

УДК 621.762.5: 669.295.5

Т.П. Гребенок, Д.М. Бродніковський, А.І. Іценко, М.С. Ковальченко
Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України
ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ВИПРОБУВАННЯ НА БІАКСІАЛЬНИЙ
ВИГІН КАРБІДНОЇ СИСТЕМИ TiC-VC-Mo₂C-NbC

Досліджено мікроструктури карбідної системи TiC-VC-Mo₂C-NbC. Встановлено, що мікроструктура сплавів є гомогенною, дрібнозернистою і складається із твердого розчину ванадію, ніобію, молібдену на основі карбиду титану. Визначено границю міцності на вигин методом двоісного вигину.

Ключові слова: твердий розчин, карбідна система, біаксіальний вигин, спікання.

Т.П. Гребенок, Д.Н. Бродниковский, А.И. Иценко, М.С. Ковальченко
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ИСПЫТАНИЕ НА БИАКСИАЛЬНЫЙ
ИЗГИБ КАРБИДНОЙ СИСТЕМЫ TiC-VC-MO₂C-NbC

Исследованы микроструктуры карбидной системы TiC-VC-Mo₂C-NbC. Установлено, что микроструктура сплавов является гомогенной, мелкозернистой и состоит из твердого раствора ванадия, ниобия, молибдена на основе карбида титана. Определена граница прочности на изгиб методом двоисного изгиба.

Ключевые слова: биаксиальный изгиб, спекание, твердый раствор, карбидная система.

T.P. Hrebenok, D.N. Brodnikovskij, A.I. Itsenko, M.S. Kovalchenko
INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURE AND TEST ON BIAxIAL BENDING OF
THE TiC-VC-MO₂C-NbC CARBIDE SYSTEM

Microstructures of TiC-VC-Mo₂C-NbC hard solution were investigated. It was determined that the hard solution microstructures are homogeneous, fine-grained and they consist of vanadium, niobium and molybdenum carbides solid solution on the base of titanium carbide. Biaxial test bending (ball – on – ball) was determined.

Keywords: biaxial test bending (ball – on – ball), sintering, solid solution, carbide system.

Постановка проблеми. Порошкова металургія вимагає створення нових сучасних матеріалів, які забезпечують високий рівень роботи деталей в умовах інтенсивного зношування. Багаторічні дослідження в галузі безвольфрамових твердих сплавів, відомих у всьому світі як кермети, показали, що головним фактором, який впливає на структуру та фізико-механічні властивості твердих сплавів є технологія їх отримання [1]. Відомим є той факт, що система TiC-VC-Mo₂C-NbC була запропонована у 1949 році Кіффером та Кьольблем [2] та доведено, що в межах вмісту 45-65% TiC, 5-10% VC, 3-25% NbC, 1-20% Mo₂C утворюється твердий розчин, що має кубічну решітку. Тверді розчини такого складу є гомогенними [3], а температура утворення складних карбідів в даній системі – 1500°C. Ці тверді розчини отримували методом гомогенізації одночасно усіх карбідів, але не було зроблено жодної спроби отримати тверді розчини на основі карбиду титану, попередньо отримавши твердий розчин легуючих карбідів, а саме карбідів ванадію, ніобію, молібдену.

Мета роботи – вивчити структуру, фазовий склад, характер руйнування складних карбідів системи TiC-VC-Mo₂C-NbC, отриманої за різними технологіями, проаналізувати вплив технології отримання на границю міцності при біаксіальному вигині.

Проведено дослідження характеру мікроструктури карбідної системи TiC-5VC-5Mo₂C-5NbC (мас. %). Для виявлення впливу технології одержання складних карбідів на їх мікроструктуру зразки для дослідження готували за трьома технологічними методами. Перший технологічний варіант включав такі основні операції: приготування шихти, подрібнення у кульковому млині в середовищі етилового спирту протягом 72 годин, холодне пресування та гаряче пресування при 1550°C протягом 30 хвилин. Другий варіант включав операцію попереднього отримання твердого розчину легуючих карбідів, взятих у рівних масових частках (33,33%) методом спікання у вакуумі при 1600°C протягом 2 годин, потім введенням карбиду титану з наступним спіканням при температурі 1550 °C протягом 30 хвилин. Третій варіант включав також операцію попереднього отримання твердого розчину легуючих карбідів, взятих у рівних масових частках (33,33%) методом спікання у вакуумі при 1600 °C протягом 2 годин, потім введенням карбиду титану з наступним гарячим пресуванням при температурі 1550 °C протягом 30 хвилин.

Для отримання складних карбідів були використані порошки карбідів титану, ванадію, молібдену та ніобію марки „Ч” виробництва Донецького заводу хімічних реактивів. Хімічний склад та період гратки порошоків наведені у таблиці 1.

Характеристика вихідних порошків

№	Найменування матеріалу	Хімічний склад, мас.%						Період гратки, нм
		Me	C _{заг.}	C _{вил.}	N	O	S	
1	Карбід титану ТУ 036462-74	79,8	19,5	0,27	–	0,31	<0,003	$a=0,43205$
2	Карбід ванадію ТУ 036462-74	81,5	17,2	0,90	–	0,25	<0,003	$a=0,4300$
3	Карбід молібдену ТУ 036462-74	93,4	6,1	0,15	–	0,20	<0,003	$a=0,47320$ $c=1,5767$
4	Карбід ніобію ТУ 036462-74	91,2	8,7	0,15	0,12	0,03	<0,003	$a=0,44675$

Було проведено випробування на біаксіальний вигин та отримано високий рівень границі міцності (таблиця 2). Випробування на чотирьохточковий вигин довгий час були основним методом випробувань на міцність скла та керамічних матеріалів. Але виготовлення зразків для випробування на чотирьохточковий вигин потребують значних зусиль для того, щоб уникнути дефектів на ребрах, які ініціюють руйнування за низьких напружень. Наявність поверхневих дефектів, різниця в технології виготовлення зразків для випробування балки на вигин може понизити значення міцності високоміцної кераміки у два рази, через те, що розміри дефектів в об'ємі малі і напруження руйнування буде визначатися станом поверхні [4]. За цією причиною набирає популярності при випробуваннях на міцність випробування на біаксіальний вигин [5-8]. Випробування на біаксіальний вигин не чутливі до краєвих пошкоджень, через те, що напруження зосереджуються у центральній частині зразка і зменшуються на його краях. Крім того, при відпрацюванні технологій, нові матеріали в лабораторних умовах часто отримуються у вигляді тонких дисків, з яких не можливо виготовити зразки стандартних розмірів, довжина яких сягає 45 і більше мм. Розмір же зразків для випробування на біаксіальний вигин за даними [5] обмежується тільки розміром структурного елементу самого матеріалу, тобто вимогою, щоб навантаження охоплювалась достатня кількість структурних елементів (в даному випадку – зерен).

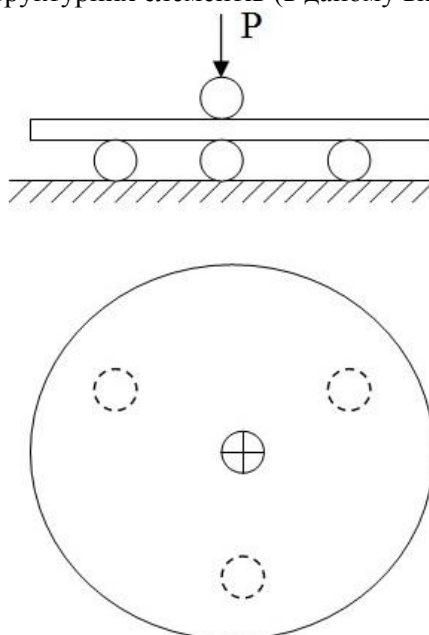


Рис. 1. - Схема пристрою для випробування на біаксіальний вигин

Методика: зразок у формі диску діаметром 14-16 мм та товщиною до 2 мм симетрично встановлювали на три кулі, які утворюють рівнобічний трикутник та описуються колом діаметром 10 мм. Зверху, по центру, зразок навантажували за допомогою однієї кулі.

Розрахунок напруження біаксіального вигину σ_{\max} здійснювали за формулою:

$$\sigma_{\max} = [3P(1+\nu)/4\pi t^2] \{ 1+2\ln(a/b)+[(1-\nu)/(1+\nu)] [1-(b^2/2a^2)](a/R)^2 \}$$

де: P – навантаження, Н; ν – коефіцієнт Пуасона; t – товщина зразка, мм; a – радіус кола куль, які підтримують зразок, мм; $b = t/3$ – ефективний радіус контакту у точці навантаження, мм; R – радіус зразка, мм.

Таблиця 2

Границя міцності на біаксіальний вигин

Склад	Технологія	Температура, °C	Метод отримання	Час витримки, хв	Границя міцності на біаксіальний вигин, σ_{\max} , МПа
TiC+(VC+Mo ₂ C+NbC)	Попередній синтез твердого розчину легуючих карбідів VC, NbC, Mo ₂ C спіканням у вакуумі 10 ⁻¹ при 1600°C протягом 2 годин.	1550	Спікання	30	2211,24
TiC+VC+Mo ₂ C+NbC	Суміш всіх карбідів	1550	Гаряче пресування	30	1798,12
TiC+(VC+Mo ₂ C+NbC)	Попередній синтез твердого розчину легуючих карбідів VC, NbC, Mo ₂ C спіканням у вакуумі 10 ⁻¹ при 1600°C протягом 2 годин.	1550	Гаряче пресування	30	2107,75

Загальновідомим є той факт, що карбіди є крихкими, але вдалося отримати високі властивості за рахунок того, що при більш високій температурі спікання та гарячого пресування відбувається утворення твердих розчинів.

За даними Кіффера та Новотного [3] твердий розчин подвійної карбідної системи TiC–VC утворюється при температурі 1500°C протягом двох годин і відбувається повна взаємна розчинність. У системі TiC–NbC твердий розчин утворюється у вакуумі при температурі 2100°C та ці карбіди є повністю взаємно розчинними. Для системи TiC–Mo₂C необхідно виконати прогартовування у водні у діапазоні температур 1500-2000°C, але розчинність TiC в Mo₂C є незначною. У системі VC–NbC утворення твердого розчину відбувається протягом трьох годин при температурі 2100°C. Для системи VC–Mo₂C твердий розчин утворюється при температурі 1600°C, але розчиняється лише близько 76% (за масою) Mo₂C в VC і при високотемпературному спіканні такі тверді розчини розпадаються. У системі NbC–Mo₂C карбід ніобію розчиняє лише до 55% (за масою) карбіду молібдену та температура отримання твердих розчинів у даній системі становить 2100°C, система є нерівноважною.

У даній роботі досліджується полікарбідна система, інформація щодо утворення твердих розчинів в якій у літературних джерелах відсутня. Було встановлено, що вже при температурі 1550°C при гарячому пресуванні з навантаженням в 1 тону протягом 30 хвилин відбувається утворення твердого розчину на основі карбіду титану. Легуючі карбіди VC, Mo₂C, NbC вводили у карбід титану відповідно у кількості 5% (за масою). Дані таблиці 2 показують, що було отримано зразки з високим рівнем границі міцності на біаксіальний вигин. Тому можна зробити висновок, що зміцнення карбідного скелету відбувається за рахунок проведення операції попереднього синтезу легуючих карбідів та наступної операції подрібнення та введення карбіду титану до даної суміші.

Проведено дослідження мікроструктури отриманих зразків на мікроскопі "Superprobe-733" (рис. 2), які показали, що отримана структура є однорідною, дрібнозернистою, двохфазною, де світлою фазою є карбід з найбільшою густиною, у даному випадку ним являється карбід ніобію, густина якого становить $7,78 \text{ г/см}^3$ за даними Кіффера [3], а темною фазою – карбід титану, густина якого відповідно складає $4,93 \text{ г/см}^3$.

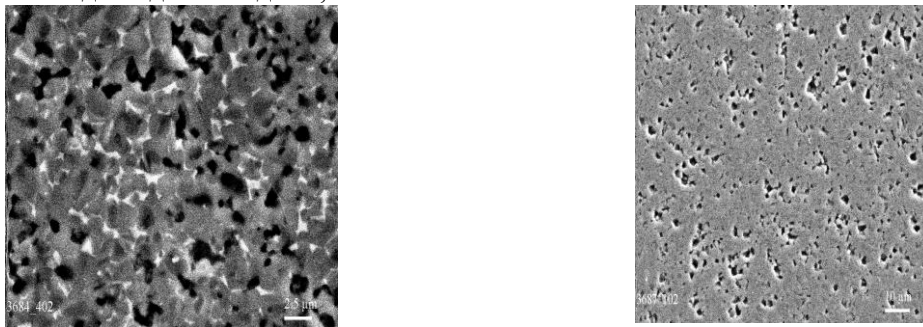


Рис. 2. - Мікроструктури зразків карбідної системи $\text{TiC-VC-Mo}_2\text{C-NbC}$, отриманої методом спікання у вакуумі при 1550°C протягом 30 хвилин з попереднім синтезом твердого розчину легуючих карбідів $\text{VC, NbC, Mo}_2\text{C}$ у вакуумі 10^{-1} при 1600°C протягом 2 годин (а) та отриманої методом гарячого пресування при 1550°C протягом 30 хвилин

На рис. 3 та 4 наведено фрактограми карбідної системи, отриманої методами гарячого пресування та спікання, з яких видно, що руйнування даної системи має транскристалітний характер.

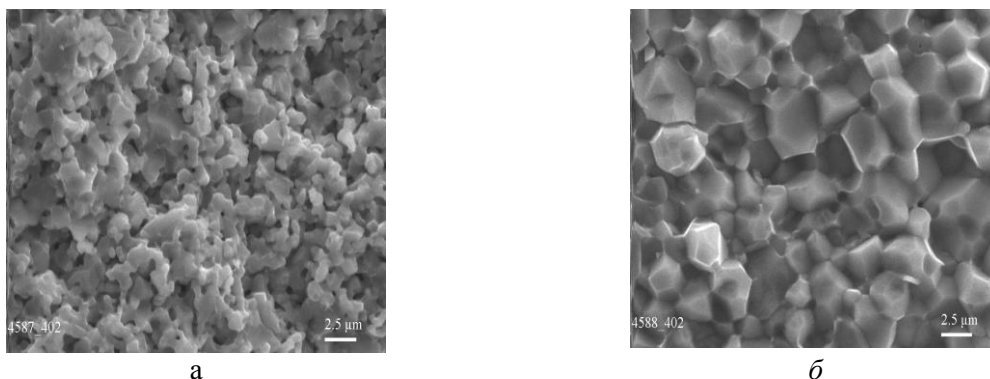


Рис. 3. - Фрактограми карбідної системи $\text{TiC-VC-Mo}_2\text{C-NbC}$, отриманої методами спікання у вакуумі при 1550°C протягом 30 хвилин (а) та гарячого пресування при 1550°C протягом 30 хвилин (б) з попереднім синтезом твердого розчину легуючих карбідів $\text{VC, NbC, Mo}_2\text{C}$ при 1600°C протягом 2 годин

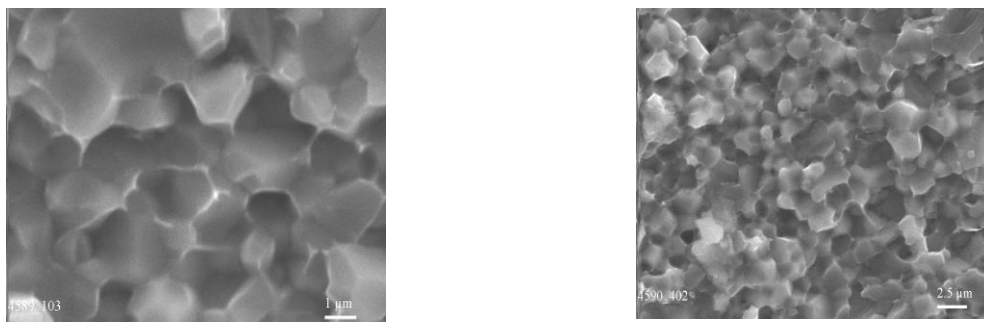


Рис. 4. - Фрактограми карбідної системи $\text{TiC-VC-Mo}_2\text{C-NbC}$, отриманої методом гарячого пресування при 1550°C протягом 30 хвилин

Рентгенівська зйомка зразків виконувалась на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматичному Cu-K_α -випромінюванні при анодному струмі 20 мА і напрузі на трубці 30 кВ. Запис ліній віддзеркалення проводився в скануючому режимі з цифровою реєстрацією імпульсів (крок

сканування $0,1^\circ$). Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що після гарячого пресування зразків при 1550°C протягом 30 хвилин методом гарячого пресування за умови попереднього синтезу легуючих карбідів VC, NbC, Mo₂C у вакуумі 10^{-1} при 1600°C протягом 2 годин, у складних карбідів присутні фази: карбід титану TiC (період ґратки $a=0,4315$ нм), твердий розчин карбідів ванадію, ніобію та молібдену на основі карбиду титану.

Висновки

Дослідження мікроструктури сплавів показали, що вона є дрібнозернистою, однорідною і складається із твердого розчину ванадію, ніобію, молібдену на основі карбиду титану. Фрактограми карбідної системи свідчать про транскристалітний характер. Отримані дані свідчать про те, що утворення твердого розчину відбувається вже при 1550°C протягом 30 хвилин методом гарячого пресування за умови попереднього синтезу твердого розчину легуючих карбідів VC, NbC, Mo₂C методом спікання у вакуумі 10^{-1} при 1600°C протягом 2 годин. Максимальна границя міцності на біаксіальний вигин складає 2211,24 МПа за умови отримання попереднього розчину карбідів ніобію, молібдену, ванадію методом спікання у вакуумі 10^{-1} при 1600°C протягом 2 годин та наступному спіканні при 1550°C протягом 30 хвилин.

Список використаних джерел:

1. Панов В. С., Чувилин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2001. – 428 с.
2. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. – К.: Изд. АН УССР, 1960. – 500 с.
3. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. – М.: Металлургия, 1968. – 384 с.
4. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. – М.: Мир, 1971. – 424 с.
5. Tentative test method for Biaxial flexure strength (modulus of rupture) of ceramic substrates. –Standart F 394 –74 T of ASTM Commetee F-1 on Electronics.
6. Thiruvengadaswamy R, Scattergood R.O. Biaxial flexure testing of brittle materials/ -Scripta metallurgica et materialia/ - 1991. - 25, N 11. - pp. 2529-2532.
7. Seal A., Dalui A/K/, Banerjee M., Mukhopadhyay A.K., Phani K.K. Mechanical properties of very thin cover slip glass disk. – Bull. Mater. Sci. – 24, No. 2. – p. 151-155.
8. Matthew H. Krohn, John R. Hellmann, David L. Shelleman, David J. Green et. all, Test methodology for strength testing of sodailime-silica float glass before and after enameling. – J. of Testing and Evaluation. – 30, No 6. – p. 1-8.

Рецензенти:

Радченко О. К., провідний науковий співробітник відділу 10 ІПМ НАНУ, доктор технічних наук, професор

Сліпченко В.М., науковий співробітник відділу фазових перетворень Інституту металофізики ім.Г. В. Курдюмова, кандидат технічних наук, доцент

Стаття надійшла до редакції 21.04.2017