

УДК. 669.018.25

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

І.Самогальський; М. Бугра

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ОСОБЛИВОСТІ СПІКАННЯ КЕРМЕТІВ НА ОСНОВІ TiC–VC–TaC, TiC–VC–NbC

Одним із методів покращення експлуатаційних характеристик керметів на основі TiC є вдосконалення їх складу шляхом використання полікарбідної основи. В даній роботі досліджено кінетичні характеристики процесу спікання керметів TiC-5VC-18NiCr, TiC-5VC-5TaC-18NiCr, TiC-5NbC-5TaC-18NiCr (Ni:Cr= 3:1); вплив легуючих карбідів на основні характеристики процесу; а також механізми масопереносу на різних стадіях процесу спікання.

Кермети на основі TiC відрізняються рядом підвищених фізико-механічних та експлуатаційних характеристик (твердість, зносостійкість), але через недостатню високу міцність область їх застосування залишається досить обмеженою. Підвищення міцності та розширення діапазону експлуатації таких сплавів може бути досягнуто такими методами, як легування карбідної основи іншими карбідами, оптимальним підбором та дисперсійним зміцненням металічної зв'язки.

Відомо [1], що використання полікарбідної основи при створенні керметів позитивно впливає на їх механічні характеристики і покращує стійкість до окислення при високих температурах. Кіффер [2] відзначив особливе технічне значення керметів на основі карбідів TiC і VC. Він показав, що при правильному регулюванні кількості третього компонента карбідної основи в системах TiC-VC-TaC і TiC-VC-NbC можна отримати властивості, що значно перевищують властивості керметів на бінарній основі. Так, добавка TaC покращує основні механічні характеристики як при кімнатній температурі, так і при підвищених температурах та стійкість до окислення і абразивного зношування. Добавки NbC підвищують жаростійкість сплавів і в кількості 5% сприяють подрібненню зерна структури. VC є досить ефективною добавкою, оскільки суттєво впливає на процес подрібнення зерна і сприяє підвищенню міцності карбідної основи.

Відомо [3-5], що введення Cr до складу металічної зв'язки збільшує опір повзучості. На думку деяких дослідників [1, 5], найбільшу цікавість викликає наближення складу зв'язки до складу жаростійких ніхромових сплавів.

Метою даної роботи є дослідження кінетичних закономірностей процесу спікання керметів: TiC-5VC-18NiCr, TiC-5VC-5TaC-18NiCr, TiC-5NbC-5TaC-18NiCr при співвідношенні металів зв'язки Ni і Cr як 3:1, а також впливу легуючих карбідів на основні характеристики процесу формування матеріалу.

Сплави для дослідження отримували традиційним методом порошкової металургії, використовуючи порошки TiC, VC, NbC і TaC марки "ХЧ" виробництва Донецького заводу хімреактивів, а також метали зв'язки Ni та Cr із вмістом основного компоненту не менше 99,8%.

Хімічний склад та стехіометрія карбідів вихідних матеріалів подані в табл. 1.

Для досліджень використовували зразки циліндричної форми, які отримували методом двостороннього холодного пресування при питомому тиску 15-17 Н/мм². В якості пластифікатора використовували 4%-ий розчин синтетичного каучуку в бензині. Спікання сплавів проводили у вакуумній електропечі СНВ-1.3.1/20.

Кінетику процесу спікання вивчали шляхом вимірювання усадки сплавів за діаметром ($\Delta D/D$), висотою ($\Delta H/H$) і об'ємом ($\Delta V/V$) спечених зразків. Спікання проводили при температурах 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400, 1450 °C, ізотермічній витримці 0, 20, 40, 60 хв. і глибині вакууму 10⁻⁵ мм.рт.ст. Швидкість нагрівання складала 12-15 °C/хв. В процесі нагрівання здійснювали ізотермічну витримку при температурі 500 °C протягом 45 хв. для видалення пластифікатора.

Таблиця 1

Хімічний склад та стехіометрія карбідів вихідних матеріалів

Матеріали	Хімічний склад, % (за масою)					Стехіометрія
	Me	Cзагал	Cвільн	O	S	
TiC	79,8	19,5	0,27	0,31	<0,003	TiC _{0,96}
VC	81,5	17,2	0,9	0,25	<0,003	VC _{0,88}
NbC	89,1	10,5	0,3	-	-	NbC _{0,91}
TaC	93,8	5,8	0,35	-	-	TaC _{0,93}
Ni	99,8	0,03	-	-	<0,003	-
Cr	99,8	0,05	-	-	<0,003	-

Криві залежності усадки зразків від часу витримки проілюстровані на рис.1. Порівняльний аналіз положення кривих усадки зразків за діаметром в залежності від температури спікання показує, що активація процесу спікання йде по наростаючій функції в такій послідовності: Ti—VC→Ti—NbC—TaC→Ti—VC—TaC. Додаткове легування подвійної тугоплавкої основи керметів карбідом танталу активує спікання, збільшуючи усадку на 5-10%, що суттєво знижує пористість і покращує їх властивості.

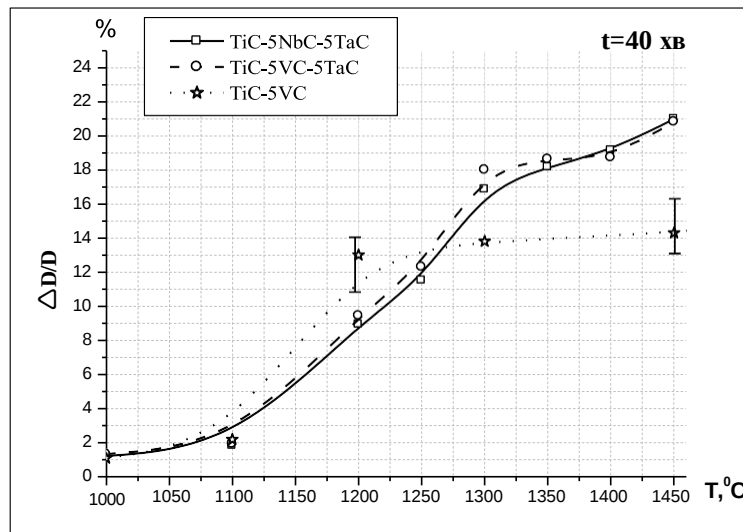


Рис. 1. Залежність усадки зразків за діаметром від температури спікання

Для всіх досліджуваних керметів діапазон температур 1000-1100 °C є початковим періодом спікання, при якому усадка не перевищує 3%. Інтенсифікація усадки відбувається починаючи з 1200 °C, а для керметів з 5% VC (за масою) в цей момент досягається практично 90% всієї усадки. У даному випадку характерним є різке припинення усадки після значного ущільнення на початковому етапі. Оскільки для досліджень використовували нестехіометричні карбіди (див. табл. 1), то зниження усадки можна пояснити тим, що вільний вуглець зменшує розчинність карбідів у рідкій фазі і погіршує змочування карбідної основи металами зв'язки. Активувати спікання можна, лише підвищуючи температуру, що, як відомо [1], призводить до зменшення кута змочування.

При сталому вмісті металічної зв'язки перебіг рідкофазного спікання залежить від розчинності в ній карбідів, взаємодії між компонентами тугоплавкої основи, змочуваності карбідної основи рідкою фазою, а також від початкової пористості пресовки. В нашому випадку останній фактор є сталою величиною, оскільки зусилля пресування у всіх випадках було сталим.

За кінетичними кривими усадки (рис. 2) встановлено, що при всіх температурах спікання усадка керметів на основі TiC-VC-TaC проходить більш активно, ніж усадка керметів на основі TiC-NbC-TaC і, особливо, на основі TiC-VC (рис. 3). До 1300 °C для всіх керметів спікання відбувається в дві стадії, а вище цієї температури для керметів на основі TiC-VC-TaC і TiC-NbC-TaC – в три стадії, тобто до появи рідкої фази має місце твердофазне спікання, яке супроводжується перегрупованням карбідних зерен і розчинністю карбідів в металах зв'язки в твердому стані. Спікання до появи рідкої фази має місце в твердих фазах (TiC-карбіди і Ni-Cr) і супроводжується дифузією карбідів у металічну зв'язку з утворенням твердого розчину. Після появи рідкої фази спостерігається значна усадка. В цей момент рідка фаза заповнює порожнини між карбідними зернами і проходить процес їх перегруповання, що призводить до ущільнення пресовки. Далі тверда фаза розчиняється в металах зв'язки і відбувається друга стадія – процес розчинення-осадження. За даними [6], в нікелевій зв'язці розчиняється 5% TiC, 5% TaC, 7% V₃C₄, 3% NbC. У перегрупованій карбідній основі є прошарки рідкої металічної зв'язки, що створює умови для перебігу цих процесів.

Кермети на основі TiC-VC-TaC ущільнюються інтенсивніше, порівняно з керметами на основі TiC-NbC-TaC тому, що розчинність VC більш ніж в два рази вища за розчинність NbC в зв'язці. Це пояснює той факт, що кермети на потрійній карбідній основі мають більшу усадку, ніж на подвійній, оскільки до розчинення TiC і VC (NbC) долучається ще й розчинення TaC. Внаслідок цього спікання керметів на подвійній карбідній основі на цьому завершується, а на потрійній переходить в третю стадію – твердофазне спікання.

У випадку легування карбіду титану двома іншими карбідами рідка фаза закристалізовується внаслідок збагачення тугоплавкою складовою. З часом зростає кількість карбідних зерен, які взаємно припікаються, тобто утворюється жорсткий карбідний каркас, що перешкоджає ущільненню.

При температурах 1400 °C і 1450 °C при часі спікання до 40 хвилин для керметів на потрійній основі спостерігалось явище "росту" зразків в процесі спікання. Розширення зразків може відбуватися за рахунок розчинення і руйнування контактів між зернами і розділення їх рідиною. Проте в подальшому знову утворюються контакти і карбідний скелет. При збільшенні часу витримки до 40 хв. значення усадки були нижчими, порівняно з отриманими при 20-ти хвилинах.

Механізм масопереносу встановлювали за величиною n у рівнянні:

$$\Delta D/D = kt^n, \quad (1)$$

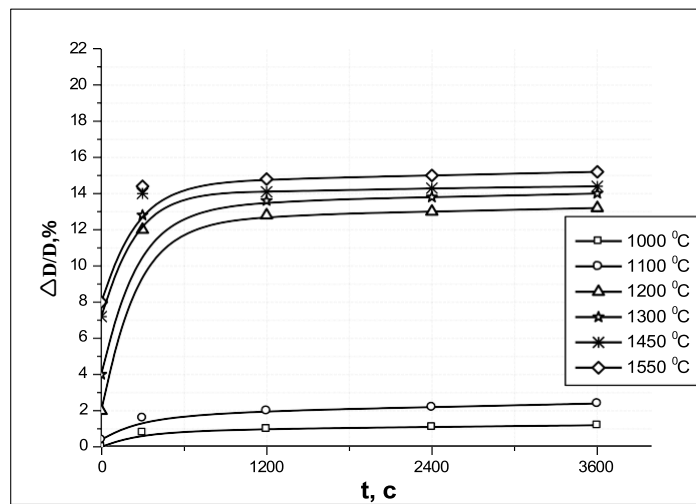
де $\Delta D/D$ – усадка керметів за діаметром;

k , n – постійні, які залежать від температури;

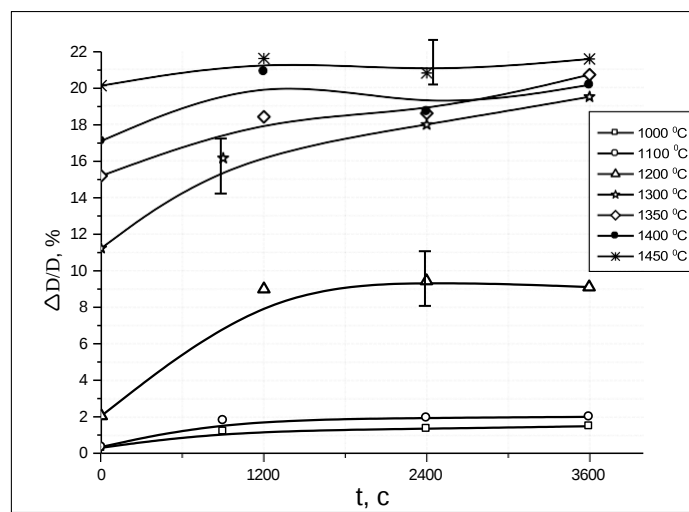
t – час спікання.

Залежність $\ln(\Delta D/D) - \ln(t)$ (рис. 3) дозволяє визначити параметри рівняння (1).

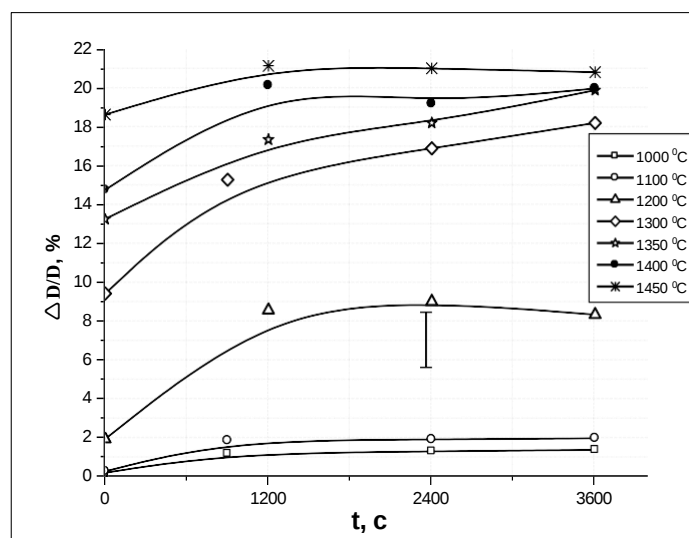
За одержаними результатами можна зробити висновок, що на першій стадії реалізується механізм "рідинного переносу", який зумовлений переносом маси в результаті поверхневої і зернограничної дифузії (див. табл. 2). Механізм поверхневої дифузії є переважаючим при низьких температурах до 1100 °C. Важливу роль відіграє і розмір зерна, оскільки, чим дрібніші вихідні порошки, тим при більш низьких температурах спікання виявляється вплив поверхневої дифузії. Для досліджуваних керметів вплив поверхневої дифузії позначався вже при температурі 1000 °C.



a)



б)



c)

Рис. 2. Кінетика лінійної усадки керметів на основі TiC з 5% (мас.) VC (а); 5% (мас.) VC і TaC (б); 5% (мас.) NbC і TaC (с) з Ni-Cr зв'язкою

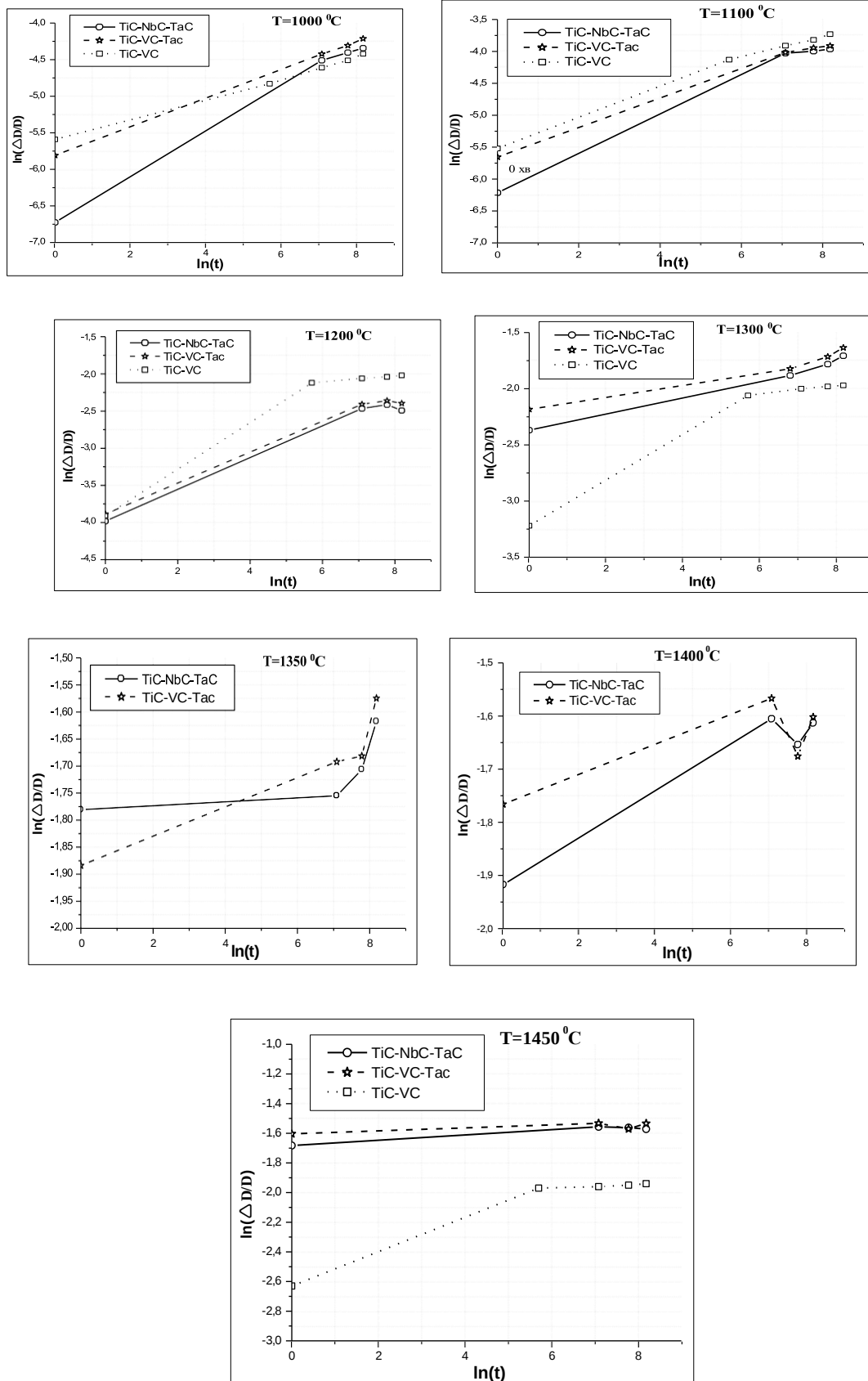


Рис. 3. Залежність $\ln(\Delta D/D)-\ln(t)$ для визначення параметрів рівняння (1)

Таблиця 2

Значення параметра n рівняння (1) і енергії активації спікання керметів

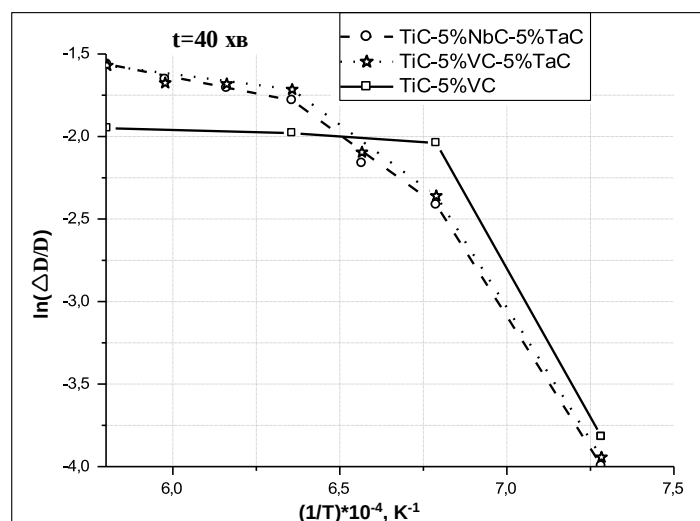
Температура спікання $T, ^\circ\text{C}$	Значення n на різних стадіях спікання							
	Стадії спікання							
	I	II	I	II	III	I	II	III
	TiC-VC-NiCr		TiC-VC-TaC-NiCr			TiC-NbC-TaC-NiCr		
1100	0,25	0,1	0,37	0,1	-	0,43	0,1	-
1200	0,38	0,002	0,33	0,04	-	0,03	0,04	-
1300	0,44	0,002	0,08	0,08	-	0,08	0,08	-
1350	-	-	0,2	0,07	1,57	0,28	0,28	1,29
1400	0,96	0,06	0,21	0,64	0,86	0,33	0,35	0,57
1450	0,88	0,1	0,03	0,29	0,86	0,14	0,18	-

На другій стадії процесу відбувається перекристалізація через рідку фазу, яка здійснюється за механізмом випаровування і конденсації ($n=0,64$) для кермету на основі TiC-VC-TaC при температурі спікання 1400°C ; дифузії по границях зерен ($n=0,35$) і поверхневої дифузії ($n=0,29$) для всіх інших керметів.

Встановлено [4, 5], що при спіканні керметів утворюється кільцева структура. При умові розчинення легуючих карбідів в металах зв'язки це викликає прискорення процесів об'ємної і граничної дифузії в результаті взаємодії дислокацій з надлишковими вакансіями, що сприяє активації процесу спікання.

На третій стадії, яка описується закономірностями твердофазного спікання ($n=0,86$; $1,29$; $1,57$) процес пересичення рідини при перекристалізації через рідку фазу може здійснюватись шляхом розчинення зерен в місцях контакту між ними і рідкою фазою. Але це можливе лише в системах, в яких краєвий кут змочування рівний 0° . В системах TiC-VC-NiCr; TiC-VC(NbC)-TaC-NiCr повного змочування не спостерігається ($\theta=17...23^\circ$), тобто виникають умови для утворення жорсткого карбідного каркасу. Такий каркас утворюється в керметах на потрійній основі. В керметах на основі TiC-VC структура стає крупнозернистою (розмір зерна $5-8\text{ мкм}$) за рахунок коалесценції карбідних зерен. Проте цей фактор відіграє менш помітну роль, порівняно із розчиненням карбідів у металах зв'язки.

Розрахунок енергії активації проводили, користуючись залежністю $\ln(\Delta V/V)-1/T$ (рис. 4). Встановлено, що, наприклад, для сплаву TiC-NbC-TaC-NiCr енергія активації першої стадії процесу спікання значно менша, ніж другої і третьої (35 кДж/моль , 368 кДж/моль , 42 кДж/моль відповідно). Високі значення енергії активації другої стадії свідчать про те, що дана стадія є лімітуючою стадією процесу.

Рис. 4. Залежність $\ln(\Delta D/D)-\ln(t)$ для визначення енергії активації

Висновки. Легування карбіду титану карбідами ванадію, ніобію і танталу є ефективним способом активування процесу спікання керметів, завдяки якому можна знизити температуру спікання, зменшити час витримки при спіканні, сформувати оптимальну дрібнозернисту структуру керметів. Для досліджених керметів фактор розчинності карбідів у металічній зв'язці відіграє вагомійшу роль, порівняно із змочуванням карбідів зв'язкою. З метою запобігання "росту" пресовок при спіканні керметів на потрібній основі потрібно обмежити час витримки до 20 хв. Встановлено, що спікання керметів на основі TiC-VC протікає в дві стадії, а на основі TiC-VC(NbC)-TaC – в три стадії. Запропоновано механізм масопереносу, що поєднує стадії поверхневої та зернограничної дифузії, перекристалізації через рідку фазу та твердофазного спікання з утворенням карбідного каркасу. Розраховано енергії активації на кожній стадії процесу спікання.

Подальші дослідження керметів будуть направлені на формування технологічним шляхом більш дрібнозернистої структури із підвищеними механічними та експлуатаційними властивостями.

The kinetic characteristics of the sintering process of the following cermets: TiC-5VC-18NiCr, TiC-5VC-5TaC-18NiCr, TiC-5NbC-5TaC-18NiCr (Ni:Cr=3:1) as well as the effect of the alloying carbides on the main characteristics of the process are investigated in this paper. It was determined that at all temperatures the shrinkage of the cermets on TiC-VC-TaC base was more active than of those on TiC-NbC-TaC base. The mass-transfer mechanisms on different stages of sintering were also investigated.

Література

1. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – Москва: Металлургия. – 1976. – 527 с.
2. R. Kieffer, R. Meyer. Matériaux durs et carbures métalliques. – Revue de Metallurgie, November, 1977, pp. 637-647.
3. Еременко В. Н. Титан и его сплавы. – Киев: Издательство Академии Наук Украинской ССР. – 1960. – 500 с.
4. Bodrova L., Lazaryuk V., Kramar G. Properties and Composition of the TiC-NbC Based Cemented Carbides. Proceedings 1998 Powder Metallurgy World Congress (Granada, Spain. October 18-22. 1998), vol. 4, pp. 105-109 EPMA, London, 1998.
5. Scale-resistance of the TiC-10NbC-24NiCr hardmetal on air. Bodrova L., Bodrov V., Lazaryuk V. and Mul E. Proceeding European Corrosion Congress '99 (Germany, Aachen, 30 August-2 September 1999), Dechema, p. 66. (№9) 1999.
6. Кислий П. С., Боднарчук Н. И., Боровикова М. С. и др. Керметы. – Киев: Наукова думка, 1985. – 272 с.

Одержано 15.11.03 р.