

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОЛИБДЕНА НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВОЙНОГО КАРБИДА (Ti, Mo)C

П.В. Бурков, С.Н. Кульков

В работе определен оптимальный состав и условия получения двойного карбида (Ti, Mo)C. Методами рентгено- и нейтронографии показано, что двойной карбид (Ti, Mo)C однофазен при содержании молибдена до 15% по массе. Установлено, что из-за незначительных различий в периодах решетки TiC и (Ti, Mo)C не возникает больших микроискажений $\pm (\Delta a/a)$ на границе TiC и (Ti, Mo)C в структуре твердого сплава.

Добавление молибдена в безвольфрамовые твердые сплавы на основе карбида титана является одной из основных технологий производства твердых сплавов. В промышленной технологии производства безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана использование двойных карбидов в качестве твердой фазы сплавов предназначено для повышения пластичности сердцевин карбидного зерна [1]. При проведении сравнительных исследований карбида титана и титаномолибденового карбида, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и путем вакуумной карбидизации с помощью ультразвукового резонансного метода обнаружено снижение модуля упругости в образцах, содержащих сложный титаномолибденовый карбид до 20 масс. % [2, 3]. Фрактургическими исследованиями установлено преимущественно транскристаллитное разрушение образцов содержащих сложный карбид титана и молибдена.

Наилучшие результаты при получении безвольфрамового сплава с легированием молибденом получены при введении молибдена в три стадии: около 20 масс. % от общего количества в смесь для карбидизации; порядка 40 масс. % от общего количества в готовый карбид путем плакирования раствором парамолибдата аммония с последующим выпариванием и восстановлением – карбидизацией при 1000°C в потоке водорода; остальное в процессе мокрого размола смеси. При этом существенно сокращается время размола, а прочность сплава повышается в 1,5–1,6 раза без снижения твердости. Установлено, что при трехстадийном способе введения молибдена в сплав уменьшаются площади межкарбидного контакта, происходит более равномерное распределение цементирующей связки в сплаве, снижается интенсивность роста зерен карбидной фазы

в процессе жидкофазного спекания и повышается однородность структуры сплава [4].

В настоящее время довольно интенсивно ведутся работы в направлении частичной замены титана в твердых сплавах на молибден или его соединения [5, 6]. Предпочтение отдано молибдену, в основном потому, что он образует химические соединения аналогичные соединениям вольфрама. Кроме того, введение молибдена в кристаллическую решетку монокарбида титана позволяет получать сплавы со сравнительно мелкодисперсной структурой. Сопрягаемость кристаллических решеток карбида титана и твердого раствора молибдена в карбиде титана является достаточно высокой и не вносит в структуру сплава микроискажений на границе их взаимодействия. В связи с этим представляется необходимым исследование структурных особенностей, а именно периода кристаллической решетки и смещений ячейки для твердых сплавов на основе двойного карбида (Ti, Mo)C с целью прогнозирования и изготовления сплавов с более высоким уровнем прочностных свойств.

Материал и методика эксперимента

Для гомогенизации шихты, состоящей из порошков карбида титана и молибдена необходима длительная термообработка смеси при температуре 2000°C. Однако, если использовать высокодисперсные порошки карбида титана и молибдена, имеющие высокую активность, т.е. стимулируется повышенное диффузионное взаимопроникновение компонентов. Активность энергетического состояния шихты может достигаться путем совместного измельчения компонентов или при использовании исходных высокодисперсных порошков.

Характеристика исходных материалов приведена в таблице 1.

Смешивание исходных порошков карби-

да титана и молибдена с целью увеличения поверхностного контакта между компонентами проводили в шаровой мельнице объемом 4 л со стальными шарами $\varnothing 10 \div 15$ мм в соотношении 2:1. Полученные порошки подвергли химическому анализу согласно [7], а степень гомогенности оценивали после рентгеноструктурных исследований.

В таблице 2 приведены режимы получения, результаты химического анализа и дисперсности сложных титано-молибденовых карбидов. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2 (в излучение – $\text{CuK}\alpha$) с использованием щелей Соллера, имеющих расходимость $1,5^\circ$. Дифракционные пики от $(\text{Ti,Mo})\text{C}$ трехкратно записывали на ленту самописца. Геометрия съемки, проводимой по точкам, позволила получить четкое разделение K_{α_1, α_2} – дублета на первой линии (111) ($2\theta = 35,91^\circ$) дифрактограммы $(\text{Ti, Mo})\text{C}$. Для исключения инструментальных систематических ошибок при прецизионном опре-

делении периода решетки использовали метод экстраполяции (экстраполяционная функция $f(\theta) \sim \cos^2\theta$). Поправками на факторы Лоренца – поляризацию и дисперсию по ширине линии (LPD-фактор) – в области углов дифракции до 121° можно пренебречь. Относительная ошибка измерения интенсивности в максимуме пика (набирали более 12000 импульсов) составила менее 1%.

Все это позволило достичь точности определения периода кристаллической решетки примерно от $2 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ нм. Относительные ошибки в определении среднеквадратичного статического смещения зависели, главным образом, от разбросов в значениях площадей под дифракционными пиками при их трехкратной записи и составляли 10-15%. По фрагментам рентгенограмм проводили качественный рентгенофазовый анализ согласно [8].

Таблица 1 – Характеристика исходных материалов

Наименование исходных материалов	Нормативный документ	Содержание O_2 , масс. %	Дисперсность по Дерягину	
			$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{ср}}$, мкм
Порошок молибдена плазменного восстановления	СТП 19-4208-016-88	0,3	19,7	0,03
Карбид титана	Изм. № 4 к ТИ 48-4208-3-1-85	0,05	0,7	1,9

Таблица 2 – Дисперсность и химический анализ сложного титано-молибденового карбида

Исходное сырье	Температура получения карбида, $^\circ\text{C}$	Химический состав карбида							Дисперсность	
		расчетное содержание, %		данные хим. анализа, масс. %					$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{ср}}$, мкм
		Ti	Mo	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{св}}$	Ti	Mo	Fe		
TiC; (Ti, Mo)C	2000	40,12	15,48	13,60	0,6	40,30	15,0	0,27	0,703	0,552
–"	–"	40,1	13,5	13,48	0,4	40,15	15,3	0,35	0,460	1,241
–"	–"	30,14	16,85	13,38	0,22	28,00	19,37	0,35	0,569	1,047
–"	–"	39,77	25,2	12,0	0,1	41,6	26,9	0,42	0,220	2,622
–"	–"	31,95	29,18	11,4	0,12	33,13	31,25	0,45	0,429	1,697
–"	–"	27,49	31,46	10,0	0,12	28,75	33,12	0,38	0,317	1,89
–"	–"	24,48	32,5	9,76	0,09	21,04	41,25	0,29	0,228	2,581
TiC; Mo	2000	29,34	15,3	11,12	0,1	28,13	12,81	0,24	0,443	1,243
–"	–"	27,55	15,03	12,8	1,2	28,47	16,8	0,5	0,891	0,461
–"	–"	24,25	16,36	11,12	0,27	21,3	18,13	0,36	0,459	1,18
–"	–"	39,77	25,2	11,5	0,35	40,8	25,9	0,45	0,239	2,561
–"	–"	32,95	30	12,0	0,12	33,13	31,3	0,5	0,225	2,652
–"	–"	29,45	35	12,8	0,38	30,8	34,8	0,33	0,221	2,728
–"	–"	27,89	40	12,0	0,31	28,4	39,7	0,45	0,215	2,901

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОЛИБДЕНА НА СТРУКТУРНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВОЙНОГО КАРБИДА (Ti, Mo)C

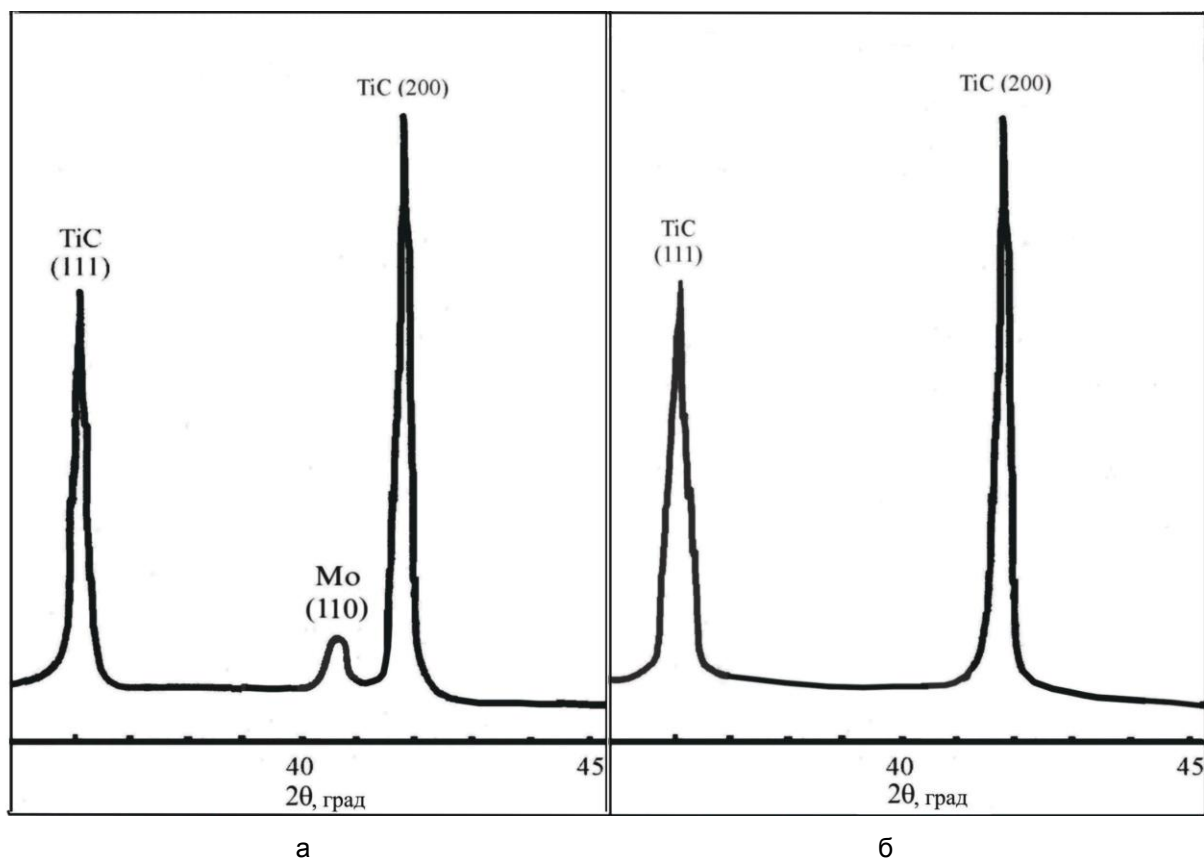


Рисунок 1 – Фрагменты рентгенограмм, полученных при гомогенизации шихты TiC и Mo при температурах 1700°C (а) и 2000°C (б)

Результаты и обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при использовании в качестве исходных порошков карбида титана и молибдена получен твердый раствор молибдена в карбиде титана. На рисунке 1 приведены фрагменты рентгенограмм, снятых с образцов шихты при гомогенизации шихты TiC и Mo при температурах 1700°C и 2000°C.

Влияние концентрации молибдена на период кристаллической решетки карбида титана (а) и среднеквадратичные статические смещения атомов в карбиде титана ($\sqrt{U_{cm}^2}$) определяли методами рентгеноструктурного анализа. Выбор структурных характеристик (а) и $\sqrt{U_{cm}^2}$ обусловлен тем, что они являются концентрационно зависимыми величинами. Период кристаллической решетки TiC в зависимости от содержания молибдена в основных чертах подчиняется ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК №2 (ч. 2) 2005

правилу Вегарда [8], а среднеквадратичные статические смещения соотношению:

$$\sqrt{U_{cm}^2} = \sqrt{\gamma \cdot C \cdot (\Delta R)^2},$$

в котором C – массовое содержание молибдена, %; $\gamma = 7,8$ – для ГЦК-структур; R – разность атомных радиусов молибдена и титана в ГЦК-решетке TiC [8].

На рисунке 2 приведены $K\alpha_{1,2}$ -дублеты (311) от образцов (Ti, Mo)C с различным содержанием молибдена. Сверху для иллюстрации углового разрешения установки ДРОН-2 приведен рефлекс (111) для образца с содержанием молибдена 1 % по массе. При концентрациях Mo 1, 10 и 15 масс. % угловое положение $K\alpha_1$ – рефлекса почти не изменяется, наблюдается лишь уменьшение её амплитудной интенсивности с одновременным увеличением полуширины.

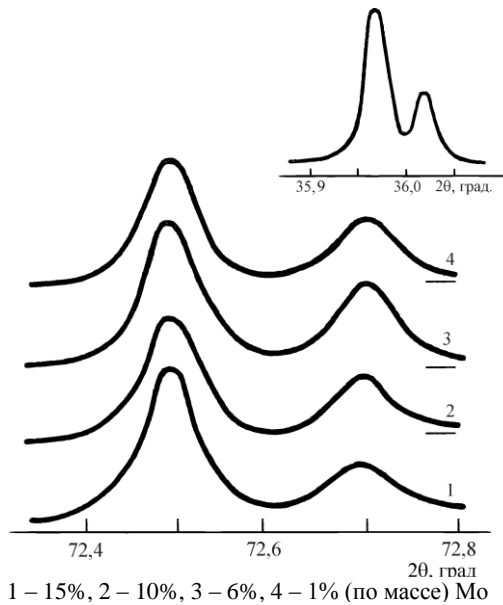


Рисунок 2 – K_{α_1, α_2} –дублеты (311) от образцов (Ti, Mo)C. В правом верхнем углу приведен рефлекс (111) ($2\theta = 35,94^\circ$) для образца, содержащего 1% Mo

Зависимости периода кристаллической решетки и ширины рентгеновских линий в карбиде титана от содержания молибдена приведены на рисунке 3.

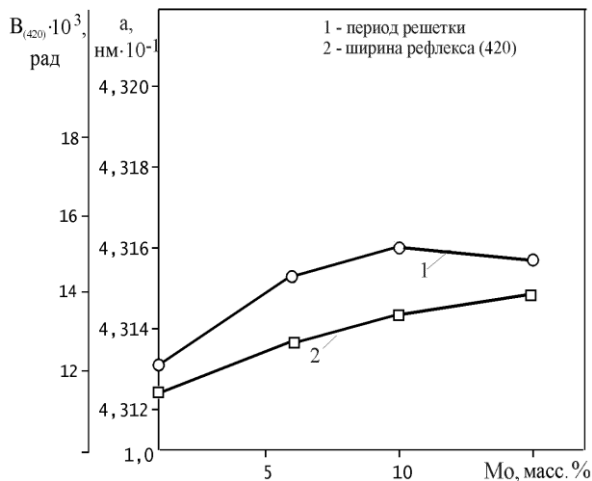


Рисунок 3 – Зависимость ширины рефлекса (420) и периода кристаллической решетки (Ti, Mo)C от концентрации молибдена

Как видно, с увеличением концентрации молибдена от 1 масс. % до 15 масс. % период решетки TiC возрастает. Увеличение массового содержания молибдена до 10 масс. % не приводит к снижению периода решетки TiC до первоначального значения, которое практически постоянно и при содержании Mo 15 масс. %.

Значения $\sqrt{U_{cm}^2}$ имеют резко немонотонный характер и составляют при концентрациях молибдена 6 масс. %, 10 масс. % и 15 масс. % соответственно 0,0118 нм; 0,0088 нм и 0,0143 нм, причем величина 0,0088 нм при содержании Mo 10 масс. % близка к значению для чистого молибдена при комнатной температуре $\sqrt{U_{cm}^2} = 0,0082$ нм.

Для уточнения кристаллической структуры (Ti, Mo)C на десятидетекторном нейтронном дифрактометре Института ядерной физики АН Узбекистана измеряли дифракцию нейтронов на образце, содержащем 15 масс. % молибдена. Необходимость данного исследования вызвана предположением о возможных изменениях в расположениях атомов углерода в углеродной подрешетке, связанных с замещением атомов титана молибденом, то есть рассматривалась система (Ti, Mo) $C_{y-y_1} C_{y_1}$, в которой y_1 и $y-y_1$ – содержание углерода соответственно в тетра- и октапустотах.

По методике, приведенной в работах [9, 10] рассчитывали две модели (Ti, Mo) $C_{y-y_1} C_{y_1}$, теоретические интенсивности которых сравнивали с интенсивностями экспериментальной дифракции. Для выбранных моделей общим являлось статистическое распределение молибдена по узлам титановой подрешетки с координатами (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2).

Различие моделей заключалось в том, что в первой из них углерод занимал только октаэдрические позиции C_{y-y_1} , с координатами (1/2, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2). Во второй модели допускалось, что часть атомов углерода может находиться в тетрапустотах C_{y_1} , центры которых имеют координаты (1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 3/4, 1/4), (1/4, 3/4, 3/4), (3/4, 1/4, 3/4), (3/4, 3/4, 3/4), (1/4, 1/4, 3/4), (3/4, 1/4, 1/4), (1/4, 3/4, 1/4). Для второй модели и для отражений $h+k+l=2n+1$, $h+k+l=4n$ и $h+k+l=4n+2$

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОЛИБДЕНА НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВОЙНОГО КАРБИДА (Ti, Mo)C

структурные факторы F соответственно были равны – $b_{Me} + (y - y_1)b_c$, $b_{Me} + yb_c$ и $b_{Me} + (y - 2y_1)b_c$,

где b_{Me} и b_c – амплитуды атомного рассеяния металлов (титана и молибдена) и углерода.

Преимущество той или иной модели оценивали R-фактором [10].

Нейтроннографический анализ подтвердил результаты рентгеноструктурного анализа об однофазности образцов. Отмечено, что содержание атомарного углерода в тетрапустотах $y_1 = 0,01-0,02$, то есть находится в пределах ошибки эксперимента.

Таким образом, система (Ti, Mo)C представляет собой твердый раствор молибдена в карбиде титана. Вероятность попадания углерода в тетрапустоты при взаимодействии карбида с молибденом весьма ограничена.

Система (Ti, Mo)C при всех исследованных концентрациях молибдена однофазна. Зависимость периода решетки и среднеквадратичных статических смещений, а также увеличение ширины В(420) с ростом содержания Mo свидетельствуют о существенном взаимодействии карбида титана с молибденом и отличают систему (Ti, Mo)C от идеальных твердых растворов, в которых решающую роль играют факторы геометрического несоответствия, фигурирующие в правиле Вегарда и в соотношении для $\sqrt{\overline{U}_{cm}^2}$.

Одна из причин таких зависимостей (а) и $\sqrt{\overline{U}_{cm}^2}$, по-видимому, заключается в изменении парциальных вкладов металлической и ковалентной составляющих в кристаллической решетке TiC при замещении атомов титана атомами молибдена. Подтверждением этому служит исследование системы (Ti, Mo)C методами эмиссионной рентгеновской спектроскопии [11]. Рост интенсивности коротковолновых наплывов на $SK_{\alpha}-TiL_{\alpha}$ – эмиссионных полосах с увеличением концентрации молибдена объясняется повышением концентрации электронов в полосе проводимости, то есть металлизацией системы. Возрастание $\sqrt{\overline{U}_{cm}^2}$ при содержании Mo 15 масс. %, возможно, связано с тем, что при высоких его концентрациях начинает

сказываться фактор геометрического несоответствия атомов титана и молибдена.

Изменение ширины рентгеновских линий порошков TiC и (Ti, Mo)C в процессе размола и спекания подчиняется общим закономерностям и согласуется с результатами [12].

В работах [13-14] детально исследованы характер и степень ближнего порядка в твердых растворах (Ti, Mo)C и установлены закономерности его изменения в зависимости от состава и условий получения. Металлическая подрешетка твердых растворов (Ti, Mo)C характеризуется наличием ближнего порядка с преимущественным соседством разноименных атомов металлов. Степень ближнего порядка практически не зависит от способа карбидизации. Это, по-видимому, объясняется тем, что при различных способах карбидизации (в водороде, вакууме, при перекристаллизации через жидкую фазу) температуры карбидизации и последующего спекания образцов были близки. Однако дополнительный отжиг и характер фиксации состояния (медленное охлаждение, воздушная закалка, закалка в воду) влияют на реализующуюся степень ближнего порядка. Следовательно, истинное значение параметров ближнего порядка, достигаемое при 2200°C (температура карбидизации), меньше тех, которые наблюдаются в образцах, полученных после спекания и охлаждения с печью. Вариации степени порядка, вызванные характером охлаждения образца после отжига велики (~25–30%). Однако и в закаленных образцах (Ti, Mo)C не зафиксировано состояние с близким к хаотическому расположению атомов материала. Это указывает на большие значения энергии упорядочения в сплавах (Ti, Mo)C.

Результаты исследований характера расположения атомов титана и молибдена в узлах кристаллической решетки твердых растворов (Ti, Mo)C показали, что обнаруженный ближний порядок в расположении атомов достаточно стабилен, мало меняется с изменением температуры и времени термообработки и свойственен для твердых растворов различного состава. Длительные отжиги образцов (Ti, Mo)C при 1600°C и 1200°C (без предварительной деформации) и при 1400°C в течение 20 часов (после

предварительной деформации поверхности) не изменили характер и степень ближнего порядка. Это свидетельствует о том, что миграционные процессы, влияющие на изменение ближнего порядка при охлаждении образцов, проходят заметно лишь при достаточно высоких температурах, во всяком случае, выше 1600°C.

Степень ближнего порядка и энергия упорядочения, как и состав твердых растворов, определяют физические свойства сплавов, в том числе микротвердость. Рост энергии упорядочения является, по видимому, важным фактором роста микротвердости при увеличении содержания TiC. Таким образом, проведенные исследования позволяют предположить, что некоторые особенности твердых растворов (Ti, Mo)C, такие как ограниченная растворимость, высокая стабильность и склонность к пересыщению, связаны с характером локального распределения атомов в металлической подрешетке – установлением ближнего порядка с преимущественным соседством разноименных атомов и уменьшением энергии упорядочения твердых растворов при приближении к границе растворимости MoC в TiC. Осуществление в структуре (Ti, Mo)C ближнего порядка указанного типа свидетельствует о том, что атомам титана энергетически выгоднее быть окруженными атомами молибдена. Следовательно, в сложном карбиде (Ti, Mo)C роль связи между атомами разноименных металлов титана и молибдена в общей энергии связи карбидных фаз существенна.

Выводы

В исследованных концентрациях молибдена (от 1 масс. % до 15 масс. %) система (Ti, Mo)C однофазна. Установлена зависимость периода решетки и среднеквадратичных статических смещений, а также увеличение ширины В(420) с ростом содержания Mo, что свидетельствует о существенном взаимодействии карбида титана с молибденом.

Реализующаяся степень упорядочения структуры карбида титана и твердого раствора молибдена в карбиде титана зависит от состава и температурных условий их получения и последующей обработки. Упорядочение структуры карбида титана и твердого раствора молибдена в карбиде титана вызывает изменение свойств сложного карбида титана и молибдена и поэтому его необходимо учитывать в практике изготовления безвольфрамовых твердых сплавов с целью получения более высоких механических свойств.

дочение структуры карбида титана и твердого раствора молибдена в карбиде титана вызывает изменение свойств сложного карбида титана и молибдена и поэтому его необходимо учитывать в практике изготовления безвольфрамовых твердых сплавов с целью получения более высоких механических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Витрянюк В.К., Воронкин М.А. // Порошковая металлургия. – 1973. – № 12. – С. 83-87.
2. Б.И. Машевская и др. Условия получения твердых растворов (Ti, Mo)C и их использование в качестве основы твердых сплавов. В сб. Качество и эффективность применения твердых сплавов. Сб. научных трудов. – М.: – Металлургия, 1984. – 120 с.
3. Kudaha. K. New type of microstructure for TiC-Mo-Ni-C-cermet. Am. Ceram. Soc. Bull. – 1973. – 52. – N5. – P. 484-485.
4. Клячко Л.И., Самойлов В.С. Современные тенденции применения безвольфрамовых инструментальных материалов // Обзор. – М.: НИИМаш, 1981. – 48 с.
5. Velasco F., Isabel R., Anton N., Martinez M.A., Torralba J.M. TiCN-high speed steel composites: sinterability and properties // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2002. – V. 33. – №6. – P. 819-827.
6. Haines J., Léger J.M., Chateau C., Lowther J.E. Experimental and theoretical investigation of Mo₂C at high pressure // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – V. 13. – № 11-19. – P. 2447-2454.
7. Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов: Фазовый состав и структурные составляющие. – М.: Металлургия, 1980. – 256 с.
8. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. – М.: Физматгиз, 1963. – 380с.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
10. Богомолов А.М. и др. Рентгеновское исследование порошков вольфрама и молибдена, полученных плазменным восстановлением // Порошковая металлургия. – 1981. - №1. – С.93-98.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОЛИБДЕНА НА СТРУКТУРНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВОЙНОГО КАРБИДА (Ti, Mo)C

11. Еременко В.Н., Великанова Т.Я., Артюх Л.В. Тройные системы молибдена с углеродом и переходными металлами IV группы. – Киев: Наукова думка, 1985. – 296 с.

12. Горбачева Т.Б. Рентгенография твердых сплавов. – М.: Metallurgia, 1985. – 203 с.

13. Кацнельсон А.А., Горбачева Т.Е. Особенности строения карбида титана и твердых растворов на его основе // ФММ. –

1971. – Т. 32. – № 4. – С. 742-746.

14. Твердые сплавы: Науч. тр./ ВНИИТС. – М.: Metallurgia, 1973. – № 14. – 303 с.

Томский политехнический университет