

УДК 621.762.3

**С. Мариненко<sup>1</sup>; Л. Бодрова<sup>1</sup>, канд. техн. наук;  
М. Прокопів<sup>2</sup>, канд. техн. наук; Г. Крамар<sup>1</sup>, канд. техн. наук;  
В. Лазарюк<sup>1</sup>, канд. техн. наук**

<sup>1</sup>Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів імені В.Н. Бакуля АН України

## **ВПЛИВ ТЕРМОКОМПРЕСІЙНОЇ ОБРОБКИ НА МІКРОСТРУКТУРУ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ TiC – (VC, NbC, WC)**

*Досліджено вплив технології отримання на формування мікроструктури сплаву TiC – (VC, NbC, WC) - Ni-Cr з різним вмістом карбиду WC. Сплави отримано безпосереднім введенням карбідів у шихту, з додатковою операцією попереднього синтезу карбідів, з термокомпресійною обробкою під тиском газу 3 МПа, сплавів, отриманих за першою та другою технологіями. Виявлено двозонний периферійний шар карбідних зерен, зумовлений наявністю у сплаві карбиду вольфраму. Досліджено механічні властивості сплавів у залежності від технології виготовлення та хімічного складу.*

**S. Marynenko, L. Bodrova, M. Prokopiv, G. Kramar, V. Lazaryuk**

## **THE INFLUENCE OF THE TERMAL-COMPRESSION TREATMENT ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TiC – (VC, NbC, WC) BASED HARD ALLOYS**

*The influence of manufacturing technology on the microstructure of TiC – (VC, NbC, WC) –Ni-Cr alloys with different content of WC was investigated. The alloys are obtained by adding the carbides into the mix, with the additional operation of the preliminary carbide synthesis and the termal-compression treatment under gas pressure of 3MPa of the alloys obtained by the first and the second techniques. The two rim periphery carbide grains layer caused by the availability of WC in the alloy was found. The alloys mechanical properties depending on the manufacturing technology and chemical composition have been investigated.*

### **Вступ**

Зростання швидкостей механічної обробки сталей і сплавів у сучасному машинобудуванні впливає на вимоги до інструментальних матеріалів. Основними серед них, окрім комплексу механічних властивостей, є зносо- і жаростійкість, а також стійкість до наростутворення. Задовольнити ці вимоги здатні сплави на основі карбиду або карбонітриду титану з Ni, NiCo, NiMo, NiCr зв'язками [1-3]. Підвищення властивостей і, як наслідок, розширення областей застосування цих сплавів можливе за рахунок легування карбідної основи карбідами металів IV – VI перехідних груп Періодичної системи Менделєєва, підбору до них зв'язки з крайовим кутом змочування, близьким або рівним нулю, вибору технології отримання та корегування технологічного процесу з метою отримання мінімальної пористості та формування їх оптимальної мікроструктури [4].

Відомо [5, 6], що в твердих сплавах на основі TiC, Ti(C,N) в умовах рідкофазового спікання утворюється мікроструктура, що має чітко виражений кільцевий характер. Проте, при отриманні багатокомпонентних сплавів є чимало факторів, які, в результаті сумісного впливу, можуть суттєво змінювати характер формування мікроструктури.

Так, карбід вольфраму перешкоджає росту зерна у сплавах даного класу та підвищує їх механічні властивості [7]. В той же час традиційна технологія вакуумного

спікання не забезпечує одержання структури таких систем з повністю виключеною пористістю, що значно зменшує їх експлуатаційні властивості. Відомо, що зменшення залишкової пористості для стандартних сплавів вирішується шляхом впливу тиску газу в процесі спікання або термокомпресійної обробки (ТКО) уже спечених у вакуумі чи іншому середовищі зразків [8].

У літературі відсутня інформація щодо одночасного впливу WC, як легуючого компонента і ТКО на структуроутворення і механічні властивості сплавів на основі карбіду титану з Ni-Cr зв'язкою.

У зв'язку з цим метою даної роботи є дослідження впливу термокомпресійної обробки під тиском аргону 3 МПа порівняно з іншими технологічними методами на формування структури і механічні властивості сплавів TiC – (VC, NbC, WC) – Ni –Cr з різною концентрацією WC.

#### Матеріали та методи

Досліджували сплави на основі TiC, леговані карбідами ванадію, ніобію, вольфраму з нікель-хромовою зв'язкою. В якості вихідних порошків використовували карбіди нестехіометричного складу технічної чистоти, порошки нікелю та хрому з вмістом основних компонентів не менше 99,8% (за масою). Для дослідження впливу технології отримання на мікроструктуру і властивості сплавів їх готували за різними технологіями: безпосереднє введення компонентів у шихту (температура спікання – 1450°C, час витримки - 40 хв) (технологія А); введення складного карбіду (Ti, V, Nb, W)C після попереднього синтезу при температурі 1600°C протягом 2 годин (технологія Б). Зразки, отримані за технологіями А і Б, піддавали термокомпресійній обробці в печі, створеній в Інституті надтвердих матеріалів АН України [9]. Параметри термокомпресійної обробки – Tсп. = 1430°C, тиск аргону – 3,0 МПа, час спікання від початку подачі газу, включаючи витримку, – 75 хвилин.

В табл. 1 наведено хімічний склад досліджуваних сплавів та вказано технологію, за якою вони отримані.

Таблиця 1 - Хімічний склад сплавів

№ п/п	Хімічний склад, % (мас)						Технологія отримання
	TiC	VC	NbC	WC	Ni	Cr	
1	67	5	5	5	13,5	4,5	А
2	67	5	5	5	13,5	4,5	Б
3	67	5	5	5	13,5	4,5	А+ТКО
4	67	5	5	5	13,5	4,5	Б+ТКО
5	62	5	5	10	13,5	4,5	А
6	62	5	5	10	13,5	4,5	Б
7	62	5	5	10	13,5	4,5	А+ТКО
8	62	5	5	10	13,5	4,5	Б+ТКО
9	57	5	5	15	13,5	4,5	А
10	57	5	5	15	13,5	4,5	Б
11	57	5	5	15	13,5	4,5	А+ТКО
12	57	5	5	15	13,5	4,5	Б+ТКО

Пористість зразків визначали металографічно за стандартом ISO 4505 та методом гідростатичного зважування за ГОСТ 11898-83. Структуру сплавів досліджували за допомогою металографічного мікроскопа «Неофот» при збільшенні 1350 – 2000 разів, а також на растровому електронному мікроскопі РЕМ 106. Мікрорентгеноспектральний якісний та кількісний аналізи проводили на скануючому електронному мікроскопі «Цейс Йево 50 XVP». Рентгенівський фазовий аналіз здійснювали на дифрактометрі «Дрон 3» в CuK $\alpha$  випромінюванні.

Усі досліджувані сплави випробовували на механічні властивості при кімнатній температурі. Твердість за Віккерсом визначали стандартним методом за ISO 3878, а

тріщиностійкість – методом індентування на полірованих зразках за розмірами тріщин, що виникають при впровадженні алмазного індентора Віккерса [10].

### Результати досліджень

На рис. 1. показано пористість сплавів, отриманих за різними технологіями.

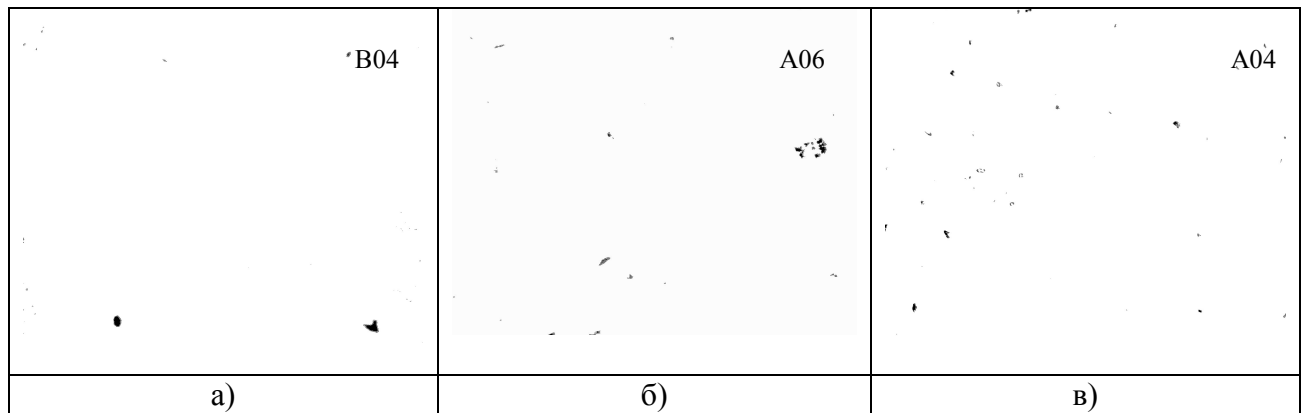


Рисунок 1 – Пористість сплавів 1, 2, 3, визначена металографічно,  $\times 100$

Видно, що у сплавах, які піддавали ТКО, загальна пористість змінюється з B 04 до A04 [11].

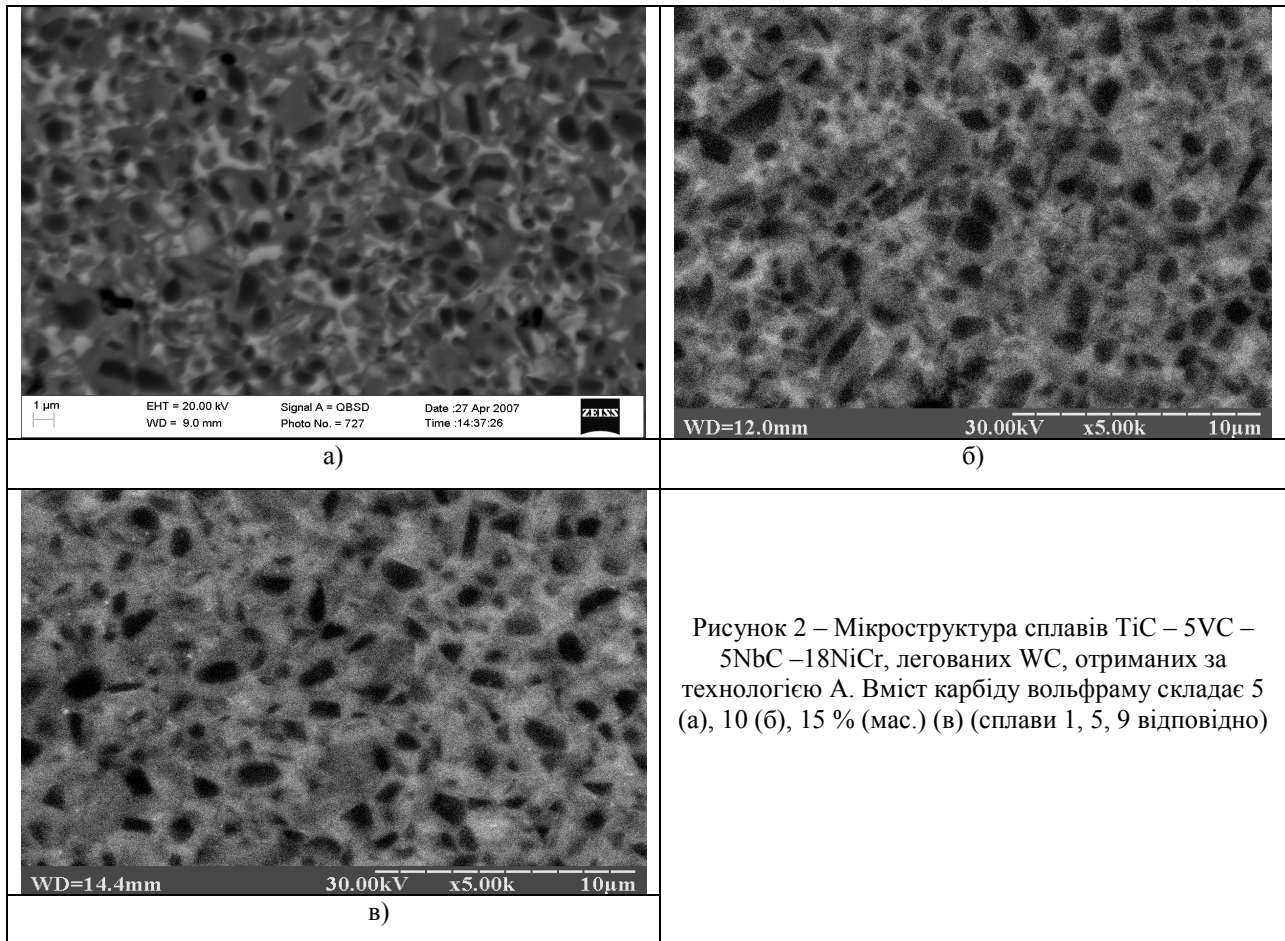
Пори, розміром більше 50 мкм, відсутні при використанні всіх технологій. Розмір залишкових пор після ТКО зменшується практично в 2 рази, однак дещо зростає їх кількість. Використання операції попереднього синтезу карбідів призводить до зменшення розмірів пор з 50 до 30 мкм (мал. 1б).

На рисунку 2 представлена мікроструктура сплавів, отриманих за технологією А з різним вмістом карбиду вольфраму, на рисунку 3 – сплавів TiC – 5VC – 5NbC – 5WC – 18NiCr, виготовлених за всіма досліджуваними технологічними варіантами.

Для всіх сплавів характерна дрібно- і особливодрібнозерниста мікроструктура з розміром зерна менше 1,5 мкм. Карбід вольфраму суттєво впливає на характер мікроструктури. Із зростанням вмісту WC з 5% до 15% (мас.) середній розмір зерен зменшується з 1,8 до 1...1,2 мкм (рис. 2), конфігурація зерен змінюється в бік зростання кількості гострокутових границь. Розмір карбідних зерен для сплавів, отриманих за технологією Б, змінюється в діапазоні 0,25...1,2 мкм ( $d_{TiC}=0,75$  мкм), за технологією А+ТКО – 0,5...1,8 мкм ( $d_{TiC}=1,21$  мкм) (рис. 3 б, в). Зміна дисперсності структури, очевидно, пов'язана із збільшенням у присутності карбиду вольфраму змочуваності між карбідною основою та металевою зв'язкою [4].

Встановлено, що мікроструктура сплавів, незалежно від технології виготовлення, має типові для сплавів на основі карбиду титану елементи – кільцеву будову карбідного зерна (серцевина – периферійний шар) та рівномірно розподілену зв'язку, однак з певними суттєвими особливостями (рис. 4).

Серцевина чорного кольору ( $\alpha$  - фаза) містить, в основному, частинки вихідного TiC, який не розчинився у процесі спікання. При термокомпресійній обробці спечені вироби піддаються дії статичного навантаження газу та повторному нагріванню до температури спікання, а тому має місце процес перекристалізації карбідної фази, що сприяє утворенню значної кількості нових карбідних зерен (чорного кольору) невеликого розміру (0,1...0,3 мкм) (рис. 3 в).



Для сплавів, отриманих за технологією А (безпосереднім введенням карбідів у шихту) і з ТКО у серцевині, в достатньо великій кількості виявлено ванадій (3,14% (ат.)), ніобій (1,89% (ат.)), вольфрам (1,71% (ат.)) (табл.2), що, у поєднанні з даними рентгенівського фазового аналізу [12], свідчить про утворення твердого розчину на основі TiC - (Ti, V, Nb, W)C.

Таблиця 2 – Дані кількісного мікрорентгеноспектрального аналізу

Фаза, колір		Ti	V	Nb	W	C	Ni	Cr
Сплав 1 (технологія А)								
1	$\alpha$ , чорний	43.50	3.14	1.89	1.71	47.19	1.15	1.42
2	$\gamma'$ , світло-сірий	37.56	3.18	1.83	1.76	46.79	4.31	4.57
3	$\gamma$ , темно-сірий	34.93	2.68	1.59	1.55	47.99	7.05	4.21
4	$\beta$ , світлий	12.69	1.32	0.46	0.87	41.17	39.17	4.32
5	$\alpha'$ , сірий	45.80	2.39	1.50	1.42	46.07	1.78	1.03
Сплав 3 (технологія А+ТКО)								
1	$\alpha$ , чорний	43.90	2.59	0.99	1.21	47.66	3.06	0.58
2	$\gamma'$ , світло-сірий	39.96	3.26	1.91	1.97	48.34	3.73	0.83
3	$\gamma$ , темно-сірий	36.92	2.41	1.94	1.92	48.89	6.73	0.98
4	$\beta$ , світлий	19.70	1.79	0.91	1.06	40.52	33.39	2.62
5	$\alpha'_1$ , сірий	37.20	2.53	1.54	1.58	49.39	6.79	0.97

У сплавах, отриманих за технологією А, також виявлено гомогенні карбідні зерна сірого кольору ( $\alpha'$  – фаза, збагачена Ti і збіднена V, Nb, W), а у сплавах після ТКО -  $\alpha'_1$  – фаза, збіднена Ti (рис. 4).

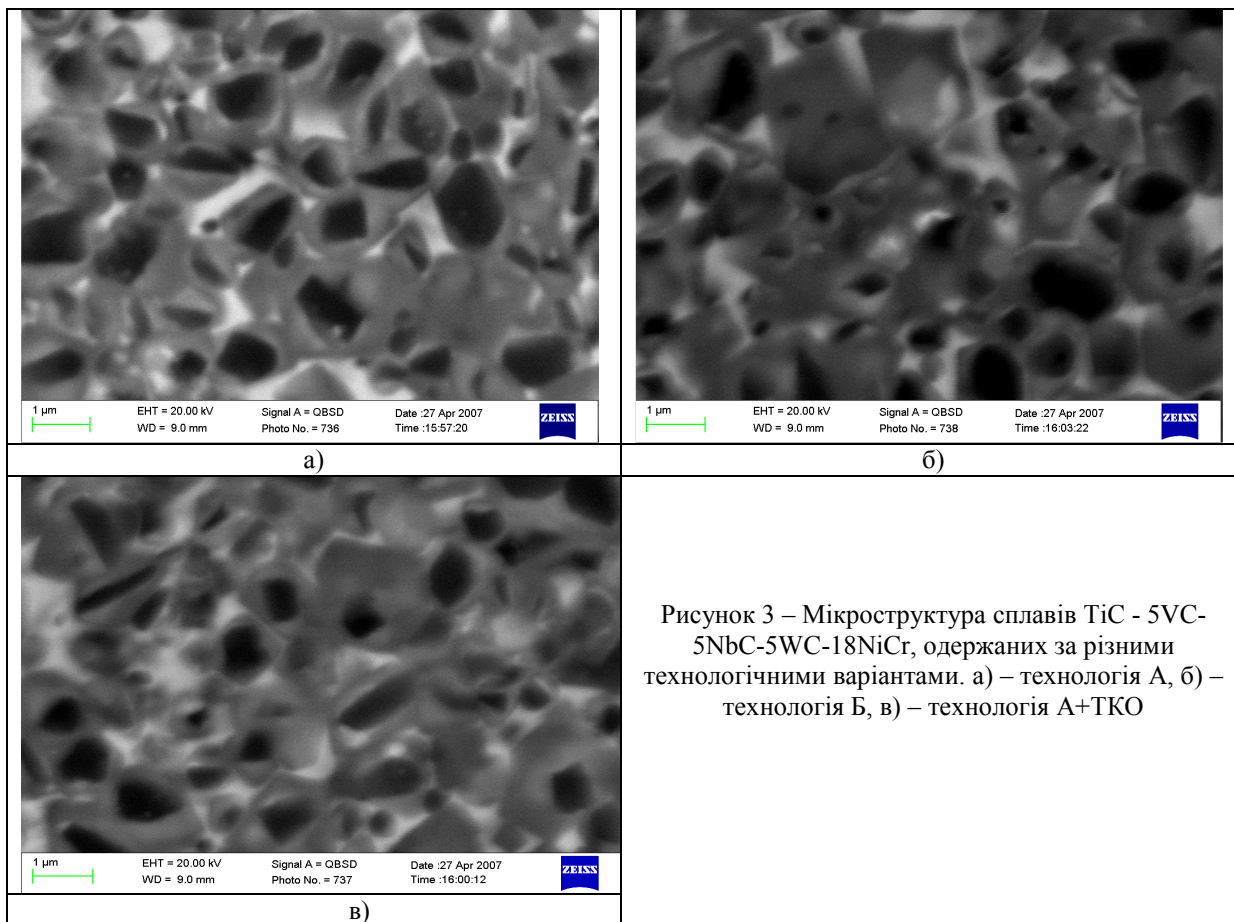


Рисунок 3 – Мікроструктура сплавів TiC - 5VC-5NbC-5WC-18NiCr, одержаних за різними технологічними варіантами. а) – технологія А, б) – технологія Б, в) – технологія А+ТКО

У сплавах, легованих VC та NbC, периферійний шар карбідного зерна однорідний і являє собою складний твердий розчин на основі TiC, а в сплавах, легованих WC, периферійний шар двозонний і окремі шари його розрізняються за вмістом вольфраму (збіднений та збагачений): внутрішній периферійний шар (ВПШ) світло – сірого кольору ( $\gamma'$  - фаза) і зовнішній периферійний шар (ЗПШ) темно – сірого кольору ( $\gamma$  - фаза). Слід зазначити, що карбідних зерен із двозонною будовою периферійного шару у досліджуваних сплавах виявлено значно менше, ніж зерен, що містять лише серцевину і одинарний периферійний шар.

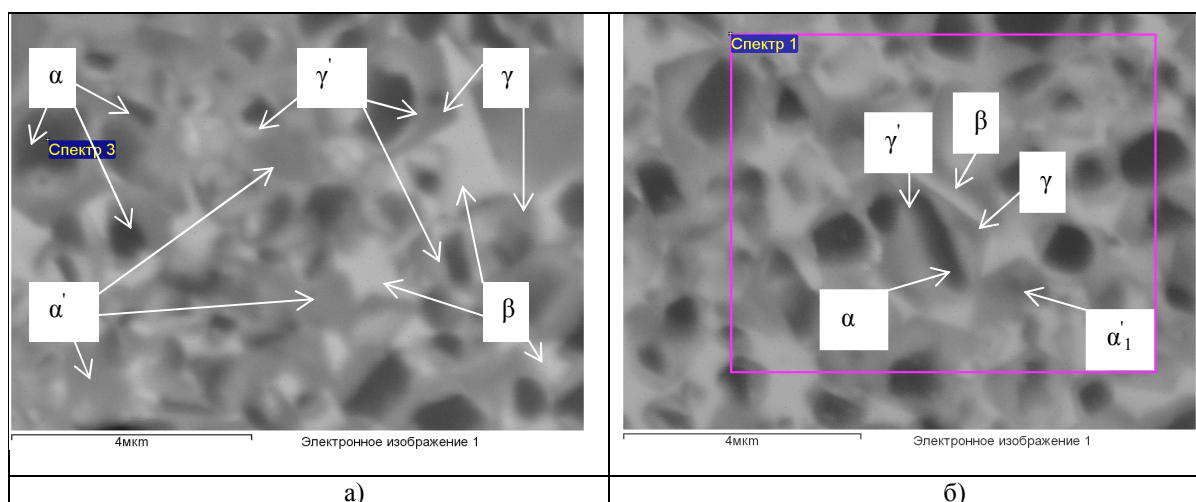


Рисунок 4 - Елементи мікроструктури сплавів TiC - 5VC- 5NbC-5WC-18NiCr до (а) і після ТКО (б)

Для карбідних зерен, в яких серцевини приблизно однакового розміру (0,75...0,8 мкм), шляхом комп'ютерного статистичного аналізу мікроструктури визначали зміну розмірів ВПШ і ЗПШ в залежності від технології виготовлення сплавів (рис. 5).

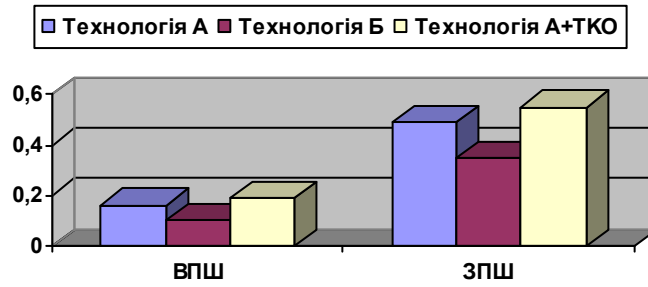


Рисунок 5 – Розміри внутрішнього (ВПШ) і зовнішнього (ЗПШ) (в мкм) в залежності від технології виготовлення сплавів

Як видно із наведених результатів, попередній синтез карбідів сприяє зменшенню розміру як зовнішнього, так і внутрішнього периферійних шарів. Після ТКО розмір цих шарів дещо зростає, особливо порівняно із технологією Б. Внутрішніх прошарків кільцевої зони у сплавах без карбиду вольфраму не виявлено [6], а у сплавах, легованих WC, їх товщина зростає з 0,1-0,2 мкм до 0,5-0,6 мкм при збільшенні вмісту WC з 5 до 15% (мас.).

Дані кількісного (рис. 6) і якісного (рис. 7) мікрорентгеноспектрального аналізу свідчать про те, що  $\gamma'$  – фаза, збагачена вольфрамом. Вона має більш світлий відтінок порівняно з  $\gamma$  – фазою, оскільки відомо [13], що вольфрам виявляється під мікроскопом світлішим, ніж титан. Попередній синтез карбідів приводить до підвищення кількості вольфраму в  $\gamma'$  – фазі з 1,76 до 1,91% (ат.), що, очевидно, пов'язано з інтенсифікацією дифузійних процесів під час утворення складного карбиду (Ti, V, Nb, W)C. Після ТКО вміст вольфраму в цій фазі складає 1,97% (ат.).

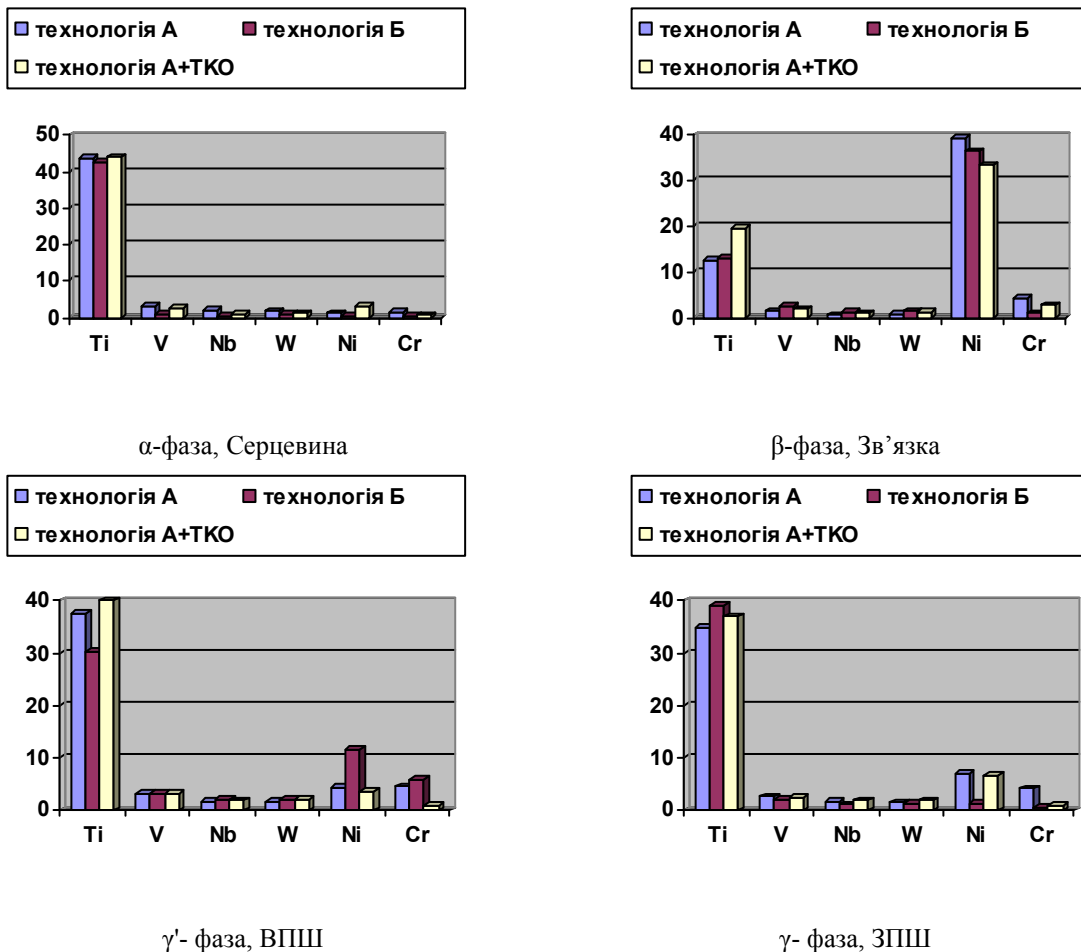


Рисунок 6 – Розподіл компонентів в основних фазах сплавів 1, 2, 3 за результатами кількісного мікрорентгеноспектрального аналізу

Кількість ванадію в  $\gamma'$  – фазі в 1,2...1,4 рази вища, ніж в  $\gamma$  – фазі (наприклад, 3,26 і 2,11% (ат.) для сплаву 3 після ТКО).

Метали зв'язки Ni і Cr беруть участь у формуванні ВПШ і ЗПШ. Якщо у сплавах, отриманих за технологією А і після ТКО, кількість Ni і Cr дещо вища у ЗПШ, то у сплаві, отриманому за технологією Б, їх вміст має чітко виражений градієнтний характер. У ВПШ міститься 11,48 (ат.) нікелю і 5,79% (ат.) хрому, а в ЗПШ – 1,34 і 0,45% (ат.) відповідно, що, ймовірно, пов'язано з тим, що ВПШ утворюється в умовах низькотемпературної твердофазної стадії спікання, і межа розчинності цих елементів у карбіді титану досягається швидше.

Таким чином,  $\gamma$  і  $\gamma'$  – фази ідентифіковано як твердий розчин (Ti, V, Nb, W, Ni, Cr)C з різним вмістом металів легуючих карбідів, нікелю, та хрому.

У металічній зв'язці (табл.2) виявлено деяку кількість вуглецю, що в поєднанні з даними рентгенівського аналізу дає можливість говорити про утворення карбиду хрому Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, який сприяє дисперсійному зміцненню зв'язки. Також у зв'язці виявлено титан і метали легуючих карбідів. Зв'язку ідентифіковано як твердий розчин титану, ванадію, ніобію, вольфраму, хрому на базі нікелю з гранецентрованою кубічною ґраткою. Очевидно, крім дифузії V, Nb, W, Ni, Cr в зерно TiC, має місце зустрічна дифузія титану та металів легуючих карбідів у металічну зв'язку.

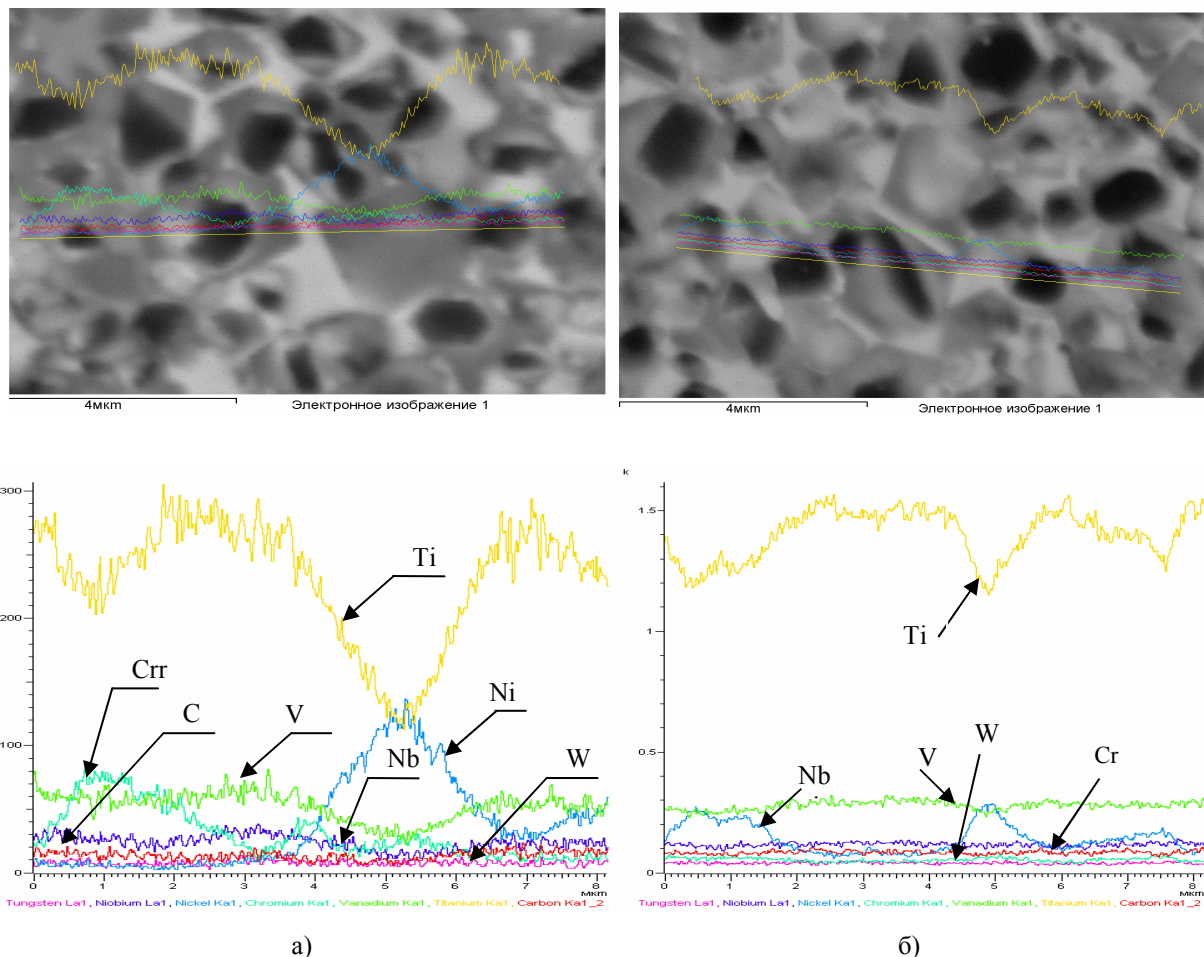
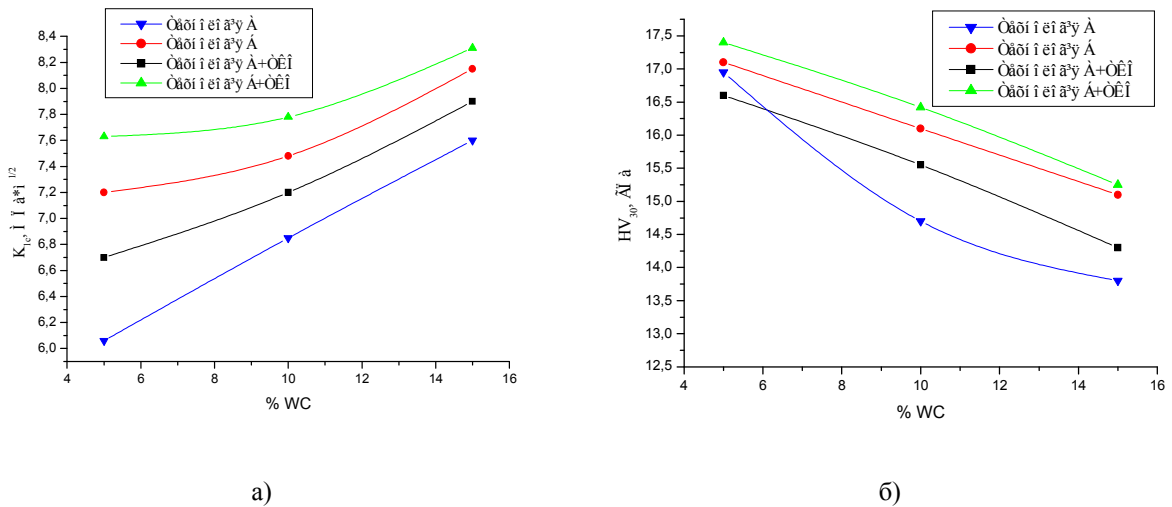


Рисунок 7 - Мікроструктура та розподіл елементів по лінії сплавів TiC-5VC-5NbC-5WC-18 NiCr, отриманих без (а) і з ТКО (б)

На рисунку 8 показано залежність тріщиностійкості та твердості за Віккерсом від вмісту карбиду вольфраму і технології виготовлення сплавів.

Рисунок 8 – Залежність  $K_{IC}$  і  $HV_{30}$  від вмісту WC і технології виготовлення сплавів

При попередньому синтезі карбідів тріщиностійкість і твердість за Віккерсом, незалежно від вмісту WC, є стабільно високими. Підвищення властивостей зумовлене тим, що ВПШ збагачений не лише W, а й  $\gamma$ , в значній мірі, Ni і Cr, які, як відомо, підвищують в'язкість і твердість. Крім того, в даному випадку розміри ВПШ і ЗПШ мінімальні, порівняно з іншими технологіями, а розмір периферійного шару складає близько 0,4 мкм. Той факт, що у зернах, в яких відсутній ВПШ, розмір периферійного шару більший, ніж сумарний розмір ВПШ і ЗПШ (рис. 2), свідчить про необхідність формування цього шару в структурі. Відомо [14], що у сплавах TiC – Ni – Mo механічні властивості погіршуються, якщо розмір карбідного зерна з периферійним шаром більший, ніж 3 мкм. Очевидно, що для досліджуваної системи цей розмір суттєво змінюється в бік менших значень.

При проведенні ТКО після отримання сплавів за технологією А,  $K_{IC}$  зростає в середньому на 11,5%. Імовірно, таке підвищення зумовлене зменшенням загальної пористості та відсутністю крупних пор. При проведенні ТКО після отримання сплавів за технологією Б,  $K_{IC}$  зростає всього на 6%, що пояснюється тим, що у попередньо синтезованих карбідах менша пористість.

Для сплавів з вмістом 5% (за масою) WC, отриманих за різними технологіями, значення твердості за Віккерсом є максимальними і знаходиться на рівні 17,2...17,45 ГПа. При підвищенні вмісту WC до 10 і 15% (за масою) твердість сплавів після ТКО практично не змінюється порівняно із сплавами, отриманими без ТКО. Крім того, встановлено, вплив WC, як більш м'якого компоненту на твердість сплавів, є більш суттєвим, ніж вплив WC як інгібітора росту зерна.

В цілому, легування полікарбідної основи карбідом вольфраму в кількості від 5 до 15% (мас.) приводить до підвищення тріщиностійкості на 15...20% та до зниження твердості за Віккерсом. Механічні властивості одержаних сплавів із введенням WC та проведенням ТКО зростають до рівня, що дозволяє їх успішно використовувати в якості твердих зносостійких сплавів на операціях металообробки.

## Висновки

Проведено дослідження впливу карбіду вольфраму та технології виготовлення на мікроструктуру і властивості сплавів TiC-5WC-5NbC-18 NiCr. Встановлено, що мікроструктура має кільцевий характер, що свідчить про утворення складних твердих розчинів з участю WC, проте відзначається деякими особливостями. Так, введення легуючої добавки карбіду вольфраму в кількості 5 – 15% (за масою) впливає на будову



периферійного шару карбідного зерна. У сплавах, легованих WC, периферійний шар двозонний і окремі його шари відрізняються за вмістом вольфраму, нікелю і хрому (збіднені та збагачені) та розмірами, що впливає на їх механічні властивості, оскільки рівень механічних властивостей сплавів визначається хімічним складом і розмірними характеристиками ВПШ.

Порівняння структур сплавів, отриманих за різними технологічними методами та режимами, свідчить про те, що найменш ефективним технологічним процесом є безпосереднє введення карбідів у шихту. Одержання сплавів з використанням термокомпресійної обробки призводить до зменшення кількості та розмірів пор, підвищення механічних властивостей і незначного росту карбідного зерна. Найбільш оптимальною, з точки зору механічних властивостей ( $HV_{30} = 17,2 \dots 17,45$  ГПа,  $K_{1c} = 7,9 \dots 8,3$  МПа\*м<sup>1/2</sup>), є технологія з використанням додаткової операції синтезу карбідів і ТКО, в процесі якої утворюється ВПШ мінімального розміру (0,1 мкм) з максимальним вмістом W, Ni і Cr.

#### **Література**

1. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. - М: Металлургия, 1968. - 384 с.
2. Самсонов Г. В. и др. Физическое материаловедение карбидов.-К.: Наук. думка, 1974.-456 с.
3. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. - М.: Металлургия, 1988.-318с.
4. Кислый П. С., Боднарук Н. И., Боровикова М. С., и др. Керметы. - Киев: Наукова думка, 1985. - 272с.
5. N. Liu, C. -L. Han., W. -h. Ying and X. -m, Huang. Microstructure, hardness and fracture toughness of TiC based cermets with nano TiN powder addition – int. journal of Powder Metallurgy. – June 2007. – V. 50, № 2. – Pp. 142 – 147.
6. L. Bodrova, G. Kramar. The microstructure of Titanium and Vanadium Carbide based Hard Alloys // Proceedings of the European Conference EURO PM'99 (Turin, Italy, 8-10 November), EPMA, London, 1999, pp. 269-276.
7. Li L., Liu N, Zhang X., Rong C. Effect of WC content on the microstructure and mechanical properties of (Ti,W)(C,N)-Co cermets // Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – Accepted Manuscript.- 2006. – 25 p.
8. Бондаренко В.П., Прокопів Н.М., Харченко О.В. Термокомпрессионная обработка твердых сплавов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. Тр. – Киев: ИСМ им В.Н.Бакуля НАН Украины, 2004.- Вып. 7. – С. 252-256.
9. Бондаренко В.П., Прокопів Н.М., Павлоцкая Э.Г. и др. Компрессионное спекание твердых сплавов при давлении азота до 1,2 МПа // Инстр. світ. – 2000, - №8 – С. 15-16.
10. Дуб С. Н. Определение вязкости разрушения алмаза при локальном нагружении// Получение, исследование, свойства и применение сверхтвердых материалов. – Киев: ИСМ АН УССР. – 1984. – С. 47 – 100.
11. Фомина О. Н., Суворова С. Н., Турецкий Я. М. Порошковая металлургия: Энциклопедия международных стандартов. - М.: ИПК издательство стандартов, 1999.-312с.
12. Бодрова Л.Г., Крамар Г.М., Лазарюк В.В., Мариненко С.Ю. Рентгеноструктурні дослідження твердих сплавів на полікарбідній основі // Вісник Тернопільського державного технічного університету. - 2006.- № 3.- С. 34-42.
13. Jung J., Kang S. Effect of ultra-fine powders on the microstructure of Ti(C,N)- xWC -Ni cermets // www.actamat-journals.com. – Acta Materiala. – 2004. - № 52. – P. 1379-1386.
14. Suzuki H., Hayashi K., Terada O. Relation between mechanical properties and microstructures in TiC-Mo<sub>2</sub>C-Ni alloys // J. Jap. Met.- 1972.-36, №5 – p. 514-518.

Одержано 10.11.2008 р.