

АРРЕНІУС

**ДОСЛІДЖЕННЯ УЩІЛЬНЕННЯ ТА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ
ПРИ СПІКАННІ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ
КАРБІДІВ ТИТАНУ ТА НІОБІЮ**

ЗМІСТ

Вступ	3
1 Сучасні уявлення про управління процесом структурування в металокерамічних композиційних матеріалах на основі TiC	4
1.1 Аналіз фазових рівноваг в системах Ti – C – Me	4
1.2 Формування структури твердих сплавів на основі карбиду титану при спіканні	5
2 Методика дослідження	7
2.1 Технологічний процес одержання сплавів	7
2.2 Дослідження процесу ущільнення сплавів при спіканні	7
2.3 Дослідження структури, фазового та хімічного складу сплавів	9
3 Дослідження процесу ущільнення сплавів при спіканні	10
3.1 Залежність ущільнення сплаву від хімічного складу	10
3.2 Кінетичні закономірності процесу ущільнення сплавів	13
3.3 Визначення енергії активації процесу ущільнення	14
4 Дослідження фазового складу та структурування сплавів	18
4.1 Мікроструктура сплавів	18
4.2 Рентгенофазовий аналіз сплаву	21
4.3 Мікрорентгеноспектральний аналіз сплавів	22
Висновки	28
Список літератури	29
Анотація	

Вступ

При виготовленні металокерамічних композиційних матеріалів, як тверді сплави, в якості тугоплавкої основи найбільш широко використовуються монокарбід вольфраму WC, карбід титану TiC та карбід хрому Cr₃C₂. Основними металами зв'язки є кобальт Co та нікель Ni, оскільки утворюють з ним міцний зв'язок, проникаючи по границях зерен у вигляді сітки

На ряді операцій обробки металів різанням та тиском в якості рівноцінної заміни WC-Co сплавам знаходять використання безвольфрамові тверді сплави (БВТС) на основі карбіду титану, які витримують зміну швидкості різання в більш широкому інтервалі у порівнянні із сплавами на основі карбіду вольфраму. На даний час значно розширено область застосування БВТС для виготовлення фрикційних інструментів зварювання тертям, що потребує пошуку їх перспективних складів та удосконалення технології виготовлення [1-3].

Однією із основних операцій технологічного процесу отримання виробів із твердих сплавів на основі карбіду титану є спікання у вакуумі. Під час спікання в матеріалі утворюється деяка кількість рідкої фази, завдяки якій він суттєво ущільнюється. Характерною особливістю мікроструктури сплавів на основі карбіду титану є яскраво виражена радіальна негомогенність зерен тугоплавкої складової, що в залежності від складу може погіршувати міцнісні характеристики сплавів.

Пошук способів активування процесу спікання та управління процесом структуроутворення є важливою технологічною задачею для отримання матеріалів з високими експлуатаційними властивостями. Найбільш ефективними методами впливу на структуроутворення, що направлені на зменшення надлишкового росту зерен, явищ коалесценції карбідних зерен є легування тугоплавкої основи та металевої зв'язки. У роботі проводиться дослідження процесів ущільнення та структуроутворення при рідиннофаоому спікання твердих сплавів системи TiC-NbC-Ni-Cr здобавками Ni₃Al та AlN.

1. Сучасні уявлення про управління процесом структуроутворення в металокерамічних композиційних матеріалах на основі TiC

1.1 Аналіз фазових рівноваг в системах Ti – C – Me

Вибір перспективних складів композиційних матеріалів вимагає залучення сучасних даних про будову діаграми стану. Тверді сплави на основі карбіду титану з металевою зв'язкою отримують спіканням суміші карбідних та металевих порошків або просоченням карбідного каркасу розплавом металу. При формуванні структури відбувається взаємодія карбідних зерен з металевою матрицею, що визначає кінцеву структуру та властивості твердих сплавів. Така взаємодія визначається фазовими рівновагами в системі Ti – C – Me.

Діаграма стану системи карбід титану - нікель є системою простого евтектичного типу [4]. Для композиції, що мала стехіометричний вміст вуглецю в карбіді титану ($\text{TiC}_{1,0}$), виявлено, що променевий розріз Ni-TiC проходить через поле існування трьох фаз $\gamma + \text{TiC} + \text{C}$. Встановлено [4], що при температурі 1310 °C відбувається евтектична реакція *рідина* $\Leftrightarrow \gamma + \text{TiC}$, де γ -фаза – твердий розчин вуглецю на основі титану. Металографічні дослідження [4] показали, що в структурі композицій TiC-Ni, що використовуються при виготовленні БВТС, графіт як правило відсутній. Це означає, що такі композиції мають деякий дефіцит по вуглецю і можуть бути описані на основі квазібінарної діаграми TiC-Ni.

На діаграмі приведений на рис. 1, показано що, евтектика TiC + *твердий розчин* на основі нікелю (9,3 (ат.)% карбіду титану) плавиться при температурі 1280 °C. Розчинність карбіду титану в нікелі при евтектичній температурі складає 6,2 (ат.)% та зменшується до 2 (ат.)% при 700 °C [5].

Діаграма плавлення системи Ti – C – Ni - Cr, на жаль, в літературі не описана. На відміну від системи Ni - C у системі Cr - C хром утворює три стабільних карбіди, з яких два плавляться інконгруентно Cr_3C_2 (1829 °C) та Cr_{23}C_6 (1612°C), - а один конгруентно – Cr_7C_3 (1781 °C). У системі Ti-Cr під солідусом спостерігається неперервний ряд твердих розчинів з о.ц.к. ґраткою. Солідус має мінімум при 1412 °C і 44 % (ат.) Cr [6]. У системі Ni-Cr солідус має

мінімум при 1345 °С та 46%(ат.) Ni.

У системі Cr-Ti-C встановлено [5] квазібінарні евтектики (рис.2): при 1725 °С (e_{n1}) із складом 5Ti-64Cr-31C (% ат.), при 1685 °С (e_{n2}) із складом 14Ti-78Cr-8C та при 1380 °С (e_{n3}) із складом 60Ti-38Cr-2C. Коноди, що їм відповідають лежать в перерізах $TiC_{0,98}-CrC_{0,04}$, $TiC_{0,8}-Ti_{0,05}C_{0,95}$, $TiC_{0,67}-Ti_{0,6}Cr_{0,4}$.

Розчинність хрому та його карбідів в TiC зростає в напрямку збільшення вмісту вуглецю в карбідах хрому. Розчинність Cr_7C_3 в TiC при 1600 °С складає 5 % (по масі), тоді, як розчинність Cr_3C_2 в TiC при 1700 °С складає 30%. В результаті такої взаємодії значно зменшується період ґратки карбіду титану [8]. Карбіди хрому майже не розчиняють карбід титану.

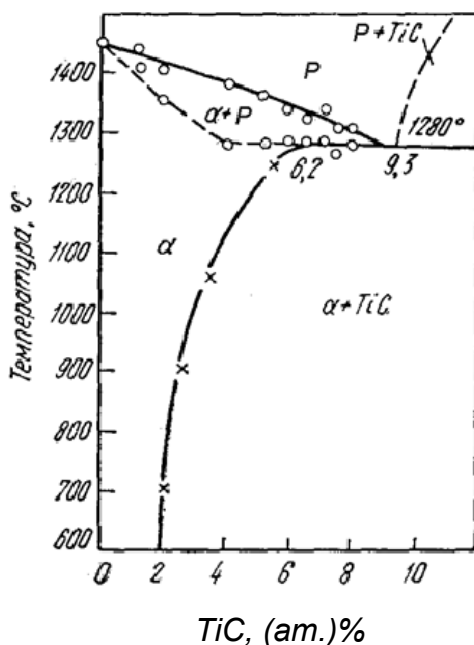


Рис. 1 Діаграма стану системи TiC-Ni [5]

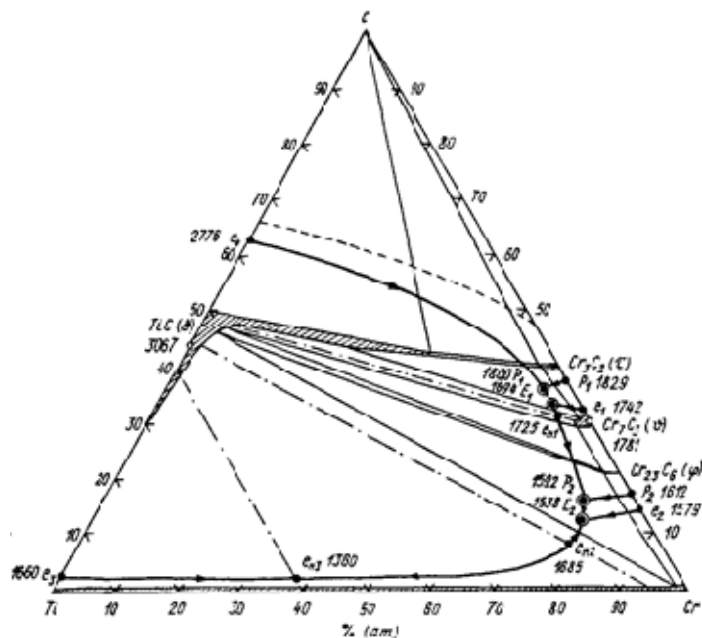


Рис. 2 Проекція поверхні ліквідусу системи Cr-Ti-C [7]

1.2 Формування структури сплавів при спіканні

Однією із основних операцій технологічного процесу отримання виробів із твердих сплавів на основі карбіду титану є спікання у вакуумі. Під час спікання в матеріалі утворюється деяка кількість рідкої фази, завдяки якій він суттєво ущільнюється. Факторами, що впливають на проходження процесу спікання в рідкій фазі є ступінь змочування твердої фази, розчинність твердої

фази в рідкій та контактна взаємодія на границі фаз.

Дослідження змочуваності карбіду титану нікелем з присадками інших металів (в кількості 10 (мас.%) показало, що при температурах 1450 °С титан зменшує крайовий кут з 30° до 25°, хром, марганець, цирконій, ніобій та ванадій - до 23-21°, таттал та вольфрам - до 15-14° молібден – до 0° [9]. При взаємодії між карбідом титану та Ni-Cr, Ni-Cr-Al сплавами при вмісті хрому 10-30 (мас.%) та алюмінію 10 (мас.%) спостерігається практично повне змочування (час розтікання становив 7-14 хв.) [10].

Контактна взаємодія в системі TiC-Ni вивчалась неодноразово. При температурах спікання нижчих 1300 °С взаємодія між карбідом титану та нікелем незначна, дифузійні процеси на границі розділу фаз відбуваються повільно. При температурах 1300 °С і вище на межі карбідних зерен спостерігається дифузія нікелю в карбід титану та інтенсивне розчинення карбіду титану в нікелі. В результаті на границі розділу фаз утворюється шар, із складом близьким до евтектичного (склад евтектики в карбідній системі TiC-Ni: 9,3 (ат.%) TiC та 90,7 (ат.%) Ni) [11]. При спіканні сплавів це підтверджується утворенням рідкої фази при температурах, нижче температури плавлення чистого нікелю. Подальше розчинення частинок TiC в Ni відбувається за рахунок їх дифузії через розплавлений евтектичний шар.

Карбідні зерна, що контактують з розплавом, значно збіднені по вуглецю (до TiC_{0,85}) [12]. Параметр ґратки TiC в процесі взаємодії з нікелем зменшується від 0,4333 до 0,4326 нм [15]. Кінетика і механізм взаємодії карбіду титану з нікелем змінюється при переході до нестехіометричних складів карбіду титану. Процес розчинення титану в нікелі інтенсифікується при $x < 0,8$ і у складі сплаву, за даними рентгенофазового аналізу, з'являється фаза Ni₃Ti.

Відносно закономірностей росту зерен в сплавах систем TiC-Ni-Mo, TiC-Ni існує декілька точок зору. За даними роботи [13] ріст зерен сплавів контролюється міжфазною реакцією другого порядку. Лімітуючою стадією росту зерен при рідиннофазовому спіканні даних сплавів може бути як дифузія титану та вуглецю через рідку фазу [14], так і дисоціація карбіду титану [16].

Автори роботи [12] вважають, що ріст зерен відбувається одночасно за різними механізмами, при цьому вклад кожного механізму залежить від вмісту зв'язки. При малому вмісті зв'язки ріст зерен переважно відбувається внаслідок їх агломерування, а при великому вмісті провідну роль відіграє механізм розчинення-осадження по Оствальду, тобто перекристалізація, обумовлена різним ступенем розчинності малих та великих зерен. В результаті одночасної дії різних механізмів росту зерен мікроструктура сплаву TiC-Ni-Mo характеризується наявністю елементів, як матричного, так і каркасного типу. Механізм росту карбідних зерен сплаву TiC-Ni-Cr, як встановлено в роботі [130], полягає в спрямованому переносі атомів титану та вуглецю через металевий розплав від дрібних до більших частинок. При спіканні зменшується частка малих зерен (до 1 мкм) та збільшується частка зерен, розмір яких перевищує середній.

2 Методика досліджень

2.1 Технологічний процес одержання сплавів

Сплави для досліджень готували з простим змішування компонентів (техпроцес А), та з додатковою операцією отримання твердого розчину (Ti, Nb)C (техпроцес Б). Технологічний процес виготовлення зразків сплавів включав наступні операції: просіювання, карбідизації складного карбіду, мокрого розмелювання, введення пластифікатора, сушіння, пресування, спікання у вакуумі та контролю. Основні операції технологічного процесу виготовлення сплавів приведені на рис. 3.

2.2 Дослідження процесу ущільнення сплавів при спіканні

Процес ущільнення сплавів досліджували методом порівняння зміни розмірів зразків після пресування та спікання. Для дослідження виготовляли зразки циліндричної форми діаметром 8 та висотою 12 мм. Спікання проводили при різних температурах 1000, 1100, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450 °C та

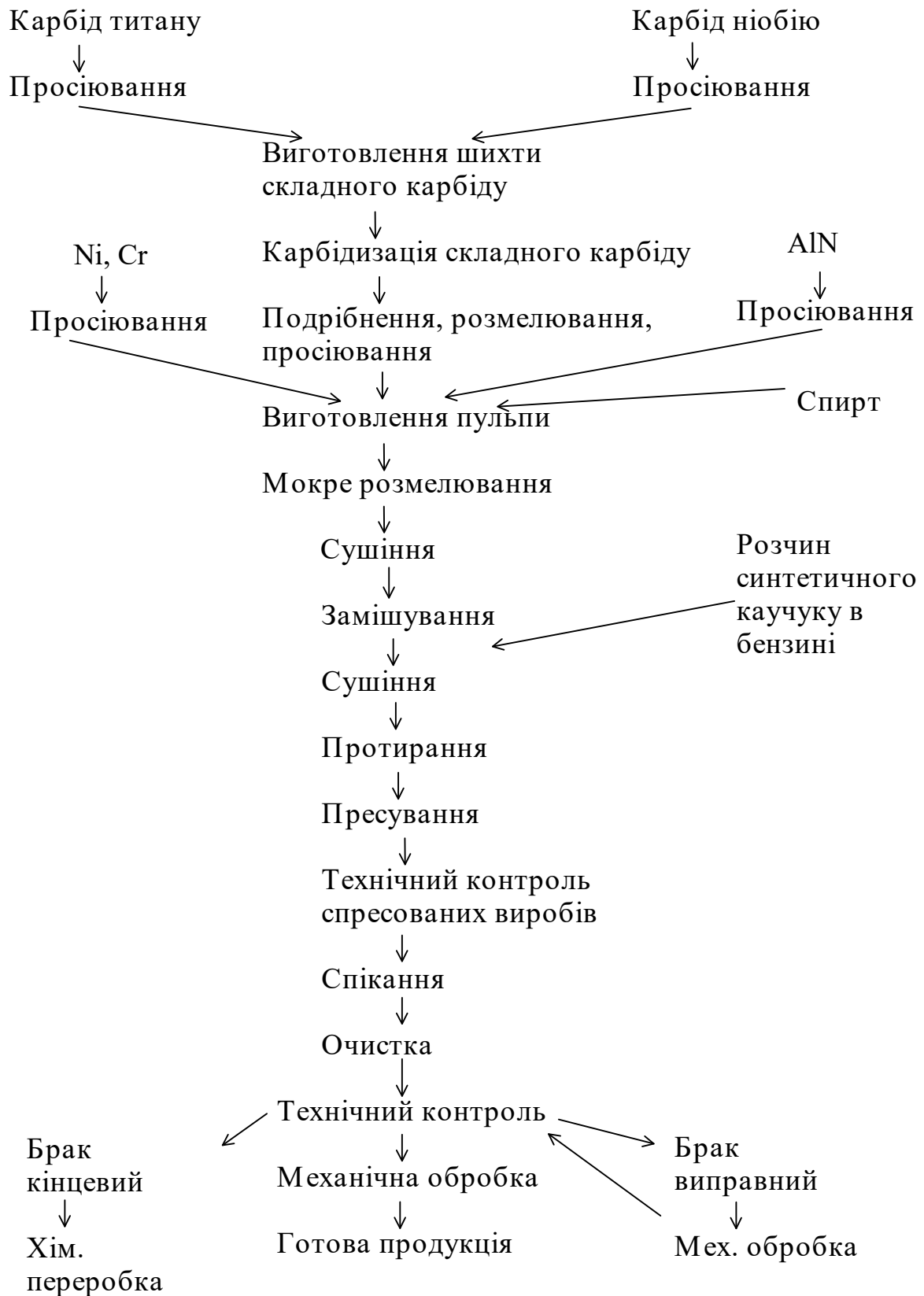


Рис. 3. Технологічна схема виробництва твердих сплавів.

тривалості від 0 до 60 хв. Тривалість нагріву від температури 1200 °С до температур спікання 1250, 1300, 1350, 1400, 1450 °С становила 3-8 хв.

Коефіцієнт ущільнення зразків визначали по діаметру $k_d = \Delta d / d$ та висоті зразка $k_h = \Delta h / h$, де $\Delta h = h - h_k$, $\Delta d = d - d_k$ різниця між початковими h , d та кінцевими h_k , d_k значеннями розмірів зразка. Відносна похибка коефіцієнта ущільнення зразків по діаметру та висоті не перевищувала 0,68-1,01%.

Якість спечених зразків оцінювали з допомогою методів визначення пористості, вільного вуглецю та мікроструктури, вимірювання твердості та границі міцності на згин, а також візуальним оглядом на наявність мікротріщин, розшарування, осипання кромek. Густина зразків сплавів визначали методом гідростатичного зважування.

2.3 Дослідження структури, фазового та хімічного складу сплавів

Дослідження мікроструктури проводили методами оптичної, растрової та просвічуючої електронної мікроскопії.

Оцінку розмірів зерна карбідної фази проводили точковим стандартним методом [17], шляхом вимірювання розмірів найбільших сторін січень 150-200 зерен, що попадають у вузли лінійної сітки 100x100 мкм з використанням комп'ютерних програм кількісного металографічного аналізу.

З метою визначення суттєвої відмінності між мікроструктурами різних досліджуваних сплавів здійснено статистичний аналіз розподілу розмірів карбідних зерен. Статистична обробка результатів вимірювання включала: визначення середнього значення $\bar{d}$ та дисперсії розмірів карбідних зерен s_1^2 ; виключення за критерієм Ірвіна розмірів зерен, які різко виділяються; перевірку нормальності розподілу вибірки за критерієм Колмогорова λ ; перевірку миттєвого розсіювання та відсутності систематичних похибок вимірювання за критерієм Λ_0 ; роздільну перевірку суттєвої відмінності між дисперсіями та

середніми арифметичними значеннями розмірів зерен різних сплавів за критеріями Фішера F та Стюдента t .

3. Дослідження процесу ущільнення сплавів при спіканні

3.1 Залежність ущільнення сплаву від хімічного складу

Властивості виробів із твердих сплавів на основі карбіду титану суттєво залежать від процесів, що відбуваються під час головної технологічної операції - вакуумного спікання. Важливим етапом при виборі оптимальних технологічних параметрів процесу спікання є дослідження закономірностей процесу ущільнення сплавів. Результати досліджень приведені на рис. 4-6.

Сплав без добавок $TiC-Ni-Cr$ ущільнюється інтенсивніше при температурах 1200-1300 $^{\circ}C$ (рис.4), що можна пояснити утворенням легкоплавких евтектик при 1215-1270 $^{\circ}C$ у системі $Cr-Ni-C$ [18]. Введення карбіду ніобію до сплаву $TiC-Ni-Cr$ активує процес ущільнення при температурах вищих 1300 $^{\circ}C$. Активація процесу ущільнення імовірно пояснюється кращою змочуваністю карбіду ніобію нікелем, на відміну від карбіду титану [19].

Вплив добавок AlN та Ni_3Al на усадку сплаву $(Ti, Nb)C-Ni-Cr$ відрізняється. У випадку введення Ni_3Al процес ущільнення сплаву $(Ti, Nb)C-Ni-Cr-Ni_3Al$ до 1350 $^{\circ}C$ аналогічний процесу ущільнення сплаву $(Ti, Nb)C-Ni-Cr$. При введенні AlN усадка сплаву є більшою при усіх досліджених температурах (рис. 5), що можна пояснити збільшенням кількості рідкої металевої фази внаслідок дисоціації AlN в процесі спікання. Розклад нітриду алюмінію у складі твердих сплавів починається при 800 $^{\circ}C$ і повністю закінчується при 1375 $^{\circ}C$ [20]. В подальшому алюміній розчиняється у металевій зв'язці, покращуючи змочуваність нею карбідної фази та інтенсифікуючи процес ущільнення.

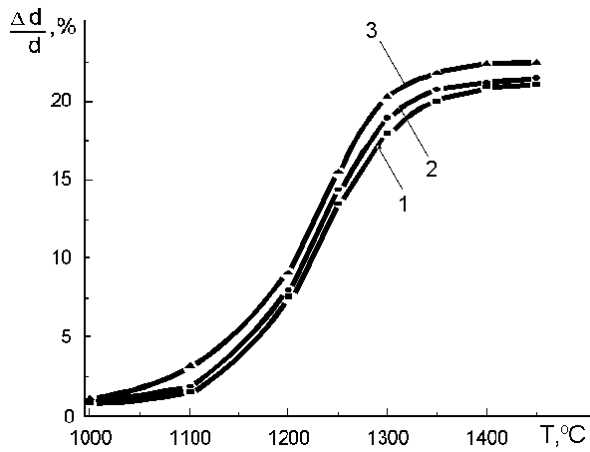


Рис. 4. Залежність усадки $\Delta d/d$ від температури спікання сплавів (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN: 1- 10%, 2 - 18%, 3 - 24 % (мас.) Ni-Cr.

Вміст NbC становив 10 (мас)% в усіх сплавах.

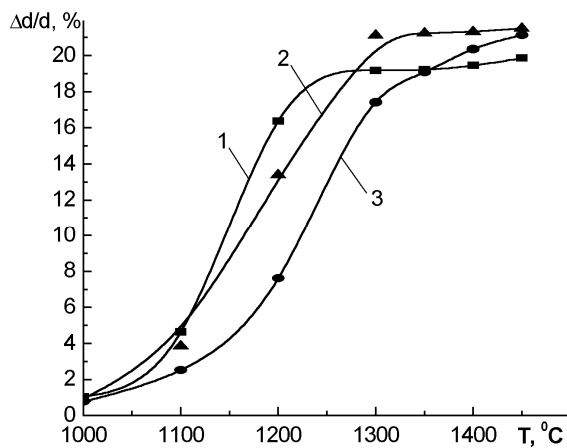


Рис. 5. Залежність усадки $\Delta d/d$ від температури спікання сплавів, виготовлених за технологічним варіантом А:

1- TiC-Ni-Cr ; 2 - TiC-NbC-Ni-Cr ;
3 - TiC-NbC-Ni-Cr-AlN

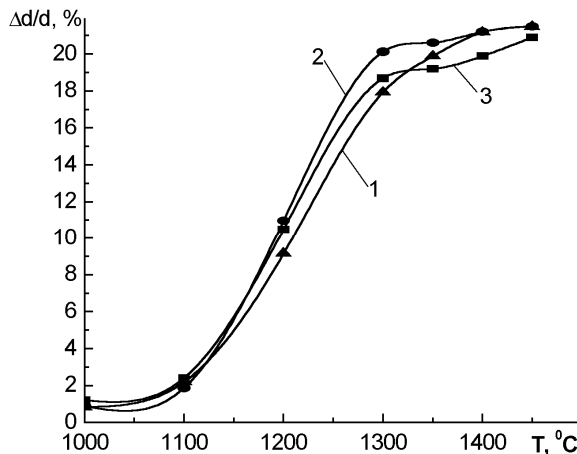


Рис. 6. Залежність усадки $\Delta d/d$ від температури спікання сплавів, виготовлених за технологічним варіантом Б:

1 - (Ti, Nb)C-Ni-Cr ; 2 - (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN ;
3 - (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Ni₃Al

Дослідженнями усадки сплавів від температури спікання дозволило встановити наступне:

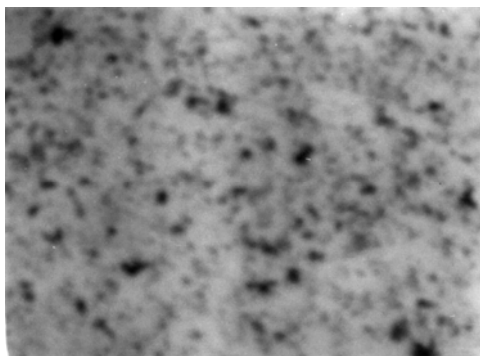
- при температурах спікання 1100–1200 °С усадка відбувається головним чином за рахунок твердофазного спікання (рис. 4-6). Підвищення температури спікання до 1200-1300 °С інтенсифікує процес ущільнення внаслідок появи

рідкої фази,

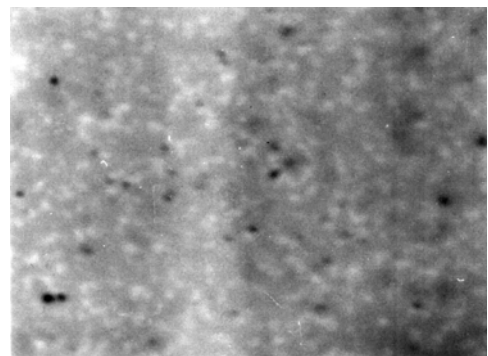
- встановлено, що із збільшенням кількості металевої зв'язки усадка сплавів збільшується (рис. 4)

- порівняння усадки сплавів різних складів з однаковим вмістом нікель-хромової зв'язки 18 (мас.)% показало, що найбільше розходження даних показників спостерігається у температурному інтервалі 1100-1300 °С.

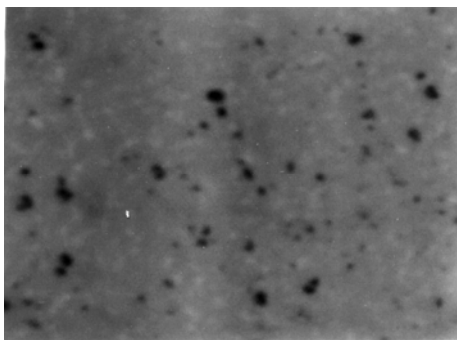
Дослідження процесу ущільнення сплавів добре узгоджуються з результатами металографічної оцінки видимої пористості сплавів за стандартною методикою згідно ГОСТ 9391-80. Об'ємний вміст пор розміром до 10 мкм, визначений при збільшенні 100 разів, для сплавів TiC-Ni-Cr, (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN, (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Ni₃Al становив 0,2% (мікрофотографія А, ГОСТ 9391-80), а для сплаву (Ti, Nb)C-Ni-Cr – 0,8%. Найменша пористість сплавів при збільшенні 2000 разів спостерігається у сплаву (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN (рис.7). Температурний інтервал спікання, у якому пористість найменша, становить 1400-1450 °С при тривалості ізотермічної витримки 40-60 хв.



а)



б)



в)

Рис. 7. Видима пористість сплавів (не травлено, збільшення x2000):

а) (Ti, Nb)C-Ni-Cr, б) (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN, в) (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Ni₃Al.

Т_{спікання} 1450 °С, тривалість – 40 хв.

3.2. Кінетичні закономірності процесу ущільнення сплавів

Згідно існуючих класичних уявлень [11] у спіканні твердих сплавів приймають участь три послідовних процеси ущільнення, що змінюються: 1) процес перегрупування частинок в результаті в'язкої плинності розплаву металів зв'язки; 2) перекристалізація тугоплавкої фази через металевий розплав, відомий як процес розчинення - осадження; 3) спікання тугоплавкої фази з утворенням жорсткого карбідного каркасу ("скелету").

Кінетичні залежності усадки досліджуваних сплавів від часу описано степеневим рівнянням [21, 22]:

$$\frac{\Delta d}{d} = k \tau^n, \quad (1)$$

де τ - тривалість спікання; k – константа; n - показник степеня. Залежності усадки сплавів $\Delta d/d$ від тривалості спікання τ представлені в системі координат, в якій осі абсцис та ординат замінені логарифмічними шкалами (рис. 8). На приведених графіках (рис. 8) виділено дві прямолінійні ділянки (I, II), які можна описати прологарифмованим рівнянням (1): $\ln(\Delta d/d) = \ln k + n \cdot \ln \tau$.

На першій ділянці графіку $\Delta d/d - \tau$ показник n визначено наближено, він становив 1,7...2,1 (табл. 1), що відповідає процесу перегрупування частинок. На стадії перегрупування частинок усадка відбувається в результаті переміщення частинок твердої фази під дією сил поверхневого натягу. Даний процес проходить дуже швидко і вносить основний вклад в усадку. При кількості рідкої фази 25-35 (об.)% максимальна усадка зразка може відбуватися лише за рахунок одного процесу перегрупування частинок [11].

На другій прямолінійній ділянці графіку $\Delta d/d - \tau$ показник n рівняння (1) значно менший 0,15...0,01. Кінетичні параметри процесу ущільнення досліджуваних сплавів вказують на те, що процес перекристалізації тугоплавкої фази через металевий розплав має помітний вплив на усадку сплавів лише при температурі 1300 °С.

Отже, згідно отриманих експериментальних даних процес ущільнення

сплавів на основі складного карбіду титану та ніобію та нікель-хромової зв'язки проходить за стадіями перегрупування частинок та розчинення-осадження. Сплави з добавками NbC та AlN характеризуються вищими значеннями показника n в рівнянні (1) на стадії перекристалізації тугоплавкої фази через розплав металів зв'язки. Інтенсифікація процесу ущільнення на першій стадії спікання сприяє однорідному розподілу металевої зв'язки між карбідними зернами.

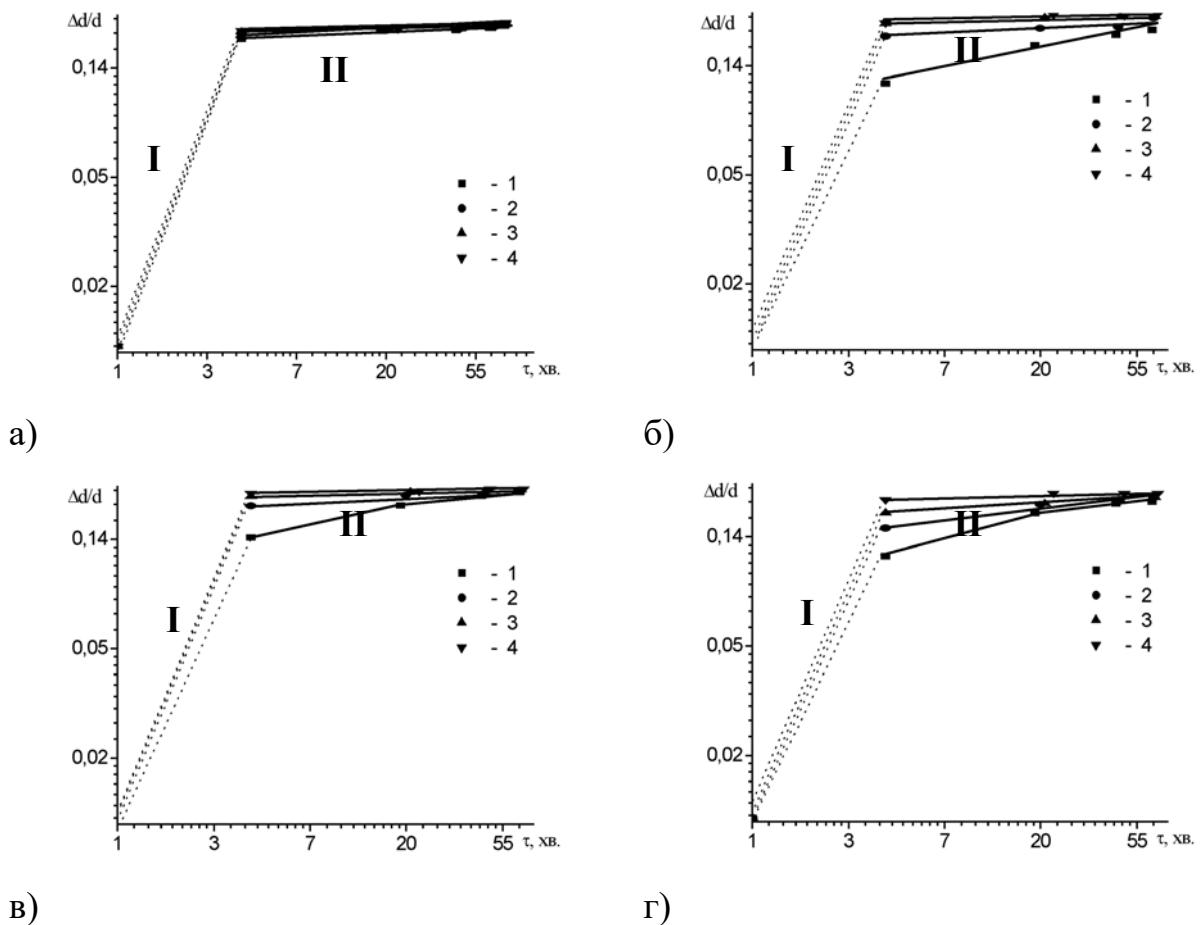


Рис. 8. Залежність усадки ($\Delta d/d$) від часу τ в системі координат з логарифмічною шкалою для сплавів: а) TiC-Ni-Cr ; б) (Ti, Nb)C-Ni-Cr ; в) (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN ; г) (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Ni₃Al . Температура спікання T , °C: 1 - 1300; 2 - 1350; 1400; 4 - 1450

3.3 Визначення енергії активації процесу ущільнення

Процес ущільнення пористого зразка з достатньою точністю можна описати

також експоненціальним рівнянням:

$$\frac{V_o - V_m}{V_t - V_m} = e^{-\chi \cdot \tau^v}, \quad (2)$$

де V_o - початковий об'єм пористого зразка після пресування; V_t - поточний об'єм спеченого зразка; V_m - об'єм компактного спеченого зразка з максимальною щільністю, χ - швидкість ущільнення пористого зразка; v - показник степеня.

З метою феноменологічного опису кінетики процесу ущільнення при спіканні металокерамічних сплавів рекомендують використовувати видозмінене рівняння (2) [19, 23]:

$$\alpha = 1 - e^{-\chi \cdot \tau^v}, \quad (3)$$

де α - відносна об'ємна усадка зразків досліджуваних сплавів, $\alpha = \frac{V_o - V_t}{V_o - V_m}$.

Експериментальні залежності відносної об'ємної усадки α від тривалості спікання τ досліджуваних сплавів з достатньою точністю описуються рівнянням (3) (рис. 9). Розраховані кінетичні параметри рівняння (3) приведено в табл. 1.

Для кількісної оцінки активності матеріалу при спіканні використано енергетичний параметр процесу - енергію активації E , яка розраховується з рівняння Арреніуса:

$$\chi = \chi_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (4)$$

де χ_0 - передекспоненційний множник; R - універсальна газова стала; T - температура спікання, К. Залежність швидкості ущільнення від температури спікання в координатах Арреніуса приведено на рис. 10. Значення енергії активації ущільнення сплавів приведено в табл. 1.

Енергія активації процесу ущільнення сплаву TiC-Ni-Cr становить 54,1 кДж/моль, що свідчить про те, що температура істотно не впливає на процес ущільнення сплаву у інтервалі 1300-1450 °С. Енергія активації процесу

ущільнення сплаву на основі складного карбіду титану та ніобію становила 164 кДж/моль (табл. 1, рис. 10), що добре узгоджується з результатами інших досліджень. При введенні у сплав добавок AlN та Ni_3Al енергія активації зменшується відповідно до 157,6 та 145,2 кДж/моль, що вказує на зменшення енергетичних затрат на процес ущільнення сплавів з добавками нітриду та нікеліду алюмінію. Аналіз швидкості ущільнення χ показує, що найвищі її значення спостерігаються у сплав на основі складного карбіду титану та ніобію з добавкою нітриду алюмінію.

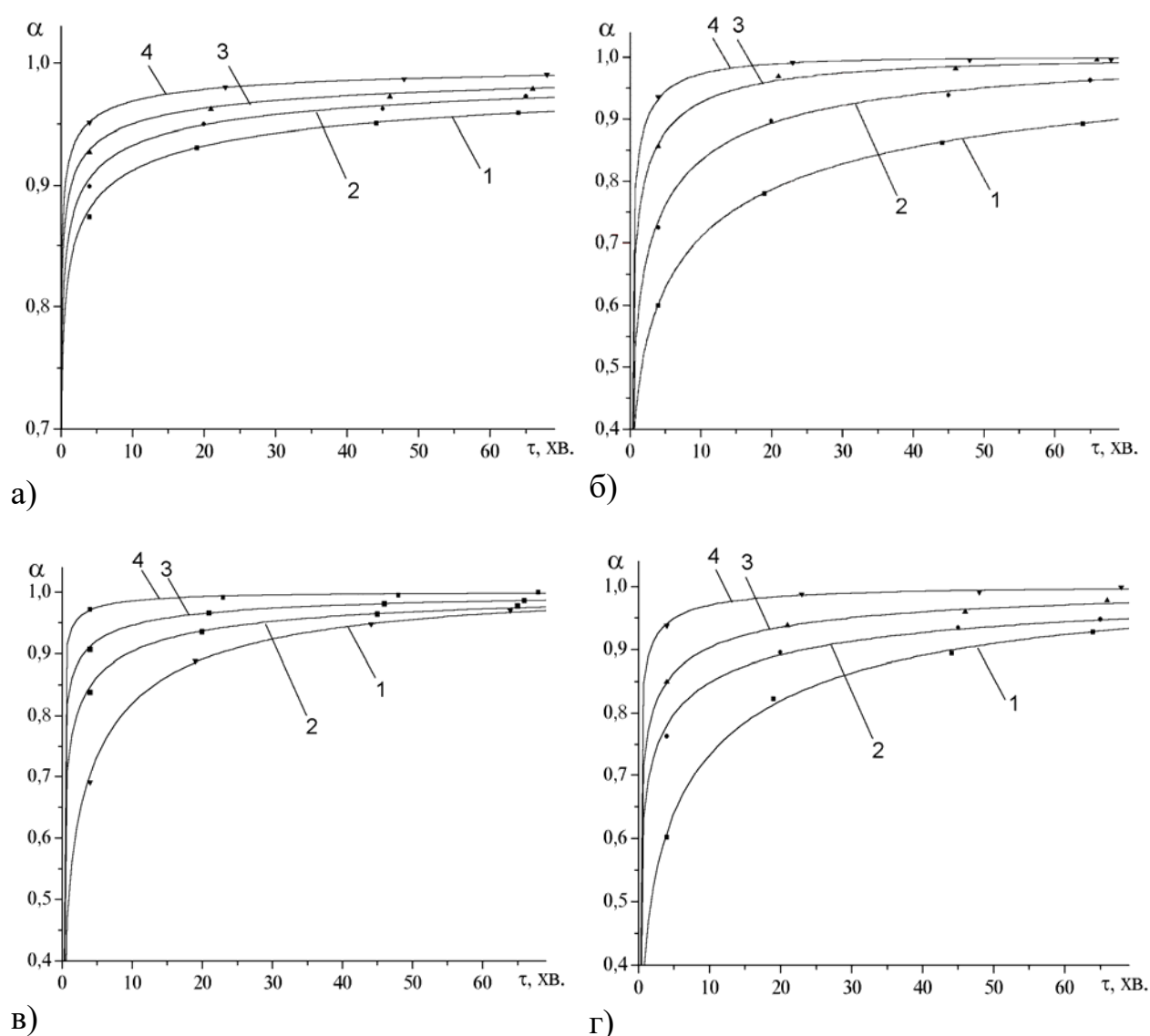


Рис. 9. Залежності відносної об'ємної усадки α від часу спікання τ сплавів: а) TiC-Ni-Cr ; б) (Ti, Nb)C-Ni-Cr ; в) (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN ; г) (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Ni₃Al .
 $T_{\text{спікання}}, ^\circ\text{C}$: 1 - 1300; 2 - 1350; 1400; 4 - 1450.

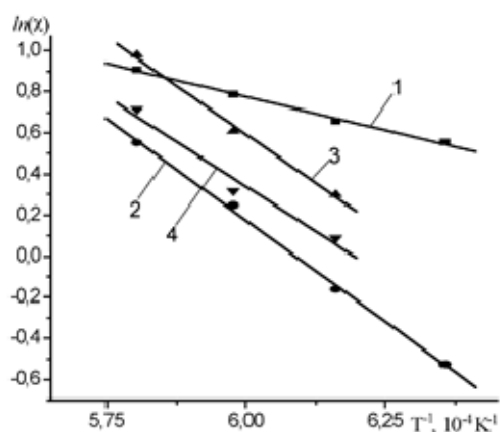


Рис. 10. Залежність швидкості ущільнення χ від температури спікання T сплавів: 1) TiC-Ni-Cr ; 2) (Ti, Nb)C-Ni-Cr ; 3) (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN; 4) (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Ni₃Al.

Таблиця 1

Кінетичні параметри процесу ущільнення сплавів при спіканні

Сплав	T, K	χ	ν	χ_0	E, кДж/моль
TiC-Ni-Cr	1573	1,73606	0,146227	107*	54*
	1623	1,93146	0,144803		
	1673	2,19642	0,134866		
	1723	2,48301	0,144075		
(Ti, Nb)C-Ni-Cr	1573	0,59063	0,32058	166363*	164*
	1623	0,85039	0,32327		
	1673	1,28109	0,30969		
	1723	1,73405	0,31866		
(Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN	1573	0,72612	0,37206	157407**	157**
	1623	1,3496	0,23909		
	1673	1,83897	0,20107		
	1723	2,66041	0,20369		

(Ti, Nb)C-Ni-Cr-Ni ₃ Al	1573	0,55855	0,37330	50023**	145**
	1623	1,09111	0,23734		
	1673	1,37141	0,23095		
	1723	2,04166	0,23667		

*розраховано в температурному інтервалі 1573 - 1723 К

**розраховано в температурному інтервалі 1623 - 1723 К

4 Дослідження фазового складу та структуроутворення сплавів

4.1. Мікроструктура сплавів

Мікроструктура сплавів складається з карбідних зерен здебільшого поліедричної форми розділених тонкими прошарками металевої зв'язки. Металографічні дослідження сплавів показали значне подрібнення карбідної основи. Мікроструктура досліджуваного легованого сплаву дрібнозерниста із розміром січення карбідних зерен 0,5-0,7 мкм (рис. 11), що відповідає 1-ому класу зернистості спечених твердих сплавів [17].

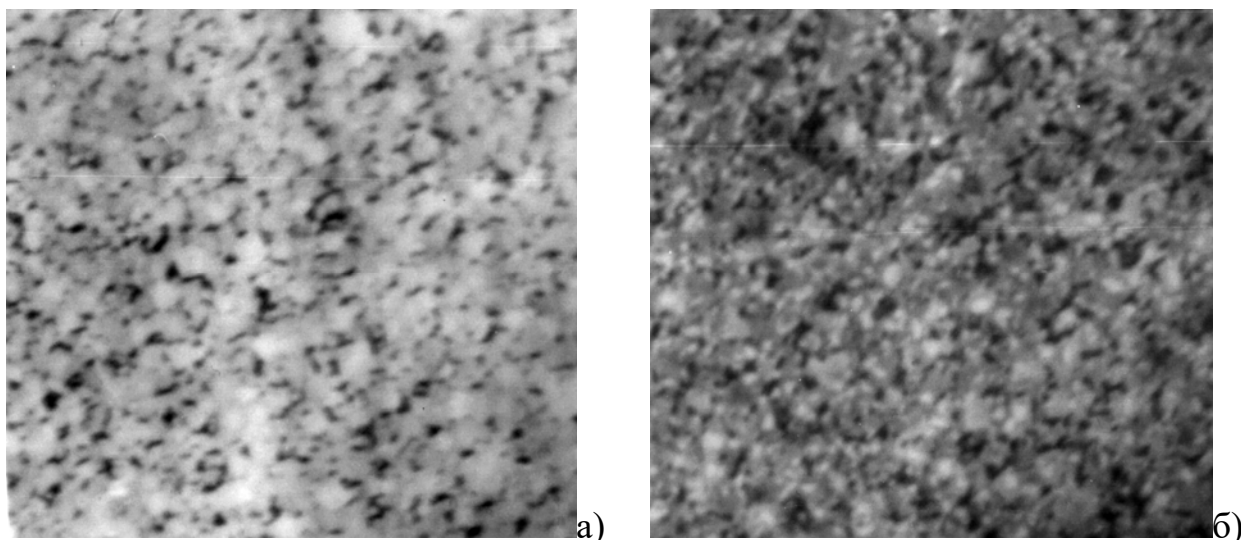


Рис. 11. Мікроструктури сплавів TiC-Ni-Cr (а) та (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN (б)
(травлено HNO₃:HF =2:1, збільшення x2000)

Розмір карбідних зерен впливає на фізико-механічні та експлуатаційні властивості твердих сплавів. Відомо [19], що із зменшенням розмірів карбідних зерен підвищується твердість та зносостійкість твердих сплавів. Для підвищення зносостійкості інструменту із сплаву на основі карбіду титану бажано мати розмір зерна 0,5 мкм і менше. Із збільшенням вмісту легуючої добавки NbC у сплавах збільшується доля карбідних зерен із розміром близько 0,5 мкм.

В результаті статистичного аналізу встановлено, що розподіл розмірів карбідних зерен в мікроструктурі сплавів підпорядковується нормально-логіфімічному закону розсіювання з довірливою імовірністю 0,95 (рис.12).

Емпіричні та логнормальні криві розподілу розмірів карбідних зерен в порошку та на мікроструктурі представлено на рисунку 12. Порівняння середніх арифметичних значень розмірів зерен показало суттєвий вплив на розмір карбідних зерен одночасне введення карбіду ніобію та нітриду або нікеліду алюмінію до сплаву TiC-Ni-Cr.

На стадії перегрупування частинок усадка відбувається в результаті переміщення частинок твердої фази під дією сил поверхневого натягу. Даний процес проходить дуже швидко і вносить основний вклад в усадку. Розподіл розмірів карбідних зерен показує, що для отримання дрібнозернистої структури з основним механізмом перегрупування, оптимальної областю температур є 1350-1400 °C та 20 хв. При вищих температурах спікання та більшій тривалості структура сплаву носить бімодальний характер з вихідними карбідними зернами та карбідними зернами з кільцевою структурою. Відомо, що при кількості рідкої фази 25-35 (об.)% максимальна усадка зразка може відбуватися лише за рахунок одного процесу перегрупування частинок [22]. При зменшенні рідкої фази в процесі спікання повне усадка досягається за участі інших процесів: розчинення-осадження та дифузії, що і спостерігається при тривалості спікання 60 хвилин.

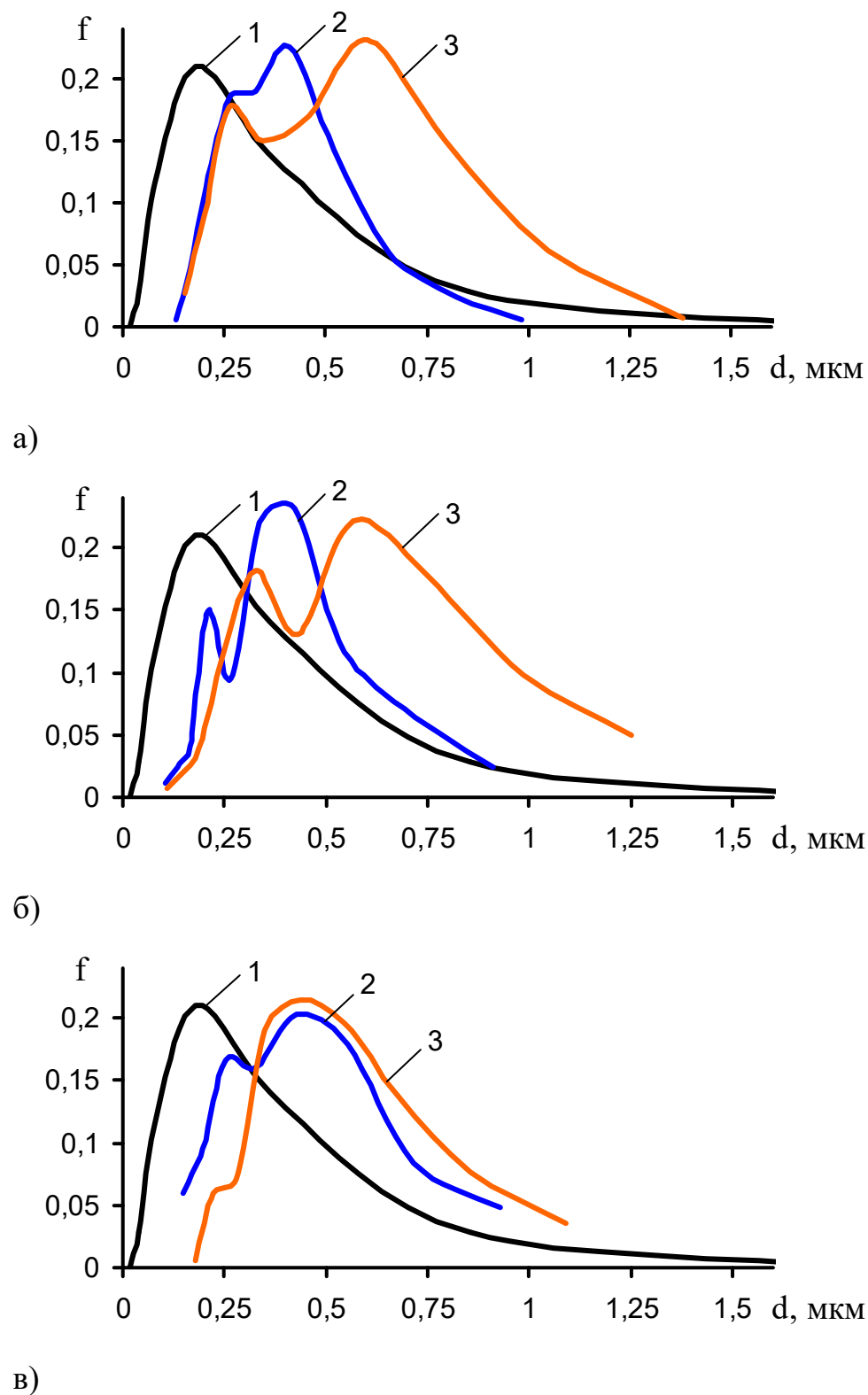


Рис. 12. Розподіл розмірів карбідних зерен сплаву (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN. Температура спікання: а) 1350 °C; б) 1400 °C; в) 1450 °C. 1) розподіл розмірів частинок у вихідному порошку карбіду (Ti, Nb)C; тривалість ізотермічної витримки - 2) 20 хв.; 3) - 60 хв.

4.2 Рентгенофазовий аналіз сплаву

Рентгенофазовим аналізом сплаву (Ti, Nb)C-Ni-Cr виявлено наступний фазовий склад: складний карбід титану та ніобію, карбід хрому Cr_7C_3 , а також твердий розчин на основі нікелю, таблиця 2.

Період ґратки твердого розчину на основі нікелю a_{Ni} у сплаві більший, ніж чистого нікелю 0,35250. За літературними даними [4] період ґратки нікелю збільшується при розчиненні Al, Ti, Nb, Cr, C. При вмісті хрому біля 30 (мас.)% у сплаві Ni-Cr період ґратки нікелю становить близько 0,356 нм [4], що менше, ніж період ґратки нікелю досліджуваного сплаву. Легування карбіду титану карбідом титану зменшує ступінь взаємодії складного карбіду титану та ніобію з хромом, що підтверджується більшим періодом ґратки карбідної основи у порівнянні з карбідом титану.

Таблиця 2

Фазовий склад сплаву системи (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN ($N_{\text{спл}} 8$)
при різних температурах спікання

Температура спікання, $^{\circ}\text{C}$	Фазовий склад	Період ґратки a, нм	
		(Ti, Nb)C	Ni
1200	(Ti, Nb)C, Cr_7C_3 , Ni, сліди NbC, Cr, Cr_{23}C_6	0,43314	0,3568
1250	(Ti, Nb)C, Cr_7C_3 , Ni, сліди NbC, Cr_{23}C_6	0,43353	0,3580
1300	(Ti, Nb)C, Cr_7C_3 , Ni сліди NbC	0,43352	0,3569
1350	(Ti, Nb)C, Cr_7C_3 , Ni	0,43321	0,3565
1400	(Ti, Nb)C, Cr_7C_3 , Ni	0,43316	0,3590
1450	(Ti, Nb)C, Cr_7C_3 , Ni	0,43326	0,3573

Процес спікання при температурах менших 1250-1300 °С відбувається головним чином через твердофазову взаємодію компонентів. Зокрема дифузія карбіду титану в нікель починається вже при 800 °С. Згідно даних табл. 2 при температурі спікання 1200 °С у сплаві поряд із складним карбідом (Ti, Nb)C присутні сліди NbC. При 1350, 1400 та 1450°С слідів NbC на рентгенограмах не виявлено, що вказує на формування однорідної карбідної фази при даних температурах.

4.3 Мікрорентгеноспектральний аналіз сплавів

Для визначення характеру розподілу елементів у структурі досліджуваного сплаву проведено його мікрорентгеноспектральний аналіз. Для дослідження використали сплав (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN . З метою збільшення розміру карбідних зерен тривалість розмелювання вихідної шихти компонентів сплаву скоротили з 72 до 24 год. Мікроструктура даного сплаву показана на рис. 13. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу фаз сплаву приведено в таблиці 3.

Карбідні зерна сплаву мають кільцеву структуру (рис. 13): серцевина карбідного зерна (темна фаза) є твердим розчином карбідів титану та ніобію, периферія (сіра фаза) - твердим розчином карбідів титану, ніобію, хрому та нікелю, зв'язка (світла фаза) - твердим розчином титану, хрому, ніобію, алюмінію на основі нікелю (табл. 3).

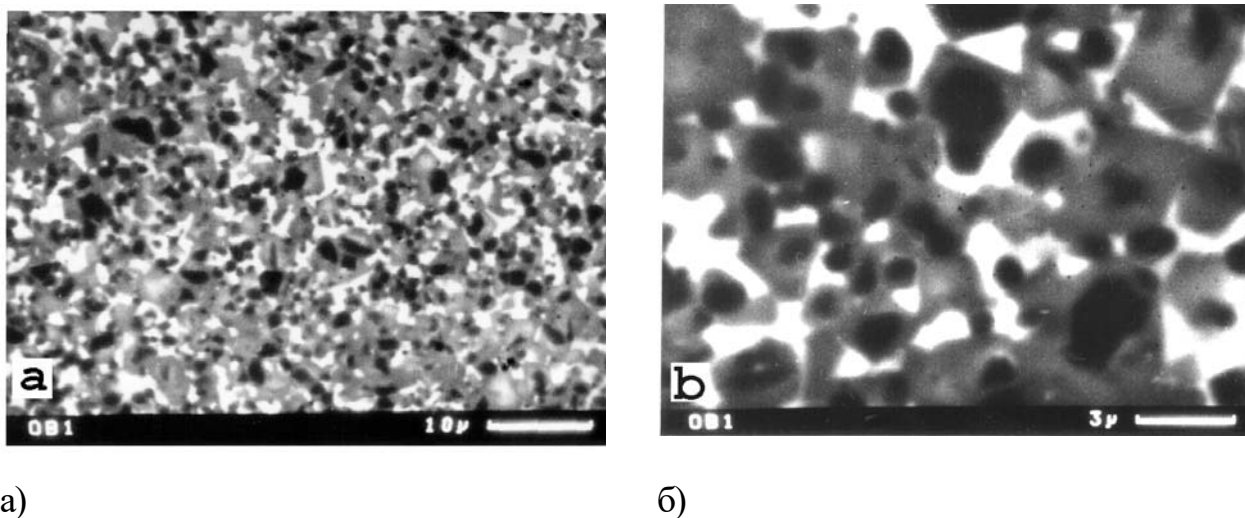


Рис. 13. Мікроструктури сплаву (Ti,-Nb)C-Ni-Cr-AlN, $T_{\text{спікання}}$ 1450 °С, трив. 40 хв.

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу (ат.)%
сплаву (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN (див. рис. 13)

Фаза	Ti	Nb	Ni	Cr	Al	Fe
Темна (ядро зерна)	94,806	2,718	1,36	0,646	0,357	0,113
Сіра (периферія зерна)	78,576	7,926	8,667	2,925	1,701	0,205
Світла (зв'язка)	16,283	1,063	77,855	1,93	1,732	1,137

Наявність ніобію у серцевині та периферії карбідного зерна, свідчить про одночасне проходження процесів розчинення-осадження та дифузії. Перехід хрому в твердий розчин зовнішньої частини зерна карбіду титану супроводжується переходом титану у зв'язку.

З метою виявлення характеру взаємодії металевої зв'язки з тугоплавкою основою сплавів карбідом титану та складним карбідом титану та ніобію проведено МРСА зразків отриманих методом просочення. Для просочення використано попередньо виготовлений сплав із вихідним складом (% мас.): 67,5 Ni – 22,5 Cr- 10 AlN. Просочення проведено при температурі 1400 °C та тривалості 15 хв. Лінійний розподіл концентрацій елементів у структурі сплавів показує, що основними компонентами зв'язки є нікель, хром та алюміній (рис. 14). Алюміній знаходиться у твердому розчині на основі нікелі та попадає у зв'язку в результаті розкладу нітриду алюмінію, його вміст у сплаві не перевищує 3-4%(ат.). Основними компонентами карбідних зерен сплавів є, відповідно, карбід титану або твердий розчин карбіду титану та ніобію. Розподіл хрому у сплаві на снові карбіду титану вказує на високу імовірність утворення карбіду хрому на межі розділу зерно–зв'язка. У сплаві на основі складного карбіду титану та ніобію хром рівномірно розподілений у зв'язці сплаву.

У процес ущільнення сплавів досліджуваної системи вагомий вклад вносять процеси розчинення-осадження. Тому для мікроструктури сплавів є характерним утворення зерен поліедричної форми (рис. 13). Відомо, що рівновісною формою

зерен карбіду титану та карбіду ніобію у сплавах з нікелем є куб або прямокутна призма [19].

Форма зерна змінюється в залежності від кількості рідкої фази при спіканні. При малій кількості рідкої фази розчинення та осадження зерен карбіду буде локалізовано в вузьких областях зв'язки між зернами.

При цьому швидко досягається насичення рідини, тобто зерна у значній мірі будуть зберігати початкову форму. При достатній кількості рідини невеликі карбідні зерна вільно переміщуються у рідкій фазі, частково розчиняються та осаджуються на гранях з малою поверхневою енергією великих карбідних зерен [22].

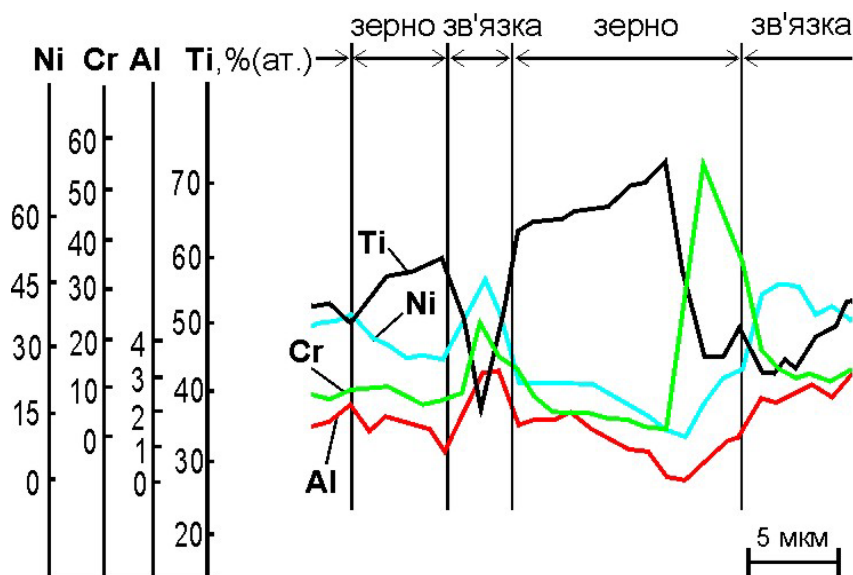


Рис. 14. Розподіл елементів на межі фаз зерно-зв'язка в структурі сплавів (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN

Для вивчення явища розчинення-осадження при рідиннофазовому спіканні сплавів проводили додаткові дослідження на зразках із значним вмістом цементуючої зв'язки (50 (мас.)%) наступного складу (мас.)%: NbC - 6; TiC - 42; Ni - 47,5; Cr - 12,5; AlN - 2. В якості карбідної основи використано складний карбід титану та ніобію із співвідношенням TiC:NbC=7:1. Зразки сплаву для аналізу виготовлено при температурі спікання 1400 °C та тривалості - 40 хв.

Мікроструктура отриманого сплаву у відбитих електронах та характеристичному рентгенівському випромінюванні титану, ніобію, нікелю та хрому представлена на рис. 15. Виявлено, що карбідні зерна мають правильну поліедричну форму та складаються головним чином із складного карбіду титану та ніобію.

Карбід ніобію зосереджений у карбідних зернах. Згідно даних роботи [19], розчинність NbC у нікелі невисока і не перевищує 3 (ат.)%. Метали зв'язки нікель та хром зосереджені у цементуючій фазі та тонкій зовнішній оболонці карбідного зерна. Проведений мікрорентгеноспектральний аналіз у різних областях сплаву (табл. 4) показує, що хром та нікель присутні у карбідних зернах у невеликій кількості, відповідно 1,51 та 1,22 (ат.)%. Алюміній зосереджений тільки у зв'язці (табл. 4). Враховуючи високу спорідненість алюмінію до кисню та низьку температуру плавлення, алюміній діє також як розкислювач. Після ізотермічної витримки при охолодженні в інтервалі температур 1385-1395 °C створюються сприятливі умови для виділення j'-фази - інтерметалідного з'єднання $Ni_3(Al,Ti)$ [24] та дисперсійного зміцнення металевої зв'язки.

Розподілення титану та ніобію, титану та хрому (рис. 15) у структурі сплаву показують, що взаємодія хрому з карбідними зернами, які складаються з однорідного твердого розчину карбідів титану та ніобію, є незначною. Отримані результати мікрорентгеноспектрального аналізу із врахуванням дослідження впливу карбіду ніобію на фазовий склад сплаву дозволяють зробити припущення про досить обмежену розчинність хрому у складному карбіді титану та ніобію. Це зменшує взаємодію металевої фази з карбідною та сприяє формуванню однорідної карбідної фази на основі карбідів титану та ніобію під час спікання. На відміну сплави системи TiC-Ni-Mo характеризуються значною взаємодією тугоплавкої фази з молібденом, що приводить до утворення кільцевого шару (Ti, Mo)C значної товщини із меншими механічними властивостями, порівняно з карбідом титану [25].

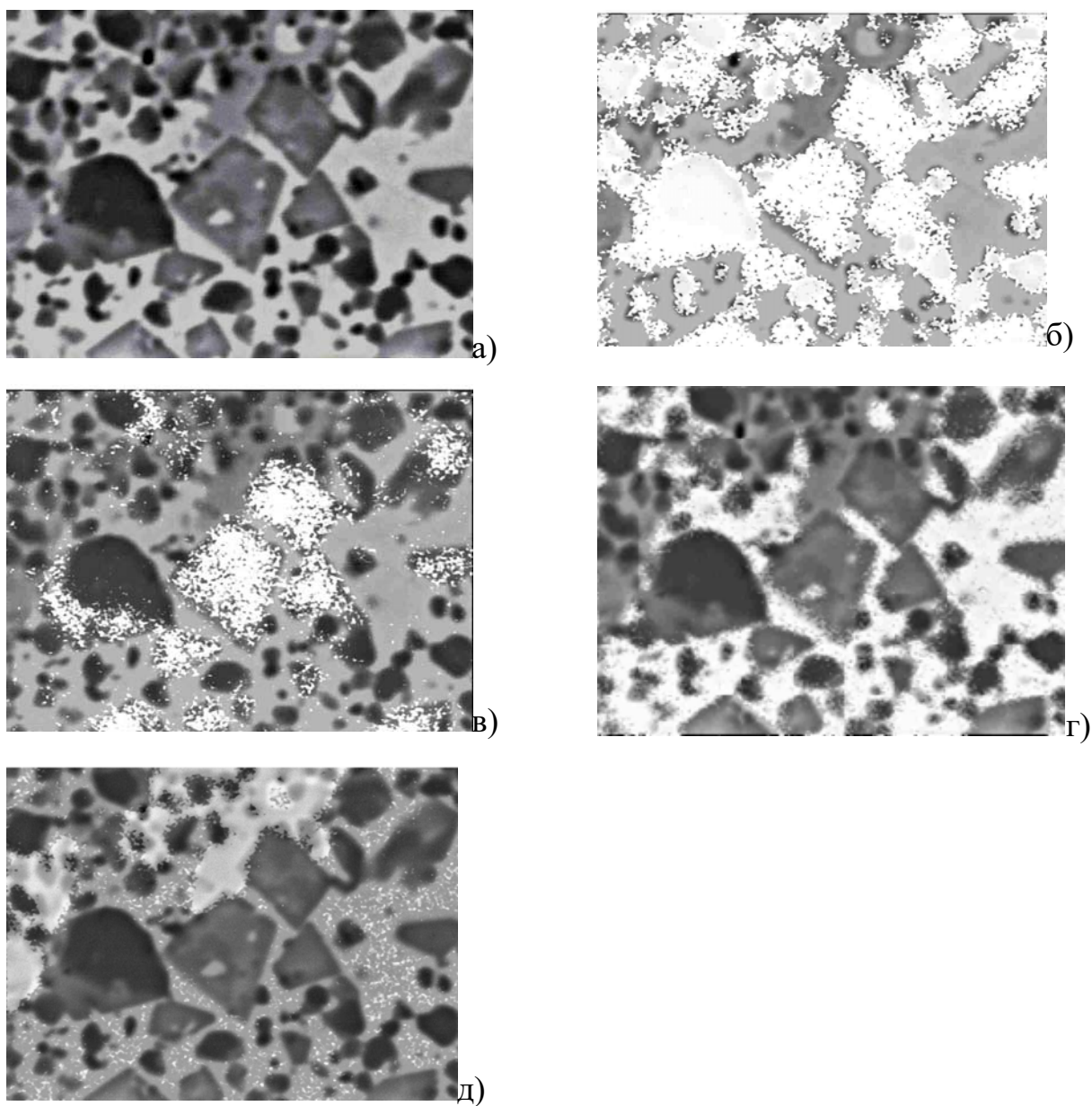


Рис. 15. Мікроструктури сплаву 48(Ti, Nb)C-47,5Ni-12,5Cr-2AlN (мас.%) у відбитих електронах (а, б) та характеристичному рентгенівському випромінюванні титану (в), ніобію (г), нікелю (д), хрому (е). $T_{\text{спікання}}: 1400^{\circ}\text{C}$, тривалість – 40 хв.

Таблиця 4

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу структури сплаву
(Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN, ат.%, (див. рис. 15)

№ зони	Ti	Nb	Ni	Cr	Al
1	98,32	0,08	0,69	0,5	0,42
2	80,65	16,61	1,22	1,51	0,01
3	7,22	0,16	72,02	14,68	5,92

Таким чином, одночасне введення добавок карбіду ніобію та нітриду алюмінію до сплаву TiC-Ni-Cr активує процес спікання сплаву та сприяє формуванню гомогенної дрібнозернистої структури з основною карбідною фазою (Ti, Nb)C та твердим розчином на основі нікелю.

Висновки

1. Встановлено, що процес ущільнення сплавів: TiC-Ni-Cr, (Ti, Nb)C-Ni-Cr, (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN, (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Ni₃Al проходить за стадіями перегрупування частинок тугоплавкої фази та розчинення –осадження карбідної фази через металевий розплав. Активація процесу спікання відбувається головним чином на стадії перегрупування частинок тугоплавкої фази.

2. За феноменологічним рівнянням розраховано кінетичні константи швидкості та енергії активації процесу ущільнення сплавів: TiC-Ni-Cr, (Ti, Nb)C-Ni-Cr, (Ti, Nb)C-Ni-Cr-AlN, (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Ni₃Al. Отримано експериментальну залежність відносної об'ємної усадки від температури та тривалості спікання.

3. Виявлено суттєвий вплив добавок карбіду ніобію та нітриду алюмінію у сплав TiC-Ni-Cr на подрібнення мікроструктури. Вперше виявлено, бімодальний характер формування мікроструктури при збільшенні тривалості спікання в результаті утворення кільцевої структури карбідних зерен.

4 Виявлено, що серцевина карбідних зерен є складним карбідом титану та ніобію, а їх кільцева структура твердим розчином карбідів титану, ніобію та хрому.

5 Виявлено зменшення розчинення хрому у карбіді титану легованого карбідом ніобію. Також у структурі сплаву виявлено карбіди хрому.

Перелік посилань

1. Kolnes, Mart, et al. "Comparative Study of Adhesive Wear for CoCr, TiC-NiMo, WC-Co as Potential FSW Tool Materials." *Solid State Phenomena*, vol. 267, Trans Tech Publications, Ltd., Oct. 2017, pp. 224–228.
2. Kolnes, M.; Kübarsepp, J.; Sergejev, F.; Kolnes, M.; Tarraste, M.; Viljus, M. Performance of ceramic-metal composites as potential tool mater. for friction stir welding of aluminium, copper and stainless steel. *Materials* 2020, 13, 1994.
3. Padhy, G.K.; Wu, C.S.; Gao, S. Friction stir based welding and processing technologies-processes, parameters, microstructures and applications: A review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2018, 34, 1–38.
4. Лисовский А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. -К.:Наук. думка, 1984. -256с.
5. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спечённых твёрдых сплавов. М.:Металлургия, 1975. 528 с.
6. Еременко В.Н., Третьяченко Л.А. Тройные системы титана с переходными металлами IV-VI групп.-Киев: Наук.думка, 1987.- 232с.
7. Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Слепцов С.В., Бондар А.А. Фазові рівноваги при кристалізації сплавів системи Cr-Ti-C // Доп. АН УРСР. Сер. А. Фіз.-мат. та техн. науки. -1990. -№4. -С.74-76.
8. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твёрдые материалы. – М.: Metallurg., 1968. -384 с.
9. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. -К.: Изд. АН УССР, 1960. – 500 с.
10. Панасюк А.Д., Пшеничная О.В., Уманский А.П., Желуденко В.П. Межфазное взаимодействие нитрида, карбида и карбонитридов титана с никельхромовыми сплавами // Материалы на основе нитридов. К.: ИПМ НАН Украины. –1988. - С.200-206.
11. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: получение, свойства, применение. -М.: Metallurgia, 1987. – 217 с.
12. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Влияние способов получения сплава TiC-Ni-Mo на особенности формирования его состава и микроструктуры // Порошковая металлургия. -1989. -№8. –С. 47-53.
13. Lindau L., Stjernberg K.G. Grain growth in TiC-Ni-Mo and TiC-Ni-W cemented

carbides // Powder Met.-1976.-Vol.19, №4 -P.210-213.

14. Suzuki N., Hayashi K., Terada O. et al. The grain size of binder phase in TiC-Mo-Ni alloy // I. Jap. Soc. Powder and Powder Met. -1974. – Vol.21, №2. – P.51-55.

15. Жиляев В.А., Федоренко В.В., Швейкин Г.П. Взаимодействие карбида, карбонитрида и нитрида титана с никелем // Труды Института металлургии (УНЦ АН СССР). -1978. -Вып. 32. -С.60-71.

16. Волкова Н. М., Дурова Т. А. и др. Влияние времени выдержки на рост карбидного зерна в сплавах TiC-Ni // Порошк. металлург.-1989.- №8. – С. 33-37.

17. ГОСТ 9391–80. Сплавы твердые спеченные. Методы определения пористости и микроструктуры. – Взамен ГОСТ 9391–67; Введ.01.01.83. –М.: Изд-во стандартов, 1985. –12с

18. Бондар А.А., Маслюк В.А., Великанова Т.Я., Грыцив А.В. Фазовые равновесия в системе Cr-Ni-C и их использование для разработки физико-химических принципов создания твердых сплавов на основе карбида хрома // Порошковая металлургия. -1997. -№5/6. -С.13-24.

19. Кислый П. С., Боднарук Н. И., Боровикова М. С. и др. Керметы – К: Наук. думка, 1985. – 272 с.

20. Doi H., Nishigaki K. Binder phase strengthening through γ' precipitation in (Ti,W)C- based hardmetals // Inst. Phys. Conf. -Adam Huger Ltd. -1986. -Chapter 6, №5. -P.549-563.

21. Park D.-S., Lee Y.-D., Kang S. Effect of carbides on the microstructure and properties of Ti(C, N)-Based Ceramics. –1999.-Vol.82, №11. –P.3150-3154.

22. Kang S.-J. L. Sintering. Densification, grain growth and microstructure / S.-J. L. Kang – Amsterdam: Elsevier, 2005. – 265 p.

23. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. -М.:Высш. шк., 1976.-360 с.

24. Nishigaki K., Ohsawa Y., Doi H. The effect of Al addition on microstructure and mechanical properties of TiC-15Ni-8Mo cermet // Journal Society of Powder and Powder Metallurgy. -1979. –Vol.26. -№7. -P.169-173.

25. Петров А.П., Левинский Ю.В. Механизм процесса образования структуры при спекании твердых сплавов на основе легированного карбида титана // Металловедение и термическая обработка металлов. -1996. -№7. -С.24-26.

Анотація

Пошук тугоплавкої основи для таких інструментальних матеріалів, як тверді сплави, залишається актуальною задачею через високу вартість карбіду вольфрраму. Для різального та фрикційного інструменту, як рівноцінна заміна WC-Co сплавам, знаходять використання тверді сплави на основі карбіду титану. Широке поширення способу зварювання тертям з перемішуванням вимагає розробки і нових інструментальних доступних матеріалів та удосконалення їх технології виготовлення.

З метою пошуку оптимальних технологічних режимів спікання проведення вивчення процесів ущільнення та структуроутворення твердих сплавів на основі карбіду титану легованих карбідом ніобію з нікель-хромовою зв'язкою та алюмінієвмісними сполуками. Досліджено кінетичні закономірності ущільнення зразків сплавів при спіканні в залежності від часу та температури.

Дослідження структури сплавів проводили методами рентгенівського аналізу, оптичної та растрової електронної мікроскопії з обробкою результатів методами математичної статистики. Отримані результати дозволили визначити енергію активації процесу ущільнення та виділити стадії процесу та порівняти декілька складів з метою визначення перспективних складів.

Дослідження фазового складу та мікроструктури сплавів дозволили пояснити механізм взаємодії компонентів сплаву під час спікання, визначити склад карбідної основи, її периферії та металічної зв'язки, що дозволить спрогнозувати механічні та експлуатаційні властивості матеріалів.