

УДК 621.762.669.018.95

**С. Ю. Мариненко, Л. Г. Бодрова, Г. М. Крамар,
В. В. Лазарюк** (м. Тернопіль)

Особливості структуроутворення у твердих сплавах на полікарбідній основі

Досліджено структуроутворення сплавів на основі TiC—(VC, NbC, WC) з нікель-хромовою зв'язкою, отриманих традиційною технологією та технологією, що включає додаткову операцію попереднього синтезу карбідів. Сплави досліджено за допомогою металографічного, рентгенівського фазового та мікрорентгеноспектрального методів аналізу. Вивчено процеси формування мікроструктури сплавів в залежності від технології виготовлення та хімічного складу.

Ключові слова: *тверді сплави, полікарбідна основа, мікроструктура, кільцева структура, фазовий склад.*

Вступ. Створення нових марок твердих сплавів на основі TiC для потреб інструментального виробництва ґрунтується на ряді тенденцій, однією з яких є легування карбіду титану карбідами VC, NbC, Mo₂C, WC, тобто шляхом використання полікарбідної основи [1, 2]. Сплави на полікарбідній основі застосовують для заміни вольфрамокобальтових твердих сплавів на операціях чистового та напівчистового точіння, а також для безстружкової обробки. Відомо [3, 4], що введення добавок інших карбідів, які утворюють з TiC неперервний ряд твердих розчинів, позитивно впливає на механічні властивості та жаростійкість сплавів. Особливий інтерес викликає використання карбіду вольфраму не в якості основи, а як легуючого компонента. Його добавки в кількості 5—15 % (за масою) (в межах області розчинності) значно підвищують міцність карбідної основи і сплаву в цілому [5].

У сплавах на основі карбіду чи карбонітриду титану, легуваних іншими карбідами, як правило, утворюється кільцева мікроструктура (серцевина/периферійний шар) карбідної основи [6—9]. У цих сплавах периферійний шар складається з двох підшарів — внутрішнього, який містить метал з більшою густиною, і зовнішнього, де концентрується метал з меншою густиною. У процесі різання ці підшари безпосередньо взаємодіють з оброблюваною поверхнею і є важливим чинником зносу- і термостійкості інструменту. Тому однією з найважливіших проблем надійної і довговічної роботи металорізальних інструментів є керування процесами структуроутворення сплавів. У першу чергу це стосується хімічного складу (виду, кількості та співвідношення карбідів та металічної зв'язки) і розмірів серцевини та периферійного шару карбідних зерен.

У даній роботі приведено результати досліджень мікроструктури сплавів на основі карбіду титану з нікель-хромовою зв'язкою та легуючими добавками карбідів VC, NbC, WC, отриманих різними технологічними методами.

Матеріали та методи. У роботі досліджено сплави на основі TiC з нікель-хромовою зв'язкою, легувані карбідами ванадію, ніобію, вольфраму. В табл. 1 представлено хімічний склад вихідних матеріалів.

© С. Ю. МАРИНЕНКО, Л. Г. БОДРОВА, Г. М. КРАМАР, В. В. ЛАЗАРЮК, 2009

Таблиця 1. Хімічний склад вихідних матеріалів

Матеріал	Вміст елементів, % (за масою)					Стехіометрична формула
	Me	C _{заг.}	C _{вільн.}	O	S	
TiC	79,8	19,5	0,27	0,31	< 0,003	TiC _{0,96}
VC	81,5	17,2	0,8	0,25	< 0,003	VC _{0,88}
NbC	91,2	8,7	0,15	0,03	< 0,003	NbC _{0,74}
WC	93,6	5,95	0,1	0,2	< 0,003	
Ni	99,8	0,03			< 0,003	
Cr	99,8	0,05			< 0,003	

Сплави отримували за різними технологічними схемами, зокрема, класичною технологією (далі А) — шляхом безпосереднього введення карбідів у шихту. Основними операціями технологічного процесу були гомогенізація, пресування, спікання. Технологічні параметри процесу: питомий тиск пресування — 120—200 МПа, вакуум — 10^{-3} мм. рт. ст., $T_{сп} = 1450$ °С, час витримки — 40 хв. Інша технологія (далі Б) передбачала введення твердих розчинів карбідів у шихту після їх попереднього синтезу при температурі 1600 °С протягом двох год. У табл. 2 приведено хімічний склад сплавів, що досліджували, та вказано технологію, за якою вони отримані.

Таблиця 2. Хімічний склад сплавів

TiC	Вміст компонентів, % (за масою)					Технологія отримання
	VC	NbC	WC	Ni	Cr	
67	5	5	5	13,5	4,5	А
67	5	5	5	13,5	4,5	Б
62	5	5	10	13,5	4,5	А
62	5	5	10	13,5	4,5	Б
57	5	5	15	13,5	4,5	А
57	5	5	15	13,5	4,5	Б

Структуру сплавів досліджували за допомогою металографічного мікроскопа “Неофот” при збільшенні в 1350—2000 разів, а також на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106. Мікрорентгеноспектральний якісний та кількісний аналізи проводили на скануючому електронному мікроскопі “Карл Цейс 50 XVP”. Рентгенівський фазовий аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 в $CuK\alpha$ -випромінюванні.

Результати досліджень. Рентгенівським фазовим аналізом встановлено [10], що основною фазою досліджуваних сплавів є складний карбід (Ti, V, Nb, W, Cr)C. Період ґратки чистого TiC — 0,4324 нм, VC — 0,4182 нм, NbC — 0,4469 нм, (Ti, V, Nb)C — 0,4363 нм. Легування сплаву карбідом вольфраму приводить до зменшення періоду ґратки карбиду титану до 0,43099 нм внаслідок зміни співвідношення атомів W, Nb, V, Ti в металічній підґратці твердого розчину при розчиненні цих елементів у ґратці TiC. Починаючи з 1350 °С період ґратки є практично однаковим, що свідчить про утворення стабільної карбідної фази. Крім того, в сплавах наявні карбіди хрому, титану, вольфраму, нікелю, подвійного карбиду (Ti, Nb)C та чистого нікелю.

На рис. 1 показана мікроструктура сплавів на основі TiC—5VC—5NbC з різним вмістом WC , одержаних за технологіями А і Б.

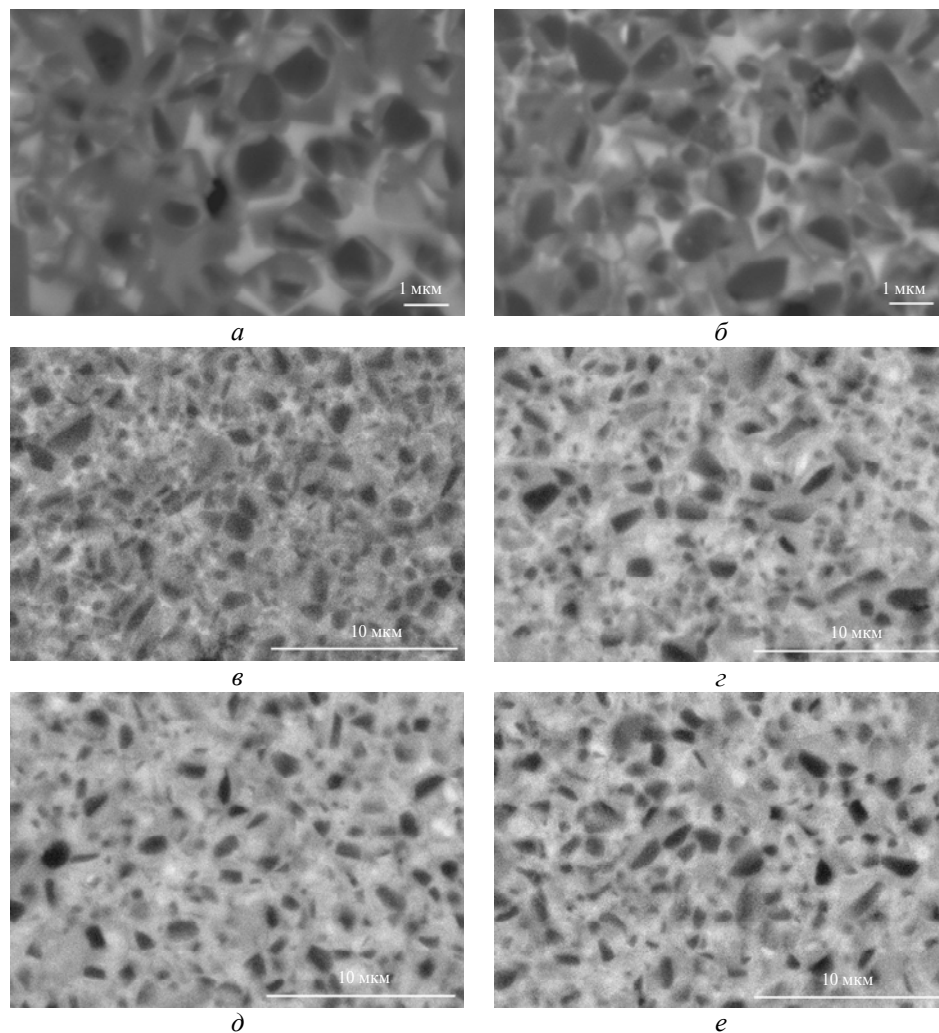


Рис. 1. Мікроструктура сплавів $\text{TiC—5VC—5NbC—18NiCr}$, легованих WC , отриманих за технологіями А (*a, в, д*) і Б (*б, г, е*); вміст карбіду вольфраму — 5 (*a, б*), 10 (*в, г*), 15 (*д, е*) % (за масою).

Для всіх сплавів характерна дрібнозерниста мікроструктура з розміром зерна менше 2 мкм. Встановлено, що мікроструктура має типову для сплавів на основі карбіду титану кільцеву будову зерна — серцевину та периферійний шар і рівномірно розподілену зв'язку, однак відзначається певними особливостями. Карбід вольфраму суттєво впливає на характер мікроструктури. Розмір зерна в цих сплавах зменшується з 1,8 до 1—1,2 мкм. Конфігурація карбідних зерен також змінюється — значно зростає кількість гострокутових границь. Сплави, отримані за технологією Б, зберігають загальний характер мікроструктури, але відрізняються більшою дисперсністю зерен та меншою товщиною прошарків зв'язки (рис. 1, *б, г, е*). Враховуючи той факт, що кут краєвий змочування в системі TiC—VC—Ni складає 23° , а в системах $(\text{WC, NbC})—\text{VC—Ni}$ зменшується до нуля [11], можна припустити, що зміна

дисперсності структури, очевидно, пов'язана як зі збільшенням загального часу розмолу, так і зі збільшенням в присутності карбіду вольфраму змочуваності карбідної основи металічною зв'язкою та зменшенням росту зерна в процесі спікання внаслідок бар'єрної дії збагаченого вольфрамом внутрішнього периферійного шару.

На рис. 2, 3 показано області сканування та елементи типової мікроструктури при мікрорентгеноспектральному аналізі, а в табл. 3 приведено дані кількісного розподілу елементів у фазах сплавів, отриманих за різними технологіями.

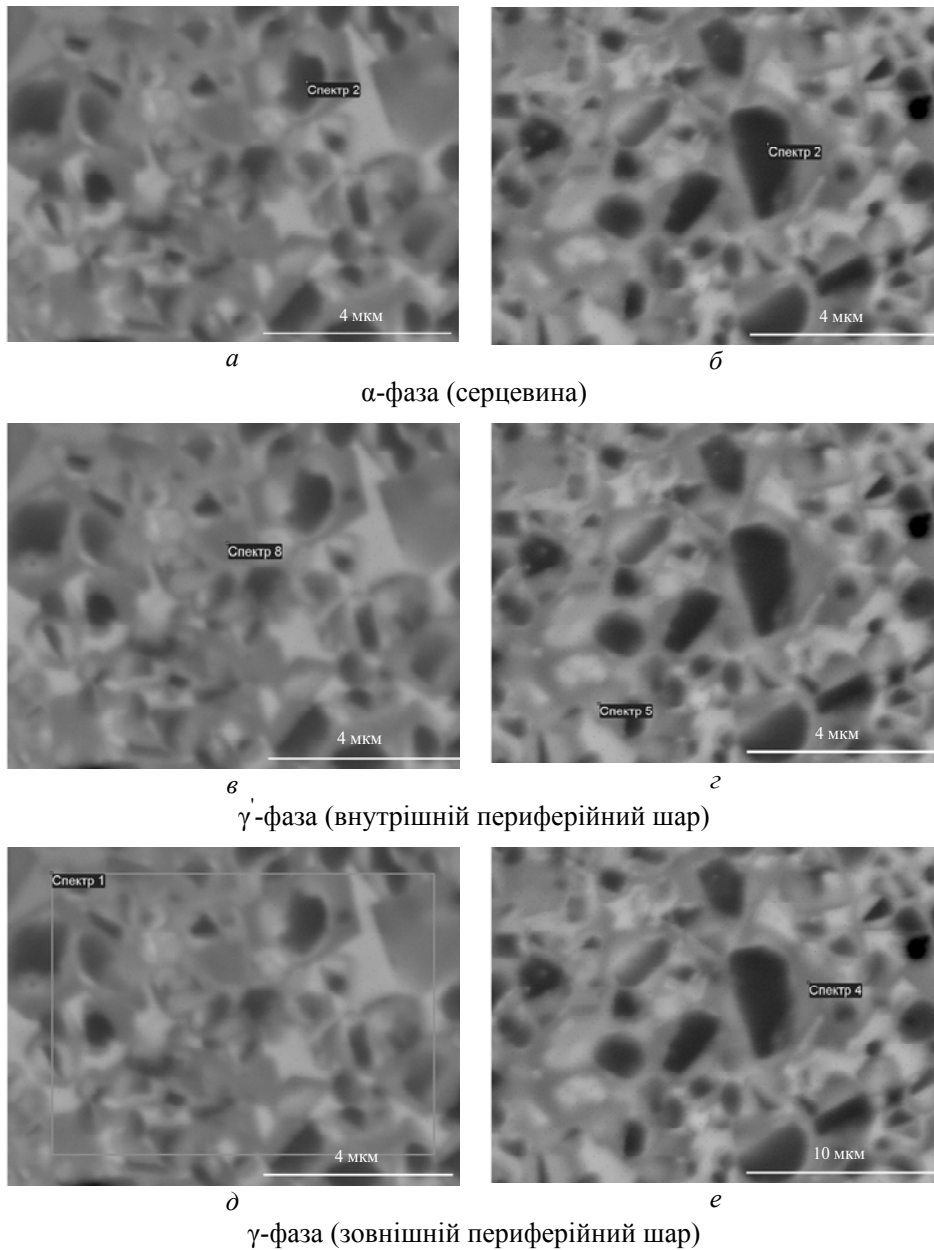


Рис. 2. Области сканування при мікрорентгеноспектральному аналізі сплавів TiC—5VC—5NbC—5WC—18NiCr, отриманих за технологіями А (*а*, *в*, *д*, *є*, *з*) і Б (*б*, *г*, *е*, *ж*, *і*).

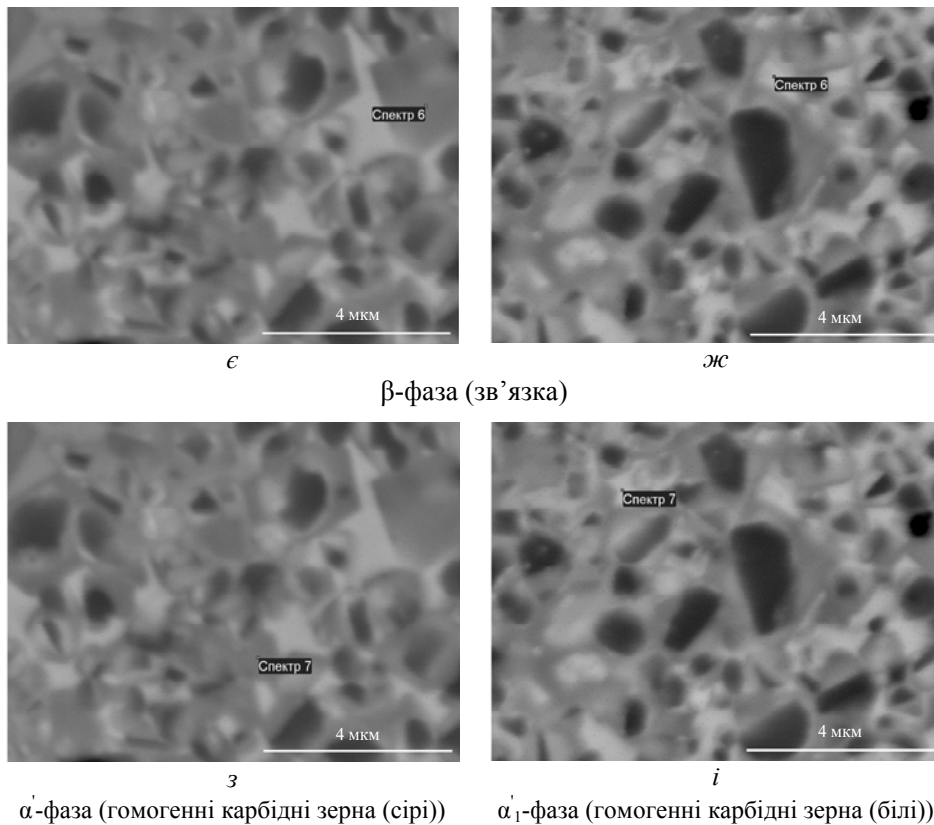


Рис. 2. (Продовження).

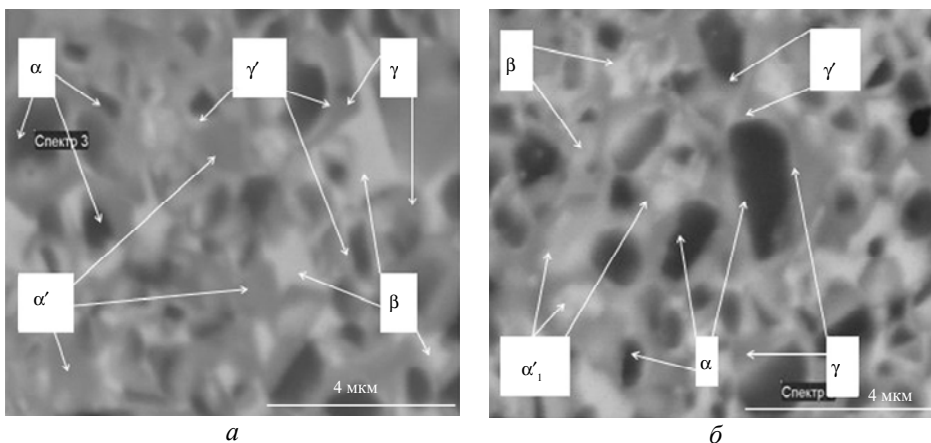


Рис. 3. Елементи типової мікроструктури сплавів TiC—5VC—5NbC—5WC—18NiCr, отриманих за технологіями А (а) і Б (б).

Виявлено чотири типи карбідних зерен: чорна серцевина—біле кільце—сіре кільце, чорна серцевина—сіре кільце, сірі гомогенні карбідні зерна, білі гомогенні карбідні зерна.

Чорну серцевину ідентифіковано як α -фазу, що містить, в основному, часточки вихідного TiC, який не розчинився в процесі спікання. Крім карбиду титану в ній розчиняється невелика кількість V, Nb, W, що підтверджується даними кількісного розподілу елементів у фазах (табл. 3).

Таблиця 3. Кількісний розподіл елементів, % (ат.), у фазах сплавів зі вмістом 5 % (за масою) WC, отриманих за різними технологічними варіантами

Фаза, колір	Ti	V	Nb	W	C	Ni	Cr
Технологія А							
α , чорний	43,50	3,14	1,89	1,71	47,19	1,15	1,42
γ' , світло-сірий	37,56	3,18	1,83	1,76	46,79	4,31	4,57
γ , темно-сірий	34,93	2,68	1,59	1,55	47,99	7,05	4,21
β , світлий	12,69	1,32	0,46	0,87	41,17	39,17	4,32
α' , сірий	45,80	2,39	1,50	1,42	46,07	1,78	1,03
Технологія Б							
α , чорний	42,72	0,84	0,50	0,71	54,43	0,54	0,26
γ' , світло-сірий	30,35	3,37	2,20	2,08	44,73	11,48	5,79
γ , темно-сірий	39,04	2,26	1,18	1,24	54,49	1,34	0,45
β , світлий	12,92	2,39	1,12	1,37	54,81	23,16	3,92
α'_1 , білий	34,45	3,12	1,76	1,82	54,42	3,37	1,07

Біле кільце або внутрішній периферійний шар — це γ' -фаза, що являє собою твердий розчин на основі TiC не лише металів легуючих карбідів, але й металів зв'язки — нікелю і хрому (див. табл. 3). Цей шар збагачений вольфрамом — 1,76 % (ат.) (технологія А), 2,08 % (ат.) (технологія Б). На відміну від сплавів без карбіду вольфраму, в яких внутрішнього периферійного шару не виявлено [2, 12], в сплавах, легованих WC, його товщина зростає з 0,1—0,2 до 0,5—0,6 мкм при збільшенні вмісту WC з 5 до 15 % (за масою).

Сіре кільце або зовнішній периферійний шар — це γ -фаза — твердий розчин на основі TiC із меншою кількістю металів легуючих карбідів, особливо вольфраму, який також містить Ni і Cr. У сплавах, отриманих за технологією А, кількість Ni і Cr у цій фазі достатньо висока — 7,05 і 4,21 % (ат.) відповідно, а в сплавах, отриманих за технологією Б, їх вміст зменшується до 1,34 і 0,45 % (ат.).

Гомогенні карбідні зерна сірого кольору — α' -фаза — мають, як правило, значно менший розмір, ніж карбідні зерна першого і другого типу, в яких є периферійні шари (0,6—0,9 і 1—1,6 мкм відповідно). У сплавах, отриманих шляхом безпосереднього введення карбідів у шихту в цьому твердому розчині на базі TiC найвищий (45,8 % (ат.)) вміст титану, кількість металів легуючих карбідів (V, Nb, W) знаходиться на рівні γ -фази, в невеликій кількості присутні Ni і Cr.

Особливістю сплавів, отриманих за технологією Б, є наявність білих карбідних зерен — α'_1 -фази, в якій при малій кількості Ti (34,45 % (ат.)) виявлено підвищений (до 1,82 % (ат.)) вміст вольфраму. Фази, збагачені вольфрамом (α'_1 і γ'), виявляються під мікроскопом більш світлими, ніж фази з високим вмістом титану, що узгоджується з даними [5].

Наявність двох-, трьохзонної структури карбідних зерен свідчить про дифузію металів легуючих карбідів та хрому зі зв'язки в TiC. Крім цього, має місце зустрічна дифузія вольфраму, ванадію, ніобію та титану в металічну зв'язку. Відомо [11], що швидкість розчинення WC у Ni вища, ніж TiC. Відношення Ti до W в твердому розчині (Ti,W)C імовірно визначається відношенням швидкостей розчинення WC до TiC в Ni під час низькотемпературної

твердофазної стадії спікання. Із швидкістю та межею розчинення карбідів у зв'язці пов'язаний вміст компонентів у γ - та γ' -твердих розчинах. Оскільки межа розчинення WC при температурі, коли формується γ' -розчин, досягається швидше, ніж при температурі утворення твердого γ -розчину, то вміст W в γ' -розчині вищий, ніж у γ -розчині. Формування кільця, яке росте за механізмом розчинення-осадження, перешкоджає росту і коалесценції карбідних зерен під час спікання.

У сплавах, отриманих спіканням в умовах рідкої фази, остаточний склад зв'язки залежить, в першу чергу, від взаємної розчинності фаз під час спікання. Межа розчинності карбіду вольфраму в нікелі складає 12 % (за масою), стільки ж — карбіду хрому, карбіду ванадію — 7 % (за масою), карбіду титану — 5 % (за масою), карбіду ніобію — 3 % (за масою) [11]. Зв'язку (β -фаза) ідентифіковано як твердий розчин титану, хрому, ніобію, вольфраму на базі нікелю з гранецентрованою кубічною ґраткою. Це підтверджується даними кількісного аналізу (табл. 3) та якісного розподілу елементів у фазах (рис. 4). У металічній зв'язці виявлено вуглець, що в поєднанні з даними рентгенівського аналізу дає можливість говорити про утворення карбідів нікелю та хрому, тобто має місце дисперсійне зміцнення зв'язки.

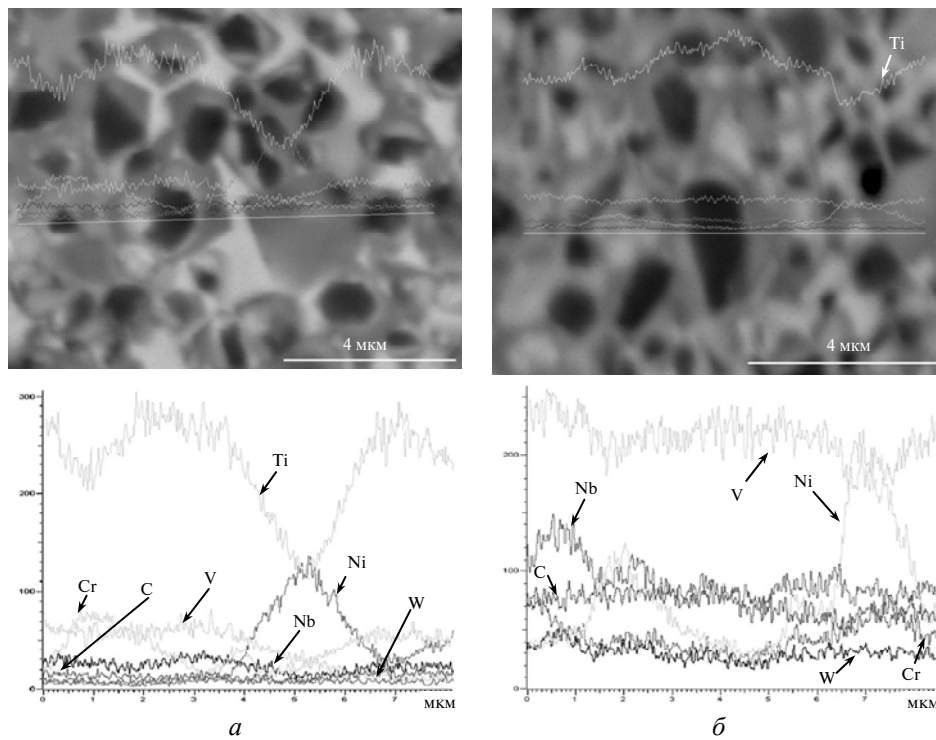


Рис. 4. Мікроструктура та розподіл елементів по лінії сплавів TiC—5VC—5NbC—5WC—18NiCr, отриманих за технологіями А (а) і Б (б).

Висновки

Проведено дослідження впливу карбіду вольфраму на мікроструктуру сплавів TiC—5VC—5NbC—18NiCr. Встановлено, що мікроструктура зберігає кільцевий характер, проте має деякі особливості. Периферійний шар, на відміну від сплавів без карбіду вольфраму, при введенні останнього складається з двох підшарів, які відрізняються за хімічним складом та розмірами. Виявлено збагачений вольфрамом внутрішній периферійний шар. Запропо-

новано механізм впливу карбіду вольфраму на структуроутворення в сплавах, що полягає у формуванні кільця, яке перешкоджає подальшому росту і коалесценції карбідних зерен. Сплави, отримані за технологією, що включає операцію попереднього синтезу карбідів, зберігають загальний характер мікроструктури, але відрізняються більшою дисперсністю зерен та меншою товщиною прошарків зв'язки. Особливістю таких сплавів є наявність білих карбідних зерен — α' -фази, ідентифікованої як складний твердий розчин на основі TiC, в якій при малій (34,45 % (ат.)) кількості Ti виявлено підвищений (до 1,82 % (ат.)) вміст вольфраму.

1. *Киффер Р., Бензевский Ф.* Твердые материалы. — М.: Металлургия, 1968. — 384 с.
2. *Bodrova L., Kramar G.* The microstructure of titanium and vanadium carbide based hard alloys // Proc. of the EURO PM'99 Conf. on Advances in Hard Materials Production, Turin, Italy, 1999. — Turin, 1999. — P. 269—276.
3. *Самсонов Г. В., Упадхья Г. Ш., Нешпор В. С.* Физическое материаловедение карбидов. — Киев: Наук. думка, 1974. — 456 с.
4. *Холлек Х.* Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. — М.: Металлургия, 1988. — 318 с.
5. *Bodrova L., Kramar G., Lazaryuk V. et al.* Polycarbide based hard alloys: properties and application // Proc. of the Third Int. Conf. on Powder Metallurgy RoPM-2005, Cluj-Napoca, Romania, 2005. — Sinaia, Romania, 2005. — P. 255—261.
6. *Li Y., Liu N., Zhang X., Rong C.* Effect of WC content on the microstructure and mechanical properties of (Ti,W)(C,N)—Co cermets // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2008. — 26, N 1. — P. 33—40.
7. *Bellosi A., Medri V., Monteverde F.* Processing and properties of Ti(C,N)—WC-based materials // J. Amer. Ceram. Soc. — 2001. — 84, N 11. — P. 2669—2676.
8. *Jung J., Kang S.* Effect of ultra-fine powders on the microstructure of Ti(C,N)—xWC—Ni cermets // Acta Materialia. — 2004. — 52, N 6. — P. 1379—1386.
9. *Chao S., Liu N., Yuan Y. P. et al.* Microstructure and mechanical properties of ultrafine Ti (C,N)-based cermets fabricated from nano/submicro starting powders // Ceram. Int. — 2005. — 31, N 6. — P. 851—862.
10. *Бодрова Л. Г., Крамар Г. М., Лазарюк В. В., Мариненко С. Ю.* Рентгеноструктурні дослідження твердих сплавів на полікарбідній основі // Вісн. Терноп. держ. техн. ун-ту. — 2006. — № 3. — С. 34—42.
11. *Кислый П. С., Боднарчук Н. И., Боровикова М. С. и др.* Керметы. — Киев: Наук. думка, 1985. — 272 с.
12. *Bodrova L., Lazaryuk V., Kramar G.* Properties and composition of the TiC—NbC based cemented carbides // Proc. of the 1998 Powder Metallurgy World Congress, Granada, Spain, 18—22 Oct., 1998. — Granada, Spain: EPMA, 1998. — Vol. 4. — P. 105—109.

Тернопільський державний технічний ун-т
ім. Івана Пулюя

Надійшла 16.07.08