

УДК 669. 621

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ КЕРМЕТІВ Cr_3C_2 –МНМц 60-20-20

П. М. ПРИСЯЖНЮК¹, Т. А. ШІХАБ², В. Г. ПАНЧУК¹

¹ Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу;

² Middle Technical University – Engeneering Technical College Baghdad, Iraq

Досліджено структуру керметів на основі Cr_3C_2 зі зв'язкою з марганцевого мельхіору. Кермети отримано просочуванням заздалегідь спресованих та спечених каркасів Cr_3C_2 мельхіором марки МНМц 60-20-20 при 1150°C в аргоні. Одержані матеріали мають трифазову структуру: твердий розчин на основі міді, Cr_3C_2 та $(\text{Cr, Mn})_7\text{C}_3$, який виділяється у вигляді дисперсних включень у зв'язці та на межах карбідних зерен.

Ключові слова: кермети, марганцевий мельхіор, карбід хрому, просочування, структура.

Сплави на основі міді, які здатні зміцнюватись під час старіння, перспективні як матрична фаза у керметах. Це дає можливість регулювати твердість і в'язкість керметів у досить широкому діапазоні, а отже, створювати умови для полегшення механічної обробки нетермооброблених “м'яких” заготовок із них та надання виробам необхідної твердості шляхом зміцнення матричної фази термічною обробкою (гартуванням та подальшим старінням).

Представниками дисперсійно-твердких сплавів на мідній основі є, зокрема, сплави системи Cu–Ni–Mn. Найсхильніші до зміцнення під час термообробки ті, що містять 60 mass% Cu (Ni та Mn в однакових пропорціях) [1]. Марганцеві мельхіори подібного складу (марка МНМц 60-20-20) широко застосовують як компоненти зносотривких матеріалів на основі реліту для нанесення покривів на швидкозношувані деталі металургійного та нафтогазопромислового обладнання методом наплавлення розплавленим присадковим сплавом [2, 3]. Такі композиційні матеріали відносять переважно до макрогетерогенних [4], оскільки як армувальну фазу використовують литий карбід вольфраму колотої форми з розмірами частинок ~ 0,2...2 mm [5], або гранули твердих сплавів типу ВК та ТК [6], що у багатьох випадках, наприклад для триботехнічних матеріалів не є сприятливим. Розробка мікрогетерогенних композитів, в яких розміри зерен армувального керамічного складника значно менші, ніж дисперсно-твердкого сплаву-зв'язки, створює передумови для поєднання дисперсного та дисперсійного зміцнення в монолітному матеріалі. Водночас висока дисперсність керамічних частинок сприяє структуроутворенню за механізмом розчинення–осадження та забезпечує міцний зв'язок між фазами через обмежену розчинність.

Одним із методів отримання мікрогетерогенних композитів є просочування заздалегідь спресованого та спеченого пористого керамічного каркаса розплавом. При цьому керамічна фаза повинна відповідати деяким критеріям, основними з яких є змочуваність розплавом зв'язки та відсутність надмірної хімічної взаємодії з її компонентами (за винятком ситуацій, коли продукти взаємодії є зміцнювальними фазами). Таким вимогам відповідають, зокрема, тугоплавкі сполуки (ТС) IV–VI груп періодичної системи елементів. Через ріст цін на вольфрамову сировину необхідно шукати безвольфрамові компоненти композиційних матеріалів.

лів. Як армувальну фазу таких композитів з мельхіоровою зв'язкою досліджено (Ti, Cr)B₂ [6], складний карбід (Ti, Cr)C [7] та сплави системи Fe–B–C [8] з високими твердістю та зносотривкістю. Однак процес їх отримання просочуванням супроводжується появою крихких евтектик на основі боридних фаз та недостатньою змочуваністю (для (Ti, Cr)C).

Перспективним компонентом керметів з матрицею на основі міді та її сплавів є, зокрема, вищий карбід хрому Cr₃C₂, оскільки він добре змочується чистою міддю (крайовий кут змочування при 1100°C у вакуумі 47° [9]) порівняно з іншими ТС. Також йому притаманні високі твердість ~ 18 GPa [10], зносо- та корозійна тривкість. До того ж вартість практично у 5 разів нижча, ніж карбиду вольфраму. Тут важливо зберегти високі в'язкість, міцність та теплопровідність марганцевого мельхіору із властивостями Cr₃C₂ у монолітному безпористому матеріалі.

Нижче вивчено процеси формування структури керметів Cr₃C₂–марганцевий мельхіор під час просочування пористих карбідних каркасів.

Методика і об'єкти. Кермети отримували просочуванням спеченого пористого карбідного каркаса у вакуумі. Використовували порошок Cr₃C₂ (ТУ 6-09-03-75); склад карбїду такий: ≥ 86% Cr, ≥ 13% C, середній розмір частинок ≤ 6 μm. Щоб одержати пористі каркаси, порошок карбїду заміщували на пластифікаторі (5%-ий розчин каучуку в бензині), після сушіння та грануляції з обох боків пресували у сталевій прес-формі (тиск ~ 500 МПа). Спресовані заготовки нагрівали у вакуумі до 1250°C (із ізотермічними витримками при 600 та 900°C) і отримували карбідні каркаси з відкритою пористістю ~ 40 vol.%. Просочували “згори-вниз” при 1150°C. Як просочувальний сплав використовували мельхіор марки МНМц 60-20-20 (ТУ 48-21-486-75), що містив 60% Cu, 19,6% Mn, 20% Ni, ≤ 0,3% Fe, ≤ 0,03% Si. Спікали в печі СШВ-1,25/25-И1 упродовж ~ 10 min. Масу просочувального сплаву підбирали із розрахунку, щоб заповнити усі пори. Одержані матеріали термічно обробляли, витримуючи при 600°C з подальшим швидким охолодженням у воді.

Для електронно-мікроскопічних досліджень керметів використовували сканівний електронний мікроскоп Zeiss EVO 40XVP зі системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy. Рентгеноструктурний аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3 у фільтрованому CuK_α-випромінюванні. Розподіл зерен та міжзеренних прошарків за розмірами аналізували методом випадкових січних за комп'ютерною програмою ImageJ на знімках мікроструктури, отриманих за допомогою електронного мікроскопа.

Зносотривкість керметів оцінювали в умовах тертя по закріпленому абразиву. Як контртіло (абразив) використовували абразивний круг із карбїду кремнію Ø 300 mm та завтовшки 40 mm. Швидкість ковзання 0,21 m/s, шлях тертя 33 m. Випробовували зразки циліндричної форми Ø 10 mm (які отримували шляхом припаювання таблеток, виготовлених із них, до сталевих зразків). Еталоном були електроди Т-590 (виробництва ОАО “Спецэлектрод”, Росія), наплавлені на циліндричні зразки газополуменевим методом. Для порівняльного аналізу вибрали матеріали для наплавлення із високим вмістом Cr (> 20 mass%), зокрема, сормайт ЦС-1 (ГОСТ 21449–75) та Т-620 (виробництва Інституту електрозварювання ім. Б. Є. Патона). Відносну зносотривкість (ε) визначали за втратою маси.

Результати та їх обговорення. Результати мікроскопічних досліджень у режимі дифракції обернено відбитих електронів виявили, що матеріал Cr₃C₂–МНМц складається з трьох фаз, які відрізняються кольором та, відповідно, питомою масою. Хімічний склад найтемнішої (I на рис. 1) за даними локального мікрорентгено-спектрального аналізу відповідає стехіометричному вищого карбїду хрому Cr₃C₂. Слідів інших елементів у центральних областях зерен не зафіксували. Зер-

на Cr_3C_2 мають форму, близьку до сферичної, та зустрічаються як окремі, так і у вигляді конгломератів, що утворюють безперервний карбідний каркас (рис. 1b). Середній їх розмір за результатами аналізу розподілу методом випадкових січних $\sim 6 \mu\text{m}$ (рис. 2a). Під час просочування навколо зерен Cr_3C_2 формується нова фаза сірого кольору (2 на рис. 1a), яка виділяється як у вигляді часточок округлої форми (переважна більшість), так і з огранкою призматичної форми (рис. 1c). Її елементний склад близький до складу карбіду хрому Cr_7C_3 , в якому частина атомів Cr заміщена атомами Mn ($\sim 7,4 \text{ mass\%}$) та Ni ($\sim 1 \text{ mass\%}$), середній розмір зерен фази $\sim 1,7 \mu\text{m}$ (рис. 2b). Аналіз хімічного складу прошарків зв'язки (твердого розчину на основі Cu) (3 на рис. 1a) у міжзеренному просторі (рис. 1d) свідчить, що кількість Mn у ній порівняно із вихідною структурою суттєво менша (на 7 mass\%), вміст Ni та Cu залишається практично незмінним, також у зв'язці є незначна кількість Cr ($\sim 2 \text{ mass\%}$) та C ($\leq 1 \text{ mass\%}$). Середній розмір її прошарків $\sim 4,4 \mu\text{m}$ (рис. 2c).



Рис. 1. Структура кермету Cr_3C_2 -МНМц 60-20-20 ($\times 500$) та форма і характер розташування в ньому фаз: *b* – Cr_3C_2 ; *c* – $(\text{Cr}, \text{Mn})_7\text{C}_3$ (*b*); *d* – твердий розчин на основі Cu.

Fig. 1. Structure of the Cr_3C_2 -MNMTs 60-20-20 cermet ($\times 500$) (*a*) and form and location character of the cermet phases: *b* – Cr_3C_2 ; *c* – $(\text{Cr}, \text{Mn})_7\text{C}_3$ (*b*); *d* – solid solution based on Cu.

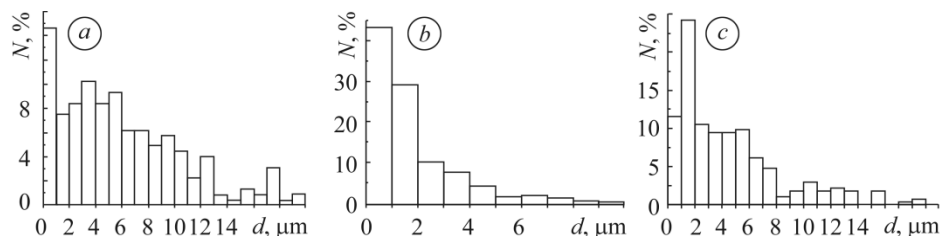


Рис. 2. Розподіл за розмірами зерен Cr_3C_2 (*a*) та $(\text{Cr}, \text{Mn})_7\text{C}_3$ (*b*) і ширина міжзеренних прошарків зв'язки (*c*) для кермету Cr_3C_2 -МНМц 60-20-20.

Fig. 2. Size distribution of Cr_3C_2 (*a*) and $(\text{Cr}, \text{Mn})_7\text{C}_3$ (*b*) grains and intergranular binder layers width (*c*) of the Cr_3C_2 -MNMTs 60-20-20 cermet.

Рентгенівський фазовий аналіз (рис. 3) також свідчить про наявність у керметі трьох фаз, зокрема, твердого розчину на основі Cu з параметром ґратки $3,64 \text{ \AA}$, Cr_3C_2 з параметрами $a = 5,53 \text{ \AA}$, $b = 11,48 \text{ \AA}$ і $c = 2,82 \text{ \AA}$ та складного карбіду хрому-марганцю $(\text{Cr}, \text{Mn})_7\text{C}_3$ з гексагональною ґраткою та параметрами $a = 12,10 \text{ \AA}$, $c = 4,53 \text{ \AA}$. Кількість фаз твердого розчину на основі міді – 35% , карбіду хрому – 54% , складного карбіду $(\text{Cr}, \text{Mn})_7\text{C}_3$ – 11% .

Аналіз характеру розподілу елементів по лінії (*L*), яка проходить через міжфазові межі (рис. 4), засвідчує, що зв'язок між карбідною фазою та зв'язкою спричинений головню Mn, який, дифундуючи зі зв'язки у карбідну фазу, сприяє

формуванню реакційного міжфазового зв'язку через виділення переважно межам зерен вихідного Cr_3C_2 нового структурного складника – твердого розчину на основі нижчого карбиду хрому $(\text{Cr, Mn})_7\text{C}_3$. Водночас на межі Cr_3C_2 -зв'язка внаслідок перерозподілу Cr, Ni та Mn формується дифузійна зона шириною $\sim 5 \mu\text{m}$. Таким чином, у керметах Cr_3C_2 -МНМц 60-20-20 одночасно присутні два типи зв'язку між фазами – реакційний та шляхом обмеженої розчинності.

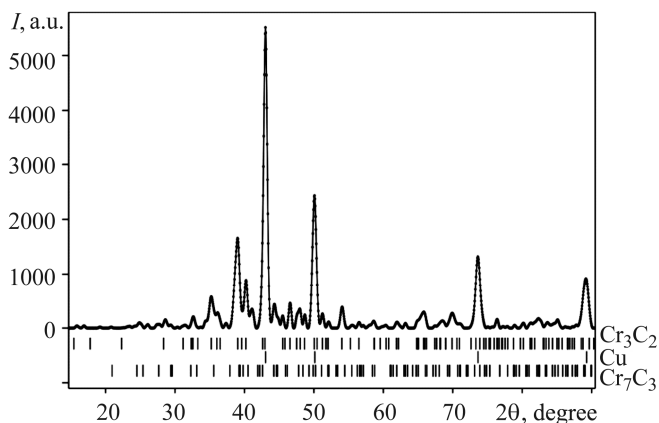


Рис. 3. Рентгенограма кермету Cr_3C_2 -МНМц 60-20-20.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the Cr_3C_2 -MNMTs 60-20-20 cermet.

Порівняльним аналізом виявили, що зносотривкість розробленого матеріалу в умовах тертя по закріпленому абразиву (див. таблицю) вища, ніж традиційних високохромистих матеріалів для наплавлення. Це зумовлено вираженою гетерофазовою структурою кермету та підвищеним вмістом (66 mass%) карбідної фази, достатньо рівномірно розподіленої у матричній фазі.

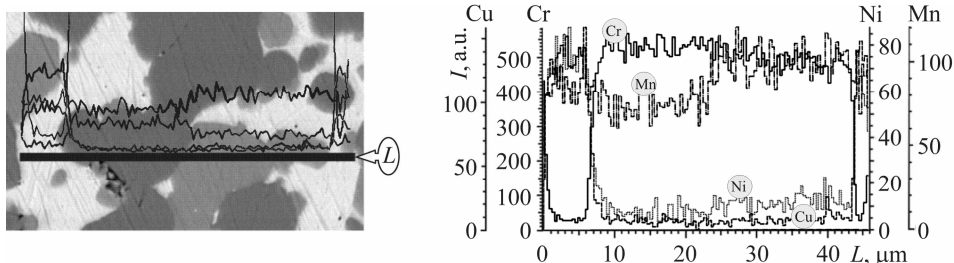


Рис. 4. Розподіл хімічних елементів на міжфазових межах у керметах Cr_3C_2 -МНМц 60-20-20.

Fig. 4. Distribution of chemical elements at the interfaces of the Cr_3C_2 -MNMTs 60-20-20 cermets.

Порівняльна оцінка зносотривкості кермету Cr_3C_2 -МНМц 60-20-20 та високохромистих матеріалів для наплавлення

Матеріал	T-590	T-620	Сормайт ЦС-1	Кермет Cr_3C_2 -МНМц 60-20-20
Відносна зносотривкість	1	1,26	0,54	1,62

ВИСНОВКИ

Методом просочування заздалегідь сформованих каркасів Cr_3C_2 розплавом мельхіору марки МНМц 60-20-20 отримано кермети з чіткою гетерофазовою

структурою. Встановлено, що під час просочування під впливом марганцю формується нова фаза (твердий розчин на основі нижчого карбіду хрому ((Cr, Mn)₇C₃)), яка виділяється у вигляді дисперсних включень (розмір 40 vol.% зерен ≤ 1 μm). Тобто матеріали мають трифазову структуру: Cr₃C₂, (Cr, Mn)₇C₃ та твердий розчин на основі Cu. Їм властива висока зносотривкість порівняно із традиційними матеріалами для наплавлення із високим вмістом хрому. Отримані кермети можна застосовувати як триботехнічні матеріали для виготовлення кілець торцевих ущільнень відцентрових насосів.

РЕЗЮМЕ. Исследована структура керметов на основе Cr₃C₂ со связкой из марганцевого мельхиора. Керметы получены пропиткой предварительно спрессованных и спеченных каркасов Cr₃C₂ мельхиором марки МНМц 60-20-20 при 1150°C в аргоне. Полученные материалы имеют трехфазную структуру: твердый раствор на основе меди, Cr₃C₂ и (Cr, Mn)₇C₃, который выделяется в виде дисперсных включений в связке и на границах карбидных зерен.

SUMMARY. The structure of cermets based on Cr₃C₂ with a binder of manganese melchior has been studied. The cermets have been produced by the infiltration technique of carbide skeletons with MNMTs 60-20-20 at 1150°C in the argon atmosphere. The resultant materials have three-phase structure: solid solution based on copper, Cr₃C₂ and (Cr, Mn)₇C₃ which is allocated as disperse inclusions in the binder phase and at the carbide grain boundaries.

1. Dean R. S., and Anderson C. T. Alloys of manganese-copper and nickel // Am. Soc. Metals Trans. – 1941. – 29. – P. 808–812.
2. Наплавка намораживанием и заливкой расплавленного присадочного материала / Б. Е. Патон, Д. А. Дудко, Б. И. Максимович, Н. Г. Агафонов // Автомат. сварка. – 1966. – № 11. – С. 44–48.
3. Danilov L. I. and Rovenskikh F. M. Surfacing of charging equipments of blast Furnaces by a composite alloy // Metallurg. – 1973. – № 29. – P. 12–15.
4. Бондаренко В. П. Триботехнические композиты с высокомолекулярными наполнителями. – К: Наук. думка, 1987. – 232 с.
5. Belousov V. Ya. Surfacing of charging equipments of blast Furnaces by a composite alloy // Sov. Mat. Sci. – 1979. – 15, № 5. – P. 512–514.
6. Белоусов В. Я. Долговечность деталей машин с композиционными материалами. – Львов: Виш. шк., 1984. – 180 с.
7. Спиридонова І., Сухова О. Композиційні матеріали з металевою матрицею, зміцнені частками Cr–20Ti–10C // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – 3, № 3. – С. 503–507.
8. Суховая Е. В. Структурный подход к созданию износостойких композиционных материалов // Сверхтвердые материалы. – 2013. – № 5. – С. 29–38.
9. Панасюк А. Д., Фоменко В. С., Глебова Г. Г. Стойкость неметаллических материалов в расплавах: Справ. – К.: Наук. думка, 1986. – 352 с.
10. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения: Справ. – М.: Metallurgiya, 1976. – 560 с.

Одержано 25.06.2014