,8 | 45,3 | 43,9 |
| S 03 | 8,6 | 44,8 | 46,6 |
| S 04 | 5,2 | 11,1 | 83,7 |
| S 05 | 4,7 | 11,7 | 83,6 |
| S 06 | 5,1 | 10,0 | 84,9 |

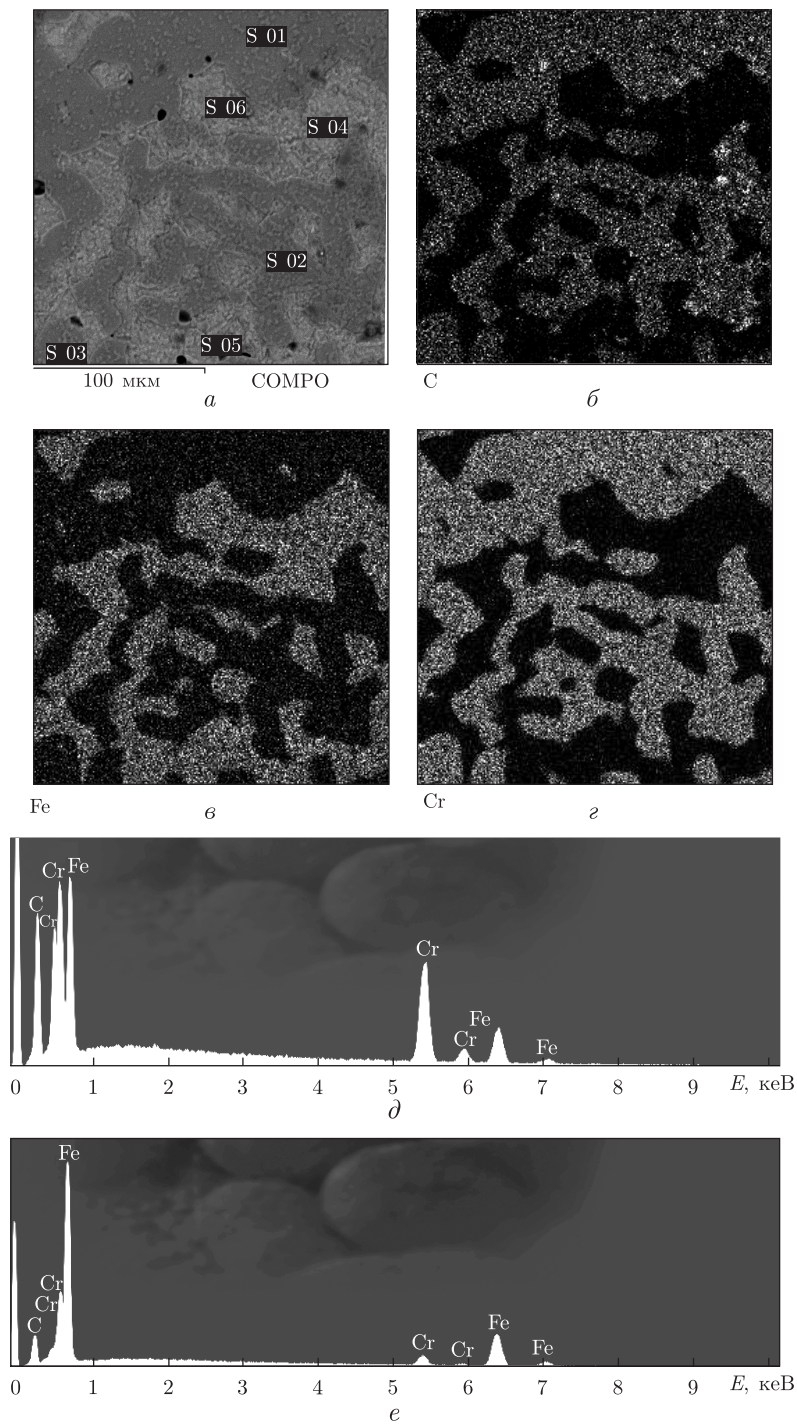


Рис. 4. Растрове електронно-мікроскопічне зображення структури отриманої карбідосталі та її рентгено-спектральний аналіз:

a – зйомка в режимі “compo”; *б* – у випромінюванні вуглецю; *в* – у випромінюванні заліза, *г* – у хромовому випромінюванні. Спектр ділянок: S 01 (*д*), S 04 (*е*)

$(Cr, Fe)_7C_3 \rightarrow (Cr, Fe)_{23}C_6$ відбувається при температурах понад 1200 °C внаслідок насичення Cr_7C_3 залізом та розчинення його в матриці матеріалу (постійного збіднення карбід-

ної складової вуглецем), в результаті чого проходить перекристалізація Me_7C_3 у $Me_{23}C_6$. На жаль, через малий вміст цього карбіду його не вдалося зафіксувати рентгенівським та електронно-мікроскопічним методами. Ці дані корегують з раніше проведеними дослідженнями [6, 7]. Але автори також стверджують, що оскільки Cr_3C_2 немає області гомогенності по вуглецю, збіднення цього карбіду вуглецем буде проходити через ще одну стадію карбідного перетворення у $(Cr, Fe)_2C$.

Таким чином, стадії фазових та карбідних перетворень у процесі отримання карбідосталі можна представити у такій послідовності. Спричинена низькою розчинністю вуглецю в α -фазі його дифузія не могла б бути достатньо активною, якби не дефекти кристалічної ґратки, що виникають у ході деформації. Внаслідок цього, істотне перенасичення приводить до утворення вищого карбіду хрому Cr_3C_2 з орторомбічною ґраткою, що зароджується на дефектах ОЦК-ґратки металевої основи. При подальшій дифузії і відповідній температурі відбувається перебудова ґратки матриці в γ -фазу, розчинність вуглецю в якій значно вища. Оскільки Cr_3C_2 є термодинамічно нестійким, створюються умови його переходу в нижчій, більш стійкий карбід хрому Cr_7C_3 , що має гексагональну ґратку і когерентний зв'язок з ГЦК-ґраткою аустеніту. На цій стадії в системі починає утворюватись евтектика $Cr_7C_3 + \gamma-Fe$ з температурою плавлення 1200–1225 °С [5]. Але Cr_7C_3 в чистому вигляді за наявності в системі заліза не існує. Залізо розчиняється в ньому, заміщуючи частину атомів хрому, що призводить до зниження твердості. В отриманій карбідосталі при досить короткочасній ізотермічній витримці при гарячому пресуванні в карбідній фазі крім Cr_7C_3 залишається присутнім також вищий метастабільний карбід Cr_3C_2 , який не провзаємодіє з основою. Беручи до уваги, що Cr_3C_2 не має області гомогенності і практично не розчиняє в собі заліза, карбідна складова отриманого композита в результаті є сумішшю вищого карбіду Cr_3C_2 та $(Cr, Fe)_7C_3$, в якому до 60% атомів Cr можуть бути заміщені атомами Fe [8]. Крім того, при температурах понад 1200 °С, а також при достатньо довгій витримці, окремі карбіди $(Cr, Fe)_7C_3$ в оточенні залізної матриці можуть перетворюватись у карбід більш низького порядку $(Cr, Fe)_{23}C_6$.

У процесі відпалу кількість та розміри карбідів збільшуються за рахунок часткової перекристалізації вищого карбіду хрому Cr_3C_2 у Cr_7C_3 , розчинення атомів заліза в останньому та утворення складного карбіду $(Cr, Fe)_7C_3$. Мікротвердість самих карбідів при цьому змінюється залежно від їх складу, зокрема від співвідношення хрому й заліза. Але при відпалі відбувається також додаткове виділення вторинних карбідів з пересиченого твердого розчину, які підвищують мікротвердість металевої фази.

У зв'язку з наведеним вище можна зробити такі висновки.

1. Методом гарячого пресування порошкової суміші ферохрому й графіту при температурах 1200–1250 °С вдалося реалізувати синтез карбідів та евтектичне перетворення, що дало змогу поєднати в отриманому матеріалі структури евтектики і карбідосталі, а також досягти високих триботехнічних характеристик.

2. Відзначимо, що в процесі гарячого пресування та відпалу карбіди проходять через такі стадії перетворень: $Cr_3C_2 \rightarrow Cr_7C_3 \rightarrow (Cr, Fe)_7C_3$. При температурах ≥ 1250 °С при більш тривалій витримці можлива поява нижчого карбіду $(Cr, Fe)_{23}C_6$ (що є небажаним, оскільки знижується твердість) та великої кількості рідкої фази.

Цитована література

1. Гуревич Ю. Г., Нарва В. К., Фраге Н. Р. Карбидостали. – Москва: Металлургия, 1988. – 144 с.

2. Шевченко О. М. Карбидостали. Виды и способы их получения: (Обзор) // Совр. пробл. физ. материаловедения. – 2011. – Вып. 20. – С. 51–64.
3. Маслюк 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. Шевченко О. М., Буженец Е. И., Палагута Н. Г., Молчановская Г. М., Фирстов С. А. Получение новых износостойких композиционных материалов типа карбидостали // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: VI Междунар. конф. Понизовка, АР Крым, Украина, 20–24 сент. 2010. – 176 с.
5. Шевченко О. М. Структурні основи створення хромової карбідосталі евтектичного типу з підвищеною зносостійкістю // Доп. НАН України. – 2013. – № 5. – С. 104–110.
6. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. – Москва: Мир, 1971. – 424 с.
7. Власюк Р. З., Грипачевский А. Н., Радомысльский И. Д. Изменение химического и фазового состава частицы Cr_3C_2 , находившейся в контакте с железной матрицей при спекании // Порошк. металлургия. – 1984. – № 8. – С. 28–33.
8. Яковенко Р. В., Маслюк В. А., Грипачевский А. Н., Деймонтович В. В. Растворение карбида хрома Cr_3C_2 в стали X17H2 при спекании // Порошк. металлургия. – 2011. – № 3/4. – С. 75–83.

References

1. Gurevich U. G., Narva V. K., Frage N. R. Carbide steels, Moscow: Metallurgy, 1988 (in Russian).
2. Shevchenko O. M. Modern Probl. Phys. Mater. Sci., 2011, Iss. 20: 51–64 (in Russian).
3. Maslyuk V. A., Napara-Volgina S. G. Powder Metallurgy, 1999, No 9/10: 108–114 (in Russian).
4. Shevchenko O. M., Buzhenets E. I., Palaguta N. G., Molchanovskaya G. M., Firstov S. A. VI Intern. Conf. Ponzovka, Crimea, Ukraine, 20–24 Sept. 2010 (in Russian).
5. Shevchenko O. M. Dopov. NAN Ukraine, 2013, No 5: 104–110 (in Ukrainian).
6. Goldschmidt H. J. Interstitial alloys, Moscow: Mir, 1971 (in Russian).
7. Vlasuk R. Z., Grypachevskiy A. N., Radomyselskiy I. D. Powder Metallurgy, 1984, No 8: 28–33 (in Russian).
8. Yakovenko R. V., Maslyuk V. A., Grypachevskiy A. N., Deymontovich V. V. Powder Metallurgy, 2011, No 3/4: 75–83 (in Russian).

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Надійшло до редакції 16.12.2014

О. М. Шевченко, Г. А. Максимова, Н. И. Даниленко, В. В. Ковыляев,
академик НАН Украины **С. А. Фирстов**

Карбидные превращения в процессе получения хромовой карбидостали эвтектического типа

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАН України, Київ

Методами растрової та електронної мікроскопії проведені дослідження структури та карбидного складу хромової карбидосталі. Визначено наявність двох різновидностей карбидів – більш крупних овальної форми з досить чіткою огранкою та в вигляді тонких евтектичних пластин, що утворюють колонії. Були уточнені стадії синтезу карбидів, а також їх превращень при гарячій деформації та отжегів. Частиці структури з високим вмістом хрому складаються переважно з $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ та незначительних залишків Cr_3C_2 ; менші карбиди, що знаходяться на ділянках з високим вмістом заліза, зазнають подальшого карбидного превращення в більш низький карбид хрому $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$.

Ключові слова: карбидосталь, карбиди хрому, гаряче пресування.

O. M. Shevchenko, G. A. Maksimova, N. I. Danilenko, V. V. Kovylyayev,
Academician of the NAS of Ukraine S. A. Firstov

Carbides transformations in obtaining a chromium carbide steel of the eutectic type

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences of the NAS of Ukraine, Kiev

By the methods of raster and electron microscopy, the studies of the chromium carbide steel structure and the carbides composition are undertaken. The presence of two types of carbides is identified: a large oval rather explicit cut and thin eutectoid plates that form colonies. The stages of the carbides synthesis and their transformations during the hot deformation and the annealing are specified more precisely. The areas of the structure with high content of chromium consist mainly of $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ and an insignificant residual of Cr_3C_2 ; small carbides, which are in the areas with large amounts of iron, undergo a further transformation in lower chromium carbide $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$.

Keywords: carbide steel, chromium carbides, hot pressing.