

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ім. В. М. БАКУЛЯ

На правах рукопису

УДК 621.921.34:666.233

КОРАБЛЬОВ Сергій Федорович

ВПЛИВ ВИСОКИХ ТИСКІВ ТА ТЕМПЕРАТУР НА СТРУКТУРУ
І ВЛАСТИВОСТІ КАРБІДІВ ХРОМУ, ТИТАНУ І ВАНАДІЮ

Спеціальність 05.02.01 - "Матеріалознавство в
машинобудуванні"

Автореферат дисертації на здобуття
наукового ступеня кандидата технічних
наук

Київ - 1995



20, 22

Роботу виконано в Інституті надтвердких матеріалів ім.В.М.Бакуля НАН України (м.Київ).

- Наукові керівники** - доктор технічних наук, старший науковий співробітник Шульженко Олександр^с Олександрович;
доктор хімічних наук, професор Лавренко Володимир Олександрович
- Офіційні опоненти** - доктор хімічних наук Перевертайло Василь Михайлович;
доктор технічних наук, професор Бмельянов Борис Михайлович
- Провідна установа** - кафедра порошкової металургії Київського політехнічного інституту

Захист відбудеться "18" січня 1996 р. о 13³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 50.01.01 в Інституті надтвердких матеріалів ім.В.М.Бакуля за адресою: 254074, м.Київ, вул. Автозаводська, 2.

З дисертацією можна ознайомитись в науково-технічній бібліотеці Інституту.

Автореферат розісланий "14" грудня 1995 року.

Вчений секретар,
спеціалізованої вченої ради
доктор технічних наук, професор

А.І. Майстренко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Сучасний розвиток техніки пред"являє підвищені вимоги до матеріалів, які використовуються при високих температурах і тисках в різних агресивних середовищах. Серед численних напрямків порошкової металургії особливе місце займає технологія порошкових матеріалів на основі тугоплавких сполук d -металів IV-VI груп з такими неметалами, як С, В, N. Найбільш розповсюдженим і важливим в технічному відношенні класом сполук цього типу є карбіди, які складають основу сучасних твердих сплавів, що використовуються при виготовленні різального інструмента і зносостійких деталей, які працюють в вакуумі та окисних середовищах. В зв'язку з дефіцитом і дорожнечю компонентів класичного твердого сплаву марки ВК все більш актуальнішими стають дослідження, що стосуються карбідів хрому, титану і ванадію та сплавів на їх основі.

В теперішній час надзвичайно актуальним є з'ясування фізико-хімічної природи процесів обробки твердої речовини, а також точних умов утворення хімічного зв'язку. Як відомо, кисень повітря навіть в невеликій кількості істотно змінює фізико-хімічні властивості карбідів. Тому дослідження механізму їх високо-температурного окислення дозволить ефективніше використовувати ці матеріали. Оскільки безпосереднім виходом технології є структура матеріалу, яка визначає його властивості і можливість використання, то можна припустити, що спікання під високим тиском дозволить при певних умовах формувати коміркові прібнозернисті структури карбідних фаз з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Проте, до теперішнього часу тільки деякі композиційні напівтверді матеріали в промисловості оперували при використанні високого тиску.

Мета роботи. Визначити умови (P, t, τ параметри) формування високощільних напівпрібнозернистих коміркових структур в полікристалах карбідів хрому, титану, ванадію і їх сплавах при баротермічному спіканні з метою підвищення комплексу фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей.

Наукова новизна. За допомогою методів ДТА-ДТГ, рентгенофазового, рентгеноструктурного, мікрорентгеноспектрального аналізів, растрової електронної мікроскопії та металграфічного аналізу, а також вимірами мікротвердості, твердості, узагальник міцності - $K_{тс}, \sigma_{зг}, \sigma_{ст}$. зразків карбідів вперше встановлено:

1. В умовах проведених експериментів на формування структури $C_{r_2}C_2$ найбільший вплив має величина тиску. Спостерігається отискання ромбічної кристалічної комірки в напрямку, перпендикулярному площинам з найбільшою щільністю упаковки атомів ($h00$) при одночасному розширенні комірки вздовж осі b . Для TiC і VC має місце зменшення величини параметра a ЦК - комірки. Показано, що зміна об'єму елементарних комірок карбідів в випадку спікання під високим тиском пов'язана з рівнем макронапруг стискання. Для гарячепресованих зразків спостерігається утворення твердих розчинів з кисню в комірках карбідів. Характерно, що отримані під високим тиском полікристали $C_{r_2}C_2$, TiC і VC мають надзвичайно високий рівень макронапруг стискання $(\Delta d/d)_I$, які при підвищенні температури зменшуються і при 0,6 Тл. для $C_{r_2}C_2$, 0,76 Тл. для TiC та 0,96 Тл для VC переходять в розтягаючі, що викликає дрібнення блоків мозаїки і навіть розтріскування зразків.

2. Утворення термодинамічно найбільш стабільних оксидів $C_{r_2}O_3$ і V_2O_5 в процесі окислення на повітрі порошоків карбідів хрому і ванадію здійснюється через ряд послідовних стадій, які пов'язані з утворенням на реакційній поверхні розпліу нитчатих карбідних фаз, тоді як на окислення карбіду титану впливає фазовий перехід анатаз - рутил. Температури початку окислення карбідів істотно різні і складають при умовно нульовій швидкості нагрівання для $C_{r_2}C_2$ - 590, VC - 290, TiC - 210°C. Окислення баротермічно одержаних полікристалів $C_{r_2}C_2$ описується рівнянням параболічного закону, який характерен для дифузійно контрольованих реакцій. Окислення TiC описується рівнянням паралінійного вигляду, а VC при температурах вище 670°C зазнає катастрофічного окислення. Характерно, що баротермічно одержані $C_{r_2}C_2$ і TiC мають стійкість проти високотемпературного окислення в 1,5 раза вище, ніж гарячепресовані зразки, що пов'язано з утворенням нащрібнозернистої цинпри, що щільно прилягає до основи.

3. Зразки твердого сплаву ТН-20, які одержані в умовах високого тиску і температури, характеризуються наявністю навколо часток карбіду титану невеликої кільцевої зони твердого розчину (Ti, Mo, Ni) C_x , формуванням в карбідному каркасі коміркової структури, підвищенням мікротвердості у 2 рази та зносостійкості при точінні сталі ШХ-15 у 9 разів.

Практична цінність роботи. Одержані результати встановлюють взаємозв'язок між параметрами структури і властивостями спечених під високим тиском полікристалів карбідів хрому, ванадію і титану

і можуть бути використані для створення на їх основі нових композиційних напівтвердих матеріалів з заданими властивостями.

В результаті баротермічного впливу досягнуто істотне підвищення стійкості різців з сплаву ТН-20 при точінні сталі ШХ-15. Запропонован способ виготовлення виробів з ТН-20 з підвищеними експлуатаційними характеристиками, не обмежених розмірами камери високого тиску.

Особистий внесок автора становить:

- дослідження процесу формування коміркових структур в полікристалах карбідів при спіканні під високим тиском;

- визначення механізму дифузії атомів металу в комітках відповідних карбідів у процесі спікання під високим тиском;

- вивчення параметрів субструктури полікристалів карбідів, їх фізико-хімічних, фізико-механічних властивостей в залежності від умов одержання та встановлення зв'язку між ними;

- дослідження процесу структуроутворення в сплаві ТН-20 при спіканні під високим тиском і вплив одержаних структур на швидкість зносу різців при точінні сталі ШХ-15.

Достовірність наукових результатів підтверджується великим об'ємом незалежних експериментальних досліджень з використанням сучасного обладнання і відновленість результатів. Головні тези і висновки дисертації надруковано в наукових збірках.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: IX Всесоюзній нараді з термічного аналізу (Ужгород, 1985 р.); XII-XIII конференціях молодих вчених (Київ, 1986-1993 рр.); на УІ Науковому семінарі "Методи получения, свойства и области применения тугоплавких карбидов и сплавов на их основе" (Херсон, 1986 р.); XII Науковому семінарі. "Влияние высоких давлений на вещество" (Одесса, 1987 р.); Білоруському республіканському науково-технічному семінарі "Применение термического анализа для интенсификации технологических процессов и создания прогрессивных материалов" (Мінськ, 1988 р.); X Всесоюзному семінарі по термічному аналізу (Ленінград, 1989 р.); конференції молодих вчених і спеціалістів "Физическое материаловедение и физико-химические основы создания новых материалов" (Львів, 1989 р.); Міжнародному зворумі ENPRG (STRASBOURG, 1991); 2-ій конференції Балтійських республік "Износостойкие порошковые материалы и покрытия" (Таллін, 1991 р.); Науково-технічній конференції "Пути повышения качества и надежности деталей из порошковых материалов" (Барнаул, 1991 р.); Міжнародній конференції

"Новые технологии получения слоистых материалов и композиционных покрытий" (Сочи, 1992 р.); на науковому семінарі відділу № 1 ІНМ НАН України "Технології синтезу та спікання наптверлих матеріалів під високими тисками" (Київ, 20.04.1995 р.); на науковому семінарі відділу № 16 ІПМ НАН України "Тонкого неорганічного синтезу та гетерогенних процесів" (Київ, 14.06.1995 р.); на науковому семінарі відділу № 4 ІНМ НАН України "Технології виробництва твердих сплавів та композиційних матеріалів" (Київ, 16.06.1995 р.).

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано 14 робіт.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, восьми розділів, загальних висновків, списку використаної літератури і додатків. Основний зміст роботи викладено на 181 сторінці машинописного тексту, який містить 91 рисунок і 12 таблиць. У бібліографії наведено 85 назв праць вітчизняних і зарубіжних авторів.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі: обґрунтована актуальність теми досліджень та поставлено мету роботи.

У першому розділі: подано огляд літератури по впливу високих тисків і температур на структуроутворення і властивості керамічних та металокерамічних матеріалів. Розглянуто вплив високих тисків на процеси дифузії в карбідних матеріалах, а також застосування Cr_3C_2 , TiC, VC і сплавів на їх основі у промисловості.

У другому розділі: приведені характеристики початкових речовин і методи досліджень. Як початкові матеріали використані карбід хрому Cr_3C_2 (ТУ6-09-03-10-75), карбід титану TiC (ТУ6-09-492-75), карбід ванадію VC (ТУ6-09-03-05-75) виробництва Донецького заводу хімічних реактивів.

Основні методи фізико-хімічного аналізу, використані в роботі: рентгенофазовий, рентгеноструктурний і металографічний аналізи, скануюча електронна мікроскопія, мікрорентгеноспектральний і комплексний термічний аналіз. Дослідження фізико-механічних властивостей таких, як H_u , HV , $\sigma_{дл}$, $\sigma_{ст}$, K_{Ic} виконані за загальноприйнятими методиками. Випробування сплаву ТН-20 проведено по експрес-методу, розробленій для матеріалів інструментального призначення в лабораторії № 18/2 ІНМ НАН України.

У третьому розділі розглянуті особливості одержання високошкілних полікристалів карбідів Cr_3C_2 , TiC і VC при спіканні в апараті високого тиску. Для порівняння зразки тих же карбідів були отримані звичайним гарячим пресуванням.

Виявлено, що на зростання середнього розміру зерна Cr_3C_2 найбільш сильно впливає тиск, тоді як для TiC і VC істотного впливу тиску не виявлено. Очевидно це пов'язано з різною кристалічною будовою цих карбідів.

Встановлено, що спікання під високим тиском (5 ГПа) дозволяє одержувати практично безпористі ($P < 1\%$) дрібнозернисті ($d = 1,5 + 2$ мкм) зразки досліджуваних карбідів вже при температурі 1300°C.

Показано, що середній розмір зерна карбідного полікристала при звичайному гарячому пресуванні, яке вимагає значно більших температур, становить 5-8 мкм, а пористість ~5%. В цьому випадку також спостерігається значна неоднорідність структури за зерновим складом і пористістю, що пов'язано з рекристалізаційними процесами.

В четвертому розділі описані молекулярні експерименти, які дозволили встановити вплив високих тисків на характер дифузії у відповідних системах метал-карбід. Взаємодія в системі TiC-Ti може призводити до утворення дефектних карбідних шарів на границі полілу, а для Cr_3C_2-Cr , VC-V - до формування нижчих карбідів. Товщину прореагувавшего між карбідом і відповідним металом шару оцінювали за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу. Для розрахунку коефіцієнтів дифузії використовували відоме рівняння Вагнера: $D = h^2/4\tau$ (1), де h - товщина дифузійного шару, τ - час. Величину енергії активації дифузії оцінювали за допомогою рівняння $Q(P) = -R \frac{d \ln D}{d(1/T)}$ (2), де R - універсальна газова константа, D - коефіцієнт дифузії, T - температура. Для аналізу залежностей коефіцієнтів дифузії від тиску використовувався такий вираз $\Delta V = -RT \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right)_T$ (3), де P - тиск.

Результати розрахунків приведені в таблиці I.

Величини енергії активації дифузії для випадку звичайного гарячого пресування значно нижчі величин енергії активації самої дифузії атомів металу, які розраховані М.С.Ковальченко за результатами вимірювання швидкості повзучості у відповідних карбідах. Це пов'язано з присутністю в наших системах більш пластичних d - металів. Ще більше зняження величин енергії активації

під високим тиском пов'язано з відмінністю механізмів дифузії.

Таблиця I

Система Me-MeC	Енергія активації дифузії Q, кДж/моль		Активаційний об'єм, $\Delta V \cdot 10^6, \text{м}^3/\text{моль}$	$\frac{\Delta V}{V}$
	АВТ	ПІ		
$C_r - C_{r_2}C_2$	71	208	4,3	0,2
Ti - TiC	136	223	5,4	0,4
V - VC	215	285	5,1	0,4
$C_{r_2}C_2$ рекр.	36	-	-	-
TiC, VC рекр.	101	-	-	-

Відповідно до уявлень А.Я.Шиняєва відношення активаційного об'єму до молярного є характеристикою механізму дифузії. Так, для системи $C_r - C_{r_2}C_2$ механізм чисто щільний, а для Ti-TiC і V-VC механізм змішаний щільний з часткою вакансійного.

Аналіз кінетичних закономірностей зростання розміру зерна карбідів за допомогою рівняння тривірної дифузії $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = Kt$ (4), де α - ступінь зростання розміру зерна, дозволив встановити величини енергії активації рекристалізації в процесі баротермічного спікання. Такі низькі величини (табл. I) свідчать, що дифузія в процесі спікання під високим тиском має поверхневий, міжкристалітний, залежний від щільності дислокацій характер.

Цякий розділ присвячен визначенню параметрів структури полікристалів карбідів. Відомо, що спікання під високим тиском впливає на величину параметра кристалічної комірки. Встановлено, що для $C_{r_2}C_2$ відбувається стискання ромбічної комірки в напрямку, перпендикулярному площинам з найбільш щільною упаковкою атомів ($h00$) при одночасному розширенні вздовж осі b . Для TiC і VC спостерігається зменшення величини параметра a .

Змінення об'єму елементарної комірки карбиду після баротермічного впливу пов'язано з рівнем макронапруг стискання. Для гарячепресованих зразків характерно утворення твердих розчинів кисню в комірці карбиду.

Рівень наклепу, що відповідає баротермічному спіканню, значно вищий, ніж при гарячому пресуванні. При чому щільність дислокацій, які вносять вклад в розмір ОКР (ρ_g), значно вища щільності дислокацій, які відповідають за мікродеформації (ρ_x), що

є свідцтвом формування коміркових структур при спіканні під високим тиском.

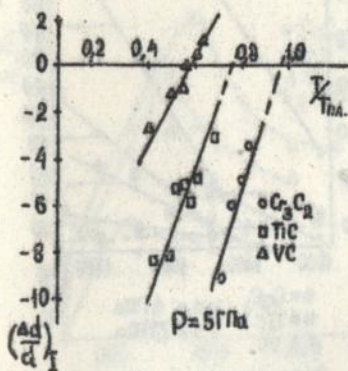


Рис.1. Залежності макронапруг від приведеного параметра

до досліджень Р.А. Андрієвського такі величини Δd відповідають активному спіканню ковалентних сполук, але в звичайних умовах досягаються при температурах не нижче 0,88 Тпл. В той же час в апараті високого тиску для $C_{12}C_2$ це 0,7 Тпл., а для VC і TiC - 0,5 + 0,6 Тпл. Якщо до того ж врахувати результати вимірювань мікротвердості (Рис.4), то можна вважати, що 1300°C для $C_{12}C_2$, 1500°C для VC і 1600°C для TiC є оптимальними температурами спікання при тиску $P = 5$ Па. При цьому в карбідному полікристалі формується певна сукупність субструктурних параметрів, які забезпечують значне підвищення мікротвердості відносно гарячепресованих зразків.

В шостому розділі досліджено процес високотемпературного окислення порошків $C_{12}C_2$, TiC і VC на повітрі. Спираючись на результати ДТА, ТГ, рентгенофазового аналізу продуктів взаємодії, а також термодинамічних і кінетичних розрахунків було встановлено, що окислення досліджуваних карбідів є багатостадійний процес, який включає ряд послідовних хімічних реакцій, що супроводжуються екзотермічними ефектами. Перші ДТА-піки для $C_{12}C_2$ і VC характеризують утворення на границі поліу карбід - циліндра нитчатих карбідів. В разі окислення карбиду титану на кінетику процесу значно впливає фазовий перехід анатаз - рутил.

Рис.1 показує залежності розрахованих величин макронапруг відносно параметра $T_{сп.}/T_{пл.}$. Видно, що при 0,6 Тпл. для VC макронапруги стають розтягуючими, що призводить до розтріскування зразків.

При певній температурі для кожного карбиду починається швидке зростання розміру ОКР (Рис.2), яке супроводжується зменшенням щільності дислокацій. Початку цього процесу при 1300°C для $C_{12}C_2$, 1500°C для VC і 1600°C для TiC відповідають високі рівні коефіцієнта дифузії атомів металу в комірі карбиду χ (Рис.3). Відповідно

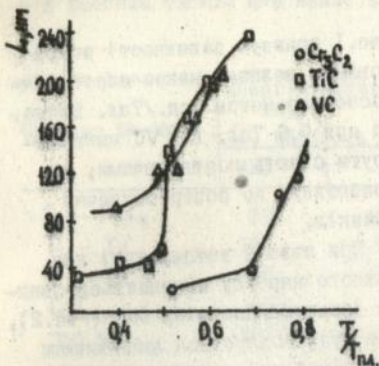


Рис.2. Залежності розмірів ОКР від приведенного параметра

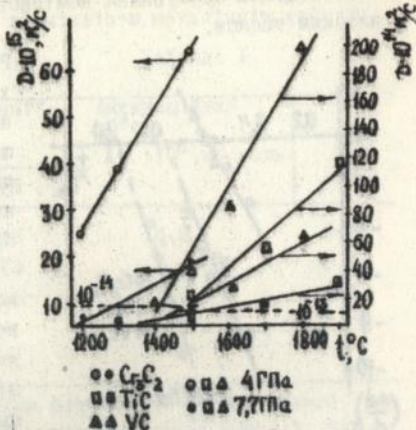
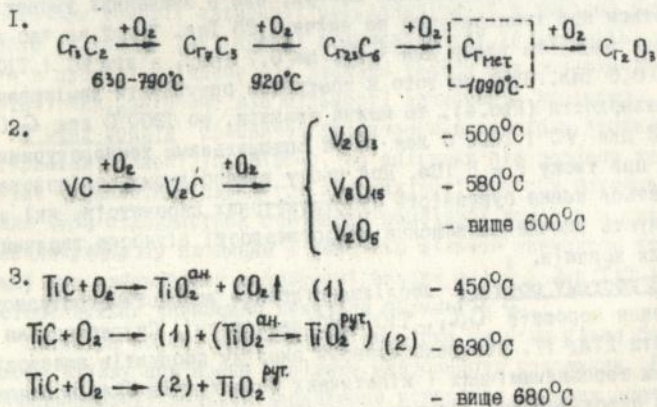


Рис.3. Залежності коефіцієнтів дифузії від температури

Відповідно до даних експерименту процес окислення карбідів можна представити у вигляді:



Відомо, що температура початку окислення залежить від величини швидкості нагрівання. Тому були опрацьовані значення величин T_0 (початку окислення), які не залежать від швидкості нагрівання і фактично є температурами початку окислення:

$C_{r_3}C_2$ - 590, VC- 290, ТiC - 210°C.

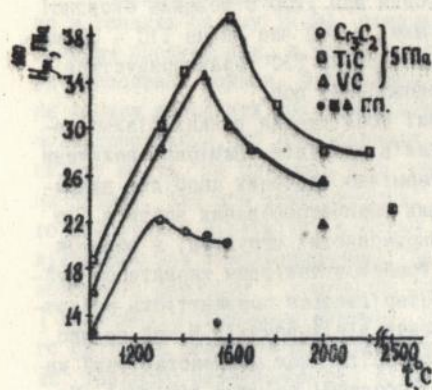


Рис. 4. Залежності мікротвердості полікристалів від температури

ні дослідження дали можливість встановити, що різниці в характері окислення гарячепресованих і баротермічно спечених зразків пов'язані не з фазовим складом утвореної циндри, а з особливостями її дефектної структури. Показано, що ступінь окислення α баротермічно спечених карбідів лінійно залежить від середнього розміру зерна d і пористості зразків P .

Ізотермічні випробування і рентгеновські та електронномікроскопічні дослідження циндри дозволили встановити, що підвищення в 1,5 + 2,0 рази стійкості проти високотемпературного окислення баротермічно спечених $C_{r_3}C_2$ і TiC, порівнюючи з гарячепресованими, пов'язано з формуванням наддрібнозернистої циндри, що щільно прилягає по основі, - згідно до принципу орієнтаційної і розмірної відповідності Данкова.

Встановлен механізм і розраховані енергії активації сумарної реакції окислення полікристалів $C_{r_3}C_2$ і TiC, спечених під високим тиском. Так, окислення $C_{r_3}C_2$ описується рівнянням параболічного типу для дифузійно контролюємих реакцій

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^2 = Kt \quad (5), \text{ де } \alpha - \text{ступінь окислення, } t - \text{час,}$$

K - константа. Тоді як окислення TiC - рівнянням стискуючогося

Криві ЛТА високотемпературного окислення полікристалів, які спечені під високим тиском і отримані звичайним гарячим пресуванням, практично збігаються з такими для порошків, тільки зсунуті в бік більш високих температур. Карбіди, окислені в умовах програмованого нагрівання, вкриті багат шаровою циндрою. Верхній шар має явно виражену текстуру зросту, пов'язану з значним градієнтом кисню на межі поліду. Цей шар збагачен домішками, концентрація яких значно вища, ніж в самій основі. Нижній шар містить, крім $C_{r_3}O_3$ також $C_{r_3}C_3$ і $C_{r_3}C_6$ для $C_{r_3}C_2$, а для TiC тільки PiO_2 .

$$\text{об'єму } 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K\tau \quad (6).$$

Циндру TiO_2 взагалі важко вважати захисною, оскільки після окислення на протязі 30 годин при 1200°C товщина окисної плівки на Cr_2C_2 становила 20 мкм, в той час як на TiC - 500 мкм. При цьому структура залишившогося зразка TiC характеризується грубою дисперсією великих конденсаційних пор.

В сьомому розділі проведено дослідження деяких фізико-механічних властивостей полікристалів карбідів. Вимірені величини H_R , HV , σ_{zg} , $\sigma_{ст}$, $K_{1с}$ для баротермічно спечених карбідів виявились \sim у 2 рази вище таких для гарячепресованих зразків. Це пов'язано з формуванням наддрібнозернистих структур, з високою міцністю міжзеренного зв'язку і транскристалітним характером руйнування (на мікроструктурах спостерігається розвинутість поверхні злому, перехрещення і скривлення ліній зсуву). В той же час для гарячепресованих зразків спостерігається міжкристалітний характер руйнування (гладкі сколи, обмежені прямими лініями). Це пояснюється тим, що границі зерен у даному випадку збагачені домішками, зокрема, киснем. Для величин межі міцності на згиб зразків Cr_2C_2 , спечених під високим тиском, виявлена відповідність залежності Холла-Петча. Крім того, для наддрібнозернистого Cr_2C_2 також вірно співвідношення $d > d_{\text{гп}} > l(7)$, де d - розмір зерна, l - розмір комірок.

Вимірені значення механічних характеристик зразків карбідів хрому, титану і ванадію в залежності від способу їх одержання подані в таблиці 2.

Таблиця 2

Механічні характеристики Cr_2C_2 , TiC , і VC в залежності від способу їх одержання

Характеристики	$H_R^{\text{гп}}$, Па	HV , Па	σ_{zg} , МПа	$\sigma_{ст}$, МПа	$K_{1с}$, МН/м ^{3/2}
Карбід					
Cr_2C_2	<u>21,8</u>	<u>17,5</u>	<u>260</u>	<u>2070</u>	<u>4,5</u>
	13,6	9,0	200	960	2,8
TiC	<u>40,1</u>	<u>33,2</u>	<u>165</u>	<u>2050</u>	<u>4,5</u>
	22,9	20,6	100	1040	3,0
VC	<u>35,4</u>	<u>17,7</u>	-	<u>1320</u>	<u>2,9</u>
	21,7	14,7		450	2,0

де числівник - полікристали, спечені під високим тиском,
знаменник - гарячепресовані зразки.

У восьмому розділі проведено порівняння структуроутворення в зразках сплаву ТН-20, одержаних баротермічним спіканням, гарячим пресуванням, а також після баротермічного впливу на гарячепресовані зразки. Встановлено, що коли баротермічне спікання сплаву проводили при температурі нижче температури його гарячого пресування, то концентрація зв'язки виявилась близькою до складу шихти. Це свідчить про слабку взаємодію між компонентами сплаву. Але при температурах, близьких до температури гарячого пресування навіть під високим тиском відбувається утворення кільцевих зон твердого розчину. За допомогою кількісного рентгеновського фазового і хімічного аналізу вдалось встановити склад $(Ti, Mo, Ni)_{Ck}$ твердого розчину. Показано, що після баротермічного спікання величини прошарків твердого розчину менше, ніж після гарячого пресування при більш дрібнозернистій структурі навіть при температурі $1600^{\circ}C$. Додатковий баротермічний вплив на гарячепресований сплав призводить до подальшої взаємодії між компонентами сплаву. Карбід титану гарячепресованого сплаву характеризується високою щільністю дислокацій ρ_k , які вносять вклад в мікродеформації, порівнюючи з щільністю дислокацій ρ_s , які дають вклад в розмір ОКР.

Внаслідок спікання зразків під високим тиском більш, ніж у 5 разів підвищується рівень макронапруг стискування, зменшується розмір ОКР, зростає сумарна щільність дислокацій. При цьому спостерігається співвідношення $\rho_s \gg \rho_k$, формується гоміркова структура.

При баротермічній обробці гарячепресованого сплаву ТН-20 зміни в субструктурі карбідної основи відбуваються в значно меншому ступені. Так, рівень макронапруг підвищен незначно, а розмір ОКР більший, ніж у вихідного гарячепресованого сплаву. Обробка при температурі нижче температури гарячого пресування призводить до різкого підвищення щільності дислокацій ρ_k , порівнюючи з ρ_s . Підвищення температури викликає зниження сумарної щільності дислокацій, але сприяє встановленню співвідношення $\rho_s \gg \rho_k$, яке може бути необхідним критерієм вибору оптимальної температури спікання і обробки під високим тиском.

Були одержані залежності швидкості зносу різців із сплаву ТН-20 при точинні сталі ШХ-15 (Рис.5) і їх мікротвердості (Рис.6)

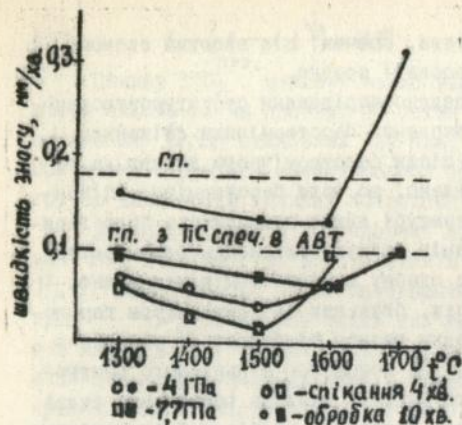


Рис. 5. Залежності швидкості зносу різців із сплаву ТН-20 при точінні сталі ШХ-15 в стані поставки

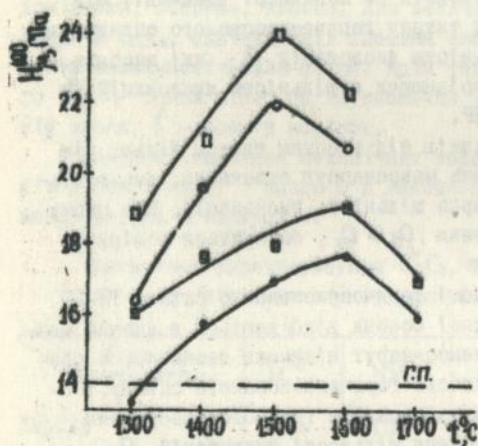


Рис. 6. Залежності мікротвердості зразків сплаву ТН-20 від температури одержання

від умов отримання. З рис. 5, 6 видно, що максимальний ефект досягається спіканням сплаву ТН-20 під високим тиском при температурі 1500°C, а обробку гарячепресованого сплаву варто проводити при температурі 1600°C.

Незважаючи на те, що спікання і обробка під високим тиском дозволяють підвищити експлуатаційні властивості сплаву ТН-20, вони не дозволяють отримувати вироби великих розмірів. Тому гарячим пресуванням були отримані зразки сплаву ТН-20, карбідною основою яких були полікристали TiC, спечені під високим тиском. Як відомо, пробіння не впливає на внутрішню структуру кристалітів, забезпечуючу більш високі фізико-хімічні властивості полікристалів, руйнування ж відбувається по границям зерен. Зразки такого сплаву характеризуються значно меншою товщиною прошарків твердого розчину (Ti, Mo, Ni) C_x, порівнюючи з гарячепресованим сплавом. Крім

того, їм властиві більш високий рівень макронапруг стискування, студінь наклепу, менший розмір ОКР, приблизно у 2 рази більша стійкість при точінні сталі ШХ-15, а також високі значення

мікротвердості (Рис.6). При цьому розмір таких виробів обмежен тільки розміром індуктора, який використовується на гарячому пресі.

Додатки містять акти випробувань зразків твердого сплаву ТН-20, а також результати участі автора в міжнародному конкурсі робіт по високим тискам ЕНПРГ в 1991 році.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Експериментально досліджені залежності усадки і росту зерен від P, t - параметрів і часу спікання. Встановлено, що в дослідженому діапазоні P, t, τ для C_1, C_2 фактором, який найбільш сильно впливає на зростання зерна, є тиск, а для ТіС і VC - температура баротермічного спікання.

2. Встановлено, що високі тиски знижують енергію активації дифузії металу у відповідному карбіді для модельної системи метал-карбід, порівнюючи з звичайним гарячим пресуванням. Механізм цього процесу для C_1, C_2 - щільний, а для ТіС і VC - змішаний (щільний з часткою вакансійного). Енергія активації дифузії атомів металу в комірках відповідного карбїду складає для C_1, C_2 36 кДж/моль, а для С і ТіС - 101 кДж/моль. Це свідчить про міжкристалітний, залежний від щільності дислокацій характер дифузії в процесі спікання.

3. В спечених під високим тиском полікристалах C_1, C_2 спостерігається стискання ромбічної комірки у напрямку, перпендикулярному площинам з найбільшою щільністю упаковки атомів (h_{00}) при одночасному їх розширенні вздовж осі b ; для ТіС і VC спостерігається зменшення параметра комірки.

4. Показано, що баротермічно спечені полікристали карбїдів мають високий рівень макронапруг стискання ($\Delta d/d$)_T, який зменшується при збільшенні температури спікання (при температурі 0,6 Тпл. для VC, 0,76 Тпл. для ТіС і 0,96 Тпл. для C_1, C_2 напруги стискання переходять в розтягаючі напруги).

5. Оптимальні температури спікання для C_1, C_2 - 1300°C, для VC - 1500°C і для ТіС - 1600°C при тиску $P = 5$ ГПа характеризуються початком швидкого зростання розміру ОКР, зниженням щільності дислокацій, високими значеннями коефіцієнтів дифузії атомів Me в MeC і максимальною мікротвердістю.

6. Високотемпературне окислення на повітрі C_1, C_2 і VC здійснюється через ряд послідовних стадій, які пов'язані з утворенням на поверхні розділу "цинпра-карбїд" нижчих карбїдів. На

окислення TiC істотно впливає фазовий перехід анатаз - рутил. Температура початку окислення при умовно нульовій швидкості нагрівання для Cr_3C_2 складає $590^{\circ}C$, для VC - $290^{\circ}C$ і для TiC - $210^{\circ}C$. Кінетика окислення баротермічно спечених полікристалів Cr_3C_2 описується рівнянням параболічного типу, TiC - лінійного. Баротермічно спечені карбіди мають в 1,5 рази вищу стійкість до високотемпературного окислення на повітрі, порівнюючи з гарячепресованими матеріалами, що пов'язано з утворенням наддрібнозернистої, яка щільно прилягає до основи, циндри.

7. Встановлено, що спечені під високим тиском полікристали, порівнюючи з гарячепресованими, мають підвищені в 1,5-2 рази механічні характеристики ($H_{\mu}, HV, \sigma_{ст}, \sigma_{тг}, K_{тс}$), що пояснюється особливостями їх ущільнення, характером формуємих структур і типом руйнування. Баротермічно спечені карбіди руйнуються транскристалічно (з слідами мікропластичної деформації), тоді як гарячепресовані - міжзерноно.

8. Баротермічне спікання твердого сплаву ТН-20 приводить к зменшенню прошарок кільцевої зони твердого розчину (Ti, Mo, Ni) C_x формуванню в карбідному каркасі коміркової структури, підвищенню мікротвердості у 2 рази, зменшенню інтенсивності зносу різців при точінні сталі ШХ-15 ~ в 9 разів.

Основні результати дисертації викладені в таких публікаціях:

1. Использование методов термического анализа для изучения высокотемпературного окисления тугоплавких материалов/Э.А.Пугач, Г.Г.Постолова, Я.В.Иваськевич, С.Ф.Кораблев, //Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по термическому анализу. - Ужгород, 1985. - с.165.
2. Кораблев С.Ф., Наумов А.В. Влияние высоких давлений на структуру и окислительную стойкость образцов карбида хрома Cr_3C_2 //Получение и применение сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. /АН УССР, Ин-т сверхтвердых материалов. - Киев, 1986. - с.42-46.
3. Кораблев С.Ф., Наумов А.В. Структура и микротвердость образцов Cr_3C_2 , полученных баротермическим спеканием. //Высокие давления в науке и технике: Сб. науч. тр. /АН УССР, Ин-т сверхтвердых материалов. - Киев, 1987. - с.63-66.
4. Пугач Э.А., Кораблев С.Ф., Лисенко А.В. и др.Окислительная стойкость образцов карбида хрома, полученных в условиях высоких давлений //Физика и техника высоких давлений. - 1987. - Вып.26. - с.69-74.

5. Кораблев С.Ф., Лысенко А.В., Филипченко С.И. Химические и кинетические особенности окисления порошкообразного карбида хрома. //Порошковая металлургия. - 1988. - № 7. - с.88-92.

6. Примечание комплексного термического анализа для изучения высокотемпературного окисления карбида хрома. /С.Ф.Кораблев //Тез.докл. Белорус. республ. науч.-техн.совещ. "Применение термического анализа для интенсификации технологических процессов и создание прогрессивных материалов". - Минск, 1988. - с.115.

7. Кораблев С.Ф. Керамика из карбида хрома - материал опор нагревательных печей с окислительной средой. //Физическое материаловедение и физико-химические основы создания новых материалов: Сб. науч. тр. /АН УССР, Ин-т проблем материаловедения. - Киев, 1989. - с.117-120.

8. Применение термического анализа для изучения высокотемпературного окисления порошка TiC /Э.А.Пугач, С.Ф.Кораблев, А.В.Лысенко //Тез.докл. X Всесоюз. совещ. по термическому анализу. - Ленинград, 1989. - с.88.

9. Кораблев С.Ф. Структура и микротвердость образцов Cr_3C_2 , полученных в условиях высоких давлений и температур //Получение, свойства сверхтвердых материалов и перспективные технологии их применения : Сб. науч. тр. /АН УССР, Ин-т сверхтвердых материалов. - 1990. - с.41-44.

10. Использование спекания под высоким давлением для получения новых материалов из Cr_3C_2 /Э.А.Пугач, С.Ф.Кораблев, А.В.Лысенко и др. //Тез.докл. II конф. Балтийских республик "Износостойкие порошковые материалы и покрытия". - Таллин, 1991. - с.20-21.

11. Кораблев С.Ф. Окалиностойкость карбида титана, спеченного под высоким давлением //Сверхтвердые и композиционные материалы и покрытия, их применение: Сб. науч. тр. /АН УССР, Ин-т сверхтвердых материалов. - Киев, 1991. - с.99-102.

12. Влияние параметров баротермического спекания на структуру и свойства карбида хрома Cr_3C_2 /Э.А.Пугач, С.Ф.Кораблев, А.В.Лысенко и др. //Тез.докл. науч.-техн. конф. /Пути повышения качества и надежности деталей из порошковых материалов. - Рубцовск, 1991. - с.53-54.

13. А.с. № 1815947. СССР. Шихта керамического горячепрессованного материала. Ковальчук В.В., Тимченко Р.Г., Кораблев С.Ф. и др. Опубл. 11.10.92.

14. Кораблев С.Ф. Структура и микротвердость карбида титана, спеченного под высоким давлением //Создание свойства и применение

ние сверхтвердых и композиционных материалов и покрытий: Сб. науч. тр. /АН УССР, Ин-т сверхтвердых материалов. - Киев, 1993. - с.12-15.

АННОТАЦИЯ

Кораблев С.Ф. Влияние высоких давлений и температур на структуру и свойства карбидов хрома, титана и ванадия.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 - "Материаловедение в машиностроении". Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев, 1995.

Защищено 14 научных работ, которые устанавливают связь между параметрами баротермического спекания - структурой - свойствами поликристаллов карбидов хрома, титана и ванадия. При определенных P, t, τ - условиях в карбидах формируется разориентированная сверхмелкозернистая ячеистая структура, высокий уровень макронапряжений сжатия и степени наклепа, обеспечивающих повышение в 2 раза комплекса физико-химических и физико-механических свойств. Показано, что установленные закономерности сохраняются и для металллокерамических композитов. Достигнуто существенное повышение стойкости резцов из сплава ТН-20 при точении стали ШХ-15 в состоянии поставки. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых композиционных сверхтвердых материалов с заданными свойствами.

Abstract

Sergey F. Korablev. Influence of high pressures and temperatures on structure and properties of chromium, titanium and vanadium carbides. Abstract of the thesis of cand. sc. eng. in the speciality 05.02.01. Material science in machine-building. Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine. Kiev, 1995. Defended are 14 scientific works which ascertain the connections between the parameters of barotermic sintering, viz., structure and properties, of chromium, titanium and vanadium carbides polycrystals. It was established that at the certain conditions (p, t and τ values) in these carbides the nonoriented and very fine-grained cell-similar structure formed. Herein the high level of both compression macrostrains and cold working took place. These altogether ensure the increase of physico-chemical and physico-mechanical properties of carbides approximately by 2 times. It was shown that established regularities were observed for corresponding metal-ceramic composites as well. The significant increase of wear-resistance of "ТН-20" hard alloy cutting parts was attained the latters being used for treating of "ШХ-15" steel. The results obtained can be used for the development of new composite superhard materials with demanded properties.

Ключові слова: баротермічне спікання, гаряче пресування, дифузія, щільність дислокацій, коміркові структури, окислення, стійкість різців.

Підп. до друку 07.12.95. Формат 60x90/16. Папір пис. № 1.
Друк офс. Ум. друк. арк. 1,0. Ум. ф.-відб. 1,0. Одл.-вид.
арк. 0,9. Тираж 100 екз. Зам. 165.

Інститут надтвердих матеріалів НАН України
254074 Київ-74, вул. Автозаводська, 2

Ротапринт ІМ НАН України

AB 33.963