

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

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ
НА ПОЛІКАРБІДНІЙ ОСНОВІ**

Проведено рентгеноструктурний аналіз та встановлено фазовий склад твердих сплавів на основі TiC-VC-NbC-WC з Ni-Cr зв'язкою, отриманих за різними технологіями, в залежності від хімічного складу та технологічних параметрів.

L.Bodrova; G. Kramar; S.Marynenko**THE X-RAY STRUCTURE ANALYSIS OF HARD ALLOYS
ON THE POLYCARBIDE BASIS**

The X-ray structure analysis was carried out and the phase composition of hard alloys on the basis of TiC-VC-NbC-WC with Ni-Cr binder obtained with the help of different technologies, in dependence on chemical composition and technological parameters was determined.

Вступ

Використання безвольфрамових твердих сплавів з однокарбідною основою в якості зносостійких, ріжучих і високотемпературних матеріалів практично вичерпало себе [1], хоча найбільш придатною основою і надалі залишається карбід титану. Незмінно зростає інтерес до подвійних, потрійних, четвертих карбідів і складних розчинів на їх основі [2-4]. З точки зору покращення механічних властивостей розробка сплавів з трьох- і чотирьохкомпонентною карбідною основою аналогічна розробці легованих сталей. Цікавими, з точки зору використання, в твердих сплавах є карбіди металів 4–6 груп періодичної системи – ванадію, ніобію, молібдену, танталу, вольфраму, хрому. Тверді розчини карбідів є основою сплавів, які призначені для обробки різанням матеріалів, що дають зливну стружку [5].

Відомо [6], що утворення твердих розчинів сприяє самоочищенню карбідів від графіту та оксидів і призводить до підвищення твердості. Тому використання у виробництві твердих сплавів складних карбідів або твердих розчинів на їх основі має ряд переваг порівняно з нелегованими карбідами.

На рис.1 показано можливість утворення твердих розчинів з повною розчинністю для карбідів перехідних металів 4, 5, 6 груп.

TiC		VC			
ZrC		NbC		MoC _{1-x}	
HfC		TaC		WC _{1-x}	

Рисунок 1 - Розчинність ізотипних монокарбідів MC перехідних металів груп 4, 5 і 6 (однаково заштриховані клітинки характеризують повну розчинність).

Метали 4, 5 груп періодичної системи утворюють між собою всередині групи неперервний ряд твердих розчинів, карбіди металів цих груп ізоморфні і мають кубічну ґратку [7].

Карбіди металів 4 та 5, з одного боку, і карбіди металів 6 групи з іншого, внаслідок різної кристалічної структури мають лише обмежену взаємну розчинність.

Причому карбіди металів 6-ї групи розчиняють малі кількості карбідів металів 4 та 5 груп, тоді як ці карбіди при кімнатній температурі розчиняють до 70%, а при підвищеній до 95% карбідів металів 6-ї групи. Сюди відносяться важливі для техніки системи WC – TiC, WC – TaC. Перспективні для обробки різанням сплави лежать як в куті TiC, так і в двофазному куті WC [1].

Питанням дослідження карбідів металів 4 - 6 груп присвячена значна кількість наукових робіт, проте немає одностайної думки про вибір того чи іншого карбіду.

Метою даної роботи є рентгеноструктурні дослідження впливу карбіду вольфраму, технології отримання та температури спікання на фазовий склад та мікротвердість карбідних фаз твердих сплавів на основі TiC–VC–NbC–WC з Ni–Cr зв'язкою.

Матеріали та методи дослідження

Для отримання твердих сплавів використовували порошки карбідів титану, ванадію, ніобію, вольфраму марки «Ч» виробництва Донецького заводу хімічних реактивів, нікелю ПНЭ – 1, хрому ПХ – 2М. Попередніми дослідженнями [8, 9] встановлено оптимальний вміст карбідів ванадію та ніобію (по 5 %(мас.)); вміст нікель – хромової зв'язки – 18 %(мас.) при співвідношенні між компонентами 3:1; вміст карбіду вольфраму, враховуючи максимум розчинності WC в TiC [3] складав 5, 10, 15(мас.)%.

Сплави отримували за двома технологічними варіантами – з додатковою операцією отримання твердого розчину карбідів (I) та стандартним методом порошкової металургії (II). Температура спікання становила 1300, 1350, 1400, 1440°C, час витримки при спіканні – 40 хвилин.

Рентгенівський фазовий аналіз досліджуваних зразків сплавів проводили на дифрактометрі «ДРОН – УМ1» в CuK_{α} – випромінюванні. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ 10-120°. Крок сканування складав 0,05°, час експозиції в точці 3 -7 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фаз PowderCell 2.3.

Мікротвердість визначали за стандартною методикою з допомогою мікротвердоміра ПМТ – 3.

Основні результати та їх обговорення

Типи кристалічних ґраток, просторова група і періоди ґраток вихідних карбідів та деяких твердих розчинів на їх основі приведені в табл. 1.

Таблиця 1 - Характеристика вихідних компонентів та твердих розчинів на їх основі

№ пп	Фаза	Тип структури	Параметр ґратки, нм	Примітка	Джерело
1.	TiC	Г.ц.к., NaCl $O_h^5 - F_m3_m$	0,4324		[10]
2.	VC	-“-	0,4182		-“-
3.	NbC	-“-	0,4469		-“-
4.	WC	Гекс., WC $D_{3h}^3 - P6m2$	a=0,2906 c=0,2837		-“-
5.	(Ti,V)C	Г.ц.к., NaCl $O_h^5 - F_m3_m$	0,4293	Tсп.=1450°C	[8]
6.	(Ti,Nb)C	-“-	0,4332 0,4330	Tсп.=1450°C вих.стан	[9]
7.	(Ti,W)C	-“-	0,4318		[3]
8.	(Ti,V,Nb)C	-“-	0,4363		[11]

Оскільки досліджувана система є багатокомпонентною і дані фазового складу та характеру зміни параметрів ґратки і їх величини відсутні, важливо проаналізувати можливі варіанти взаємодії компонентів. У структурі сплавів після спікання, крім основної фази TiC, можуть залишатись інші карбіди, які входять в систему (VC, NbC, WC). Внаслідок дифузійної активності атомів при температурах спікання та недостатній гомогенізації суміші можуть утворюватись подвійні - четверні тверді розчини (Ti,V)C, (Ti,Nb)C, (Ti,W)C, (V,Nb)C, (V,W)C, (Nb,W)C, (Ti,V,Nb)C, (Ti,Nb,W)C, (V,Nb,W)C, (Ti,V,Nb,W)C. Не виключено також утворення інтерметалідів, присутність яких у сплавах, внаслідок їх високої крихкості, є небажаною. Значна кількість вільного вуглецю сприяє утворенню карбідів металів зв'язки Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂, Ni₃C. Крім того, хром може дифундувати у периферійний шар карбідних зерен, сприяючи утворенню коаксіальної структури, що властива твердим сплавам на основі TiC [12], і утворюючи фазу (Ti,V,Nb,W,Cr)C.

Всі вище наведені подвійні карбіди мають г. ц. к. ґратку, типу NaCl і просторову групу O_n⁵ – Fm3m, для них характерна повна розчинність і лінійна, для деяких з незначним додатнім відхиленням, залежність зміни параметру ґратки [5] (рис.2).

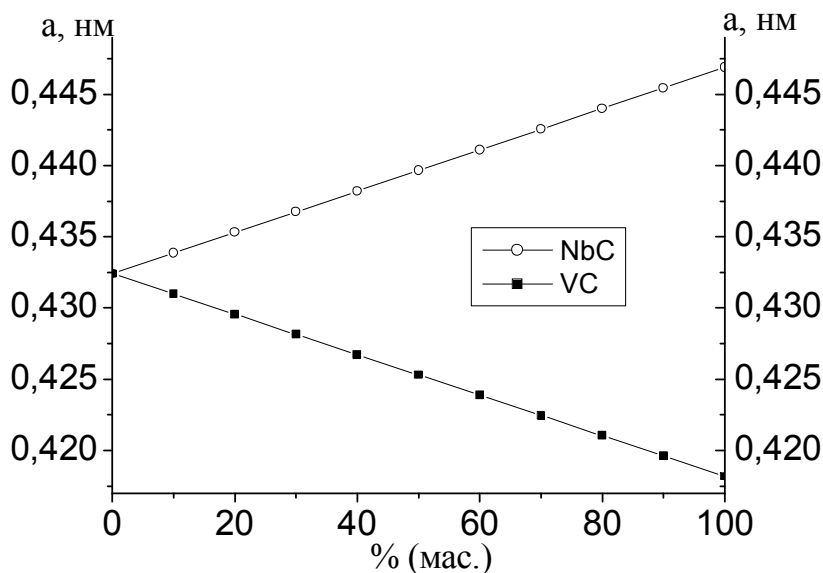


Рисунок 2 - Періоди ґраток подвійних твердих розчинів на основі TiC.

Однак, у фазах (V,Nb)C, (V,W)C, (Nb,W)C повна розчинність спостерігається при температурах 2800 К, що значно вище температури спікання сплавів (1723 К). Приклади існування областей гранецентрованих кубічних карбідів в системах (Ti, V) - W-C наведені на рис. 3 [13].

Значно менше даних по квазіпотрійних та квазічетверних змішаних карбідах. Однак і в цьому випадку зустрічаються широкі гомогенні карбідні області, утворені взаємним розчиненням трьох або чотирьох карбідів, зокрема, квазіпотрійні змішані карбіди, отримані і охарактеризовані в області меж існування для систем VC – HfC – WC [14], VC – NbC – ZrC [15], широко досліджена система TiC – WC – TaC [3].

Оскільки гомологічні елементи титан, цирконій і гафній, а також V, Nb, Ta поводять себе в багатокомпонентних системах подібним чином, будова відповідних систем майже ідентична, то можна очікувати утворення аналогічних фаз подібно до квазібінарних систем, наприклад, TiC – WC (рис.4).

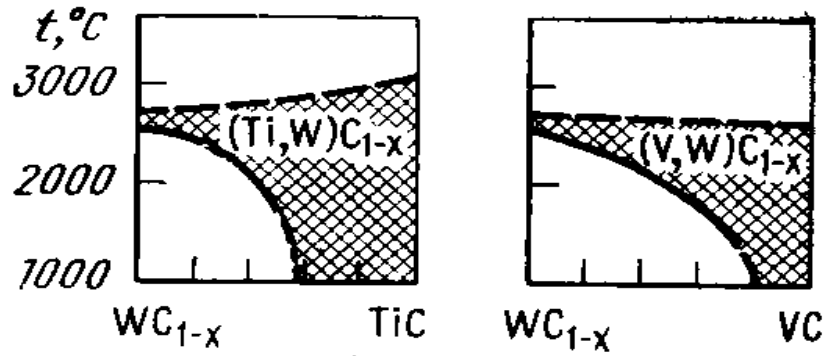


Рисунок 3 - Области гранецентрованих кубічних карбідів в системах (Ti,V)-W-C.

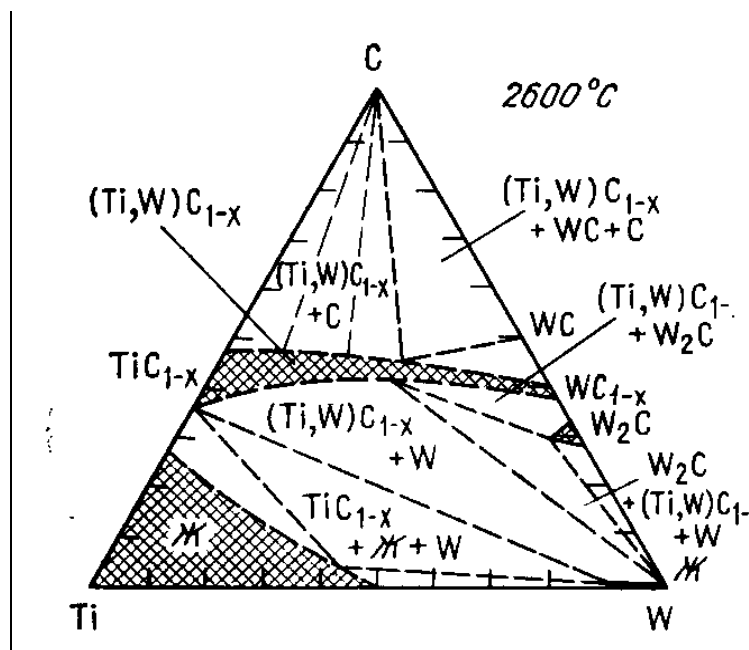


Рисунок 4 - Изотермічне січення системи Ti-W-C при 2873 К [5].

Рентгеноструктурними дослідженнями сплавів $\text{TiC}-5\text{VC}-5\text{NbC}-5(10, 15)\text{WC}-18\%\text{NiCr}$, отриманих за I варіантом технології, на дифрактограмах всіх зразків виявлено максимуми від основної фазової складової – твердого розчину на основі карбіду титану (за інтенсивністю піки співпадають з розрахунковими значеннями), твердого розчину на основі нікелю, а також сліди окремих фаз інших карбідів (рис.5).

У зразку з 15% WC спостерігаються окремі піки від карбіду $(\text{Me}, \text{Ti})\text{C}$ з періодом ґратки 0,4427 нм, що відповідає утворенню карбіду $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{C}$. В якості домішкових фаз спостерігаються піки Ni_3C , WC та Cr_3C_2 .

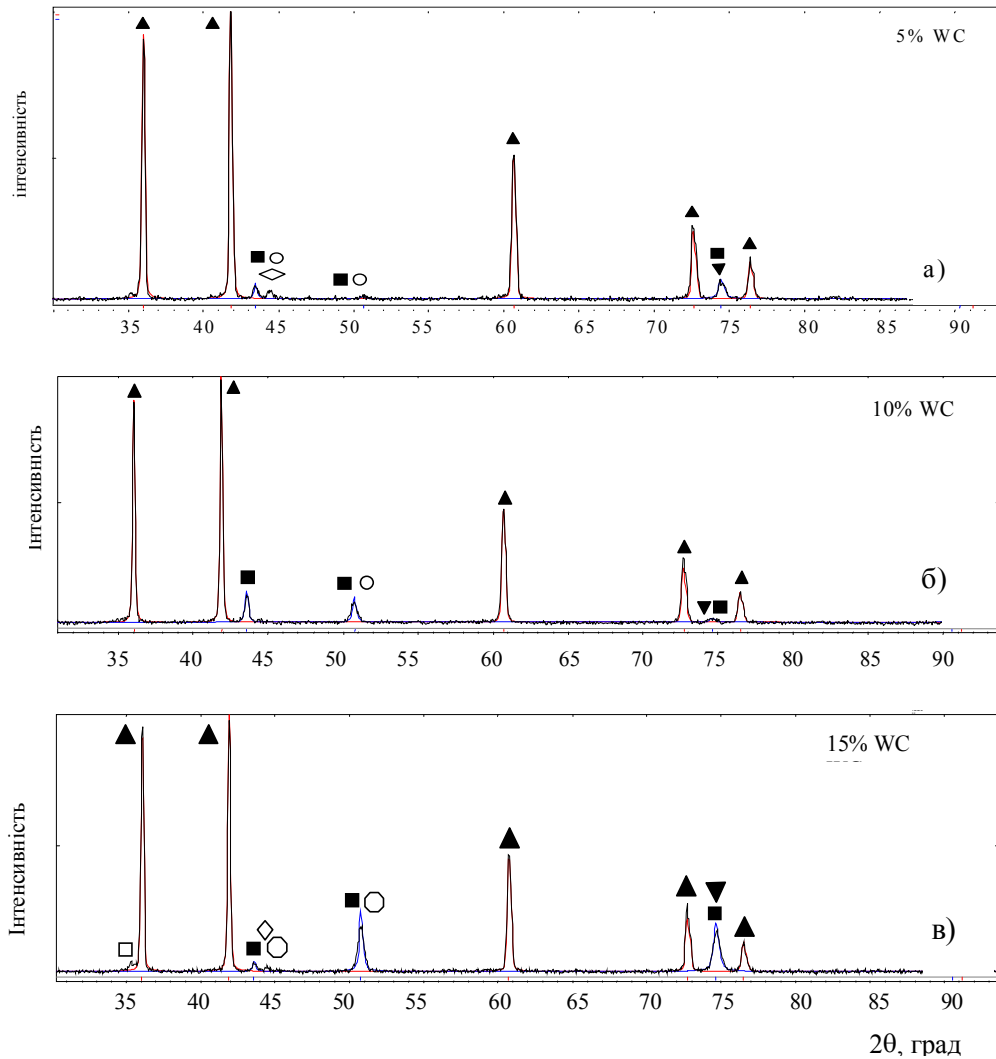


Рисунок 5 - Рентгенограми сплавів TiC–5VC–5NbC–WC–18NiCr з 5(а), 10(б), 15%(мас) WC (в).

Фазовий аналіз сплавів наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 - Фазовий склад сплавів TiC–VC–NbC–WC–NiCr (I технологічний варіант)

WC%(мас.)	Фазовий склад	$a_{(Ti,V,Nb,W,Cr)C}$, нм	a_{Ni} , нм
5	(Ti,V,Nb,W,Cr)C, Ni, сліди WC, Ni ₃ C, Cr ₃ C ₂	0,43143(2)	0,3601
10	(Ti,V,Nb,W,Cr)C, Ni, сліди WC, Cr ₃ C ₂	0,43099(4)	0,3595
15	(Ti,V,Nb,W,Cr)C, (Ti, Nb)C, Ni, сліди WC, Cr ₃ C ₂	0,43118(2)	0,3596

Характер зміни періоду кристалічної ґратки твердого розчину на основі TiC та його мікротвердості при введенні у сплав добавки WC показано на рис.6.

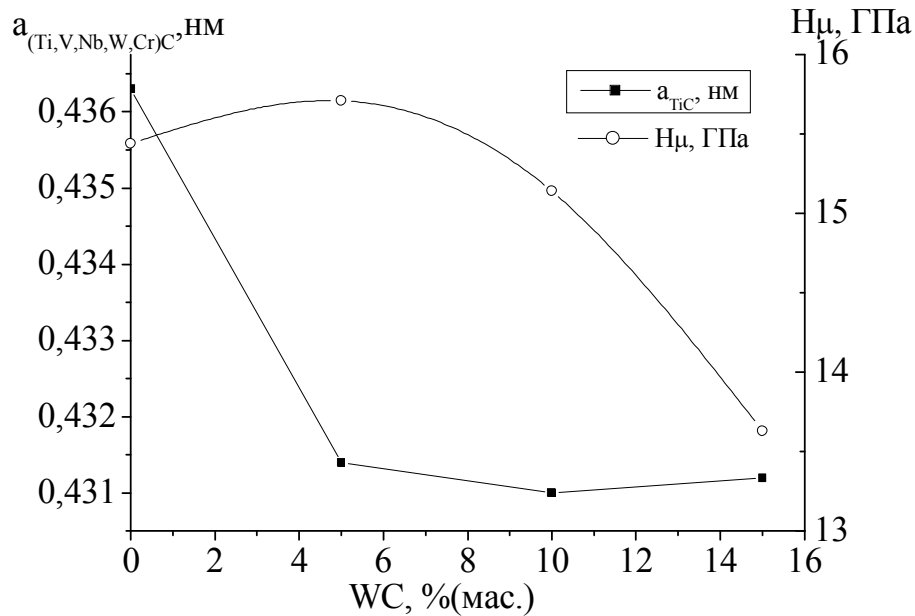


Рисунок 6 - Залежність періоду ґратки твердого розчину на основі TiC та його мікротвердості від вмісту WC у сплавi TiC-5VC-5NbC-WC-18NiCr.

Зменшення періоду ґратки карбіду титану зумовлене зміною співвідношення атомів вольфраму, ніобію, ванадію, титану в металічній підґратці твердого розчину. Карбіди ванадію і вольфраму мають менші періоди ґратки порівняно з ним, а карбід ніобію – більший.

Мікротвердість твердого розчину на основі карбіду титану в залежності від вмісту карбіду вольфраму для сплавів, отриманих за першим технологічним варіантом максимальна при вмісті карбіду вольфраму 5% (мас.), а далі монотонно спадає, що, очевидно, пов'язано з меншою твердістю карбіду вольфраму порівняно з карбідом титану.

Результати дослідження фазового складу при спіканні сплавів, отриманих за I варіантом технології наведені на рис. 7 та в таблиці 3.

Таблиця 3 - Фазовий склад сплаву TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr при різних температурах спікання

$T_{сп.}, ^\circ C$	Фазовий склад	Період ґратки $a_{(Ti,V,Nb,W,Cr)C}$, нм
1300	(Ti,V,Nb,W,Cr)C, Ni, сліди WC, Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	0,43128(4)
1350	(Ti,V,Nb,W,Cr)C, Ni, сліди WC, Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	0,43123(2)
1400	(Ti,V,Nb,W,Cr)C, Ni, сліди WC	0,43129(3)
1440	(Ti,V,Nb,W,Cr)C, Ni, сліди Cr ₃ C ₂	0,43133(2)

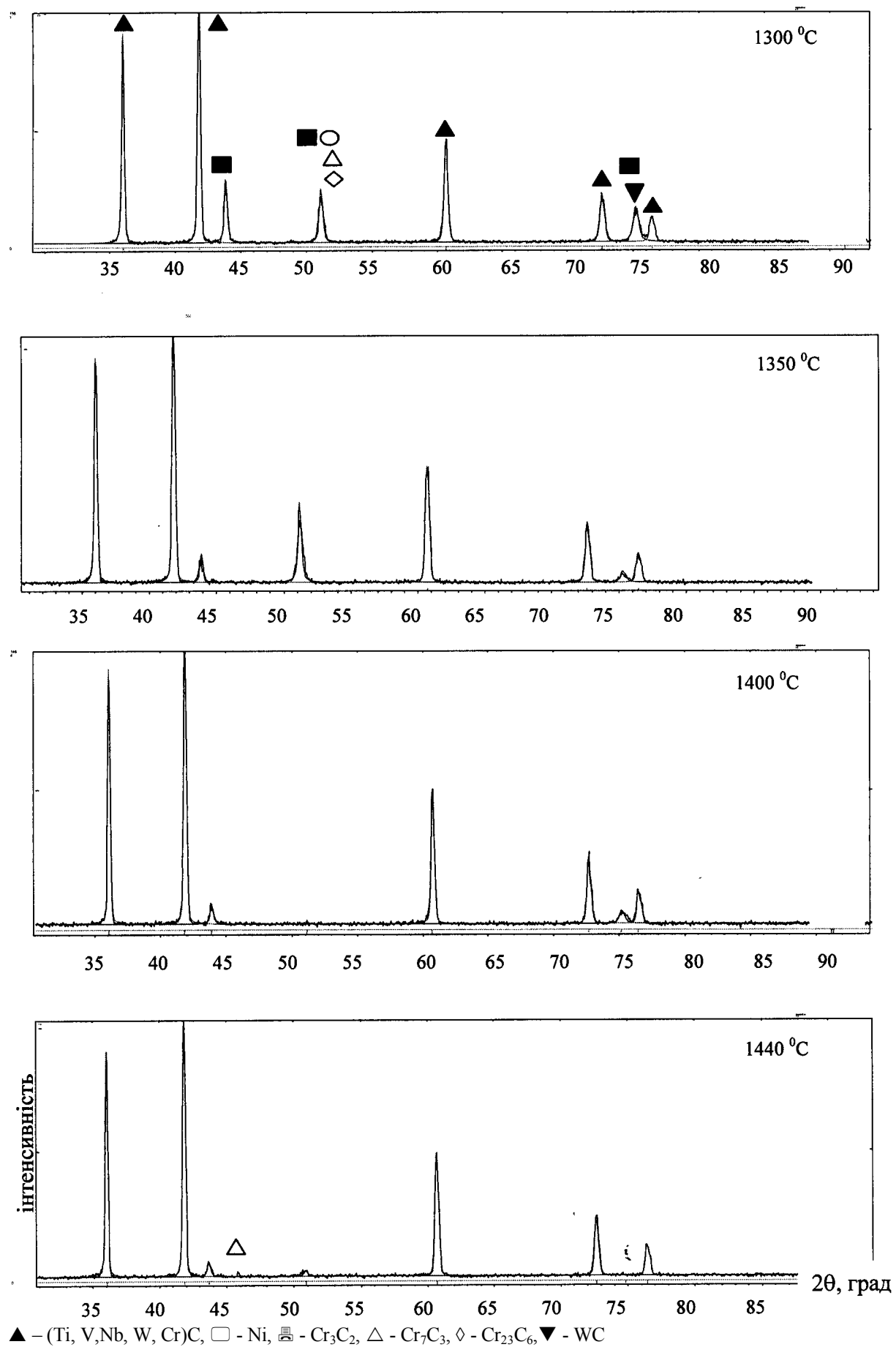


Рисунок 7 - Фрагменти повнопрофільного аналізу дифрактограм сплаву TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr при різних температурах спікання (I варіант технології).

Для сплавів, отриманих перемішуванням вихідних компонентів з подальшим спіканням, при температурі 1300°C і вище утворюється основна фаза, яка є твердим розчином $(\text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{W}, \text{Cr})\text{C}$. Проаналізувавши величини його параметрів ґратки, зазначимо, що, починаючи з температури 1350°C , вони практично однакові, що свідчить про утворення стабільної карбідної фази. Мікротвердість твердого розчину змінюється за екстремальним законом, максимальних значень ($18,9$ ГПа) набуває при температурі 1400°C (рис. 8а), а далі різко знижується. Для сплавів, отриманих з операцією синтезу карбідів, його мікротвердість приблизно на 10% вища.

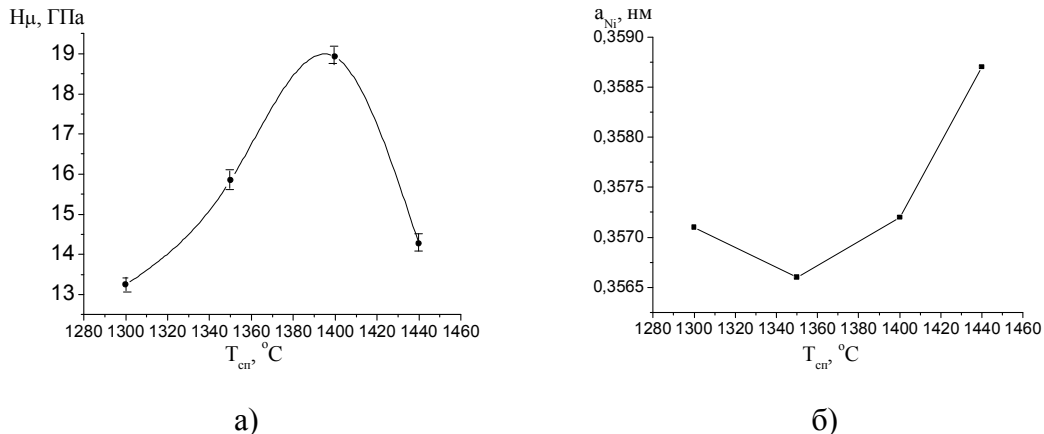


Рисунок 8 - Мікротвердість карбідної фази сплаву $\text{TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr}$ (а) та період ґратки Ni (б) в залежності від температури спікання (I технологічний варіант).

На основі Ni , як базового компоненту зв'язки, утворюється гомогенний твердий розчин із структурою гранецентрованої кубічної ґратки та періодом ґратки більшим, ніж чистого нікелю. Відомо [16], що період ґратки нікелю збільшується при розчиненні Ti , Nb , Cr , C . Зростання періоду ґратки нікелю при температурах 1400°C і, особливо, 1440°C до $0,3587$ нм вказує на інтенсифікацію дифузійних процесів у сплаві внаслідок появи евтектики (твердий розчин на основі TiC-Ni), що збільшує площу контакту між зв'язкою та карбідною фазою, та на розчинення елементів карбідної основи у зв'язці. За даними рентгенівського аналізу, повна розчинність WC у зв'язці спостерігається при 1400°C , незалежно від технології виготовлення сплавів. Таким чином, введення у сплав невеликої кількості карбиду вольфраму (5%(мас.)) дозволяє знизити температуру спікання на $50-100^{\circ}\text{C}$, порівняно із сплавами на основі подвійних карбідів.

Висновки

Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено вплив температури спікання та добавки карбиду вольфраму на фазовий склад та мікротвердість тугоплавкої основи багатокомпонентної системи $\text{TiC-VC-NbC-WC-NiCr}$. Встановлено, що основною фазою таких сплавів є твердий розчин $(\text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{W}, \text{Cr})\text{C}$, з періодом ґратки $0,4312$ нм. Для сплаву $\text{TiC-5VC-5NbC-5WC-18NiCr}$, спеченого при температурі 1400°C за стандартною технологією, мікротвердість твердого розчину на основі карбиду титану набуває максимальних значень ($18,9$ ГПа) при 1400°C (рис. 8а), а далі різко знижується. Додаткова операція попереднього синтезу карбідів дозволяє підвищити мікротвердість тугоплавкої основи на 10%. Метали зв'язки та елементи карбідної основи утворюють розчин з періодом ґратки більшим, ніж період ґратки чистого нікелю. Встановлено, що вільний вуглець іде на утворення нових карбідних фаз Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , Ni_3C . За даними рентгенівського аналізу, повна розчинність WC у зв'язці спостерігається при 1400°C , незалежно від технології виготовлення сплавів. Показано, що введення в сплав невеликої кількості карбиду вольфраму

(5%(мас.)) дозволяє знизити температуру спікання на 50-100 °С, порівняно із сплавами на основі подвійних карбідів.

Література

1. Кислый П. С., Боднарук Н. И., Боровикова М. С. и др. Керметы.-К.: Наук. думка, 1985.-272 с.
2. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы.-М.: Металлургия, 1968.-384с.
3. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов.- М.: Металлургия, 1975.-528с.
4. Самсонов Г. В. и др. Физическое материаловедение карбидов.-К.: Наук. думка, 1974.-456с.
5. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов.-М.: Металлургия, 1988.-318с.
6. Rudy E. Compendium of Phase Diagram Data. Techn. Rep. AFML – TR – 65 – 2, Part V. 1969.
7. Hume-Rothery W. The Structure of Metals and Alloys. Inst. of Metals Monograph, L.-1936.-P. 52.
8. Крамар Г. М. Разработка жаро- и износостойких безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбидов титана и ванадия для вытяжного и режущего инструментов//Диссертация...канд. техн. наук: 05.02.01.-Киев, 1993.-172с.
9. Лазарюк В. В. Розробка та дослідження жаростійких безвольфрамових твердих сплавів (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al//Дисертація...канд. техн. наук: 05.16.06.-Тернопіль, 2004.-174с.
10. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения.-М.:ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1963.-398с.
11. L. Bodrova, G. Kramar, V. Lazaryuk, M. Buhra, S. Marynenko. Polycarbide based hard alloys: properties and application//Proceeding of third international conference RoPM-2005.- Cluj-Napoca (Romania).- Romania, 2005.- P.255-261.
12. Влияние способа получения сплава TiC-Ni-Mo на особенности формирования его состава и микроструктуры/ Жилиев В. А., Патраков Е. И.//Порошковая металлургия.-1989.-№8.-С. 47-53.
13. Еременко В. Н., Великанова Т. Я. и др. Порошковая металлургия.-1973.-№11.-С.58
14. P. Rogl, S. K. Naik, E. Rudy. MhChem. 108,-1977.-P. 1339.
15. J. T. Norton, A. L. Mowry: J. Metals,-1951.-P.923.
16. Белицкая А. А., Тайлашев А. С., Овчаренко В. Е., Проскурина Н. К., Прибытков Г.А. Рентгенофазовый анализ безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана с хромовой связкой//Ред. ж. Изв. Вузов. Физ.-Томск, 1991.-20с. ил.-ДЕП в ВИНТИ 23.05.91. №2134-В91.

Одержано 07.04.2006 р.