

УДК 669.018.25

Л. Бодрова, канд.техн.наук; Г. Крамар, канд.техн.наук; С. Мариненко

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

ОСОБЛИВОСТІ СПІКАННЯ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ НА ПОЛІКАРБІДНІЙ ОСНОВІ

Резюме. Досліджено вплив карбіду вольфраму на кінетичні параметри процесу спікання твердих сплавів $TiC-5VC-5NbC-xWC-yNiCr$, де $x=5,10,15\%$ (мас.), $y=10,18,24\%$ (мас.) ($Ni:Cr = 3:1$). Показано, що процес спікання твердих сплавів на основі TiC , VC , NbC , з $NiCr$ зв'язкою можна активувати шляхом введення WC у кількості не більше 5% (мас.). Встановлено механізми масопереносу на різних стадіях процесу спікання.

Ключові слова: тверді сплави на полікарбідній основі, спікання, активація, кінетичні параметри, механізми спікання.

L. Bodrova, H. Kramar, S. Marynenko

FEATURES OF THE SINTERING OF POLYCARBIDE BASED HARD ALLOYS

The summary. The influence of tungsten carbide on the kinetic parameters of the process of sintering of $TiC-5VC-5NbC-xWC-yNiCr$ hard alloys, where $x=5, 10, 15\%$ (mass.), $y=10, 18, 24\%$ (mass.) ($Ni:Cr=3:1$) is researched in this paper. It is shown that the process of sintering of TiC , VC , NbC based hard alloys with $NiCr$ binder may be activated by the introduction of WC in quantity of no more than 5% (mass.). The mass transfer mechanisms on different stages of the sintering process are established.

Key words: polycarbide based hard alloys, sintering, activation, kinetic parameters, sintering mechanisms.

Постановка проблеми. Спікання є основною операцією технологічного процесу отримання твердих сплавів на полікарбідній основі. Вивчення закономірностей спікання і встановлення основних шляхів активування цього процесу є важливою проблемою для формування структури сплавів і забезпечення високого рівня фізико-механічних та експлуатаційних властивостей сплавів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Тверді сплави на основі TiC використовують для чистової та напівчистової обробки вуглецевих і низьколегованих сталей [1, 2], однак їх область застосування звужується у зв'язку з невисокою міцністю. Одним із шляхів підвищення механічних та експлуатаційних характеристик сплавів є легування карбідної основи карбідами IV-VI груп періодичної системи Менделєєва. Ефективність використання VC і NbC показано в роботах [3, 4]. Однак доцільніше використовувати їх комбінацію або додаткове легування карбідом вольфраму, що дає змогу підвищити їх ударну в'язкість, тріщиностійкість та міцність. У процесі рідиннофазового спікання (РФС) проходять складні дифузійні процеси, що формують структуру матеріалу. Особливості спікання сплавів на основі $TiC-NbC$, $TiC-VC$ описані в роботах [5, 6]. Питанням теорії спікання твердих сплавів та процесам рідинно- і твердофазної взаємодії компонентів присвячено ряд робіт Р. Кіффера, Я.Є. Гегузїна, В. В. Скорохода, А. Ф. Лісовського, Р. Германа, В. Ленгауера, М. Вольфа, Б. Касперс [7–14] та ін. Однак у літературі відсутні дані про закономірності та особливості спікання багатокомпонентної системи $TiC-VC-NbC-WC-Ni-Cr$.

Мета роботи. Дослідження кінетичних закономірностей процесу спікання сплавів на основі TiC – 5% (мас.) VC – 5% (мас.) NbC – x% (мас.) WC – y% (мас) (x = 5, 10, 15% (мас.) та y = 10, 18, 24% (мас.)) Ni-Cr (при співвідношенні металів зв'язки Ni і Cr як 3:1), впливу карбіду вольфраму та зв'язки на основні параметри процесу, встановлення механізмів масопереносу на різних стадіях процесу спікання порівняно зі сплавами TiC-5VC-NiCr, TiC-5NbC-NiCr.

Матеріали та методи досліджень. Сплави для дослідження отримували методом порошкової металургії з використанням операції попереднього синтезу карбідів [15], використовуючи порошки карбідів марки «ХЧ» виробництва Донецького заводу хімреактивів і металів зв'язки із умістом основного компонента не менше 99,8%. Там же наведено хімічний склад вихідних матеріалів та стехіометрію карбідів.

Для досліджень готували циліндричні зразки ($d=8$ мм, $h=12$ мм), які отримували методом двостороннього холодного пресування при питомому тиску пресування 150 МПа. Спікання сплавів проводили у високотемпературній вакуумній печі СНВ – 1.3.1/20И1 при температурах 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400, 1450 °С, часі ізотермічної витримки 5, 20, 40, 60 хвилин і вакуумі $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Кінетику процесу спікання вивчали шляхом вимірювання ущільнення сплавів за діаметром спечених зразків при різних ізотермічних витримках. Кожну точку визначали за результатами вимірювання ущільнення трьох зразків.

Результати дослідження. Залежність ущільнення зразків за діаметром від температури спікання і хімічного складу карбідної основи наведено на рис. 1.

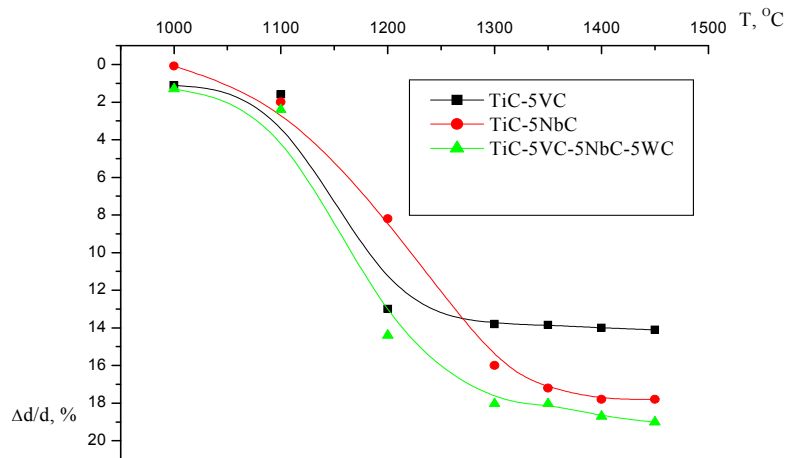


Рисунок 1. Залежність усадки зразків за діаметром від температури спікання і хімічного складу карбідної основи (час ізотермічної витримки – 40 хвилин)

Аналіз кривих ущільнення свідчить про те, що при зміні тугоплавкої основи з подвійної (TiC-VC, TiC-NbC) на полікарбідну (TiC-VC-NbC-WC) процес спікання суттєво активується. Одночасне легування карбіду титану карбідами ванадію, ніобію і вольфраму збільшує усадку на 10...30%.

Для всіх досліджуваних сплавів початковий період спікання, при якому ущільнення не перевищує 3%, спостерігається до температури 1100⁰С. Інтенсивніше цей процес протікає, починаючи з 1200⁰С, причому для сплавів на основі TiC-VC у цей момент досягається 90% усього ущільнення. Для них характерне різке припинення

ущільнення після значного росту на початковому етапі. Для сплавів на основі TiC-NbC при цій температурі усадка складає менше 60%, а на полікарбідній основі – до 70%.

Для сплаву на полікарбідній основі, як і для сплаву на основі TiC – VC, при температурах вище 1300⁰C суттєвого ущільнення не спостерігали. Що свідчить про те, що температуру спікання даних сплавів можна знизити.

При сталому вмісті металічної зв'язки (рис. 2) малі добавки карбіду вольфраму активують процес спікання, а великі (10, 15% (мас.) – дезактивують.

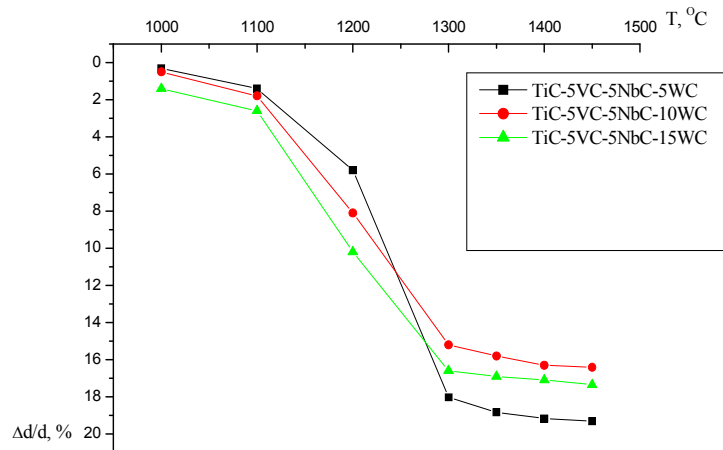


Рисунок 2. Залежність ущільнення зразків за діаметром від температури спікання й вмісту карбіду вольфраму (вміст NiCr зв'язки 18 % (мас.), час витримки при спіканні – 40 хвилин)

Раніше проведеними дослідженнями встановлено, що у процесі спікання в усіх сплавах, незалежно від виду карбідної основи, утворюється кільцева структура з утворенням К-фази [6, 16], що підвищує механічні властивості сплавів. На відміну від сплавів на подвійній основі, у сплавах на полікарбідній основі К-фаза складається з двох підшарів – внутрішнього периферійного шару (ВПШ), збагаченого вольфрамом, і зовнішнього периферійного шару (ЗПШ), збідненого вольфрамом [17].

Встановлено, що при температурі, коли формується внутрішній периферійний шар, межа розчинення WC досягається швидше, ніж при температурі утворення зовнішнього периферійного шару, тому вміст вольфраму у ВПШ вищий, ніж у ЗПШ. Окрім того, у сплавах на полікарбідній основі виявлені значно менші за розміром гомогенні карбідні зерна К-фази, які за вмістом металів карбідної основи аналогічні хімічному складу ЗПШ, однак майже зовсім не містять елементів зв'язки – нікелю та хрому. Наявність дво-, тризонної структури карбідних зерен свідчить про дифузію металів легуючих елементів карбідів та хрому зі зв'язки в TiC.

Оскільки швидкість розчинення WC у Ni вища, ніж TiC [2], то відношення Ti до W у твердому розчині (Ti, W)C імовірно визначається відношенням швидкостей розчинення WC до TiC в Ni під час низькотемпературної твердофазної стадії спікання (ТФС). Чим вищий вміст карбіду вольфраму, тим більше ущільнення сплаву на цій стадії. При температурі 1200⁰C ущільнення сплаву з 15% (мас.) WC в 1,25 раза більше, ніж сплаву з 10% (мас.) WC, і в 1,8 раза більше, ніж сплаву з 5% (мас.) WC.

На перебіг процесу РФС основний вплив мають такі чинники, як розчинність карбідів у зв'язці, взаємодія між компонентами тугоплавкої основи, змочуваність карбідної основи рідкою фазою. Зменшення кута змочування можливе за рахунок

активованого спікання при вищих температурах та введення активуючих добавок, зокрема карбіду вольфраму, які прискорюють процес ущільнення. З появою рідкої фази, при температурах 1300⁰С і вище, найбільше ущільнення мають сплави з умістом 5% (мас.) карбіду вольфраму. Оскільки для досліджень використовували нестехіометричні карбіди, то, ймовірно, вільний вуглець зменшує розчинність карбідів у рідкій фазі і погіршує змочування карбідної основи металами зв'язки.

Зв'язка у досліджуваних сплавах ідентифікована як твердий розчин Ti, V, Nb, W і Cr на базі Ni [17], тобто має місце зустрічна дифузія компонентів карбідної основи у металічну зв'язку.

Важливу роль відіграє той факт, що межа розчинності карбіду вольфраму в нікелі в 2,4 раза вища, ніж карбіду титану [2]. При вищому вмісті у сплаві карбіду вольфраму (10, 15% (мас.)), дифузія вольфраму у зв'язку дезактивує процес спікання. Тому для дослідження впливу металічної зв'язки на процес спікання досліджували сплави з постійним умістом WC – 5% (мас.) (рис. 3).

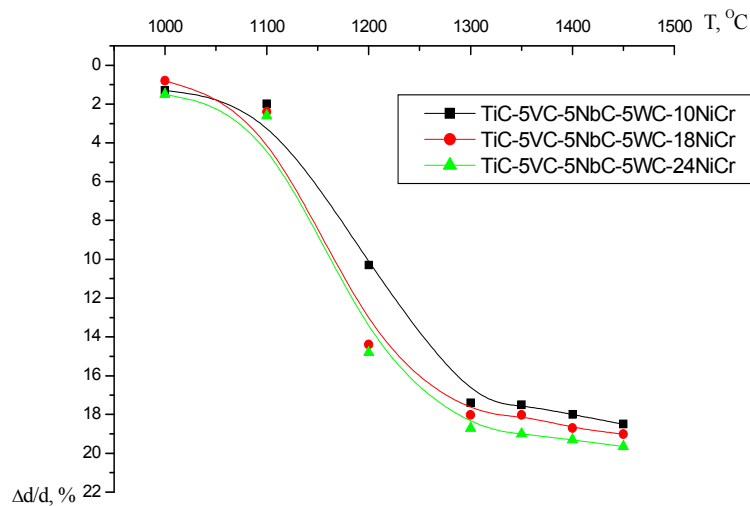


Рисунок 3. Залежність ущільнення зразків за діаметром від температури спікання й умісту нікель-хромової зв'язки

На стадії ТФС для сплавів з 10% (мас.) Ni-Cr зв'язки, в умовах дефіциту рідкої фази, ущільнення сплаву найменше. Перегрупування карбідних зерен утруднене, в той час як для сплавів з 18 і 24% (мас.) ці процеси протікають достатньо інтенсивно.

Відомо [8], що повне ущільнення за рахунок перегрупування твердих частинок може бути досягнуто при кількості рідкої фази 30...35% (об.). Ущільнення при менших значеннях рідкої фази, як у нашому випадку, досягається за рахунок процесу розчинення-осадження. На стадії РФС не спостерігали суттєвої різниці у величині ущільнення сплавів – вона складає не більше 5%, тому для дослідження кінетики спікання брали сплав з 18 % (мас.) Ni-Cr зв'язки, коли карбідні зерна рівномірно розподілені у зв'язці.

Дослідження кінетики ущільнення при спіканні проводили для сплавів з різним умістом карбіду вольфраму. Кінетичні залежності ущільнення досліджуваних сплавів описували степеневим рівнянням

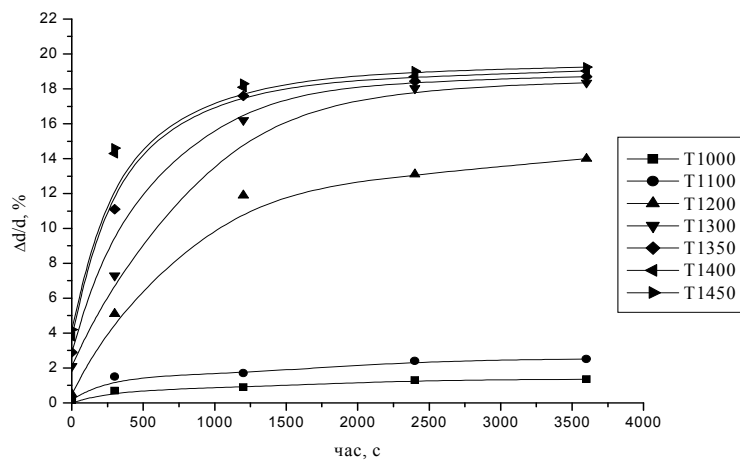
$$\frac{\Delta d}{d} = K \cdot \tau^n,$$

де $\frac{\Delta d}{d}$ – усадка сплавів за діаметром;

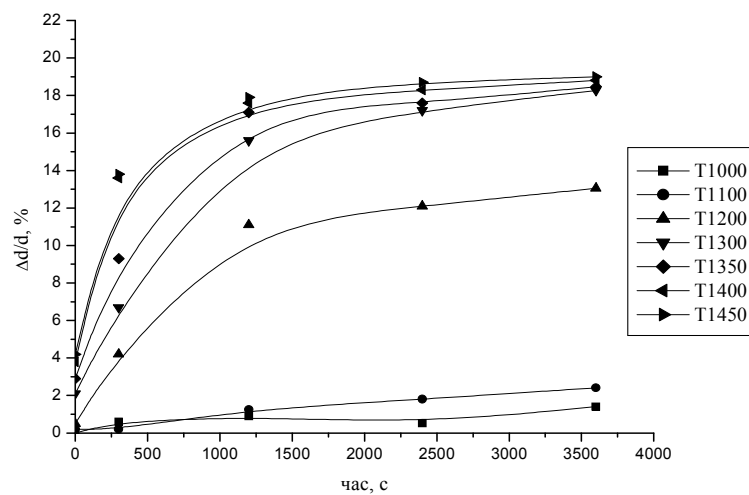
K, n – константи, що залежать від температури;

τ – час спікання.

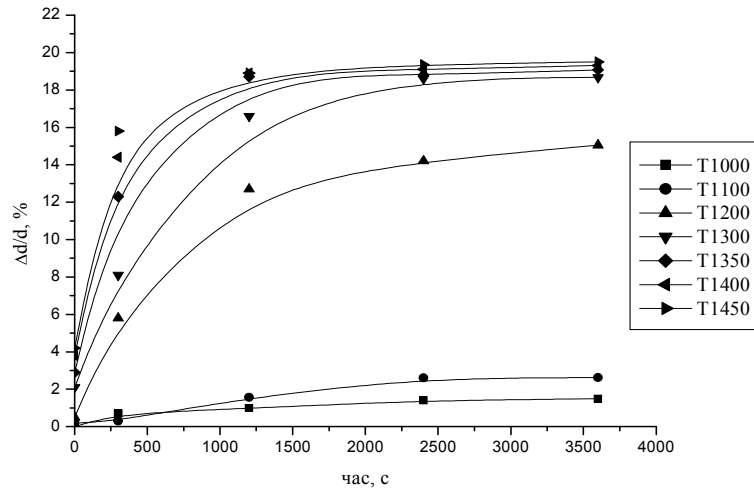
Кінетичні параметри спікання розраховували із наведених на рис. 4, 5 залежностей.



а)

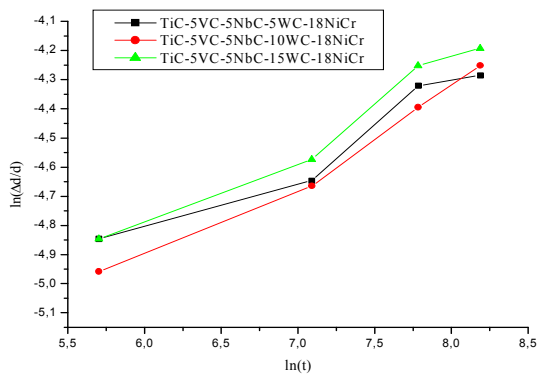


б)

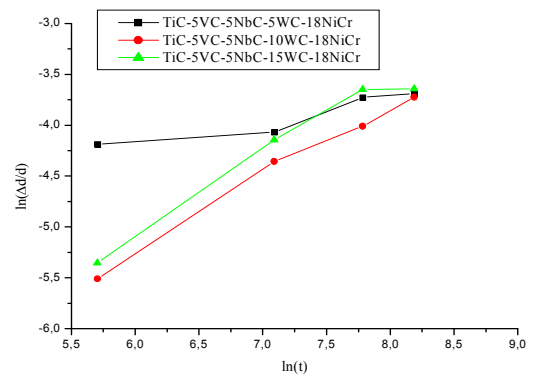


в)

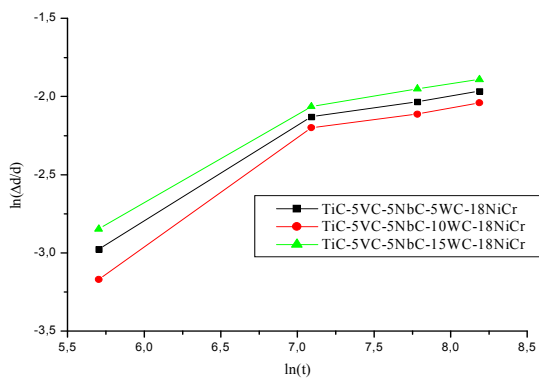
Рисунок 4. Кінетика лінійного ущільнення сплавів з 18% (мас.) NiCr зв'язки: а) – 5% (мас.) WC, б) – 10% (мас.) WC, в) – 15% (мас.) WC



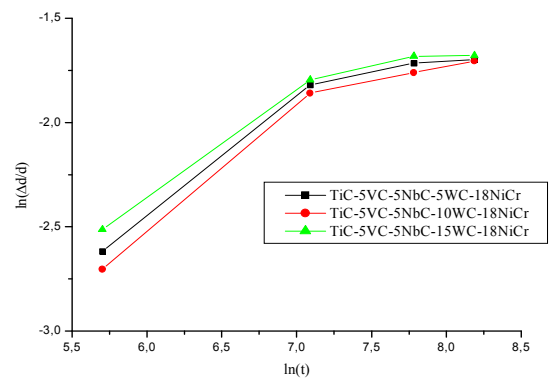
а)



б)



в)



г)

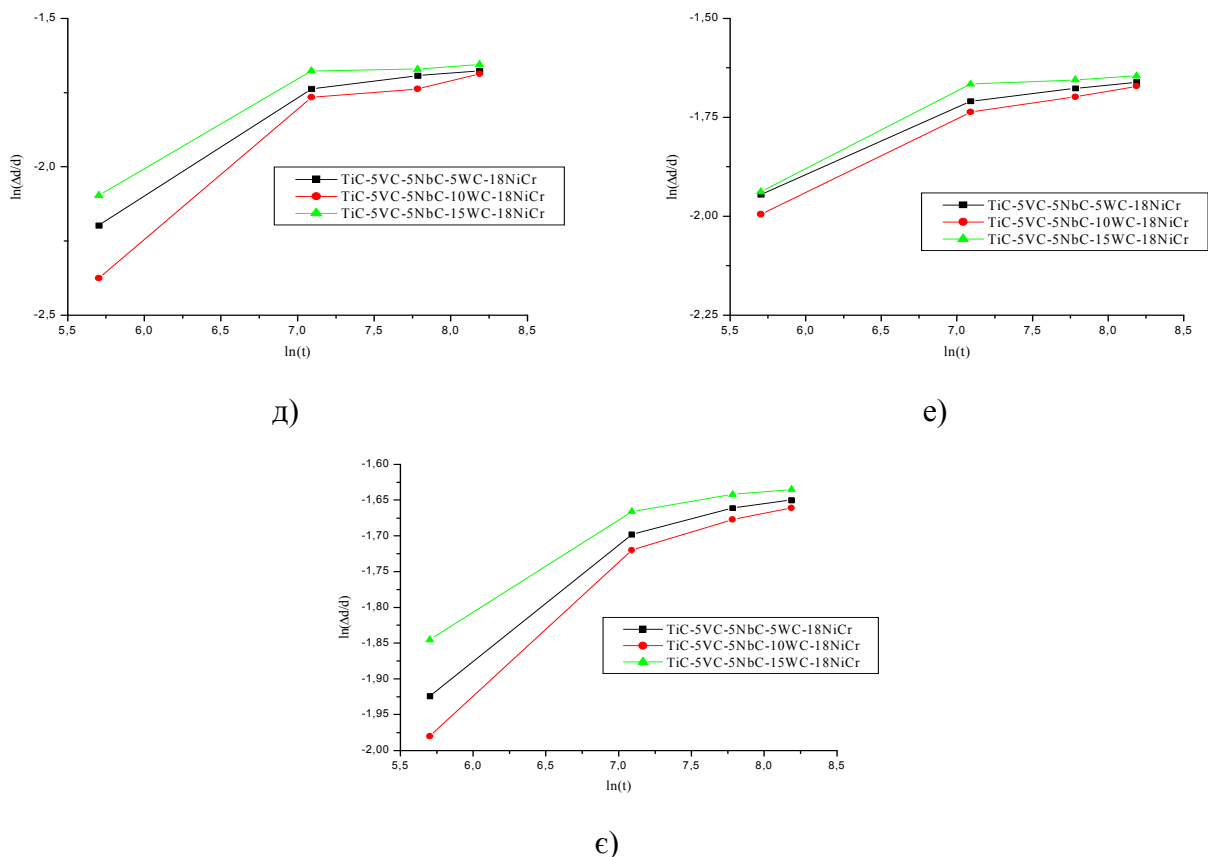


Рисунок 5. Залежність $\ln(\Delta d/d) - \ln(\tau)$ для визначення параметрів степеневого рівняння при: а) 1000°C ; б) 1100°C ; в) 1200°C ; г) 1300°C ; д) 1350°C ; е) 1400°C ; є) 1450°C

Розрахунок енергії активації спікання проводили, користуючись залежністю $\ln(\Delta d/d) - 1/T$ (рис. 6).

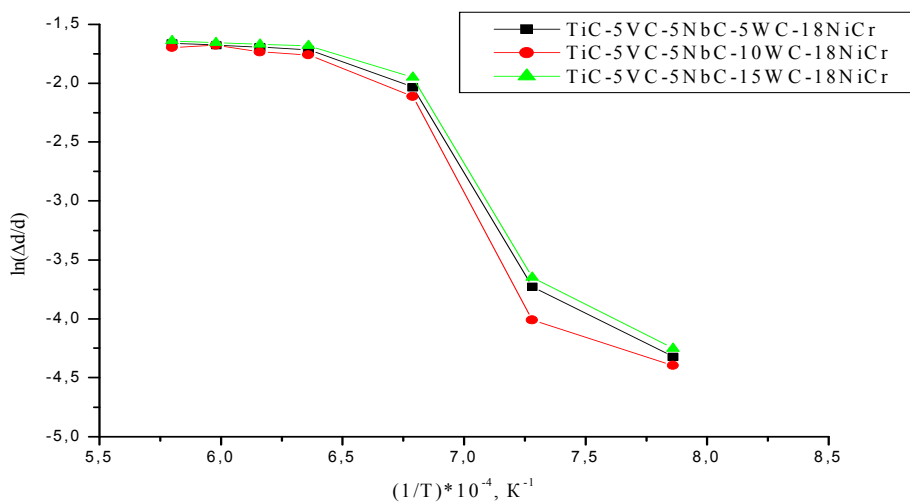


Рисунок 6. Залежність $\ln(\Delta d/d) - 1/T$ для визначення енергії активації

Значення параметрів степеневого рівняння та енергії активації, розраховані за даними рис. 6, представлені у таблиці.

Таблиця. Значення параметрів рівняння та енергія активації при спіканні

	$-\ln k$	n	$E_a, \text{кДж/моль}$
--	----------	-----	------------------------

							ТФС		РФС	
	-lnk ₁	-lnk ₂	-lnk ₃	n ₁	n ₂	n ₃	I стадія	II стадія	I стадія	II стадія
TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr										
1000	4,875	5,43	4,54	0,144	0,469	0,086	86,172			
1100	4,24	4,87	3,95	0,086	0,489	0,099			285	
1200	3,1	2,4	-	0,611	0,148	-			61,259	
1300	2,73	2,06	1,82	0,575	0,151	0,042				8,112
1350	2,27	1,82	-	0,333	0,055	-				
1400	1,975	1,78	-	0,17	0,0437	-				
1450	1,655	1,785	1,725	0,163	0,053	0,027				
TiC-5VC-5NbC-10WC-18NiCr										
1000	5	5,275	-	0,211	0,376	-	55,8			
1100	5,67	5,15	5,67	0,833	0,499	0,71			319	
1200	3,31	2,37	2,54	0,7	0,124	0,178			67,81	
1300	2,82	2,09	-	0,609	0,14	-				12,47
1350	2,47	1,83	2,02	0,439	0,042	0,124				
1400	2,03	1,83	-	0,186	0,06	-				
1450	2022	1,82	1,77	0,188	0,062	0,0396				
TiC-5VC-5NbC-15WC-18NiCr										
1000	4,89	5,34	4,595	0,196	0,464	0,146	87,625			
1100	5,55	5,3	3,77	0,874	0,713	0,0198			285,34	
1200	2,96	2,32	-	0,565	0,159	-			52	
1300	2,67	2,055	1,7	0,517	0,165	0,001				6
1350	2,17	1,68	1,76	0,302	0,0087	0,0396				
1400	1,975	1,7	-	0,196	0,019	-				
1450	1,873	1,72	1,679	0,129	0,0346	0,017				

Як бачимо з даних таблиці, значення n не відповідають певному окремому механізмові, тобто перенесення маси відбувається за їх комбінацією. Як твердо- так і рідиннофазове спікання відбувається у дві стадії. На першій стадії ТФС реалізується механізм перенесення маси в результаті поверхневої дифузії. Важливу роль відіграє розмір зерна, оскільки чим дрібніші зерна, тим при нижчих температурах спікання виявляється вплив поверхневої дифузії. На другій стадії ТФС перегрупування карбідних зерен відбувається шляхом об'ємної і зернограничної дифузії.

На стадії РФС перекристалізація через рідку фазу відбувається для сплаву з умістом карбиду вольфраму 5% (мас.) шляхом зернограничної і поверхневої дифузії, а з 10% (мас.) WC – об'ємної і поверхневої дифузії. При вищих температурах, понад 1400⁰ С, для всіх сплавів реалізується механізм поверхневої дифузії. Формування двошарового кільця, яке росте за механізмом розчинення-осадження, перешкоджає росту карбідних зерен.

Розчинення легуючих карбідів (найбільшою мірою WC) у металах зв'язки викликає прискорення процесів об'ємної і зернограничної дифузії, однак знижує розчинність у ній карбиду титану, що перешкоджає протіканню стадії розчинення осадження і призводить до підвищення пористості. Тому, з точки зору отримання якісних виробів, уміст карбиду вольфраму слід обмежувати 5% (мас.).

Аналіз величини енергії активації показує, що на першій стадії ТФС, на відміну від РФС, енергія активації суттєво нижча, ніж на другій. Високі значення енергії активації другої стадії ТФС свідчать про те, що дана стадія є лімітуючою стадією процесу.

Важливою особливістю є те, що при керуванні процесами масопереносу в сплавах можна домогтися утворення не жорсткого карбідного каркасу, а рівномірного розподілу зерен тугоплавкої основи у зв'язці. Особливу роль для підвищеного рівня

механічних властивостей відіграє формування в процесі спікання двошарового кільця навколо карбідних зерен.

Висновки. Легування полікарбідної основи твердих сплавів карбідом вольфраму є ефективним способом активування процесу спікання сплавів, завдяки якому можна знизити температуру спікання та сформувати оптимальну дрібнозернисту структуру сплавів з двошаровим кільцем навколо карбідних зерен. Показано, що і твердо- і рідиннофазове спікання відбувається у дві стадії, на кожній з яких встановлено механізм масопереносу, що відбувається, в основному, шляхом поверхневої та зернограничної дифузії. Для забезпечення високого рівня механічних властивостей та якості сплавів уміст карбіду вольфраму потрібно обмежувати 5% (мас.). У подальшому планується дослідження процесу спікання твердих сплавів на полікарбідній основі, легованій карбідом вольфраму нанорозмірів.

Список використаної літератури

1. Моисеенко, О.И. Инструментальные материалы [Текст] / О.И. Моисеенко, О.Н Чкалова. – К.: Вища школа, 1982. – 196 с.
2. Керметы [Текст] / П.С. Кислый, Н.И. Боднарук, М.С. Боровикова и др. – К.: Наукова думка, 1985. – 272 с.
3. Бодрова, Л. Фізико-механічні властивості твердих сплавів на полікарбідній основі [Текст] / Л. Бодрова, Г. Крамар, С. Мариненко та ін. // Матеріали ІХ наукової конференції ТДТУ ім. І. Пулюя, Тернопіль, 2005р. – Тернопіль: ТДТУ, 2005. – С. 83.
4. Mechanical Properties of Cermets Based on TiC-VC, NbC, WC/ L. G. Bodrova, G. M. Kramar, S. Y. Marynenko [and other] // Fifth International Conference on Inorganic Material., 23–26 September, 2006, Lyublyana, Slovenia. – 2006. – P. 255–263.
5. Бодрова, Л.Г. Особенности спекания керметов на основе карбидов титана, ванадия и ниобия [Текст] / Л.Г. Бодрова, П.С. Кислый, В.В. Лазарюк // Сверхтвердые материалы. – 2001. – № 4. – С. 45–49.
6. Лазарюк, В.В. Розробка та дослідження жаростійких безвольфрамових твердих сплавів (Ti,Nb)C-Ni-Cr-Al: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / Лазарюк Валерій Володимирович. – Тернопіль, 2004. – 174 с.
7. Шиффер, Р. Твердые сплавы [Текст] / Р. Киффер, Ф. Бенезовский. – М.: Metallurgiya, 1968. – 384 с.
8. Гегузин, Я.Е. Физика спекания [Текст] / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1967. – 360 с.
9. Skorokhod, V.V. Rapid rate sintering of dispersed systems: theory, processing, and problems // Порошковая металлургия. – 1999. – № 7–8. – С. 30–39.
10. Лисовский, А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах [Текст] / А.Ф. Лисовский. – К.: Наукова думка, 1984. – 256 с.
11. German R.M. Liquefied phase sintering / German R.M. – New York, London: Plenum Press, 1985. – 240 p.
12. Lengauer, W. Reactively Sintered Hardmetals from Alloyed W-Co-C Phases / W. Lengauer, K. Schädler, A. Etschmaier // Proceedings EURO PM-2007 (15-17 October 2007, Toulouse, France, EPMA, London, UK). – V.1. – P. 249–255.
13. Wolf, M. Sintered Properties of Cemented Carbides Manufactured with Different Binder Alloys / M. Wolf, A. Helldörfer, D. Schmidt // Proceedings EURO PM-2010 (10-14 October 2010, Florence, Italy, EPMA, London, UK). – V.3. – P. 739–746.
14. Caspers, B. Early Stage of Sintering in Near-Nano WC/Co Hardmetals / B. Caspers, T. Saeuberlich, M. Zumdick // Proceedings EURO PM-2010 (10–14 October 2010, Florence, Italy, EPMA, London, UK). – V.3. – P. 711–718.
15. Рентгеноструктурні дослідження твердих сплавів на полікарбідній основі [Текст] / Л.Г. Бодрова, Г.М. Крамар, В.В. Лазарюк, С.Ю. Мариненко // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 2006. – №3. – С. 34–42.
16. Bodrova L.G. The microstructure of titanium and vanadium carbide based hard alloys / L.G. Bodrova, G.M. Kramar // Proceeding of European Conference on Advance in Hard materials Production. - Turin, EPMA. – 1999. – P. 269–276.
17. Особливості структуроутворення у твердих сплавах на полікарбідній основі [Текст] / С.Ю. Мариненко, Л.Г. Бодрова, Г.М. Крамар та ін. // Сверхтвердые материалы. – 2009. – №2. – С. 26–33.

Отримано 24.01.2012