

Степанчук А. Н., Бирюкович Л. О.,

(Національний технічний університет України «КПІ ім. І. Сікорського», м. Київ)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛАВЛЕННЫХ КАРБИДОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

E-mail: astepanchuk@iff.kpi.ua

Детали машин и механизмов, работающих во многих отраслях промышленности, среди которых горнодобывающая, металлургическая, строительная и прочие, испытывают на себе действие агрессивных окружающих сред, прежде всего действие абразивов. Поэтому для изготовления таких деталей и механизмов необходимо использовать материалы способные выдерживать воздействие таких сред без потери работоспособности [1, 2].

Одним из перспективных направлений для изготовления износостойких материалов могут быть структурно-неоднородные композиционные материалы, высокая износостойкость которых определяется наличием в них твердых гранул, закрепленных в вязкой матрице [3–7]. Анализ литературных данных показывает, что в качестве твердой составляющей целесообразно использовать карбиды переходных металлов IVa-VIa подгрупп таблицы Д. И. Менделеева и их сплавы (ТТС), особенно в литом состоянии [8]. Поэтому изучение условий получения и свойства тугоплавких соединений в литом состоянии является актуальной задачей.

Как следует из имеющихся данных [9], карбиды при высоких температурах и, особенно при температурах плавления, разлагаются с преимущественным испарением того или иного компонента. В связи с этим настоящее исследование было проведено для того, чтобы установить фазовый и химический состав плавленных карбидов непосредственно после плавки, так как в случае подогрева расплава и медленного его охлаждения возможно получение результатов, которые не могут дать ясного представления о поведении карбидов при температурах близких к температурам плавления. Это можно объяснить тем, что если карбид разлагается, а компоненты остаются в расплаве (под действием давления газа в рабочей камере), то возможно взаимодействие последних с изменением состава полученного непосредственно после плавки продукта. В свою очередь, изменение фазового и элементного состава плавленных карбидов будет оказывать влияние на их свойства. Таким образом, имея сведения о поведении карбидов при плавлении, структуре и составе полученных продуктов, можно получать их с

с заранее заданными свойствами.

Получение плавленных карбидов проводилось в установке для плавки тугоплавких соединений с помощью расходуемого электрода под давлением аргона в рабочей камере, описанной в работе [8], без включения системы подогрева тигля. Условия плавки приведены в таблице 1.

В случае отсутствия подогрева расплав охлаждается со скоростью 300-350 град./мин. до температуры 600 °С и затем со скоростью 20-30 град./мин. до комнатной.

Для снятия внутренних напряжений в литых карбидах, а также исходя из предположения о возможном взаимодействии продуктов диссоциации карбидов оставшихся в расплаве, проводился отжиг полученных слитков. Отжиг проводили в вакуумной печи при температурах 1900-2200 °С (в зависимости от карбида) в течение 4-х часов с последующим охлаждением со скоростью 8-12 град./мин.

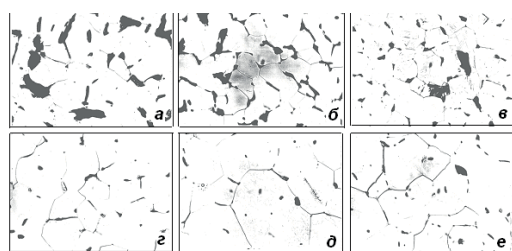
Полученные образцы подвергались металлографическому, рентгеновскому анализу, измерялась микротвердость и удельное электросопротивление, определялся химический состав. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Карбид титана. В результате металлографического анализа во всех образцах было обнаружено наличие темных включений (рис. 1), количество которых уменьшается по мере роста давления газа в рабочей камере при плавке. Включения представляют собой поры, заполненные углеродом. Последнее согласуется с результатами определения плотности слитков, которая увеличивается с ростом давления газа в рабочей камере для всех исследуемых карбидов (рис. 2).

Результаты измерения микротвердости плавленного карбида титана показывают, что последняя растет по мере увеличения давления при плавке, достигая при 60 атм. абсолютных значений $H_m = 37 \pm 2,8$ ГПа (рис. 3), что превышает имеющиеся в литературе значения микротвердости для карбида титана [10, 11]. Микротвердость отожженных образцов понижается, однако зависимость остается прежней (рис. 3).

Таблица 1 – Условия получения и состав плавяных карбидов

| Карбид | Плотность тока дуги, А/см ² | Напряжение дуги, В | Давление газа, МПа | Состав карбида после плавки, % | | |
|-------------------|--|--------------------|--------------------|--------------------------------|-------|------|
| | | | | | | |
| TiC | 240-260 | 30-35 | 1,0 | 81,05 | 16,02 | 1,52 |
| | | | 2,0 | 81,00 | 16,81 | 1,21 |
| | | | 3,0 | 80,14 | 17,98 | 0,97 |
| | | | 3,8 | 80,02 | 18,45 | 0,83 |
| | | | 5,4 | 79,34 | 18,95 | 0,76 |
| | | | 6,5 | 79,41 | 19,16 | 0,60 |
| | | | 8,0 | 79,06 | 19,46 | 0,62 |
| ZrC | 220-250 | 30-35 | 1,0 | 88,90 | 8,92 | 1,21 |
| | | | 2,0 | 88,35 | 9,62 | 1,05 |
| | | | 2,5 | 88,52 | 9,54 | 0,98 |
| | | | 3,0 | 88,00 | 10,20 | 0,76 |
| | | | 5,0 | 88,24 | 10,61 | 0,34 |
| NbC | 315-350 | 30-35 | 1,0 | 90,04 | 9,13 | 0,41 |
| | | | 3,0 | 89,94 | 9,38 | 0,27 |
| | | | 4,0 | 90,20 | 9,26 | 0,30 |
| | | | 5,0 | 90,14 | 9,46 | 0,23 |
| | | | 6,5 | 89,40 | 10,24 | 0,18 |
| | | | 8,0 | 89,10 | 10,62 | 0,13 |
| Mo ₂ C | 210 | 30-35 | 1,0 | 88,90 | 8,92 | 1,21 |
| | | | 2,0 | 88,35 | 9,62 | 1,05 |
| | | | 2,5 | 88,52 | 9,54 | 0,98 |
| | | | 3,0 | 88,00 | 10,20 | 0,76 |
| | | | 5,0 | 88,24 | 10,61 | 0,34 |
| WC | 220 | 30-35 | 1,0 | 94,69 | 4,63 | 0,33 |
| | | | 2,0 | 94,58 | 4,91 | 0,32 |
| | | | 3,0 | 94,23 | 5,09 | 0,47 |
| | | | 4,0 | 93,71 | 5,63 | 0,43 |
| | | | 5,0 | 94,21 | 5,06 | 0,56 |
| | | | 6,5 | 93,71 | 5,78 | 0,40 |
| | | | 7,5 | 93,80 | 5,73 | 0,33 |
| | | | 9,0 | 94,00 | 5,58 | 0,29 |



а – 1,0 ; б – 2,0 ; в – 3,0 ; г – 3,8 ; д – 5,4 ; е – 6,5

Рис. 1 Микроструктура карбида титана, плавяного без подогрева расплава при давлении газа в рабочей камере (МПа)

Результаты измерения микротвердости плавяного карбида титана показывают, что последняя растет по мере увеличения давления при плавке, достигая при 60 атм. абсолютных значений $H_m = 37 \pm 2,8$ ГПа (рис. 3), что превышает имеющиеся в литературе значения микротвердости для карбида титана [11,12]. Микротвердость отожженных образцов понижается, однако зависимость остается прежней (рис. 3).

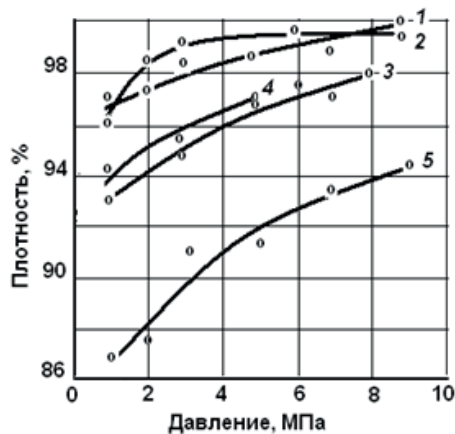


Рис. 2 – Зависимость плотности плавящихся карбидов от рабочего давления газа при плавке (МПа)

1 – Mo₂C; 2 – NbC; 3 – TiC; 4 – ZrC; 5 – WC

Рентгеновский анализ образцов показал их однофазность, а также некоторый рост параметра решетки карбида титана плавящегося при более высоких давлениях (рис. 4), что можно связать с изменением состава карбида в процессе плавки.

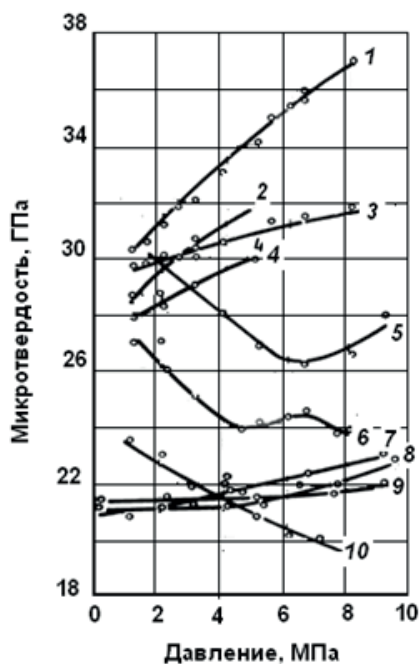


Рис. 3 – Зависимость микротвердости плавящихся карбидов от рабочего давления газа (МПа)

1 – TiC до отж.; 2 – ZrC до отж.;
3 – TiC после отж.;
4 – ZrC после отж.; 5 – WC до отж.;
6 – NbC до отж.;
7 – Mo₂C до отж.;
8 – WC после отж.;
9 – Mo₂C после отж.;
10 – NbC после отж.

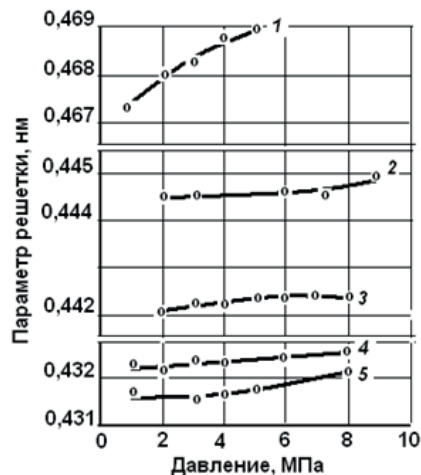


Рис. 4 – Зависимость параметра решетки плавящихся карбидов от рабочего давления газа при плавке (МПа)

1 – ZrC до отж.; 2 – NbC после отж.;
3 – NbC до отж.;
4 – TiC после отж.; 5 – TiC до отж.

В результате химического анализа полученных образцов было установлено, что в случае плавки при низких давлениях состав продукта отличается от исходного в сторону уменьшения содержания связанного углерода. По мере увеличения давления в камере плавления, содержание связанного углерода увеличивается с одновременным уменьшением содержания C_{своб.}. Интенсивность изменения содержания последнего гораздо меньше, чем связанного (табл. 1).

Удельное электросопротивление плавящегося карбида титана до отжига и после отжига уменьшается по мере роста давления газа при плавке в рабочей камере (рис. 5). Однако, темп уменьшения удельного электросопротивления для неотожженных образцов выше, чем для отожженных. Абсолютные значения удельного электросопротивления неотожженных образцов значительно превышают большинство приведенных в литературе для карбида титана [11], в то время как удельное электросопротивление отожженных образцов удовлетворительно согласуется с последними (рис. 5). Так по данным [10, 11] удельное электросопротивление карбида титана увеличивается по мере уменьшения в нем содержания углерода. В нашем случае можно предположить, что карбид при плавке разлагается с преимущественным испарением углерода. Степень обеднения карбида связанным углеродом уменьшается по мере роста давления газа в рабочей камере, что и приводит к снижению удельного электросопротивления. Уменьшение последнего для всех образцов после отжига можно связать с обогащением карбида связанным углеродом, а также стабилизацией (снятием внутренних

напряжений) решетки карбида. Наблюдается также увеличение микротвердости с ростом давления газа при плавке. Характер изменения микротвердости после отжига остается таким же как и у неотожженных образцов с понижением абсолютных значений на приблизительно одинаковую величину для всех составов.

В результате рентгеновского анализа плавленных образцов была обнаружена одна фаза – TiC с параметром решетки слабо уменьшающимся с уменьшением давления аргона в рабочей камере (рис.4).

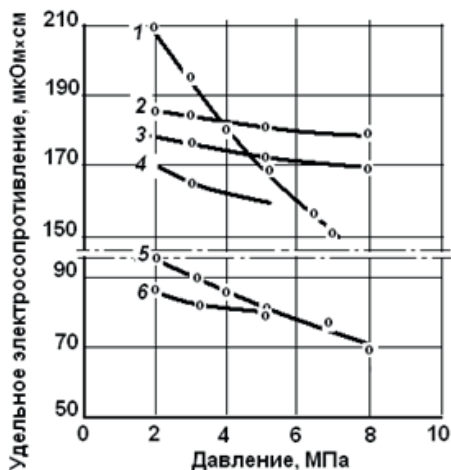
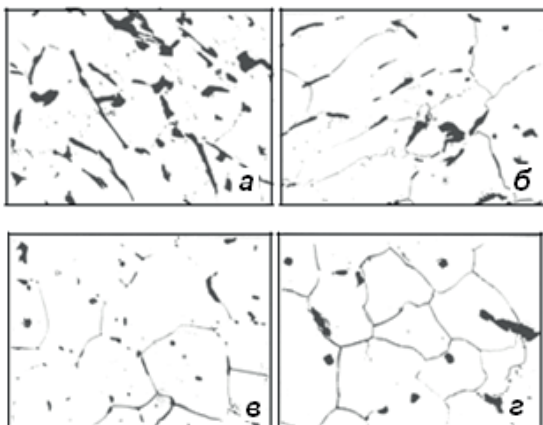


Рис. 5 – Зависимость удельного электросопротивления плавленных карбидов от давления газа при плавке (МПа)
 1 – TiC до отж.; 2 – NbC до отж.;
 3 – NbC после отж.;
 4 – ZrC до отж.; 5 – TiC после отж.;
 6 – ZrC после отж.

Карбид циркония. Структура и свойства плавленного изменяются в зависимости от давления газа при плавке аналогично карбиду титана карбида циркония аналогична структуре плавленного карбида титана (рис. 2-6).

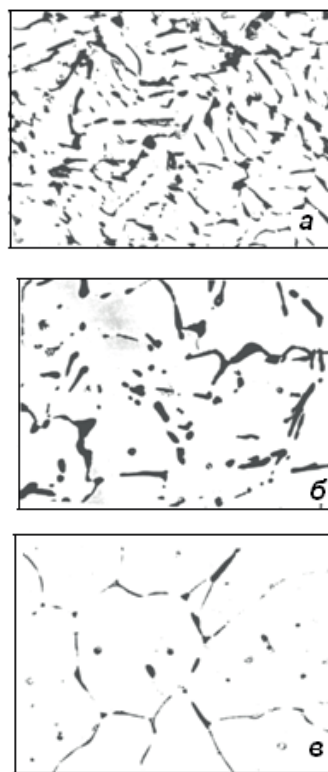


а – 1,0; б – 2,0; в – 3,0; г – 5,0

Рис. 6 Микроструктура карбида циркония плавленного безподогрева расплава при давлении (МПа) газа в рабочей камере (х300)

Карбид ниобия. В результате металлографического анализа плавленного карбида ниобия (рис.7) было обнаружено, что в нем имеются поры, заполненные свободным углеродом. Содержание последних уменьшается с увеличением давления газа в рабочей камере.

Микротвердость (рис. 3), а также удельное электросопротивление неотожженных образцов уменьшается с увеличением давления газа (рис. 5). После отжига на зависимости микротвердости плавленного карбида ниобия от давления газа наблюдается минимум при давлениях 3,0-40 МПа.

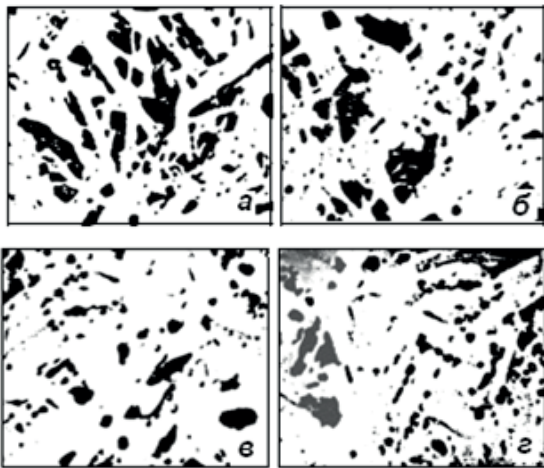


а – 10; б – 40; в – 80

Рис. 7 Микроструктура карбида ниобия плавленного без подогрева расплава при давлении (МПа) газа в рабочей камере (х300)

Рентгеновским анализом было установлено, что в плавленном карбиде ниобия до отжига присутствует фаза NbC с кубической решеткой, параметр которой незначительно растет с повышением давления, а также фаза Nb₂C с гексагональной решеткой, параметры которой изменяются с изменением давления (с ростом давления отношение с/а уменьшается). После отжига в плавленном карбиде ниобия обнаружена только одна фаза – NbC. Карбид молибдена. В результате металлографического анализа плавленного карбида молибдена (Mo₂C) в нем были обнаружены светлые зерна карбида и темные включения, расположенные локально, которые представляют собой поры заполненные углеродом.

С увеличением давления до 5,0 МПа размер включений незначительно уменьшается (рис. 8).



а – 1,0; б – 2,0; в – 3,0; г – 5,0

Рис. 8 – Микроструктура карбида молибдена (Mo_2C) плавленного без подогрева расплава при давлении (МПа) газа в рабочей камере ($\times 300$)

Микротвердость плавленного карбида молибдена выше значений приведенных для него в литературе [10] и незначительно увеличивается с ростом давления.

Результаты рентгеновского анализа показывают наличие в плавленном карбиде фазы Mo_2C и фазы I- MoC_{1-x} , которая может сохраняться в расплаве при быстром его охлаждении [12]. Содержание фазы I- MoC_{1-x} увеличивается с увеличением давления газа при плавке. После отжига плавленный карбид в основном состоит из фазы Mo_2C .

Карбид вольфрама. Металлографическим анализом было установлено, что плавленный карбид вольфрама имеет мелкозернистую структуру, состоящую из двух фаз – белой и сероватой. Содержание белой фазы выше и увеличивается по мере роста давления в рабочей камере при плавке (рис. 9). Карбид также содержит продолговатые темные включения, которые представляют поры, заполненные свободным углеродом.

При измерении микротвердости не травленных образцов до отжига было установлено, что с увеличением рабочего давления в камере до 6,5 МПа, она несколько понижается. С увеличением давления микротвердость понижается и при давлениях свыше 8,5 МПа остается неизменной.

В результате рентгеновского анализа в плавленном карбиде вольфрама была обнаружена фаза WC с гексагональной решеткой, содержание которой повышается с увеличением рабочего давления газа, а также фаза W_2C с гексагональной решеткой, содержание которой, с повышением давления незначительно уменьшается. После отжига фазовый состав изменяется в сторону уменьшения содержания фазы W_2C .

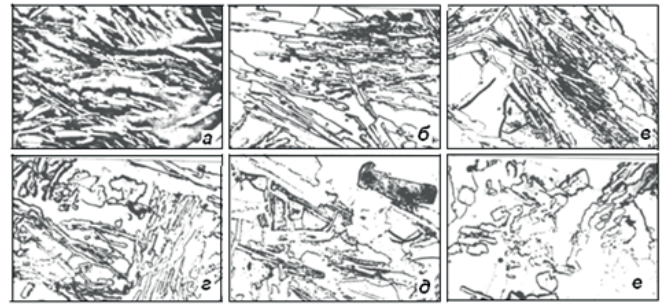


Рис. 9 – Микроструктура карбида вольфрама (WC) подогрета расплава при различных давлениях газа (МПа) в рабочей камере ($\times 300$)

а – 10 до отж.; б – 10 после отж.; в – 50 до отж.; г – 50 после отж.; д – 90 до отж.; е – 90 после отж.

В результате рентгеновского анализа в плавленном карбиде вольфрама была обнаружена фаза WC с гексагональной решеткой, содержание которой повышается с увеличением рабочего давления газа, а также фаза W_2C с гексагональной решеткой, содержание которой, с повышением давления незначительно уменьшается. После отжига фазовый состав изменяется в сторону уменьшения содержания фазы W_2C .

Содержание связанного углерода в плавленном карбиде вольфрама незначительно увеличивается по мере роста давления газа в рабочей камере.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что практически все исследуемые карбиды при электродуговой переплавке разлагаются с преимущественным испарением углерода, что приводит к уменьшению его содержания в продукте и, как следствие, к изменению структуры, фазового состава и свойств, что согласуется с имеющимися современными представлениями о природе свойств карбидов переходных металлов [11, 13]. При этом в случае карбидов переходных металлов IVa подгруппы таблицы Д. И. Менделеева, которые обладают широкими областями гомогенности, изменение фазового состава не происходит, а изменение их свойств связано с изменением содержания углерода в пределах области гомогенности. Содержание углерода в карбидах зависит от давления газа в рабочей камере. С увеличением его содержание углерода в карбидах увеличивается (табл. 1). Последнее обусловлено тем, что в этом случае подавляется процесс испарения углерода, он остается в расплаве и при охлаждении его связывается с металлом. При этом конечное содержание углерода в конечном продукте зависит от скорости охлаждения расплава. Это подтверждается результатами исследования свойств плавленных карбидов после их отжига. В случае плавки карбидов, которые имеют узкие области гомогенности

(карбиды Va подгруппы – NbC) или в которых она практически отсутствует (карбиды VIa подгруппы – Mo₂C, WC) конечно продукты двухфазны. Они содержат фазы с меньшим содержанием углерода – Nb₂C, W₂C, свойства которых отличаются от свойств соответствующих монокарбидов.

Таким образом изменяя условия получения плавящихся тугоплавких карбидов можно получать их с наперед заданными свойствами в зависимости от их дальнейшего применения.

Література

1. Войнов Б. А. Зносостойкие сплавы и покрытия. – М.: Машиностроение, 1980. – 120 с.
2. Добровольский А. Г., Кошеленко П. И. Абразивная износостойкость материалов: Справочное пособие. – К.: Техника, 1989. – 128 с.
3. Shan-Ping Lua, Oh-Yang Kwona, Yi Guob . Wear behavior of brazed WC/NiCrBSi(Co) composite coatings // Wear, 2003. – P. 421-428.
4. Q. Yang and T. Senda Effect of Carbide Grain Size on Microstructure and Sliding Wear Behavior of HVOF-Sprayed WC–12%Co Coatings // Wear, 2003. – P. 23-34.
5. Yan-pei Song, Hua Yu, Mao Xie-Min. Wear behavior of WCP/Fe – C composites under high-speed dry Sliding // J Mater Science. – 2008. – № 5. – P. 46-54.
6. Bao J., Newkirk J.W., Bao S. Wear-Resistant WC Composite Hard Coatings by Brazing // J. of Materials Engineering and Performance. – 2004. – 13, № 4. – P. 385-388.
7. Michaela Kasparova, Frantisek Zahalka, Sarka Houdkova WC–Co and Cr₃C₂–NiCr Coatings in Low- and High-Stress Abrasive Conditions // J. of Thermal Spray Technology. –2010. – 20, № 3. – P. 412-424.
8. Степанчук А. Н. Прочностные и абразивные свойства плавящихся тугоплавких соединений и инструментальных материалов на их основе // Современные спеченные твердые сплавы: Сб. научных трудов /Под общ. ред. Н. В. Новикова. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 344 с.
9. Куликов И. С. Термодинамика карбидов и боридов. – Челябинск: Metallurgy, Челябинское отделение, 1988. – 320 с.
10. Иванько А. А. Твердость: Справочник. – К.: Наукова Думка, 1968. – 82 с.
11. Самсонов Г. В., Упадхья Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. – К.: Наукова думка, 1974. – 455 с.

12. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. – М.: Атомиздат, 1970. – 324 с.

13. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. – К.: Наук. думка, 1971. – 232 с.