

Я.А. Криль, П.М. Присяжнюк

Термодинамічний аналіз сумісності карбіду ніобію зі сталлю Гадфільда при отриманні керметів

*Івано-Франківський національний університет нафти і газу
Івано-Франківськ, Україна, вул. Карпатська 15, 76019, (0342) 727177, pavlo1752010@mail.ru*

Враховуючи високу зносостійкість сталі Гадфільда в умовах динамічних навантажень вона є перспективним матеріалом для застосування як зв'язки у карбідосталях. Одним із визначальних факторів для вибору тугоплавкого карбідного компонента карбідосталей є його хімічна стабільність у контакті з металевою фазою. У даній роботі взаємодія між карбідом ніобію та сталлю Гадфільда проаналізована з позиції термодинаміки. Показано, що низька розчинність карбіду ніобію в аустеніті дозволяє отримувати двофазові карбідосталі зі зв'язкою, що зміцнюється.

Ключові слова: сталь Гадфільда, карбід ніобію, карбідосталі, рівноважна розчинність.

Стаття поступила до редакції 09.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Для карбідосталей, як і для переважної більшості керметів надзвичайно важливим фактором, що впливає на їх фізико-механічні характеристики є рівень хімічної стабільності на границі кераміка – сталь, який визначається рівноважною термодинамічною сумісністю фаз. Під цим поняттям розуміють відсутність надмірно активної хімічної взаємодії між керамічною та металічною фазами з одного боку та наявність незначної обмеженої розчинності з іншого. При цьому ступінь інтенсивності міжфазової взаємодії відіграє важливу роль як у процесі отримання керметів так і у процесі їх використання. Тому вибір систем “кераміка – марганцева сталь”, які характеризуються наявністю міцного міжфазового зв'язку поряд із відсутністю значної хімічної взаємодії на границі фаз, яка викликає суттєві зміни складу вихідних компонентів та, відповідно, їх властивостей у процесі отримання матеріалів методами порошкової металургії.

З метою визначення термодинамічної сумісності фаз застосовують методи рівноважної термодинаміки. Для моделювання фазової рівноваги у багатокомпонентних системах в даний час широко використовується методика описана у роботі [1]. Вона базується на основі того, що діаграма фазової рівноваги є функцією від рівноважних термодинамічних властивостей фаз, що входять у систему. У залежності від значення їх енергій Гіббса встановлюється, які з “конкуруючих” фаз є найбільш стабільними при заданих умовах (концентрація компонентів у системі, температура,

тиск). Отримана методика отримала назву CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams-розрахунок фазових діаграм), і в даний час широко використовується для моделювання фазової рівноваги в багатокомпонентних системах.

За вказаним методом розрахунок термодинамічних властивостей системи проводиться за відомими термодинамічними властивостями її складових фаз, що отримані на основі експериментальних даних в результаті термохімічних та термодинамічних досліджень. Основною перевагою вказаного методу є можливість отримання діаграм фазової рівноваги багатокомпонентних систем без проведення трудомістких операцій термічного аналізу шляхом інтерполяції дослідних даних відомих для систем нижчого порядку. Таким чином, за допомогою математичної моделі при відомих параметрах діаграм стану, що містять необхідні компоненти шляхом інтерполяції будуються діаграми стану вищого порядку.

І. Вибір термодинамічної моделі

Систему NbC–високомарганцева сталь була спрощено представлена у вигляді чотирикомпонентної системи Fe-Nb-Mn-C. Розрахунок термодинамічних властивостей системи проводився за відомими термодинамічними властивостями її складових фаз, отриманих на основі експериментальних результатів термохімічних та термодинамічних досліджень. При цьому використовувалось рівняння вільної енергії (G)

багатокомпонентної системи, згідно якої вона становить:

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G_i^f, \quad (1)$$

де для i -ої фази G_i^f – вільна енергія, Дж, n_i – число молей, ат. % .

Вільна енергія кожної фази у загальному випадку складається із 4-ох складових:

$$G_i^f = G_i^0 + G_i^{id} + G_i^{надл} + G_i^{маз}, \quad (2)$$

де G_i^0 – вільна енергія чистих компонентів; G_i^{id} –

енергія змішування ідеального розчину; $G_i^{надл}$ – надлишкова вільна енергія (залежно від вибраної моделі); $G_i^{маз}$ – магнітний вклад у вільну енергію (у випадку кристалічної феромагнітної фази).

Для системи Fe-Nb-Mn-C залежність вільної енергії системи від температури та концентрації компонентів при сталому тиску для рідких фаз описувалась рівнянням:

$$\begin{aligned} G_{Fe,Mn,Nb,C} = & (x_{Fe} G_{Fe}^0 + x_{Mn} G_{Mn}^0 + x_{Me} G_{Me}^0 + x_C G_C^0) + RT(x_{Fe} \ln X_{Fe} + x_{Mn} \ln X_{Mn} + x_{Nb} \ln X_{Nb} + x_C \ln X_C) + \\ & x_{Fe} x_{Mn} \left[L_{Fe,Mn}^0 + L_{Fe,Mn}^1 (x_{Fe} - x_{Mn}) + L_{Fe,Mn}^2 (x_{Fe} - x_{Mn})^2 \right] + \\ & x_{Nb} x_{Fe} \left[L_{Nb,Fe}^0 + L_{Nb,Fe}^1 (x_{Nb} - x_{Fe}) + L_{Nb,Fe}^2 (x_{Nb} - x_{Fe})^2 \right] + \\ & x_{Mn} x_{Nb} \left[L_{Mn,Nb}^0 + L_{Mn,Nb}^1 (x_{Mn} - x_{Me}) + L_{Mn,Nb}^2 (x_{Mn} - x_{Me})^2 \right] + \\ & x_{Fe} x_C \left[L_{Fe,C}^0 + L_{Fe,C}^1 (x_{Fe} - x_C) + L_{Fe,C}^2 (x_{Fe} - x_C)^2 \right] + \\ & x_{Mn} x_C \left[L_{Mn,C}^0 + L_{Mn,C}^1 (x_{Mn} - x_C) + L_{Mn,C}^2 (x_{Mn} - x_C)^2 \right] + \\ & x_{Nb} x_C \left[L_{Nb,C}^0 + L_{Nb,C}^1 (x_{Nb} - x_C) + L_{Nb,C}^2 (x_{Nb} - x_C)^2 \right] + \\ & x_{Fe} x_{Mn} x_{Nb} L_{(Fe,Mn,Nb)}^1 + x_{Fe} x_{Nb} x_C L_{(Fe,Nb,C)}^1 \\ & x_{Fe} x_{Mn} x_C L_{(Fe,Mn,C)}^1 + x_{Nb} x_{Mn} x_C L_{(Nb,Mn,C)}^1. \end{aligned} \quad (3)$$

де R – універсальна газова стала, L_{ij}^m, L_{ijk}^m – параметри ітерації, Дж/моль, x_i – концентрація i -го компоненту ат. %.

Тверді фази: розчини на основі металів та карбідні фази описувались як фази впровадження згідно двох-підґраткової моделі Хіллєрта–Стаффонсона. Згідно якої кристалічна ґратка твердого розчину розглядається як така, що складається із двох підґраток одна із яких заповнена атомами металів, а інша атомами вуглецю та вакансіями. Виходячи з цього фази впровадження у системі Fe-Nb-Mn-C відповідають формулі: $(Fe,Mn,Nb)_b(C,Va)_a$, де Va – вакансії (ат. %), a та b параметри, що визначають число молей місць у підґратці, які припадають на один моль формульних одиниць фази (для ОЦК ґратки: $a = 1, b = 3$, для ГЦК ґратки: $a = b = 1$, для ГЦУ: $a = 1, b = 0,5$). Таким чином, згідно даної моделі енергія Гібса для одного моля формульної одиниці твердої фази у системі Fe-Nb-Mn-C буде:

$$\begin{aligned} G_{Fe,Mn,Nb,C}^f = & x_{Fe} x_C G_{FeC}^0 + x_{Fe} x_{Va} G_{FeVa}^0 + x_{Mn} x_C G_{MnC}^0 + \\ & x_{Mn} x_{Va} G_{MnVa}^0 + x_{Nb} x_C G_{NbC}^0 + x_{Nb} x_{Va} G_{NbVa}^0 + \\ & aRT(x_{Fe} \ln(x_{Fe}) + x_{Mn} \ln(x_{Mn}) + x_{Nb} \ln(x_{Nb})) + \\ & bRT(x_C \ln(x_C) + x_{Va} \ln(x_{Va})) + G^{надл} + G^{маз}. \end{aligned} \quad (4)$$

Де для твердих розчинів згідно підґраткової моделі $G^{надл}$ становить:

$$\begin{aligned} G^{надл} = & x_{Fe} x_{Mn} (x_C L_{Fe,Mn:C} + x_{Va} L_{Fe,Mn:Va}) + \\ & x_{Fe} x_{Nb} (x_C L_{Fe,Nb:C} + x_{Va} L_{Fe,Nb:Va}) + \\ & x_{Mn} x_{Nb} (x_C L_{Mn,Nb:C} + x_{Va} L_{Mn,Nb:Va}) + \\ & x_C x_{Va} (x_{Fe} L_{Fe,C:Va} + x_{Mn} L_{Mn,C:Va} + x_{Me} L_{Me,C:Va}) + \\ & x_{Fe} x_{Mn} x_{Nb} x_{Va} L_{Fe,Mn,Nb:Va} + x_{Fe} x_{Nb} x_C x_{Va} L_{Fe,Nb,C:Va}. \end{aligned} \quad (5)$$

Для розрахунку вільної енергії за рівняннями (3 - 5) значення параметрів ітерації (L_{ij}^m, L_{ijk}^m) для систем, що містять різні комбінації елементів Fe, Mn, Nb та C вибирались на основі термохімічних та термофізичних досліджень наведених у роботах [2-5]. При розрахунках застосовувався програмний модуль для мінімізації вільної енергії багатокомпонентної системи (POLY v.3.32).

II. Результати та їх обговорення

Розрахована рівноважна розчинність Nb та C у марганцевому аустеніті за вище наведеною моделлю порівнювалась з експериментальними даними [6]. Узагальнене емпіричне рівняння виведене на основі експериментальних даних справедливе для діапазону температур 1050 ÷ 1150 °C має вигляд:

$$\log [\%Nb][\%C] = -7970/T + 3.31 + (1371/T - 0.900)[\%Mn] - (75/T - 0.0504)[\%Mn]^2. \quad (6)$$

Криві отримані розв'язком формули відносно температури та прирівняні, до значень температур 1100 °C та 1150 °C, які дозволяють отримати пропорцію між розчиненим Nb та C в аустеніті порівнювались із розрахованими лініями фазової рівноваги на межі A-(A+NbC) у багатих залізом кутах фрагментах ізотермічних січень чотирикомпонентної системи Fe-Nb-Mn-C при масовому співвідношенні Fe до Mn, що відповідає вмісту 13 мас. % Mn в аустеніті (рис. 1).

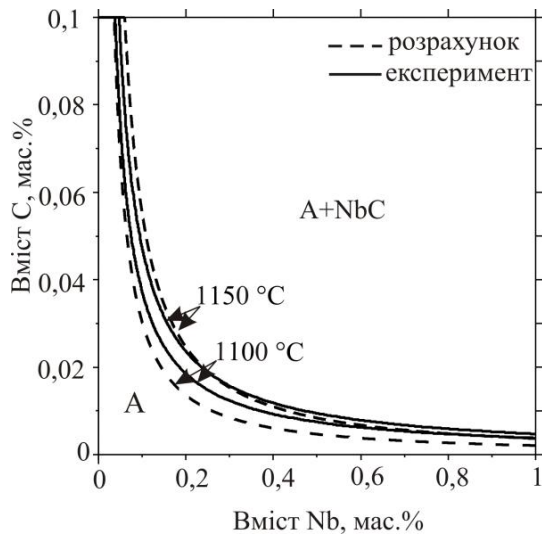


Рис. 1. Порівняння розрахованих та експериментальних даних [6] розчинності NbC в аустеніті (13 мас. % Mn).

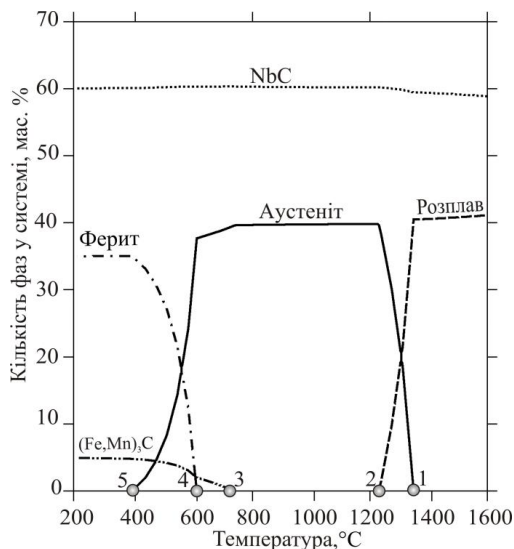


Рис. 2. Залежність рівноважної кількості фаз від температури (60 об. % NbC решта сталь (13 мас. % Mn)).

Результати порівняльного аналізу розрахованих та експериментальних даних показують, що лінії фазової рівноваги побудовані із використанням рівняння вільної енергії багатокомпонентної системи

із застосуванням підгранкової моделі (для фаз впровадження) описують закономірності отримані на основі експериментальних досліджень з достатньо високою точністю. Це створює передумови для розширення температурного та концентраційного діапазону розрахунку ліній фазової рівноваги при співвідношенні компонентів близьких до умов, які відповідають карбідосталлям NbC-сталь Гафільда марки 110Г13Л (далі Г13). Для відповідності умовам отримання керметів шляхом просочування попередньо сформованого каркасу із порошку NbC (тиск пресування ~ 300 МПа) його кількість приймалась 60 об. % (решта сталь), вміст вуглецю та марганцю у сталі приймався 1 та 13 мас. % відповідно. Таким чином, елементний склад було прийнято (мас. %) : $0,6 \times (88,66 \text{ Nb} + 11,34 \text{ C}) + 0,4 \times (86 \text{ Fe} + 13 \text{ Mn} + 1 \text{ C})$. Виходячи з цього при розрахунках було вибрано співвідношення елементів у системі (мас. %) : Nb-53,2; C-7,2; Fe-34,4; Mn-5,2.

Результати розрахунків кількості фаз (рис. 2) показують, що при температурі 200 °C система складається, фериту (~ 35 мас. %), та незначної кількості карбіду цементитного типу $(\text{Fe,Mn})_3\text{C}$ (~ 5 мас. %). Підвищення температури до ~ 400 °C призводить до появи аустеніту, при подальшому нагрівання до ~ 700 °C існує двофазова область (A+NbC), яка існує у широкому температурному інтервалі ~ 500 °C (до ~ 1200 °C). Подальше підвищення температури викликає появу рідкої фази за рахунок плавлення аустеніту у діапазоні температур ~ 1200 °C ... ~ 1380 °C.

Результати розрахунків рівноважного елементного складу фаз (рис. 3) показують, що підвищення температури у двофазовій області (A+NbC) від 700 до 1200 °C призводить до зниження розчинності Mn в NbC (та відповідно збагачення аустеніту марганцем), при цьому кількість

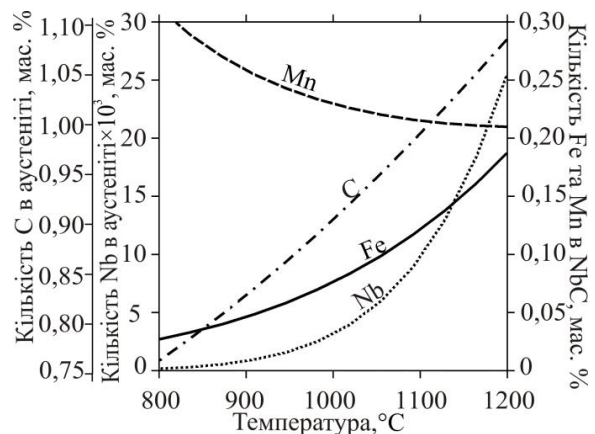


Рис. 3. Залежність рівноважного елементного складу фаз від температури (60 об. % NbC решта сталь 13 мас. % Mn) у двофазовій області – (A+NbC).

розчиненого Fe у NbC та Nb і C в аустеніті збільшується.

Відповідно до розрахованого елементного складу фаз за температури 1200 °C (близько до лінії солідус системи) вміст Fe ~ 85,8 мас. %, Mn ~ 12,7 мас. % та C ~ 1,05 мас. % в аустеніті відповідає здатному до наклепу марганцевому аустеніту сталі Гадфілда, (визначених ГОСТом для сталі марки 110Г13Л). Максимальна кількість розчиненого Nb в аустеніті у температурному діапазоні до 1200 °C незначна ~ 0,025 мас. % (при 1200 °C), така кількість не може спричинити значні зміни властивостей марганцевого аустеніту.

Висновки

1. Методом CALPHAD проаналізовано характер взаємодії у системі NbC–Г13 для компонентного складу та температур, які відповідають умовам

отримання карбідосталей.

2. Встановлено, що у системі NbC–Г13 характер перерозподілу елементів між карбідною та металевою фазами в умовах близьких до рівноваги не створює передумов до втрати властивостей компонентів (зниження здатності аустеніту до наклепу та мікротвердості NbC).
3. Показано, що отримання двофазових матеріалів (A+NbC) у системі NbC–Г13, можна забезпечити шляхом аустенізації зв'язки карбідосталей за температур 800 ÷ 1200 °C та наступним швидким охолодженням.

Криль Я.А. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри зносостійкості та відновлення деталей;

Присяжнюк П.М. – асистент кафедри зносостійкості та відновлення деталей.

- [1] L. Kaufman, Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals, (Academic Press, New York, 1970).
- [2] A. Dinsdale, Calphad 15, 317 (1991).
- [3] A.V. Khvan, Calphad 39, 62 (2012).
- [4] W. Huang, Met. Trans. A 22(9), 1911 (1991).
- [5] W. Huang, Met. Trans. A 21, 2115 (1990).
- [6] S. Koyama, T. Ishii, K. Narita, J. Japan Inst. Metals 35(11), 1089 (1971).

Ya.A. Kryl', P.M. Prisyazhnyuk

Thermodynamic Analysis of Compatibility of Niobium Carbide with Hadfield Steel for Cermets Development

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str., Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine

Hadfield steel due to its high wear resistance under impact conditions is currently being considered as perspective material for using as a binder phase in carbide – steels. One of the key factors in the selection of a refractory carbide component of carbide – steels is its chemical stability with respect to metal phase. In this study, chemical interactions between niobium carbide and Hadfield steel, were analyzed from thermodynamic considerations. It is shown that niobium carbide due to its low limited solubility in manganese austenite determines the structure of the two-phase steels with hardenable binder.

Keywords: Hadfield steel, niobium carbide, carbide-steels, equilibrium solubility.