

УДК 621.762.5

**Т.П. Гребенок, О.К. Радченко, В.І. Субботін, Ю.Ф. Луговський, А.І. Іценко, Р.В. Литвин,
С.В. Ярмолінський**

Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України

ШАРУВАТІ КОМПОЗИТИ ІЗ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ТИТАНУ

Вперше виготовлено шаруваті композити з твердих сплавів на основі карбіду титану. Досліджено структуру і вивчено механічні властивості двох композитів з п'ятьма та тринадцятьма шарами відповідно. Кожний дизайн був укладений вручну із фрагментів прокатаних стрічок, при цьому різну товщину шарів одержували за рахунок укладання різної кількості стрічок одного й того ж складу. Відносна густина стрічок становила приблизно 0,5. Набрані відповідним чином зразки отримували методом спікання під тиском до майже безпористого стану.

Ключові слова: карбід титану, твердий розчин, твердий сплав, шаруватий композит, механічні властивості.

**Т.П. Гребенок, А.К. Радченко, В.И. Субботин, Ю.Ф. Луговской, А.И. Иценко, Р.В. Литвин,
С.В. Ярмолинский**

СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ ИЗ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА

Впервые изготовлено слоистые композиты из твердых сплавов на основе карбида титана. Исследованы структура и изучены механические свойства двух композитов с пятью и тринадцатью слоями соответственно. Каждый дизайн был уложен вручную из фрагментов прокатанных лент, при этом разную толщину слоев получали за счет укладки различного количества лент одного и того же состава. Относительная плотность лент составляла примерно 0,5. Набранные соответствующим образом образцы методом спекания под давлением до почти беспористого состояния.

Ключевые слова: карбид титана, твердый раствор, твердый сплав, слоистый композит, механические свойства.

**T.P. Hrebenok, O.K. Radchenko, V.I. Subbotin, Ju.F. Lugovskoj, A.I. Itsenko, R.V. Litvin,
S.V. Yarmolinskij**

LAYERED COMPOSITES OF TITANIUM CARBIDE-BASED HARD ALLOYS

For the first time, layered composites made of solid alloys based on titanium carbide are manufactured. Their structure and mechanical properties are studied. The structure and the mechanical properties of the two composites with a five and thirteen layers, respectively, were investigated. Each design was laid by hand from fragments of rolled tapes, with a different thickness of layers obtained by stacking different numbers of tapes of the same composition. The relative density of the tapes was about 0.5. Suitably collected samples by pressure sintering to an almost non-porous state.

Keywords: titanium carbide, solid solution, hard alloy, laminated composite, mechanical properties.

Постановка проблеми. Проблема підвищення службових характеристик матеріалів на основі карбіду титану актуальна на протязі багатьох років. Інтенсивне використання в техніці нових матеріалів, більшість з яких відноситься до таких, що важко обробляються, вимагає подальшого удосконалення технології виготовлення інструментальних матеріалів. До недоліків твердих сплавів відноситься низька пластичність (низька в'язкість руйнування чи тріщиностійкість). Подолати цей недолік можна за рахунок зміни дизайну виробу, зокрема виготовляючи його шаруватим, при цьому одні шари будуть забезпечувати твердість і міцність, а другі – в'язкість і пластичність.

Як правило, для монолітних твердих матеріалів існує закономірність: зі збільшенням твердості зменшується в'язкість руйнування. Для підвищення в'язкості руйнування (K_{Ic}) твердих і крихких матеріалів їх виготовляють у вигляді композитів, зокрема шаруватих [1]. У таких системах створюють штучні внутрішні напруження, які гальмують поширення тріщини і підвищують K_{Ic} [2]. Тверді сплави, зокрема на основі карбіду титану, також відносяться до матеріалів з низькою в'язкістю руйнування [3].

Мета роботи – одержати шаруваті композити на основі багатоконпонентної карбідної системи TiC-VC-Mo₂C-NbC з нікель-хромовим або нікелевим зв'язником, дослідити їх структуру і визначити механічні властивості.

Технологія одержання шаруватих композитів. У запропонованій роботі отримані багат шарові композити зі сплавів на основі карбіду титану. Досліджено їх структуру і вивчені механічні властивості. Для складів №1 і №2 попередньо отримували твердий розчин вихідних карбідів (TiC, VC, Mo₂C і NbC). Склад вихідних сумішей порошків для окремих шарів композиту

наведено у таблиці 1. На рис.1 показано металографічні зображення композитів у площині перпендикулярній напрямку шарів: пятишаровий композит (а), тринадцятишаровий композит (б).

Для вихідних сумішей визначали стандартні технологічні властивості: насипну густину (НГ), відносну насипну густину (ВНГ), густину утруски (ГУ) та відносну густину утруски (ВНУ), коефіцієнт Хаузнера (HR), кут природного укусу (ϕ) та коефіцієнт внутрішнього тертя ($\text{tg } \phi$). Одержані середні величини зведені у таблиці 2.

Після введення у суміші порошоків 5% розчину каучуку у бензині були отримані гранули розміром менше 700 мкм, які були прокатані у стрічки на чистовій кліті прокатного стану ІМ-1 системи «кварто» з горизонтальним розташуванням робочих та опорних валків діаметром 40 і 110 мм відповідно [4].

З кожної стрічки прокатоної з різних складів прес-порошків при різних зазорах було зроблено вирубку у вигляді зразків діаметром 7.4 мм, на яких було визначено висоту та масу. Зразки вирубували починаючи від краю стрічки перпендикулярно до напрямку її прокатування. Зазори між сусідніми вирубленими зразками були відсутні, що давало змогу у майбутньому визначити положення зразка на стрічці. Потім маючи висоту і масу було визначено об'єм, щільність, та коефіцієнт сортаменту прокату. Найкращі результати були одержані на стрічках прокатаних при зазорі 0,4 мм.

Для подальшого використання неспечені стрічки повинні бути достатньої міцності, мати найменшу зміну густини по ширині та не мати зовнішніх дефектів. Для визначення оптимальних режимів прокатування проводили при 4 різних зазорах між валками, а саме 0,4; 0,25; 0,2 та 0,15 мм. Отримані стрічки мали товщину 0,45-0,55 мм і відносну щільність близьку до 0,5. З них були вирізані пластинки, які відповідним способом укладали і проводили гаряче пресування у графітовій пресформі під тиском 20 МПа при температурі 1450-1500°C, часу витримки 8-10 хвилин після повної усадки. Зміна дизайну відбувалась за рахунок укладання прямокутних фрагментів стрічок різного хімічного складу, а різної товщини шарів досягали за рахунок укладення одночасно декількох фрагментів однакового складу. Тобто товщина одного шару ($H_{ш}$) розраховувалась за формулою

$$H_{ш} = h \cdot \gamma \cdot n \quad (1)$$

де h – товщина одного фрагменту стрічки, γ – відносна густина стрічки, n – кількість однакових фрагментів.

Таблиця 1

Хімічний склад сумішей

Склад суміші	TiC	VC	NbC	Mo ₂ C	Ni	Cr	Mo
№1	61,6	–	–	–	20,4	–	18
№2	75	5	5	5	8	2	–
№3	67	5	5	5	14,4	3,6	–

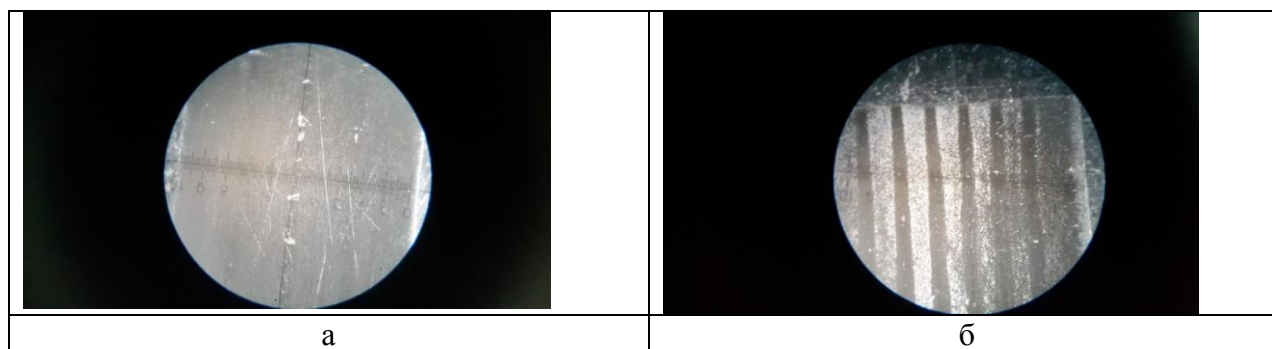


Рис. 1 – Металографічні зображення композитів у площині перпендикулярній до напрямку шарів: а) пятишаровий композит, б) тринадцятишаровий композит

Таблиця 2.

Технологічні властивості вихідних сумішей порошків

Склад	Адитивна густина, г/см ³	НГ, г/см ³	ВНГ	ГУ, г/см ³	ВГУ	Коефіцієнт Хаузнера	Кут природного укошу, градуси	Коефіцієнт внутрішнього тертя (tg φ)
№1	6,462	0,869	0,137	1,143	0,181	1,316	-	-
№2	5,073	0,913	0,180	1,343	0,265	1,471	59	1,673
№3	5,966	0,873	0,146	1,378	0,272	1,856	52,5	1,428

До кожної суміші додавали однакову кількість пластифікатору, а саме 20 мл на 100 грамів порошку. Якщо припустити, що під час наступної сушки увесь розчинник (бензин) випаровувався, то концентрація каучуку у шихті твердого сплаву становила 1 мас. %. У нашому випадку напевне реалізовувалося розташування каучуку на поверхні частинок або конгломератів частинок. Таке розташування каучуку дозволяло формувати міцне з'єднання між окремими частинками, або їх конгломератами, та залишати значний об'єм пор між частинками. Після додавання зв'язуючого порошок сушився з безперервним переміщенням до формування гранул. Великі гранули порошку протиралися через сита з розміром чарунки 2,5; 1,0 мм та 650 мкм. Після гранулювання відносна густина порошку зменшилася, так ВНГ гранул суміші №2 зменшилася на 33% і становила 0,0985. Відносна насипна щільність порошків може служити кількісним показником їх придатності до формування, чим вона менша тим краще формується порошок. Гранули готового прес-порошку показані на рис. 2.



Рис. 2 – Гранули порошків карбідів зі зв'язником

Металографічні дослідження. Металографічні дослідження проводили на приладній базі Інженерно-фізичного факультету НТУУ «КПІ». Мікроструктура неспечених стрічок досліджувалась за допомогою оптичного мікроскопу MEIJI Techno MT8520. Дослідження також проводились за допомогою електронного растрового мікроскопу з камерою низького вакууму Selmi РЭМ 106. Результати досліджень на оптичному мікроскопі при різному збільшенні показані на рис. 3.

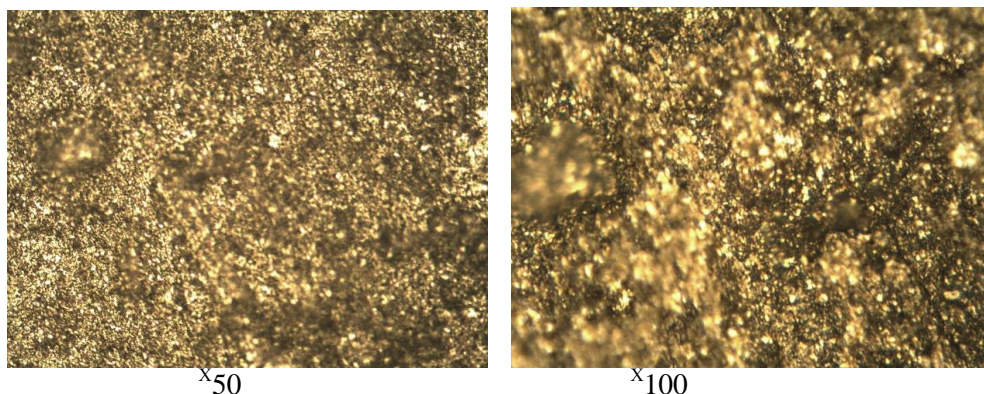


Рис. 3 – Зображення поверхні стрічки одержані за допомогою оптичної мікроскопії.

Встановлено, що якість змішування окремих компонентів шихти досить висока, однак при збільшенні $\times 100$ видно окремі ділянки з більшою концентрацією світлої фази, напевне карбідної. При проведенні подальшого електронно-мікроскопічного дослідження було встановлено, що частинки світлої фази (карбіди), мають більший розмір, ніж частинки пластичного нікелю. Самі частинки карбідів мають форму багатокутників з гострими кутами та широкий гранулометричний розподіл (рис. 4).

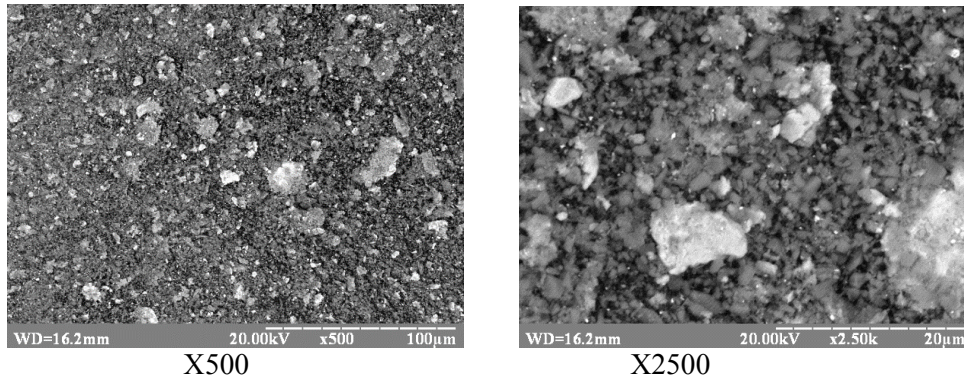


Рис. 4 – SEM зображення поверхні стрічок одержані при різному збільшенні.

Пружність і опір втомі досліджених шаруватих композитів. Схематичне зображення дизайну досліджених матеріалів представлено на рис.5. Зразки були промарковані літерами М та Б (менше та більше шарів відповідно).

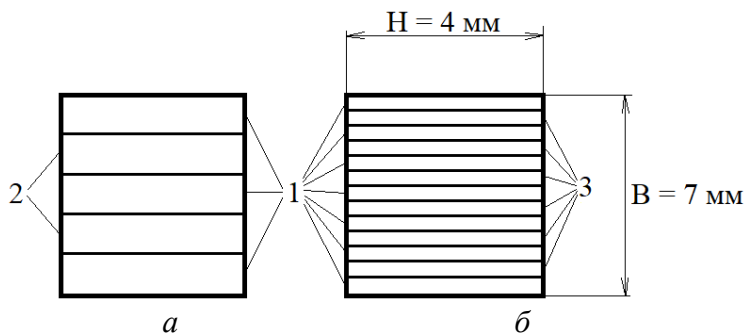


Рис.5 – Структура і склад досліджених матеріалів: *a* - М (5 шарів) , *б* – Б (13 шарів):

- 1 - твердий сплав на основі карбіду титану з 38, 4 мас. % нікель-молібденовою зв'язкою;
- 2 - твердий сплав на основі карбіду титану з добавками карбідів молібдену, ніобію і ванадію з 10 мас. % нікель-хромової зв'язкою;
- 3 - твердий сплав на основі карбіду титану з добавками карбідів молібдену, ніобію і ванадію з 18 мас. % нікель-хромової зв'язкою.

Товщина шарів становила: 1 - 0,45 мкм, 2 - 0,5 мкм, 3 - 0,55 мкм. Абсолютна густина матеріалу шару 1 - 6,3 г/см³; 2 - 5,5 г/см³, 3 - 5,8 г/см³. Інтегральна густина матеріалу 1 (М) становила 4,963 10⁻³ кг / см³, а матеріалу 2 (Б) - 5,328 10⁻³ кг/см³.

Модуль пружності матеріалу, E визначали шляхом створення у зразках резонансних згинальних коливань мінімальної амплітуди. При цьому фіксували резонансні частоти і розраховували модуль пружності за формулою [5]:

$$E=4\rho l^2 f^2 \quad (2)$$

де l - довжина зразка, f - частота резонансних поздовжніх коливань на 1 формі.

1.М.

$$E=4 \cdot 4,963 \cdot 10^{-3} \text{ кг/см}^3 / 980 \text{ см/с}^2 (2,52 \text{ см})^2 (161,8 \text{ 1/с})^2 \cdot 10^6 = 3,37 \cdot 10^6 \text{ кг/см}^2 = 330 \text{ ГПа}$$

2.Б.

$$E=4 \cdot 5,328 \cdot 10^{-3} \text{ кг/см}^3 / 980 \text{ см/с}^2 (2,51 \text{ см})^2 (163,2 \text{ 1/с})^2 \cdot 10^6 = 3,65 \cdot 10^6 \text{ кг/см}^2 = 358 \text{ ГПа}$$

Величина E спеченого матеріалу прямо пропорційно залежить від величини густини матеріалу. При цьому порівняння густини окремих шарів 1-3 і густини всього матеріалу (як M так і, можливо, B), вказує на те, що матеріали мають пористість. Її легко порахувати за правилом суміші, якщо знати об'ємний вміст компонентів і відому густину кожного з них. У свою чергу пористість суттєво впливає на пружні та міцнісні властивості матеріалів.

Випробування зразків на малоциклову втому проводили на установці ВЕДС-200.

Величини статичного навантаження (прогину) вимірювали за допомогою мікроскопа з точністю 5 мкм, а подвійну амплітуду циклічного навантаження за допомогою системи датчик - осцилограф з точністю 10 мкм. Число циклів до руйнування N визначали по характерному звуку (кляцання), яким супроводжувалося крихке руйнування. Сумарна розрахункова похибка визначення σ_{\max} становила 10%.

Зразки у вигляді балочок постійного прямокутного поперечного перерізу розмірами 25x7x4 мм закріплювали так, що шари при навантаженні розташовувалися вертикально, тобто товщина зразка H при вигині становила 4 мм. Температура випробувань: 16⁰С. Частота асиметричного циклічного навантаження 760 - 770 Гц. Коефіцієнт асиметрії циклу $R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max} = 0,61 - 0,75$. Зразок встановлювали в пристосування для статичного навантаження на ролик з відстанню між осями 21,4 мм. Фіксували зразок від переміщень і розміщували пристосування у середині пружного навантажуючого елемента - скоби. Скоба жорстко закріплена на рухомій платформі електродинамічного вібростенда ВЕДС-200. Зразок навантажувався статичним переміщенням $x = A \sin \omega t$ гвинтом, розташованим у верхній частині скоби. Прогин зразка вимірювався за допомогою мікроскопа при збільшенні у 200 разів (ціна поділки 5 мкм). Вібростенд здійснював вертикальні коливання в діапазоні частот від 100 Гц до 3 кГц. Регулюючи частоту коливань вібростенда знаходили резонансну частоту коливальної системи скоба - зразок. При цьому задавали амплітуду коливань АЦ і фіксували за допомогою мікроскопа при збільшенні у 200 разів, а також за допомогою сигналу пьезоелектричного датчика переміщень що передавався на осцилограф. Розрахунок напружень у зразку проводили за формулою для 3 точкового вигину

$$\sigma_B^M = \frac{1,5F_{\max} l}{bh^2} \quad (3)$$

де b – ширина зразка, h – товщина, l – відстань між осями нижніх роликів. Величину навантажуючої сили F визначали з діаграми на рис. 6 F (сила) – x (переміщення). На початковій ділянці залежність може бути описана наступною формулою

$$F = 3954x - 229. \quad (4)$$

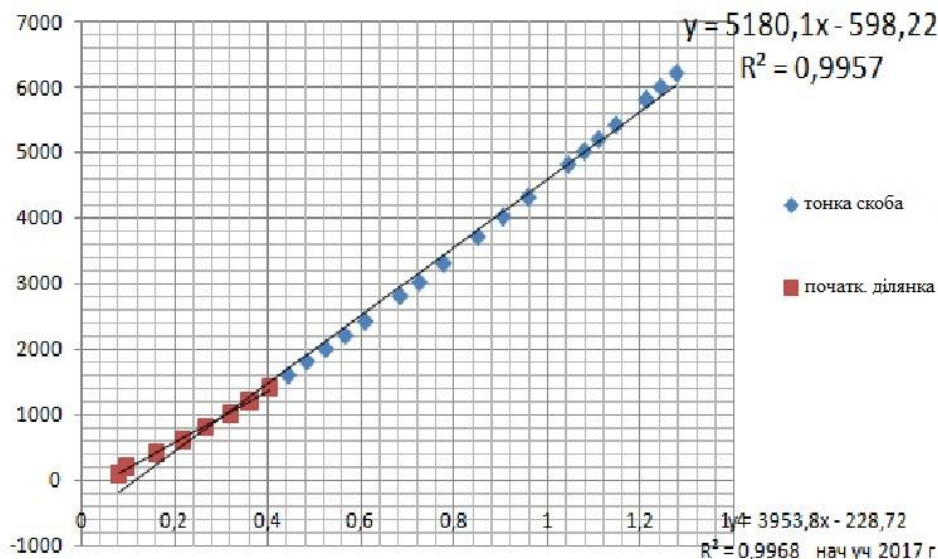


Рис. 6– Залежність переміщень верхньої частини скоби (прогину) від зовнішньої сили

Розрахунок повних напружень у зразку при статичному і одночасно циклічному навантаженні проводили за формулами (1) і (2). При цьому

$$F_{\max} = 3954(x + A_{\text{ц}}) - 229, \quad (\text{Н}),$$

© Т.П. Гребенок, О.К. Радченко, В.І. Субботін, Ю.Ф. Луговський, А.І. Іценко, Р.В. Литвин, С.В. Ярмолінський

$$F_{min} = 3954(x - A_c) - 229, \text{ (Н)}. \quad (3)$$

Зразки навантажували статичним навантаженням і циклічної навантаженням - режим роботи характерний для ріжучих інструментів.

Результати втомних випробувань і їх аналіз

Таблиця 3

Розміри і результати досліджень зразків матеріалу М.

№ Зр.	h, мм	b, мм	b h ²	σ _{см} , МПа	σ _{max} , МПа	σ _{min} , МПа	R	N, цикл
1	3,96	5,57	87,34	46	54	40	0,74	764
2	4,04	5,52	90,09	24	30	18	0,6	770
3	4,21	5,39	95,53	2	2,2	1,8	0,82	4,6 10 ⁵
3a	4,21	5,39	95,53	2	2,6	1,4	0,54	4,6 10 ⁵
3б	4,21	5,39	95,53	2	2,9	1,2	0,43	1,9 10 ⁴

Таблиця 4

Розміри і результати досліджень зразків матеріалу Б.

№ Зр.	h, мм	b, мм	b h ²	σ _{см} , МПа	σ _{max} , МПа	σ _{min} , МПа	R	N, цикл
1	3,97	6,89	108,59	20	40	0	0	3 850
2	3,93	6,66	102,86	-	-	-	-	0
3	4,02	6,43	103,91	20,8	20,8	0	0	0

Висновки

1. Встановлено, що зміна зазору між валками від 0,15 до 0,4 дозволяє сформувати з одержаних гранул високоякісні стрічки (без візуальних дефектів).

2. Проведені експерименти показали працездатність методики втомних випробувань на 3-точковий вигин крихких матеріалів і поставили задачу подальшого підвищення точності вимірювань та достовірності результатів

3. При порівняльному дослідженні двох різних структур шаруватих композитів встановлено, що матеріал М та матеріал Б мають близькі характеристики втомної міцності. кращі показники випробувань на втому ніж матеріал з більшою кількістю шарів (матеріал Б). При цьому встановлено, що в шарах з більшою кількістю карбідів спостерігається більша кількість дефектів, що ймовірно пов'язано з неоптимальним режимом гарячого пресування для одного з шарів.

4. У в'язку з тим, що властивості шаруватих композитів залежать від великої кількості параметрів, більшість з яких не були враховані (таких як, наприклад, окисленість порошків), в одержаних матеріалах не вдалось досягти високих механічних властивостей.

1. Marshall D., Ratto J.J., Lange F. Enhanced fracture toughness in layered microcomposites of Ce-ZrO₂ and Al₂O₃/J. Am. Cerami. Soc., 1991, 74, 12. – P.2979-2981.

2. Sbaizero O., Lucchini E. Influence of residual stresses on the mechanical properties of a layered ceramic composite/J. Europ. Ceram. Soc.1996.- 16. – P.813-818

3. Витрянюк В.К., Степанчук А. Н. Спеченные безвольфрамовые твердые сплавы. – К.: ЗАО «Випол», 2011. – 248с.

4. Виноградов Г.А., Семёнов Ю.Н., Катрус О.А., Каташинский В.П. Прокатка металлических порошков. . М.: Металлургия, 1969. –382 с.

5. Кузьменко В.А. Звуковые и ультразвуковые колебания при динамических испытаниях материалов/ - Киев: Изд-во АН УССР,1963. - 152 с.

Рецензенти:

Бєлік В.Д., старший науковий співробітник відділу 21 ІПМ НАНУ, кандидат технічних наук
Сліпченко В.М., науковий співробітник відділу фазових перетворень Інституту металофізики ім.Г. В. Курдюмова, кандидат технічних наук

Стаття надійшла до редакції 22.04.2019