

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА TiC-NiTi В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В КАРБИДЕ ТИТАНА И ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЕ ТИТАНА МОЛИБДЕНОМ

П.В. Бурков, С.Н. Кульков

В настоящей работе исследовано влияние содержания углерода в карбидной фазе на формирование структуры, фазового состава и свойств сплава TiC_x-NiTi. Изложены результаты исследования структурообразования композиционного материала TiC-NiTi при частичной замене титана молибденом. Установлены закономерности сплавообразования в зависимости от концентрации молибдена в карбиде титана.

Непрерывное совершенствование технологических процессов изготовления твердых сплавов на основе карбида титана и все возрастающая дефицитность вольфрама делают направление в применении карбида титана как замены карбида вольфрама весьма перспективным. Для создания безвольфрамовых твердых сплавов используют двойные карбиды в качестве твердой фазы сплавов, с применением которых повышается пластичность сердцевины карбидного зерна [1]. Создание новых твердых сплавов осуществляется различными методами: одним из методов является пластифицирование карбида титана введением в него соответствующих добавок, например, молибдена; другим – использование карбида титана с уменьшенным содержанием связанного углерода [2, 3].

Целью данной работы является изучение структуры, фазового состава и свойств

композиционного материала TiC-NiTi в зависимости от содержания углерода в карбиде титана и частичной замены титана молибденом в карбиде титана.

Материал и методика эксперимента

Порошки карбидов титана спекали при температуре 2023 К в вакууме, гелии или аргоне. Состав синтезированного карбида контролировали с помощью химического анализа на азот, кислород, а параметр решетки карбида титана определяли рентгеноструктурным анализом (табл. 1).

Шихтовку сплава рассчитывали исходя из соотношения: 80 масс. % твердой фазы – 20 масс. % связующей фазы. Приготовление смесей проводили по технологии производства сплава ТН–20 [4]. Две смеси, состоящие из компонентов TiC_x и NiTi, (Ti, Mo)C и NiTi, загружали отдельно в лабораторные мельницы,

Таблица 1 – Состав карбида, определенный по параметру решетки [5]

TiC _x	0,96	0,75	0,7	0,65	0,6	0,57	0,53
Параметр решетки, нм	0,4326	0,4324	0,4319	0,4317	0,4314	0,4309	0,4304
Примечание: Содержание кислорода в наиболее дефектных препаратах не превышало 0,2 мас. %, а свободного углерода 0,27 мас. % (TiC _{0,96})							

Таблица 2 – Аттестационные характеристики порошков (Ti, Mo)C

Твердосплавная смесь				
Шихтовка, %	C _{общ.} , %	C _{св.} , %	S _{уд} ×10 ³ , м ² /кг	d _{ср.} , ×10 ⁻⁶ м
TiC – 99,0; Mo – 1,0	17,35	0,31	8,36	0,126
TiC – 94,0; Mo – 6,0	16,52	0,33	9,76	0,107
TiC – 90,0; Mo – 10,0	16,28	0,18	8,18	0,128
TiC – 85,0; Mo – 15,0	16,18	0,23	7,58	0,139
Структурные характеристики исходного порошка TiC: C _{общ.} – 19,4%; C _{св.} – 0,38%; S _{уд} ×10 ³ – 0,409 м ² /кг; d _{ср.} – 2,27мкм				

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА TiC-NiTi В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В КАРБИДЕ ТИТАНА И ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЕ ТИТАНА МОЛИБДЕНОМ

имеющих футеровку и шары из стали ШХ15СГ в соотношении шары: смесь – 8:1, и активировали путем совместного размола в течение 48 ч.

Исследование структурных характеристик твердого раствора (Ti, Mo)C проводили по результатам рентгеноструктурного анализа [6-7]. Исходные характеристики порошков (Ti, Mo)C представлены в таблице 2.

Образцы для исследований готовили двумя способами: жидкофазным спеканием и горячим прессованием. Спекание образцов проводили в вакуумной печи СШВ-1.2,5/25И1, горячее прессование – на установке, собранной на базе МШЛТ-1 для диффузионной сварки.

Спекание проводили по следующим режимам: жидкофазное спекание – нагрев до температуры спекания $T = 1573\text{--}1673\text{ K}$ со скоростью $0,18\text{ K/c}$, выдержкой в течение $3,6\text{ кс}$ и охлаждение с печью; горячее прессование – нагрев до температуры спекания $T = 1623\text{--}1723\text{ K}$ со скоростью $1,3\text{ K/c}$, с последующей выдержкой при температуре спекания в течение $0,6\text{--}4,2\text{ кс}$ при одновременном приложении давления прессования $15\text{--}55\text{ МПа}$ и дальнейшим охлаждением с печью.

Определяли плотность, твердость и предел прочности при изгибе. Средний размер зерна TiC устанавливали путем металлографических исследований на изготовленных шлифах образцов. Пористость во всех случаях определяли по шкалам ASTM и ГОСТ.

Характер разрушения исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе ЭММА-2 с использованием угольных реплик.

Результаты и обсуждение

В системе TiC_x-NiTi при полном растворении интерметаллида NiTi и в результате реакции с карбидом титана в расплаве NiTi происходит изменение состава материала связующей фазы с образованием интерметаллического соединения Ni₃Ti [4].

В зависимости от содержания углерода в TiC_x можно выделить три интервала: при $x > 0,7$ связующая фаза представляет собой интерметаллическое соединение Ni₃Ti, при $x = 0,6\text{--}0,7$ связующая фаза представляет собой интерметаллическое соединение NiTi, при $x \leq 0,6$ связующая фаза представляет собой интерметаллическое соединение Ti₂Ni (рисунок 1, 2).

Во всех трех интервалах после спекания происходит изменение состава как твердой фазы, так и связующей фазы.

По результатам металлографического анализа (рис. 2) видно, что в этих сплавах образуется непрерывный карбидный каркас и агрегаты зерен. Но в сплаве, у которого значение соотношения C/Ti = 0,65 карбидные зерна равномерно окружены связующей фазой. При снижении соотношения C/Ti в карбиде титана возрастает склонность к росту зерна, образованию агрегатов зерен и карбидного каркаса. При соотношении C/Ti = 0,53 наблюдается формирование карбидного каркаса. Этот факт ранее был обнаружен при спекании системы TiC_x-Ni [8].

В первом интервале начинается процесс образования агрегатов зерен карбидной фазы, путем укрупнения зерен за счет слияния мелких. Во втором интервале изменение структуры продолжается: вначале образуются

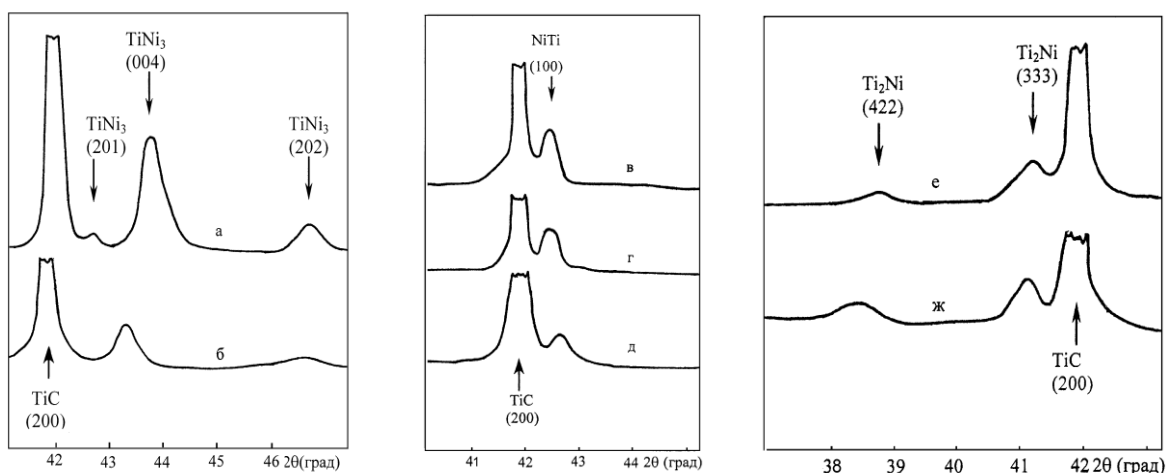


Рисунок 1 – Фрагменты дифрактограмм сплавов TiC_x - NiTi вблизи отражения (200) TiC: а) $x=0,96$; б) $x=0,75$; в) $x=0,70$; г) $x=0,65$; д) $x=0,60$; е) $x=0,57$; ж) $x=0,53$

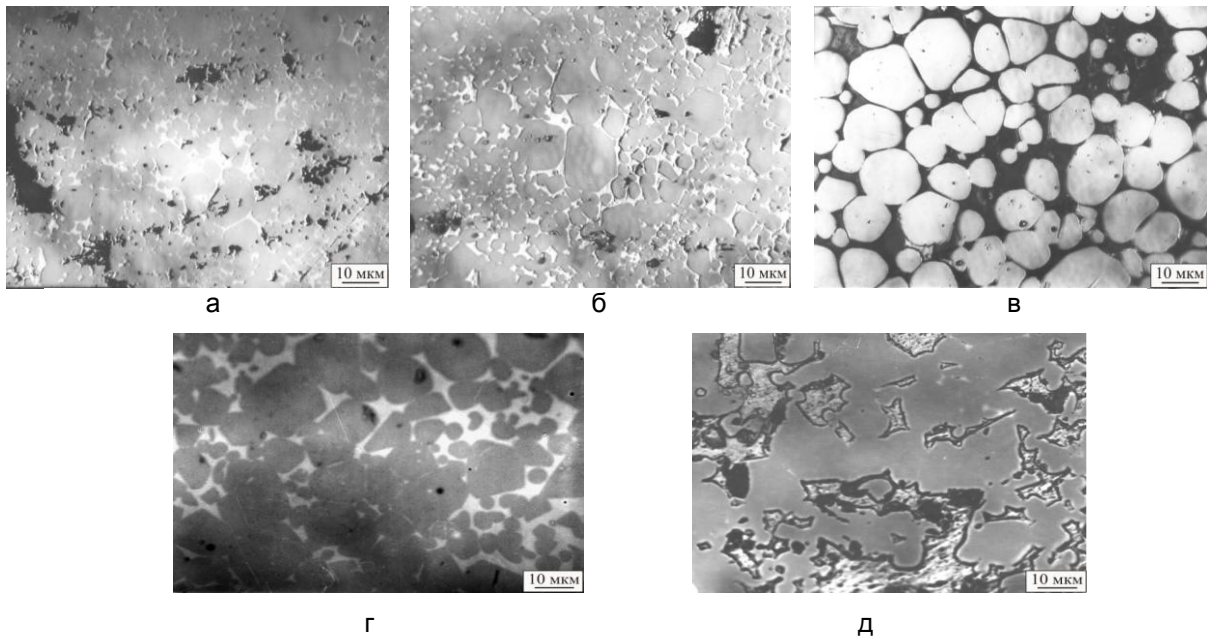


Рисунок 2 – Структура сплавов TiC_x-NiTi : а) $x=0,96$; б) $x=0,75$; в) $x=0,65$; г) $x=0,60$; д) $x=0,53$

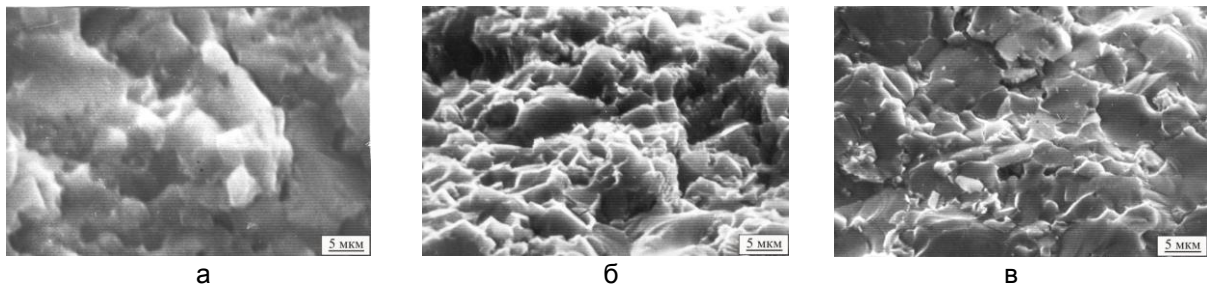
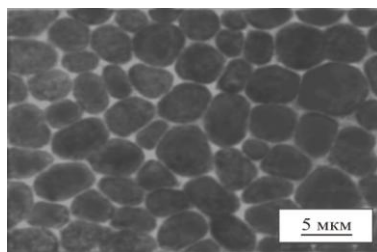


Рисунок 3 – Микроснимки изломов сплавов $TiC_x - NiTi$: а) $x = 0,96$; б) $x = 0,65$; в) $x = 0,57$

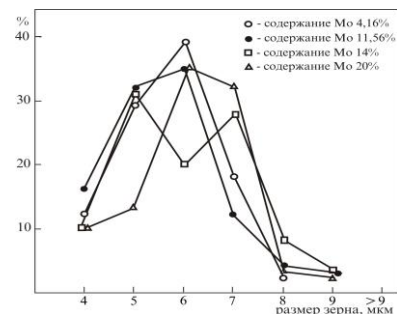
ся крупные карбидные зерна, затем происходит их коагуляция. В сплаве с соотношением $C/Ti = 0,65$ карбидное зерно является наименьшим в интервале и имеет округлую форму в отличие от сплавов с соотношением $C/Ti = 0,7$ и $0,6$. В третьем интервале завершается процесс формирования карбидного каркаса.

Влияние связующей фазы на разруше-

ние твердого сплава в различных интервалах соотношений C/Ti показано на изломах сплавов (рис. 3). В первом интервале (рис. 3а) поверхность разрушения характеризуется наличием выступов и впадин от карбидных зерен, которые определяют хрупкость этого сплава, причем поры, попавшие на пути распространения трещины, способствуют хрупкому разрушению, а излом можно классифи-



а



б

Рисунок 4 – Микроструктура сплава, полученного на основе сложного $(Ti, Mo)C$ карбида с содержанием 1 % Мо (а) и распределение зерен карбидной фазы TiC по фракциям, в зависимости от содержания молибдена в сплаве (б)

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА TiC-NiTi В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В КАРБИДЕ ТИТАНА И ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЕ ТИТАНА МОЛИБДЕНОМ

Таблица 3 – Результаты металлографического исследования титано-молибденовых твердых сплавов с содержанием молибдена 4 – 20%

Содержание Мо в карбиде, титана %	Содержание пор до 50 мкм	Количество пор размером свыше 100 мкм	Распределение фаз	Распределение зерен по классу зернистости, %						
					5	6	7	8	9	10
4,16	A 0,4	–	Равномерное 0,5 – 0,5	α	28	32	25	14	03	
				γ	12	29	39	18	02	
5,1	A 0,2	–	Равномерное 0,5 – 0,5	α	34	38	21	07		
				γ	12	19	39	23	06	01
5,81	A 0,4	–	Равномерное 0,8 – 0,8	α	38	34	26	02		
				γ	11	21	22	34	11	01
7,2	A 0,8	–	Равномерное 0,5 – 1,5	α	32	35	12	01		
				γ	11	19	34	24	11	01
8,75	B 0,2	–	Равномерное 0,8 – 0,8	α	31	42	24	03		
				γ	9	25	36	25	05	
11,56	A 0,4	1 - 200	Равномерное 0,8 – 0,8	α	36	43	20	01		
				γ	16	32	25	12	04	01
14,06	B 0,2	–	Неравномерное 0,5 – 0,8	α	39	42	18	01		
				γ	10	31	20	28	08	03
20,0	A 0,6	–	Неравномерное скопление озерк. формы 0,8 – 0,8	α	37	36	18	09		
				γ	10	13	35	32	8	2

цировать как интеркристаллитный. Во втором интервале (рис. 3б) излом интеркристаллитный. Темные пятна неправильной формы являются следами карбидов, вырванных из связующей фазы. Гребешки частично напоминают сотовую структуру. В третьем интервале (рис. 3в) излом транскристаллитный. На рисунке видны сrostки крупных карбидных зерен, по которым и произошел скол. При этом и соседние карбидные зерна раскололись, также присутствуют мелкие карбидные зерна. Препятствием распространению трещины связующая фаза не оказывает.

При добавлении в твердый сплав молибдена металлографическими исследованиями обнаружено, что основная масса (30-40%) карбидных зерен имеет размеры 5-6 мкм (рис. 4, табл. 3). На рентгенограммах сплавов с содержанием молибдена более 5 масс. % отмечается присутствие фазы Mo₂C (рис. 5). Распределение цементирующей фазы между зернами однородное.

Проведенные исследования спеченных образцов подтвердили предположение о том, что в партиях сплава, показавших при испытаниях высокую хрупкость после спекания при температурах 1653-1673 К, происходит распад твердого раствора (Ti, Mo)C с появлением на рентгенограммах (рис. 5) четко определяемых фаз TiC и Mo₂C. Связующая фаза этих образцов находится в виде интерметал-

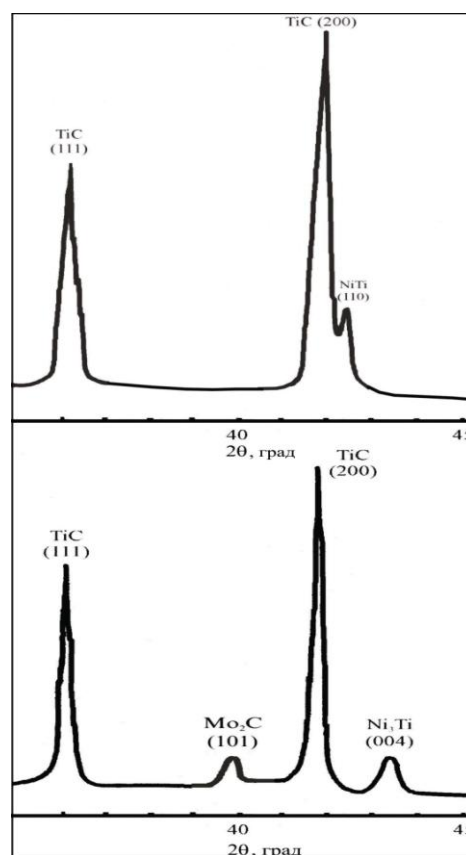


Рисунок 5 – Фрагменты рентгенограмм сплава 80% (Ti, Mo)C–20% NiTi, содержание молибдена 1% (а), 15% (б)

Таблица 4 – Физико-механические свойства сплава (Ti, Mo)C

ρ , т/м ³	HRA	$\sigma_{изг}$, МПа	$O_{общ}$, %	$d_{ср}$, $\times 10^{-6}$ м
5,06	92,3	960	0,63	2,20
5,15	92,1	843	0,66	1,91
5,35	91,1	784	0,69	1,78
5,48	91,2	686	0,69	1,65

лического соединения Ni₃Ti.

Из результатов исследований образцов методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что морфология зерен всех образцов разнообразна от правильной геометрической формы до округлой. Всем образцам характерна разнотернистость. Образцы, показавшие наиболее высокие физико-механические свойства, имели более однородную структуру зерен и равномерное распределение связки по сравнению с теми образцами, которые характеризовались более низкими прочностными свойствами.

На рис. 6 представлены зависимости пределов прочности при сжатии и изгибе, а также твердости и пористости сплавов. Изменения в фазовом составе связки от Ni₃Ti до

Ti₂Ni и в формировании структуры приводят к образованию на кривых зависимостей максимумов в районе соотношения C/Ti = 0,6–0,7.

В табл. 4 приведены результаты химического анализа и физико-механические свойства полученного сплава. Из данных табл. 4 следует, что предел прочности при изгибе в партиях сплава с содержанием молибдена в пределах до 5 масс. % имеет максимальные значения, т.е. эти значения находятся в диапазоне 900–1100 МПа при твердости 92±92,3 HRA. Увеличение содержания молибдена до 20 масс. % приводит к снижению предела прочности при изгибе до значений 400–600 МПа. Следует отметить, что при увеличении содержания молибдена в смеси более 5 масс. % происходит снижение твер-

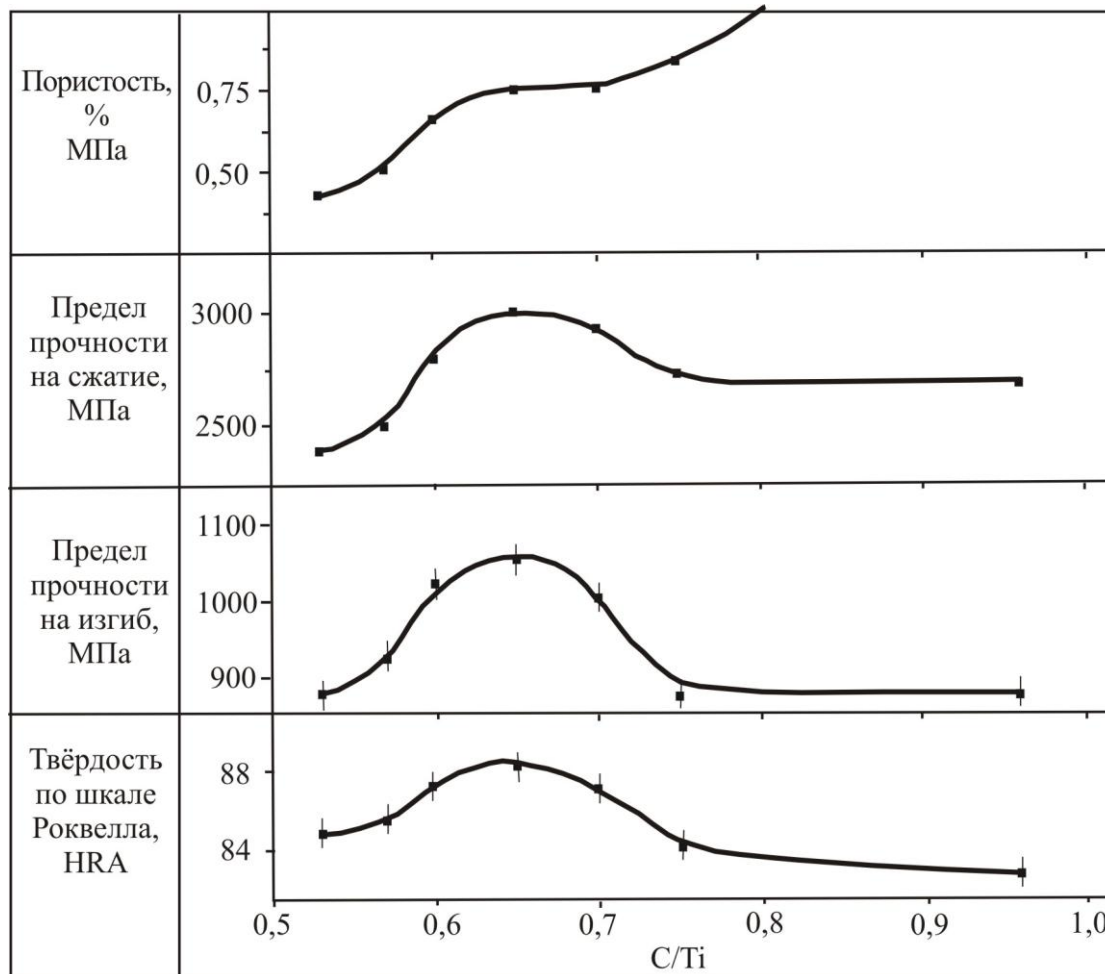


Рисунок 6 – Зависимости механических свойств и пористости сплава TiC_x-NiTi от соотношения C/Ti в карбиде титана

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА TiC-NiTi В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В КАРБИДЕ ТИТАНА И ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЕ ТИТАНА МОЛИБДЕНОМ

дости сплава при сохраняющейся его мелкозернистой структуре.

Заключение

Применяя карбид титана достехиометрического состава можно получить в системе TiC_x-NiTi сплав с никелидом титана в качестве связующей фазы, что обеспечивает повышение механических свойств композиционного материала, твердость и прочность на изгиб которых соответственно составляют 88 HRA и 1100 МПа.

Показано, что использование молибдена в сложном карбиде позволяет получить композиционный материал с мелкозернистой однородной структурой. Установлено, что легирование молибденом в количестве до 5 масс. % приводит к возрастанию твердости и составляет 92...92,3 HRA.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш. Физическое металловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974. – 435 с.
2. Кушталова И.П., Ускович Д.П., Ристич М.М. Роль прочности и пластичности туго-

плавких соединений в создании абразивов и твердых сплавов // Гласн. хем. друштва, Белград. – 1983. – Т.43. – № 3. – С.63-69.

3. Бурков П.В. Исследование свойств безвольфрамового твердого сплава при частичной замене титана молибденом // Перспективные материалы.–2002.–№3.–С.61-66.

4. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.

5. Липеон Г., Стипл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972. – 384 с.

6. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.

7. Горбачева Т.Б. Рентгенография твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 203 с.

8. Мередис Б. Спекание TiC в присутствии жидкой фазы // Порошковая металлургия. – 1974. – №6. – С. 12-16.

Томский политехнический университет