УДК 669.621

Я. А. Криль, П. М. Присяжнюк (м. Івано-Франківськ)

Структуроутворення та властивості керметів NbC–сталь Гадфільда

Досліджено структуру та властивості керметів на основі NbC зі зв'язкою зі сталі Гадфільда. Кермети отримували просочуванням каркасів NbC сталлю при 1450 °С в середовищі аргону. Отримані матеріали мають двофазову структуру: марганцевий аустеніт та зерна NbC. Оптимальний комплекс механічних властивостей досягається при вмісті 55–60 % (за об'ємом) карбідної фази.

Ключові слова: *кермети, сталь Гадфільда, карбід ніобію, просочування.*

ВСТУП

Створення керметів, зв'язка яких здатна до зміцнення в процесі пластичної деформації за рахунок структурно-фазових перетворень, описано в [1, 2], як матричний сплав в карбідосталях на основі карбідів TiC та WC використовували високомарганцеву сталь (сталь Гадфільда). Проведені дослідження показують, що тугоплавкі сполуки в карбідосталях зі зв'язкою зі сталі Гадфільда не є інертними добавками при отриманні матеріалів рідкофазовим спіканням, а хімічно активні по відношенню до сталі, що призводить до зміни її фазового складу внаслідок перерозподілу хімічних елементів (поява α-Fe через збіднення сталі марганцем в карбідосталі на основі TiC або утворення сполуки $(Fe,W)_6C$ в карбідосталі на основі WC). Прояв надлишкової активності тугоплавкої складової карбідосталей по відношенню до сплаву зв'язки у більшості випадків супроводжується негативним впливом на їх властивості, оскільки при цьому руйнується структура сталі, запланована на стадії її легування, і, відповідно, знижується рівень механічних властивостей.

Передумовою для розробки керметів з матричною фазою (сталлю Гадфільда), яка зберігає вихідний рівень властивостей, було використання карбідної фази, яка одночасно проявляє хімічну інертність по відношенню до сталі та добре нею змочується. Згідно з даними [3], такі властивості, зокрема по відношенню до заліза та вуглецевих сталей, має монокарбід ніобію NbC, що поряд із його високою (~ 21 ГПа) мікротвердістю, робить його перспективним матеріалом для застосування у керметах.

Метою роботи було вивчення процесів формування структури керметів NbC–сталь Гадфільда при просочуванні, а також встановлення впливу фазового складу даних керметів на їхні механічні властивості.

МЕТОДИКА І ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для отримання карбідосталей було використано метод, при якому тривалість контакту розплаву сталі із тугоплавкою фазою для отримання безпористого матеріалу мінімальна, а саме просочування пористого

© Я. А. КРИЛЬ, П. М. ПРИСЯЖНЮК, 2013

карбідного каркасу розплавом сталі. В роботі використовували порошок карбіду ніобію NbC виробництва Донецького заводу хімреактивів (ТУ 6-09-03–75), склад карбіду (Nb ≥ 88,5 %, C ≥ 11,1 %) відповідає формулі $NbC_{0,99}$.

Порошок карбіду замішували на 5 %-ному розчині каучуку в бензині, після сушіння та грануляції пресували в стальній прес-формі у брикети. Спікання брикетів проводили у вакуумі при температурах 1400–1600 °С та ізотермічних витримках 30–60 хв. Температуру та тривалість витримки визначали в залежності від необхідної залишкової пористості. Пористість каркасів після такої термообробки складала 30–45 %. Просочування проводили методом "згори-вниз". Як матеріал для просочування використовували сталь марки 110Г13Л ГОСТ 977–88 (сталь Гадфільда). Масу брикетів матеріалу підбирали із розрахунку заповнення 100 % пор. Процес просочування проводили в печі СШВ-1,25/25-И1 при температурі 1450 °С в середовищі аргону при надлишковому тиску 0,2 МПа (необхідність використання надлишкового тиску інертного газу зумовлена схильністю марганцю до випаровування у вакуумі). Тривалість процесу становила 3–5 хв. Після просочування проводили термообробку гартуванням з 1050 °С у воду для забезпечення аустенітної структури матричного сплаву. Електронно-мікроскопічні дослідження отриманих карбідосталей проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа Zeiss EVO 40XVP з системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy. Твердість вимірювали методом Роквела на приладі ТК-2 (шкала *А*), тріщиностійкість – непрямим методом за допомогою твердоміра ТП-7Р-1 при навантаженні на індентор 60 кг за результатами п'яти відбитків. Рентгенографічні дослідження проводили в монохроматичному Cu*K*α-випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1, як монохроматор використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Межу міцності при згині визначали за стандартною методикою (ГОСТ 20019–74) на зразках розмірами 5×5×35 мм. Аналіз розподілу зерен та міжзеренних прошарків за розмірами проводили за допомого методу випадкових січних (з використанням комп'ютерної програми ImageJ) на знімках мікроструктури, отриманих за допомогою електронного мікроскопу.

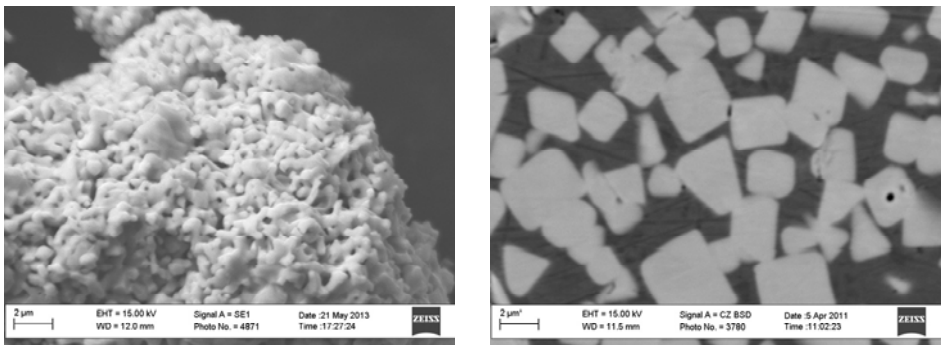
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Структура пористого каркасу – зв'язані між собою зерна округлої форми розмірами від 0,5 до 1,0 мкм (рис. 1, *а*). Структура кермету NbC–сталь Гадфільда*, отриманого просочуванням (см. рис. 1, *б*), – зерна NbC, що мають форму близьку до кубічної. Це свідчить про те, що маємо лише процес розчинення-осадження, який супроводжується добудовою атомних площин за рахунок розчинення дрібних частинок карбіду. Розміри частинок знаходяться в межах від 1 до 10 мкм і рівномірно розподілені у стальній матриці, причому, як видно з мікроструктури, залишкова пористість знаходиться у межах 1–2 %. Аналіз розподілу зерен за розмірами показує, що середній розмір зерен становить 2,8 мкм, ширина міжзеренних прошарків – 1,7 мкм, кількість зерен розмірами менше 3 мкм – 71 %, розмірами від 1 до 2 мкм – 33 % (рис. 2, *а*), кількість міжзеренних прошарків у карбідосталі розміром від 0,2 до 1 мкм – 41,5 %, розміром більше 5 мкм – ~ 10 % від загальної кількості (рис. 2, *б*).

Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу керметів NbC–сталь Гадфільда показують, що середній вміст Fe у середині зерен

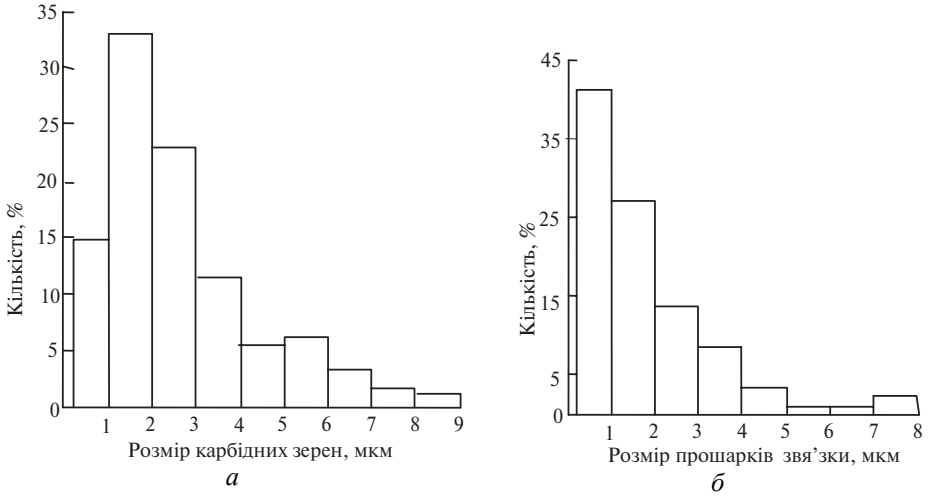
* На рис. 1, 2, 4, 7 в керметі NbC–сталь Гадфільда кількість NbC становить 60 % (за об'ємом).

карбіду становить ~ 0,5–1 % (за масою), слідів інших легуючих елементів (Cr, Ni), що містяться у сталі в незначний (0,5–1 % (за масою)) кількості в центральних областях зерен NbC, не виявлено. При аналізі зв'язки в областях, віддалених від межі з карбідними зернами, вміст Nb також незначний, а вміст Mn знаходиться в межах 12,5–2,7 % (за масою) (допустимих для сталі 110Г13Л згідно ГОСТу), вміст кисню не перевищує 0,2 % (за масою).



а *б*

Рис. 1. Структура пористого каркасу (*а*) та мікроструктура кермету NbC–сталь Гадфільда (*б*).



а *б*

Рис. 2. Розподіл карбідних зерен за розмірами (*а*) та ширини міжзеренних прошарків (*б*) для кермету NbC–сталь Гадфільда.

Для визначення величини дифузійної зони робили аналіз розподілу хімічних елементів по границі карбід–зв'язка (рис. 3). За результатами аналізу зони взаємодії видно, що ширина дифузійної зони навколо карбідних зерен, сформованої внаслідок перерозподілу Fe, Mn та Nb, становить ~ 2 мкм.

Рентгенівський фазовий аналіз кермету NbC–сталь Гадфільда (рис. 4) показує наявність лише двох фаз: марганцевого аустеніту зі збільшеним на 0,0005 нм параметром гратки a = 0,3625 нм (для аустеніту сталі 110Г13Л a = 0,3620 нм [2]) та NbC зі збільшеним на 0,0014 нм параметром гратки a = 0,4483 нм (для $NbC_{0,99}$ a = 0,4469 нм [4]). Такий характер зміни параметрів граток згідно правила Вегарда відповідає розчиненню незначної (до 0,5 % (ат.)) кількості NbC в аустеніті та Mn в карбідній фазі. За результатами

рентгенівського аналізу керметів із вмістом карбідної фази від 55 до 70 % (за об'ємом) не виявлено фаз на основі α-Fe та цементиту, інтерметалічних сполук, а також карбідів Mn.

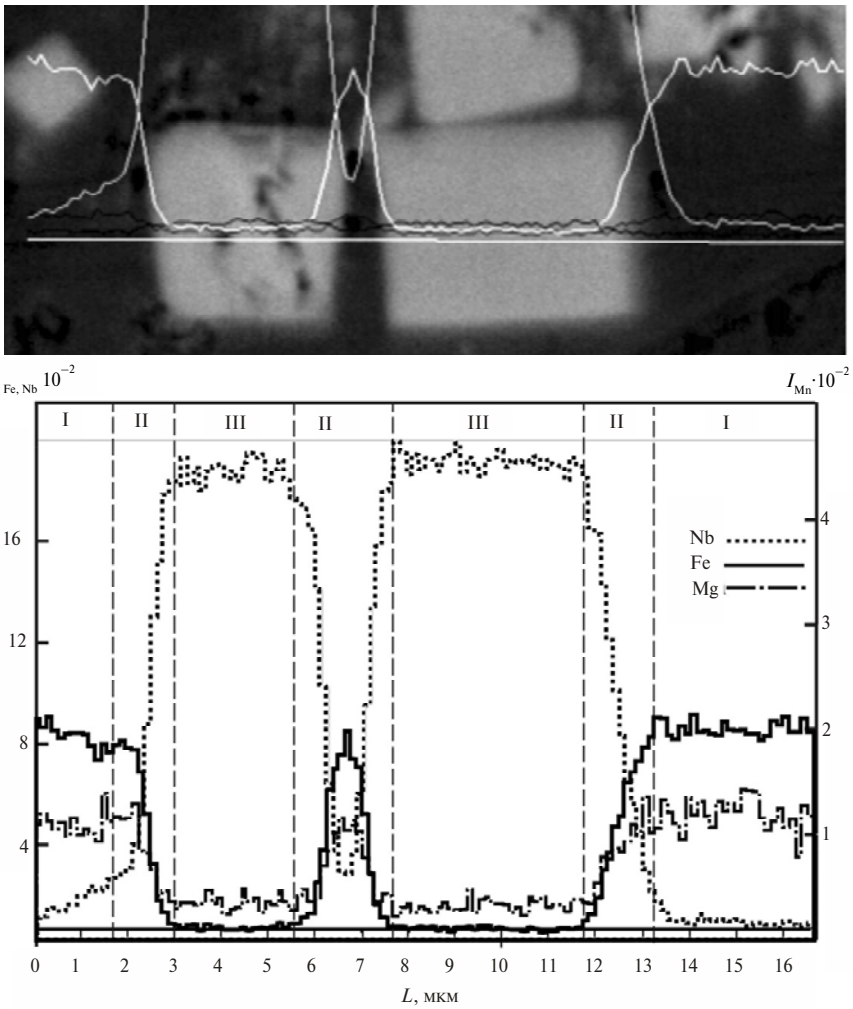


Рис. 3. Розподіл хімічних елементів на міжфазових границях: *I* – стальна зв'язка; *II* – зона дифузії; *III* – NbC.

Механічні властивості отриманих керметів (межу міцності при згині R_{bm}, тріщиностійкість K_{Ic} та твердість *HRA*) визначали в залежності від вмісту карбідної фази (рис. 5). З підвищенням вмісту NbC спостерігається закономірне зростання твердості, що супроводжується лінійним зниженням тріщиностійкості через збільшення у структурі контактів карбід–карбід, які є найбільш слабкою ланкою матеріалу, а також при цьому зростає ймовірність утворення замкнутих порожнин у міжкарбідному просторі, незаповнених розплавом, що є причиною залишкової пористості. Межа міцності при згині описується кривою, максимум якої відповідає оптимальній величині міжзеренних прошарків матричної фази, така закономірність характерна для вольфрамових твердих сплавів та більшості карбідосталей на основі TiC [1, 5–9].

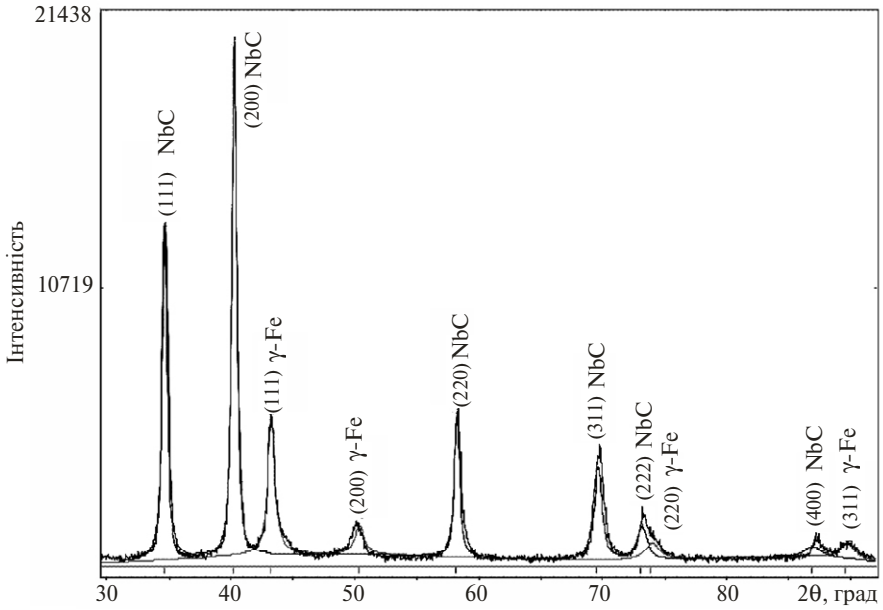


Рис. 4. Фрагмент повнопрофільного аналізу дифрактограми кермету NbC–сталь Гадфільда.

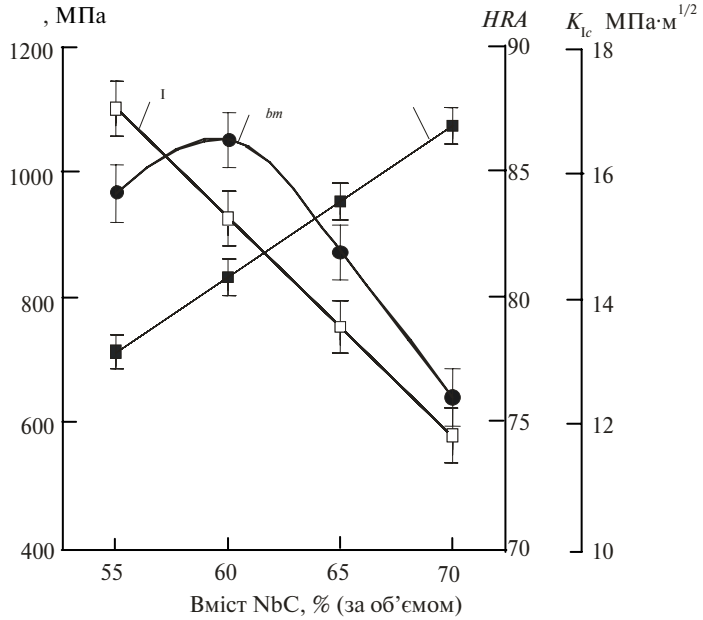


Рис. 5. Залежність механічних властивостей керметів NbC–сталь Гадфільда від об'ємного вмісту карбідної фази.

На фрактограмах злому керметів із вмістом зв'язки, що відповідає максимуму межі міцності при згині спостерігаються одночасно ознаки в'язкого (розрив по металічній фазі, рис. 6, *1*) та крихкого руйнування. Це свідчить про те, що максимуму межі міцності (наявні фасетки сколу, рис. 6, *2*) при згині відповідає оптимальне співвідношення вкладу крихкого та в'язкого руйнування, яке для даних керметів відповідає вмісту NbC ~ 60 % (за об'ємом).

Дослідження характеру поширення тріщин, що виходять із кутів відбитків (рис. 7, *1*), залишених при вдавлюванні піраміди Віккерса у матеріал, показує, що тріщини, головним чином, розвиваються по карбідних зернах (рис. 7, *2*) та по контактах карбід–карбід (рис. 7, *3*) і, доходячи до границі зерна зі сталлю, зупиняються. При фазовому складі одержаного матеріалу, можна припустити, що енергія поширення тріщини витрачається частково на деформаційне зміцнення (наклеп) матеріалу у міжзеренних прошарках внаслідок структурних перетворень у сплаві-зв'язці. Тріщини, що розвиваються по границі карбід–зв'язка, практично відсутні, що свідчить про міцний зв'язок між фазами за рахунок обмеженої розчинності.

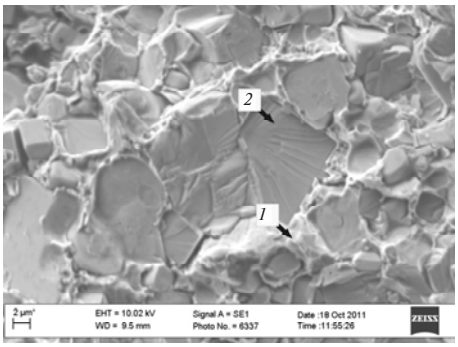


Рис. 6. Фрактограма зламу керметів NbC–сталь Гадфільда.

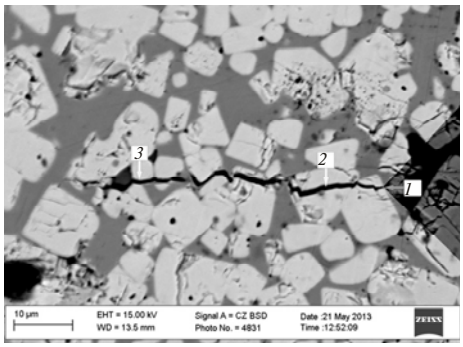


Рис. 7. Характер поширення тріщин з кута відбитку (затемнена область), залишеного пірамідою Віккерса на керметі NbC–сталь Гадфільда, навантаження – 60 кг.

У деяких карбідних зернах (рис. 8) наявні сегрегації закономірно розташовані у трьох напрямках – *a*, *b*, *c*, причому площини *b* та *c* розташовані симетрично відносно площини *a* під кутом ~ 111°. При проходженні тріщини вказані структурні складові гальмують поширення тріщини, що проявляється у зміні напрямку її розвитку та розгалуженню, що позитивно впливає на підвищення тріщиностійкості розроблених керметів.

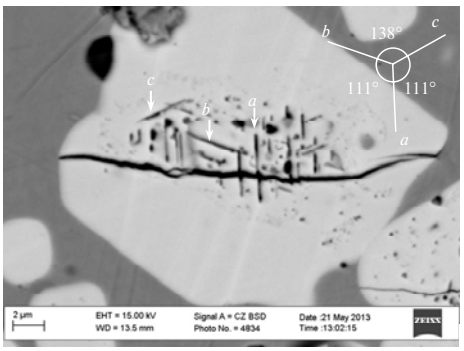


Рис. 8. Характер поширення тріщини по зерну NbC в матриці зі сталі Гадфільда.

ВИСНОВКИ

Методом просочування отримані кермети NbC–сталь Гадфільда, через відсутність значної взаємодії між фазами матрична фаза зберігає хімічний склад та структуру здатного до наклепу марганцевого аустеніту.

Оптимальний комплекс механічних властивостей керметів NbC–сталь Гадфільда досягається при вмісті карбідної фази 55–60 % (за об'ємом).

Отримані кермети можна застосовувати як альтернативу вольфрамовим твердим сплавам (у вигляді покриттів і як монолітний матеріал) в умовах високих питомих тисків та динамічних навантажень.

Исследовано структуру и свойства керметов на основе NbC со связкой из стали Гадфильда. Керметы получали пропиткой каркасов NbC сталью при 1450 °С в атмосфере аргона. Полученные материалы имеют двухфазную структуру: марганцевый аустенит и зерна NbC. Оптимальный комплекс механических свойств достигается при содержании 55–60 % (за об'ємом) карбидной фазы.

***Ключевые слова**: керметы, сталь Гадфильда, карбид ниобия, пропитка.*

The microstructure and mechanical properties of NbC-based cermets with Hadfield steel binder phase were investigated. Cermets were prepared by infiltration of NbC skeletons with 110G13L steel at 1450°C in argon atmosphere. Infiltrated alloys have two phase structure: manganese austenite and NbC grains. Optimal complex of mechanical properties was obtained for cermets containing 55–60 % vol. of carbide phase.

***Keywords**: cermets, Hadfield steel, niobium carbide, infiltration.*

1. *Кульков С. Н., Гнюсов С. Ф.* Карбидостали на основе карбидов титана и вольфрама. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 240 с.
2. *Яблокова О. В., Кульков С. Н., Панин В. Е.* Формирование межфазной границы при спекании карбида титана со сталью Гадфильда // Порошк. металлургия. – 1985. – № 7. – С. 75–79.
3. *Панасюк А. Д., Фоменко В. С., Глебова Г. Г.* Стойкость неметаллических материалов в расплавах: Справ. – Киев: Наук. думка, 1986. – 351 с.
4. *Evans A. G., Charles E. A.* Fracture toughness determination by indentation // J. Am. Ceramic Soc. – 1976. – **59**, N 7–8. – P. 371–372.
5. *Самсонов Г. В., Виницкий И. М.* Тугоплавкие соединения: Справ. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
6. *Кюбарсепп Я. П., Аннука Х. И.* Прочность при изгибе и ударная вязкость карбидосталей // Порошк. металлургия. – 1989. – № 6. – С. 75–79.
7. *Кюбарсепп Я. П., Аннука Х. И., Решетняк Х. Д. и др.* Трещиностойкость и прочность карбидосталей // Там же. – 1990. – № 1. – С. 90–94.
8. *Маслюк В. А., Яковенко Р. В., Потажевская О. А. и др.* Порошковые твердые сплавы и хромистые карбидостали на основе системы Cr–Fe–C // Там же. – 2013. – № 1/2. – С. 60–74.
9. *Лисовский А. Ф.* О формировании тугоплавкого скелета в композиционных материалах (Обзор) // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 2. – С. 3–17.

Івано-Франківський національний технічний ун-т нафти і газу

Надійшла 25.07.13