

УДК 669.018.25 (621.762)[°]

Л. Бодрова¹, к.т.н., доц., Г. Крамар¹, к.т.н., доц., С. Мариненко¹, к.т.н., доц.,
І. Коваль¹, к.т.н., доц., О. Муль¹, к.ф.-м.н., доц., Я. Ковальчук¹, к.т.н., доц.,
М. Прокопів², к.т.н., с.н.с.

¹Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Україна

ЖАРОСТІЙКІСТЬ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ НА ПОДВІЙНІЙ КАРБІДНІЙ ОСНОВІ

L. Bodrova¹, Ph.D., Assoc.Prof., H. Kramar¹, Ph.D., Assoc.Prof., S. Marynenko¹, Ph.D.,
Assoc.Prof., I. Koval¹, Ph.D., Assoc.Prof., O. Mul¹, Ph.D., Assoc.Prof., Ya. Kovalchuk¹,
Ph.D., Assoc.Prof., M. Prokopiv² Ph.D., Sn.Sc.

¹Ternopil Ivan Puluj National Technical University, Ukraine,

²V. Bakul Institute for Superhard Materials, Ukraine

HEAT RESISTANCE OF DOUBLE CARBIDE-BASED SOLID ALLOYS

Abstract. The relationship between the oxidation' kinetics in air of hard alloys based on titanium and vanadium carbide with a nickel-chromium binder in the temperature range of 800–1100 °C and the structure, phase and chemical composition of the formed scale was established. The regularities of the oxidation process were determined by the weight method, the main kinetic characteristics were calculated.

Вступ. Незважаючи на нижчі міцність та в'язкість, порівняно з вольфрамокобальтовими твердими сплавами, сплави на основі карбіду титану ефективно використовують як інструментальні матеріали, як конструкційні деталі, що працюють в умовах тертя та високих температур [1, 2]. Підвищити жаростійкість сплавів на основі карбіду титану можна легуванням карбідної основи, введенням до складу металевої зв'язки компонентів, що утворюють захисні оксидні шари [3].

Питання окиснення твердих сплавів залишається в центрі уваги дослідників [4], однак, поведінка твердих сплавів на подвійній / багатокарбідній основі в умовах дії високих температур є недостатньо дослідженою. Крім того, більшість робіт стосуються вивчення процесу високотемпературного окиснення твердих сплавів протягом тривалого часу, проте, розуміння кінетики і механізму окиснення сплавів саме на ранніх стадіях дозволяє прогнозувати їх поведінку протягом тривалого часу.

Таким чином, задача розроблення твердих сплавів з підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними властивостями для роботи в умовах дії високих температур є актуальною.

Метою даної роботи є встановлення закономірностей впливу хімічного складу на кінетику високотемпературного окиснення твердих сплавів TiC-VC-Ni-Cr-AlN, морфологію, фазовий та хімічний склад окалини.

Матеріали і методи дослідження. Для отримання сплавів використовували порошки карбідів марки «хч» нестехіометричного складу TiC_{0,96}, VC_{0,88}, металів зв'язки з вмістом основного компоненту не менше 99,8%, нітрид алюмінію AlN_{0,97}. Готували сплави без карбіду ванадію, з 2 і 5% VC, з 10, 18, 24 % Ni-Cr зв'язки і 2% AlN. Для дослідження використовували циліндричні зразки діаметром 8 мм і висотою 10 мм з відносною густиною 0,98-0,99, що виключає наявність наскрізної пористості і її вплив на швидкість окислення.

Дослідження жаростійкості проводили ваговим методом за питомим приростом маси в ізотермічних умовах на повітрі. Вплив карбіду ванадію на жаростійкість сплавів вивчали при температурах 800 і 1050 °C протягом 24 годин, а вплив нікель-хромової

зв'язки – при температурах 900, 950, 1000 і 1100 °С протягом 3 годин. Кінетичні криві окиснення аналізували з використанням програмного пакету STATISTICA 10.

З допомогою електронного мікроскопа “Camscan 4-DV” досліджували мікроструктуру окалини та проводили мікрорентгеноспектральний аналіз. Морфологію сплавів вивчали з використанням мікроскопу МИМ-10. Рентгенівський фазовий аналіз продуктів окиснення проводили на дифрактометрі ДРОН-4 в $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні.

Результати дослідження та обговорення. Для порівняння стійкості сплавів до окиснення аналізували кінетичні криві. Кількісне оцінювання жаростійкості здійснювали за величиною питомого приросту маси g ($\text{мг}/\text{см}^2$) залежно від часу і температури окиснення.

При температурах 800 і 1050 °С сплав на основі карбїду титану мав більший питомий приріст маси порівняно із сплавами на подвійній основі з карбїдом ванадію – при температурі 800 °С в 1,38, а при 1050 °С – в 1,43 рази. Сплав з 5 (мас.)% VC за 24 години при температурі 800 °С мав питомий приріст маси 1,97 $\text{мг}/\text{см}^2$, а при температурі 1050 °С – 26,62 $\text{мг}/\text{см}^2$.

Для опису кінетичних кривих використовували лінійне, параболічне і логарифмічне рівняння. Саме останнє найбільш точно описує процес окиснення досліджуваних сплавів.

Розраховані значення константи швидкості окиснення свідчать про те, що із зростанням вмісту металевої зв'язки i , відповідно, вмісту хрому у ній, константа швидкості окиснення зменшується при всіх температурах. Для всіх сплавів спостерігали інтенсифікацію процесу окиснення, починаючи з температури 1000 °С.

Встановлено, що окиснення відбувається шляхом зустрічної дифузії – з одного боку дифузія кисню, з другого – катіонів титану (Ti^{+4}) та елементів зв'язки. Спочатку кисень проникає у кристалічну ґратку карбїдів з утворенням окискарбїдних твердих розчинів титану та ванадію. Ці фази мають дефекти як в металоїдній, так і в металічній підґратках, тому можливе як виділення вільного металу, так і вуглецю.

Ефективна енергія активації у температурному інтервалі 900 – 1000 °С не залежить від хімічного складу і для сплавів з різним вмістом металевої зв'язки вона практично однакова – 157, 155 і 166 $\text{кДж}/\text{моль}$ відповідно. Для всіх сплавів ефективна енергія активації більш, ніж в 1,5 рази менша, ніж для чистого карбїду титану (250 $\text{кДж}/\text{моль}$), що пов'язано з впливом карбїду ванадію, нікелю, хрому, алюмінію та заліза.

Оскільки під час окиснення відбуваються два протилежних процеси – приріст маси, зумовлений утворенням оксидних шарів, і випаровування окремих елементів та утворення газоподібних продуктів окиснення, то для оцінювання жаростійкості сплавів враховували також товщину окалини, її морфологію та хімічний склад.

При температурі 800 °С питомий приріст маси невеликий, на їх поверхні спостерігали синьо-фіолетові кольори побіглості, які характерні для нижчих оксидів титану – TiO , Ti_2O_3 . Рентгенівським аналізом окалини виявлено ці оксиди, а також сліди нижчих оксидів ванадію VO. Окалина щільно прилягає до основи зразків. З підвищенням температури до 1050 °С окалина набуває коричневого кольору, вона менш щільна і має більшу товщину, однак відшарування її від основи зразка не спостерігали.

Окалина двошарова – внутрішній шар містить нижчі оксиди титану і ванадію, а зовнішній шар – рутил TiO_2 , вищий оксид ванадію V_2O_5 . Краплевидні утворення – це рутил з розміром частинок 1-3 $\mu\text{м}$. У сплавах з меншим вмістом металевої зв'язки виявлено проміжний рихлий шар невеликої щільності. Шари окалини відрізняються розмірами і зернистістю. Для всіх сплавів внутрішній шар щільний, дрібнозернистий, товщиною 44...60 $\mu\text{м}$, тоді як загальна товщина окалини у сплаві з 24 (мас.) % NiCr складає приблизно 260 $\mu\text{м}$, а у сплавах з 10 і 18 (мас.) % NiCr – 280 $\mu\text{м}$ (рис.). При цьому, порівняно з температурою 1000 °С, товщина окалини зросла в 2,4, 3,5 і 4,4 рази

для сплавів з 10, 18 і 24 (мас.) % NiCr відповідно. З підвищенням вмісту металевої зв'язки загальна товщина окалини зменшується за рахунок зменшення зовнішнього шару і зникнення проміжного шару.

Рентгенівським фазовим аналізом встановлено, що, крім основної фази рутилу (TiO_2) з ґраткою типу P4/mmm (C4), в зовнішньому шарі виявили шпінель типу NiTiO_3 , а також окремі рефлекси від граней карбідів TiC , Cr_3C_2 .

Зовнішній шар утворюється шляхом дифузії металу до зовнішньої фазової границі, а внутрішній шар формується через зовнішній шляхом дифузії кисню через нього. Склад зв'язки змінюється за рахунок переважного окиснення титану і різної швидкості дифузії компонентів зв'язки у зовнішні шари окалини. В цьому ж шарі виявлено темну фазу, у якій поряд з титаном є значна кількість ванадію, алюмінію та заліза.

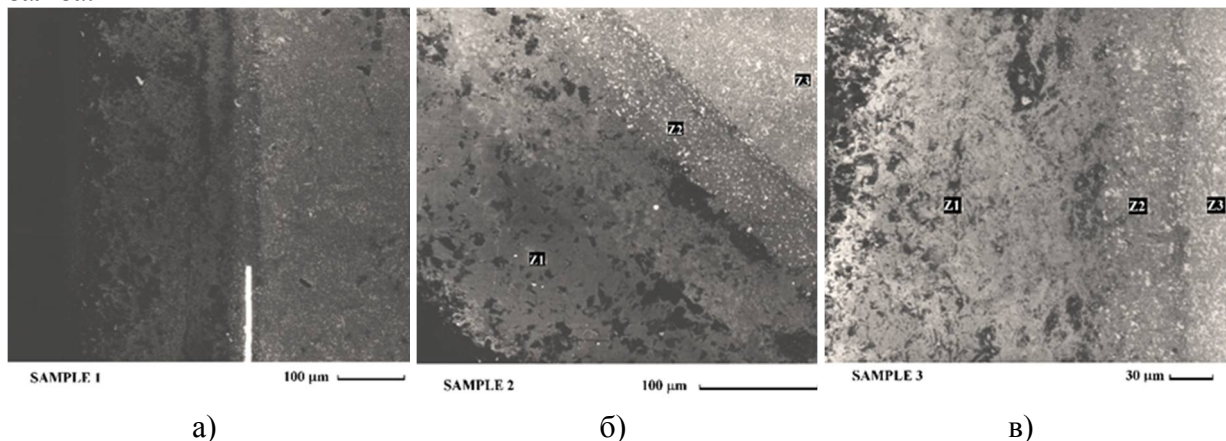


Рис. Поперечні перерізи окалини сплавів з 10 (а), 18 (б) і 24 (мас.) % NiCr зв'язки (в), отримані при температурі окиснення 1100 °C протягом 3 годин.

Структура внутрішнього шару окалини має вигляд оксикарбідного каркасу і схожа на вихідну структуру карбідної основи сплавів. На межі окалини і основи сплаву спостерігали окислені карбідні зерна $(\text{Ti},\text{V})\text{C}$ та їх конгломерати, а також оксиди компонентів сплаву.

Таким чином, всі досліджувані сплави є жаростійкими до температури 1100 °C. Найбільш жаростійким є сплав з 5 (мас.)% VC і 24 (мас.)% NiCr, оскільки у цьому випадку кількості хрому достатньо для формування захисного шару окалини.

Література.

1. Impact resistance of TiC-based cermets / B. C. Compton and F. W. Zok // *International Journal of Impact Engineering*, Vol. 62, (2013), pp. 75-87.
2. Wear resistant hard alloys for agricultural machines elements / Lyudmyla Bodrova, Halyna Kramar, Sergiy Marynenko, Ihor Koval, Yaroslav Kovalchuk, Nazariy Kondzelko // *Scientific Journal of the TNTU*. (2020), Vol. 2(98), pp. 33-39.
3. Effect of VC additions on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets /Min Chen, Xuefeng Zhang, Xuan Xiao and Haiquan Zhao/ *Mater. Res. Express* Vol. 7 (2020), Number 10, 106527
4. Lee Y H, Ko S, Park H, et al. Effect of TiC particle size on high temperature oxidation behavior of TiC reinforced stainless steel. *Appl Surf Sci*, 2019, 480: 951doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.138