

УДК 669.621

П.М. Присяжнюк, І.Д. Гнилиця, М.В. Грушецький
Івано-Франківський Національний технічний університет нафти і газу, Україна
Тел.: 050-815-22-44; E-mail: zvd@nung.edu.ua

РОЗРОБЛЕННЯ КЕРМЕТІВ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ ВАНАДІЮ ТА МОЛІБДЕНУ ЗІ ЗВ'ЯЗКОЮ ІЗ СТАЛІ ГАДФІЛЬДА

В даній роботі розроблено кермети зі зв'язкою з високомарганцевої сталі (сталі Гадфільда) отримані методом просочування пористого керамічного каркасу розплавом. Такі кермети мають властивість зміцнюватись при деформації. Встановлено, що в умовах зношування при терті твердість керметів зі зв'язкою зі сталі 110Г13Л на основі карбідів молібдену та ванадію зростає в 1-2 рази у зоні прикладання навантаження. Встановлено, що зміцнення керметів проходить за рахунок інтенсифікації деформаційного зміцнення сплаву-зв'язки частинками керамічної фази.

Ключові слова: кермет, просочування, сталь Гадфільда, мікроструктура, твердість, зносостійкість.

Вступ

Розробка нових композиційних металокерамічних матеріалів на зв'язці зі сплавів що зміцнюються, дозволяє підвищити експлуатаційні показники виробів та дає можливість регулювати твердість, міцність, зносостійкість та інші характеристики матеріалу шляхом термообробки та деформації у широкому діапазоні шляхом комплексного зміцнення матеріалу, за рахунок дисперсних керамічних частинок так і за рахунок фазових перетворень у сплаві.

Перспективним сучасним напрямком у розробці нових матеріалів є матеріали, експлуатаційні властивості яких адаптуються відповідно до характеру та рівня дії зовнішніх факторів ("smart materials", "розумні матеріали"). Для металокерамічних композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук найбільш важливими у процесі їх експлуатації є високий рівень твердості та міцності. Важливою особливістю таких матеріалів є здатність до локального характеру зміцнення в зонах дії зовнішнього фактору і збереження в'язкості у ненавантажених зонах.

Метою роботи було розроблення керметів на основі карбідів молібдену та ванадію зі зв'язкою із високомарганцевої сталі (сталі Гадфільда) здатної до деформаційного зміцнення. Передумовою для створення таких матеріалів є поєднання абразивної стійкості карбідів Mo_2C та VC із зносостійкістю високомарганцевої сталі в умовах динамічних навантажень. Необхідною умовою для створення таких керметів є відсутність бурхливої взаємодії на межі кераміка-сталь і відповідно збереження вихідних механічних властивостей компонентів [1-4].

Основний зміст і результати роботи

Для дослідження впливу карбідних компонентів керметів на стабільність марганцевого аустеніту було застосовано термодинамічне моделювання діаграм фазової рівноваги з використанням рівняння вільної енергії багатокомпонентної системи за допомогою програми Thermocalc 2 з використанням бази даних OTSFE та вбудованого модуля розрахунку методом Редліха-Кістера.

У результаті були побудовані діаграми фазової рівноваги чотирикомпонентних систем (рисунки 1,2). При побудові діаграм стану приймалось рівне співвідношення

керамічної та сталюї складової, фазовий склад сплавів розраховувався у залежності від вмісту марганцю у сталюї складовій кермету. Для системи Mo-C-Fe-Mn було прийнято вміст компонентів по масі: Mo- 47,425%, C- 2,825%, сумарний вміст Fe та Mn- 49,75%. Для системи V-C-Fe-Mn було прийнято вміст компонентів по масі: V- 40,45%, C-10,02%, сумарний вміст Fe та Mn-49,53%. Хімічний склад карбідів Mo_2C і VC був вибраний згідно їх стехіометричного складу, вміст вуглецю у сталюї складовій прийнятий 1%. Найбільш важливі фази в умовах рівноваги для даних систем наведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Фази діаграм стану Mo-C-Fe-Mn та V-C-Fe-Mn

Позначення	Фаза
L	Розплав
γ	Твердий розчин на основі γ -Fe
α	Твердий розчин на основі α -Fe
μ	Твердий розчин на основі Mo_2C
η	Складний карбід типу $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$
ε	Твердий розчин на основі Fe_3C
δ	Твердий розчин на основі VC

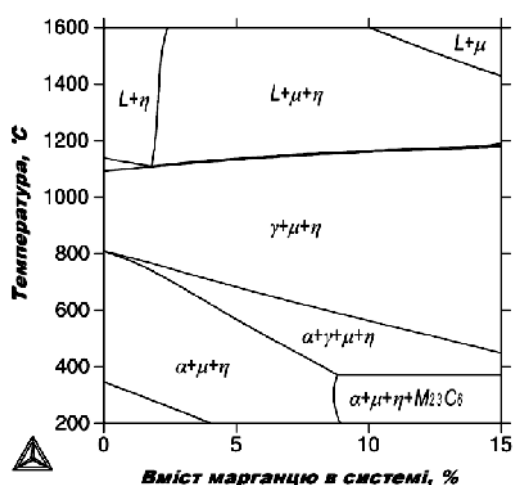


Рис. 1. Фрагмент псевдобінарної діаграми фазової рівноваги системи Mo-C-Fe-Mn

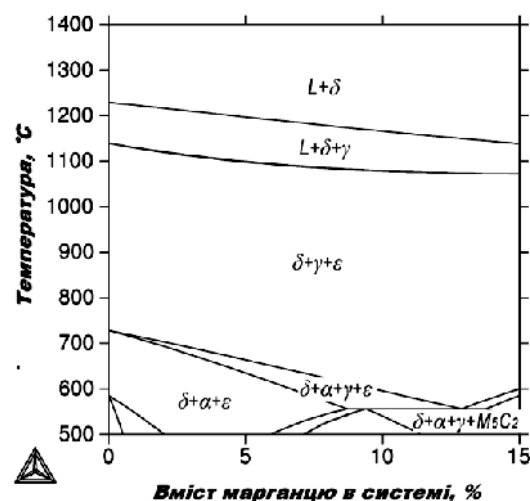


Рис. 2. Фрагмент псевдобінарної діаграми фазової рівноваги системи V-C-Fe-Mn

Як видно з побудованих діаграм стану стабільність аустеніту зростає зі зростанням вмісту марганцю, аустеніт існує у широкому температурному діапазоні середина якого припадає на 1000°C у рівновазі з карбідними фазами, при пониженні температури проходить виділення фериту, а при подальшому охолодженні у рівноважних умовах утворюються карбідні фази марганцю, а аустеніт зникає при температурах нижче 400°C . Тому для отримання аустенітної структури необхідно зафіксувати метастабільний стан при температурах 900 - 1000°C . Розрахований склад фаз для обох систем при 1000°C приведений у таблицях 2 і 3.

Таблиця 2. Розрахований склад фаз у системі $\text{Mo}_2\text{C-Fe}+13\%\text{Mn}+1\%\text{C}$

Фаза	Вміст компонентів по масі, %			
	C	Fe	Mn	Mo
γ	0,60	79,96	15,16	4,30
μ	6,35	6,99	5,38	81,28
η	2,58	36,58	-	60,84

Таблиця 3. Розрахований склад фаз у системі $\text{VC-Fe}+13\%\text{Mn}+1\%\text{C}$

Фаза	Вміст компонентів по масі, %			
	C	Fe	Mn	V
γ	1,49	87,60	10,66	0,25
δ	17,63	1,11	1,37	79,89
ϵ	6,72	74,30	17,06	1,92

Враховуючи той факт, що вироби із сталі 110Г13Л ГОСТ 977-88 виготовляють методом литва, для отримання керметів на її основі доцільно застосовувати методи що виключають або мінімізують її механічну обробку з метою запобігання її небажаному наклепу. Тому використовувався метод просочування пористого каркасу, що має такі переваги:

- відсутня операція розмелу порошку сталі, що викликає її наклеп забруднення та окислення;

- низька тривалість процесу для досягнення безпористого стану, виключає проходження небажаних твердофазових реакцій дозволяє регулювати тривалість витримки у системі кераміка - розплав в широких межах;

- небажані домішки у процесі просочування рівномірно розподіляються по об'єму або виносяться фронтом розплаву на поверхню.

При спіканні пористого керамічного каркасу для подальшого просочування найбільш важливими факторами процесу є: температура, швидкість нагрівання і час ізотермічної витримки та середовище (рівень вакууму, тиск газу), оскільки вони відіграють вирішальну роль при формуванні каркасу заданої форми з необхідною пористістю для послідовного просочування.

Для отримання пористих керамічних каркасів порошки VC за ТУ 6-09-03-5-75 та Mo_2C за ТУ 6-09-03-363 виробництва Донецького заводу хімічних реактивів замішувались на пластифікаторі (5-% розчин натурального каучуку у бензині), що додавався до порошку в кількості 30% по масі.

Після замішування суміш висушувалась, и протиралась через сито з метою отримання гранул пластифікованих сумішей. Далі гранули пластифікованої суміші пресували у брикети у сталій прес-формі методом двостороннього пресування під тиском 300 МПа, отримані брикети з метою досягнення максимальної щільності повторно перетирались і пресувались під тиском 500 МПа, таким чином було отримано взірці призматичної форми розмірами 55×10×20 мм. Відгонка пластифікатора проводилась у вакуумі (10^{-3} атм.) у печі типу СШВЛ оснащеної графітовим

нагрівником наступним чином: до температури 300°C нагрів проводився з швидкістю 10°C/хв. з метою запобігання зміни форми пресовки внаслідок газовиділення та відгонки легких фракцій пластифікатора, далі при 900°C проводилась ізотермічна витримка протягом 1 год. з метою видалення важких фракцій пластифікатора. При температурі 1500 °C проводилась ізотермічна витримка (рисунок 3) з метою формування пористого каркасу з необхідною для подальшого просочування міцністю. Після спікання відкрита пористість становила 32% і 38% для VC і Mo₂C відповідно.

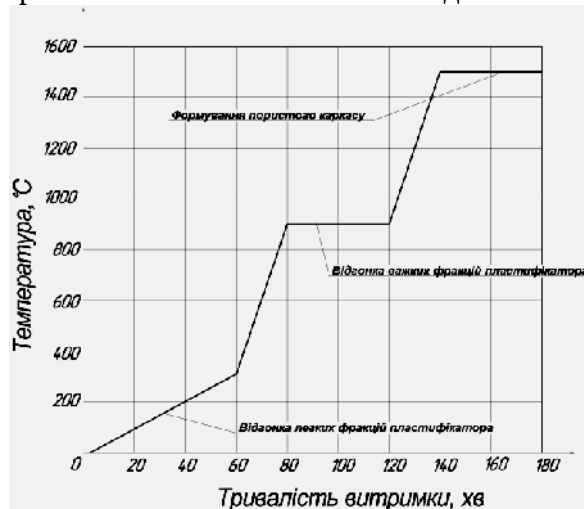


Рис. 3. Режим виготовлення пористих керамічних каркасів Mo₂C та VC

На пористі каркаси поміщались брикети сталі 110Г13Л ГОСТ 977-88 (сталь Гадфільда) з розрахунку на заповнення сто відсотків пор, каркаси з розміщеними на них брикетами сталі поміщались в алундові тиглі у засипку з оксиду цирконію марки "Ч" з метою виключити вплив сторонніх домішок на процес просочування. Просочування проводилось у середовищі аргону з надлишковим тиском 0,02 МПа, вибір середовища зумовлено схильністю марганцю до сублімації у вакуумі, нагрів проводився до температури 1450°C (на 150 -200°C вище розрахованих ліній ліквідусу для аустеніту рисунки 1,2), контроль температури проводився за допомогою вольфрам-ренієвої термопари ВР5/ВР20, витримка при температурі просочування становила 10 хв.

Мікроструктура отриманих керметів (рисунки 4,5) представляє рівномірно розподілені частинки карбідної фази зв'язані сталлю.

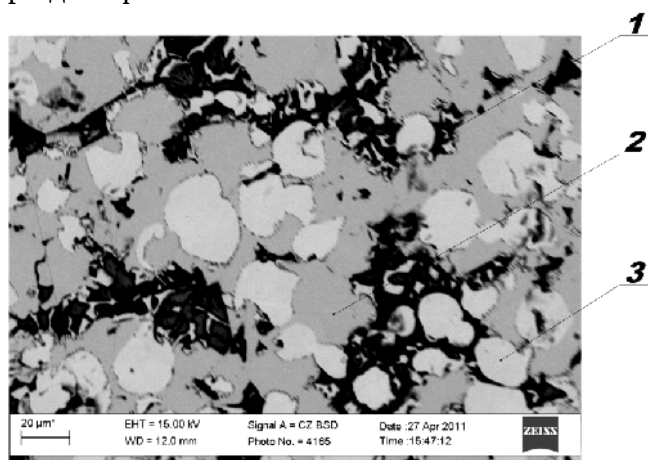


Рис. 4. Мікроструктура кермету Mo₂C-сталь Гадфільда

Як видно з рисунку 4 структура кермету Mo_2C - сталь Гадфільда складається з трьох фаз: високомарганцевої сталі (поз. 1), проміжної зони (поз. 2), що оточує зерна карбіду Mo_2C формуючи зв'язок між фазами.

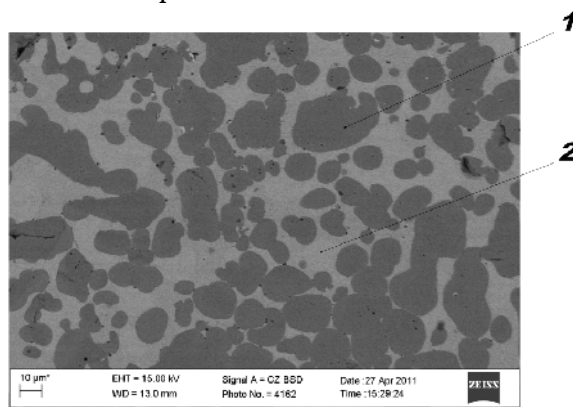


Рис. 5. Мікроструктура кермету VC-сталь Гадфільда

Структура кермету VC-сталь Гадфільда (рисунок 5) складається із зерен VC округлої форми (поз.1) з розмірами 5-20 мкм рівномірно розподілених у сталій матриці (поз. 2). Залишкова пористість отриманих матеріалів не перевищувала 1%.

Для виявлення природи міжфазової взаємодії в отриманих керметах було проведено мікрорентгеноспектральний аналіз по лінії що проходить через границі фаз (рисунки 6,7)

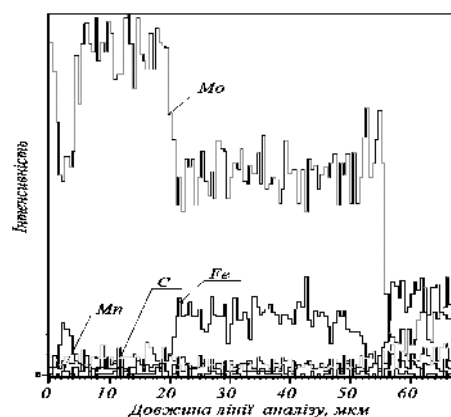
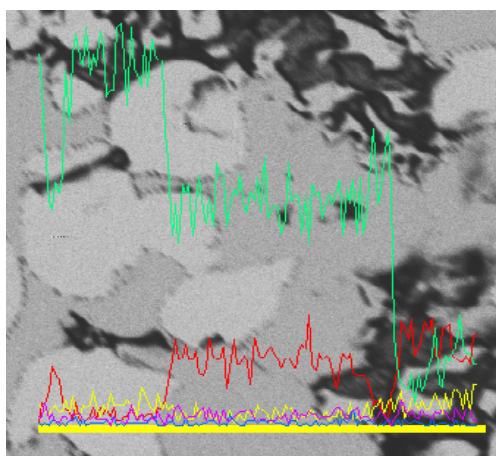
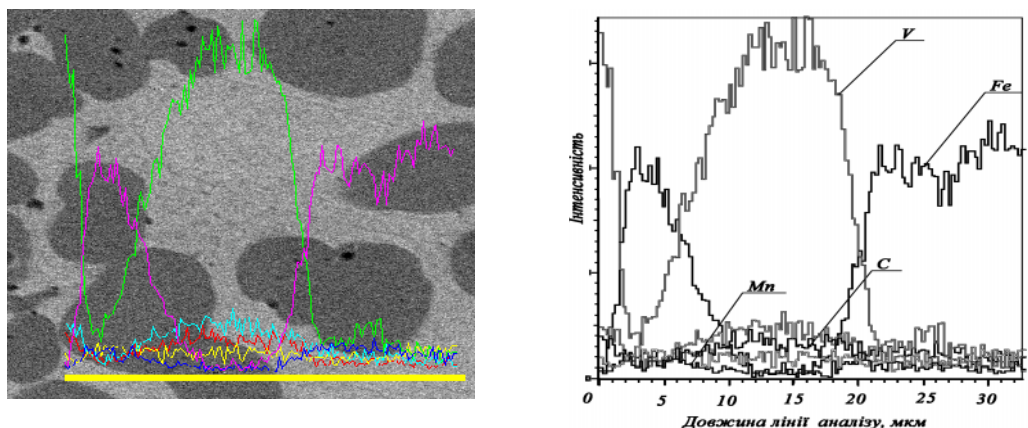


Рис. 6. Розподіл елементів в зоні контакту зерна Mo_2C зі сталлю 110Г13Л після просочування

Як видно з розподілу елементів (рисунок 6) на границі між зернами карбіду та сталі утворюється нова фаза, склад якої відповідає складному карбіді $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$, практично весь марганець залишається у сталі, а молібден розчиняється у сталі у кількості 3-5%. Такий розподіл елементів забезпечує збереження аустенітної структури сталі.

Розподіл елементів по лінії аналізу (рисунок 7) між зернами карбіду ванадію та сталлю 110Г13Л свідчить про наявність дифузійної зони навколо карбідних зерен що утворюється шляхом обмеженої розчинності ванадію у сталі та дифузії заліза у карбід,

ширина дифузійної зони становить близько 5 мкм, вміст марганцю у сталі за межами дифузійної зони становить 12%, що достатньо для існування метастабільного аустеніту.



Рису. 7. Розподіл елементів в зоні контакту зерна VC зі сталлю 110Г13Л

Таким чином, в отриманих керметах марганець залишається у кількості необхідній для забезпечення інтенсивного наклепу сталі. Для фіксації метастабільного аустеніту було проведено термообробку, що полягала у гартуванні у воду з температури 1050 °С.

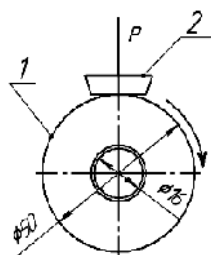


Рис. 8. Схема випробовування

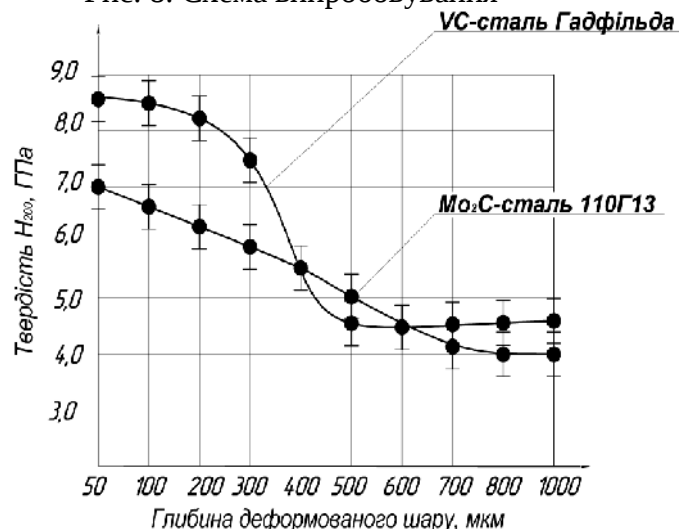


Рис. 9. Зміна мікротвердості по глибині деформованого шару керметів при терті у парі диск – площина

вглиб від зони тертя на мікротвердомірі ПМТЗ з навантаженням 200 г.

Результати вимірювання мікротвердості (рисунок 9) показують, що

Для дослідження здатності отриманих матеріалів до зміцнення при пластичній деформації проводились триботехнічні дослідження на машині СМЦ2 з під'єднанням до індуктивного датчика машини цифрового мультиметра UT-78В, підключеного до персонального комп'ютера. Вимірювання проводились за схемою диск-площина (рисунок 8), для цього взірець кермету поз.2 призматичної форми розмірами 20×20×10 мм притискався із зусиллям 20 кг до ролика виготовленого із самозв'язаного SiC, що обертався з постійною швидкістю. Після випробовування вимірювалась мікротвердість по нормалі

мікротвердість керметів на глибині 200 мкм від поверхні практично вдвічі вища ніж на глибині 1000 мкм. Зміцнення кермету VC-сталь Гадфільда проходить більш інтенсивно, що обумовлено більшою дисперсністю керамічних частинок та рівномірністю їх розподілу. Такий розподіл мікротвердості свідчить про те, що присутність у сталі Гадфільда дисперсних керамічних частинок інтенсифікує процеси її наклепу при поверхневій пластичній деформації.

Висновки

1. Розроблено кермети на основі карбідів Mo_2C та VC зі зв'язкою із високомарганцевої сталі, які складаються з марганцевого аустеніту здатного до зміцнення армованого зернами карбідів.

2. Встановлено, що отримані матеріали зміцнюються при пластичній деформації в зоні прикладання зусилля. Матеріали пропонується застосовувати як альтернативу твердим сплавам типу ВК в умовах роботи де є високі питомі тиски та динамічні навантаження.

Список літератури:

1. Кульков С.Н. Карбидостали на основе карбидов титана и вольфрама / С.Н. Кульков, С.Ф. Гнусов. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 240 с.
2. In situ TiC-reinforced austenitic steel composites by self-propagating high temperature synthesis / Govtam D.S., Ziyauddin M., Mohape M. et al. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2007. – 16., №2. – P. 70-78.
3. Стойкость неметаллических материалов в расплавах : Справочник / А.Д. Панасюк, В.С. Фоменко, Г.Г. Глебова и др. – К.: Наукова думка, 1986. – 351 с.
4. Керметы / под ред. П.С. Кислого. – К.: Наук. думка, 1985. – 272 с.
5. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов / В.И. Третьяков. – М.: Металлургия, 1975. – 528 с.

Надійшла до редколегії 20.02.2012.

П.М. Присяжнюк, И.Д. Гнилица,
М.В. Грушецкий

РАЗРАБОТКА КЕРМЕТОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ВАНАДИЯ МОЛИБДЕНА СО СВЯЗКОЙ ИЗ СТАЛИ ГАДФИЛЬДА

В данной работе разработаны керметы со связкой из высокомарганцевой стали (стали Гадфильда) изготовленные методом пропитки пористого керамического каркаса расплавом. Такие керметы имеют свойство упрочняться при деформации. Установлено что в условиях изнашивания при трении твердость керметов со связкой из стали 110Г13Л на основе карбидов молибдена и ванадия возрастает в 1,5-2 раза. Установлено что упрочнение керметов происходит за счет интенсификации деформационного упрочнения сплава-связки частицами керамической фазы.

Ключевые слова: керметы, пропитка, сталь Гадфильда, микроструктура, твердость, износостойкость.

P.M. Prysazhnyuk, I.D. Gnylytsya,
M.V. Hrushetskyi

DEVELOPMENT CERMETS BASED ON MOLYBDENUM AND VANADIUM CARBIDES WITH HADFIELD STEEL BINDER

In present work were developed cermets with a high-manganese steel (Hadfield steel) binder produced by melt infiltration of porous ceramic body. Such cermets have property to hardening during deformation. It is set that in the conditions of friction wear cermets with a steel 110G13L binder on the basis of carbides of molybdenum and vanadium grow up in 1,5-2 times. It is set that work-hardening of cermets takes place due to intensification of the deformation work-hardening of binder-alloy by the particles of ceramic phase.

Keywords: cermets, infiltration, Hadfield steel, microstructure, hardness, wear resistance.