

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА СО СПЕЦИАЛЬНОЙ СТАЛЬНОЙ СВЯЗКОЙ

Анализ структуры спеченных твердых сплавов выполнен методами металлографического, рентгеноструктурного фазового, электронно-микроскопического фрактографического анализа. Установлена гетерогенная структура с округлыми зернами карбида титана, частично сросшимися в агрегаты и каркас, промежутки между которыми заполнены стальной связкой. Стальная связка имеет двухфазную структуру: высоколегированный феррит и интерметаллидную χ-фазу. Границы между карбидами и связкой имеют прочность, сопоставимую с карбидом титана.

Твердый сплав, карбид титана, связка, специальная сталь, структура, фазовый состав, теплостойкость.

Создание новых материалов связано с решением комплекса задач: задание уровня свойств, выбор состава (с ограничениями), выбор структуры, выбор технологии и режимов изготовления материала. Анализ структуры необходим, если существуют разные структурные состояния, существенно влияющие на свойства материала.

При разработке безвольфрамового режущего твердого сплава на основе карбида титана со стальной связкой для получения приемлемого уровня режущих свойств необходимо обеспечить высокую теплостойкость сплава. Высокая теплостойкость карбидной основы сплава сомнений не вызывает. Прослойки стальной связки при недостаточной ее теплостойкости под воздействием высокой температуры (при резании твердым сплавом - 700-800 °C) разупрочняются, создают между твердыми карбидными зернами поверхности сдвиговой пластической деформации, которая приводит к пластическому течению, т.е. к катастрофическому износу и разрушению такого материала. Поэтому первоочередное внимание должно быть уделено высокой теплостойкости стальной связки (как до, так и после спекания).

В наших экспериментально-аналитических работах было показано, что твердые сплавы на основе карбида титана с железной связкой [1] имеют достаточно высокий уровень твердости (до HRA90,5, позволяющий лезвию при статическом нагружении эффективно сопротивляться пластической деформации), пониженный уровень прочности при изгибе (500-700 МПа, тем не менее достаточный для сопротивления разрушению лезвия при чистовом резании). Примерно такое же сочетание твердости и прочности при изгибе показали сплавы на основе карбида титана со связками из сталей карбидного и аустенитного классов [2]. Железная и использованные стальные связки не обеспечивают твердым сплавам на основе карбида титана необходимого уровня механических и режущих свойств [3, 4] из-за слабого взаимодействия с карбидом титана и недостаточной теплостойкости.

Теплостойкость стали обеспечивается составом ее легирующих компонентов и структурой. На основе информационно-патентного поиска и анализа диаграмм состояния металлов-компонентов с железом нами сделан вывод: среди всех возможных структур наиболее высокую теплостойкость стали обеспечивает структура с матрицей из высоколегированного феррита.

Повысить уровень взаимодействия при спекании стальной связки с карбидом титана (тем самым уменьшить пористость сплава и повысить прочность межфазовых границ) возможно с помощью сильных карбидообразующих металлов (молибдена, ванадия, титана), способных растворяться в карбиде титана.

Нами были изучены механические свойства, структура и режущие свойства твердых сплавов на основе карбида титана с железо-молибденовой связкой, фактически с двухкомпонентной сталью ферритного класса[5–7]. Уровень механических свойств этих сплавов оказался выше, чем у сплавов с железной связкой (твердость HRA90–92, прочность при изгибе 800–900 МПа), однако режущие свойства еще недостаточны для промышленного применения.

Наиболее высокую теплостойкость стали (по нашим представлениям) обеспечивает структура с матрицей из высоколегированного феррита и с дисперсной интерметаллидной х-фазой, когерентно связанной на уровне кристаллических решеток с матрицей. Исходя из этих положений нами была смоделирована структура и рассчитано содержание легирующих компонентов в специальной стали для связки с карбидом титана (высоколегированный феррит + хи-фаза). Состав стали: 10-15 % хрома, 10-14 % марганца, 6-10 % титана. Специальная сталь получила обозначение по составу - сталь Х14Г10Т6. Методом распыления в аргоне был изготовлен стальной порошок с размером гранул не более 100 мкм (отсевом) с химическим составом: 15,23 % хрома (содержание несколько завышено); 9,9 % марганца; 5,74 % титана (содержание занижено). Содержание кислорода в стали (прежде всего, из-за окисления хрома и титана), к сожалению, не определено ввиду отсутствия методики такого анализа. Ожидаемая теплостой-кость 800–900 °С такой стали была подтверждена в наших работах [8, 9].

Как известно, при жидкофазном спекании происходят сложные диффузионные и бездиффузионные процессы (превращения), которые могут привести к существенным изменениям структуры материала и, как следствие, его свойств. По нашим представлениям, хром и марганец полностью должны остаться в составе стальной связки, титан из стали должен частично перейти в состав карбида титана (в узкой области гомогенности этого карбида). Таким образом, стальная связка должна в основном сохранить свой состав, структуру и, главное, теплостойкость.

Для исследования структуры и свойств были изготовлены образцы с содержанием карбида титана 50, 60, 70, 80, 85, 90 % по массе, остальное – сталь X14Г10Т6.

Изготовление твердосплавных образцов выполнено по технологии:

 механическое смешивание и размол в 6местной (т.е. в одинаковых условиях) вибрационной мельнице в среде этилового спирта до размера частиц не более 5 мкм;

2) сушка пульпы в вытяжном шкафу;

3) смешивание с 4-процентным раствором синтетического каучука в бензине;

4) сушка пульпы в вакуумном шкафу при 90 °С;

5) гранулирование смеси протиранием через сито 400 мкм;

6) прессование образцов на гидравлическом прессе с давлением 100 Мпа;

7) сушка образцов в вакуумном шкафу при 400 °C;

8) предварительное спекание в вакуумной печи при 800 °С;

9) маркировка образцов царапанием;

10) окончательное спекание в вакуумной печи при нескольких температурах для каждого сплава.

Исследование структуры выполнено методами:

- металлографического анализа на оптическом микроскопе «Neophot-2»;

- рентгеноструктурного фазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2;

- металлографического и фрактографического анализа на электронном микроскопе «JSM-35»;

 микрорентгеноспектрального анализа на микроскопе «JSM-35» с приставкой: рентгеновским микроанализатором «Kevex».

Для металлографического анализа были изготовлены микрошлифы последовательной обработкой на чугунных и деревянных планшайбах алмазными пастами и суспензиями. Травление выполнялось солянокислым хлорным железом (для связки) и реактивом Мураками для карбидов. Пористость оценивалась на нетравленых шлифах.

Структуры всех сплавов, независимо от содержания карбида титана, имеют визуальное сходство: зерна карбида титана округлой формы, промежутки между зернами заполнены стальной связкой. При содержании карбида титана 70 % и более зерна частично объединяются (срастаются) в агрегаты или сплошной карбидный каркас. Этот вид структуры твердых сплавов на основе карбида титана впервые обнаружил и описал изобретатель твердых сплавов (на основе разных карбидов с кобальтовой, никелевой и железной связками) Р. Киффер [10].

Округлая форма зерен объясняется простой кубической формой кристаллической ячейки карбида титана (типа CsCl). При перекристаллизации карбидов через жидкую фазу у зерен нет направлений или плоскостей преимущественного роста. В итоге образуются округлые поликристаллические зерна с весьма мелкими (в несколько периодов правильной кубической решетки) фасетками, между которыми нет когерентного сопряжения межатомных связей. Это приводит к пониженной прочности зерен карбида титана. Вследствие неравновесного структурообразования при охлаждении сплава с температуры спекания рост карбидных зерен не завершен (т.е. часть карбидов из-за прерывания диффузионных процессов «застревает» в стальной связке в виде микрозерен).

Таким образом, структура сплавов TiC – сталь сильно зависит от режимов спекания (температуры спекания, выдержки при спекании и скорости охлаждения в области диффузионных превращений).

При заниженной температуре спекания (немного выше эвтектической 1400 °С для TiC – Fe):

1. Уменьшается количество жидкой фазы эвтектического происхождения. В сплавах с высоким содержанием карбида титана (80 % и более) расплава недостаточно для заполнения промежутков между зернами. Это приводит к резкому увеличению пористости сплава (рис. 1).



Рис. 1. Структура сплава 70 % ТіС –сталь X14Г10Т6 после спекания при 1500 °С (не травлено), увеличение 1000

2. Уменьшается средний размер карбидных зерен (до 2 мкм при 1450 °C, до 3 мкм при 1500 °C) из-за снижения скорости перекристаллизации карбидов.

3. Следует ожидать ослабления взаимодействия стали с карбидом титана из-за уменьшения растворимости карбидообразующих компонентов стали (титана, хрома) в карбиде титана. При завышенной температуре спекания (1650–1700 °C):

1. Увеличивается количество расплава за счет повышения растворимости карбида титана в железе. Пористость снижается.

2. Значительно увеличивается средний размер карбидных зерен (до 7 мкм при 1650 °С и 10 мкм при 1700 °С, рис. 2).



Рис. 2. Микроструктура сплава 70 % ТіС – сталь X14Г10Т6 после спекания при 1700 °С, увеличение ×1000

3. Следует ожидать усиления взаимодействия стали с карбидом титана и, соответственно, уменьшения содержания, прежде всего титана, в стальной связке. Это может привести к снижению твердости и теплостойкости стальной связки и сплава в целом.

Для каждого состава сплава устанавливалась оптимальная температура спекания по величине пористости (не более 2 %) и уровню механических свойств. Структуры, приведенные в данной работе, получены для сплавов при оптимальной температуре спекания.

В микроструктуре сплавов, спеченных при температуре 1600 °С (оптимальной для сплава 70 % TiC – сталь X14Г10Т6) средний размер карбидных зерен – 4 мкм (рис. 3).



Рис. 3. Микроструктура сплава 70 % ТіС – сталь X14Г10Т6 при оптимальной температуре спекания 1600 °С, увеличение ×1000

В микроструктуре сплава 50 % ТіС – сталь X14Г10Т6 находятся зерна карбида титана размером 2–3 мкм, преимущественно разделенные стальной связкой (рис. 4).



Рис. 4. Микроструктура сплава 50 % ТіС – сталь X14Г10Т6 после спекания при 1450 °С, увеличение ×1000

В микроструктуре сплава 90 % TiC – сталь X14Г10Т6 (рис. 5) карбидные зерна размером 8–10 мкм соединены контактными мостиками и в основном образуют карбидный каркас (скелет – по терминологии твердосплавного производства). Такая структура обеспечивает режущим твердым сплавам более высокую жесткость, твердость и теплостой-кость в сравнении с карбидами, разъединенными связкой. По виду структуры можно предположить более высокие режущие свойства у сплавов, содержащих 80–90 % карбида титана.



Рис. 5. Микроструктура сплава 90 % ТіС – сталь X14Г10Т6 после спекания при 1650°С, увеличение ×1000

В микроструктуре сплава 50 % TiC – сталь X14Г10Т6 находятся зерна карбида титана размером 2–3 мкм, преимущественно разделенные стальной связкой (рис. 4). В микроструктуре сплава 90 % TiC – сталь X14Г10Т6 (рис. 5) карбидные зерна размером 8–10 мкм соединены контактными мостиками и в основном образуют карбидный каркас (скелет – по терминологии твердосплавного производства). Такая

структура обеспечивает режущим твердым сплавам более высокую жесткость, твердость и теплостойкость в сравнении с карбидами, разъединенными связкой. По виду структуры можно предположить более высокие режущие свойства у сплавов, содержащих 80–90 % карбида титана.

Рентгеноструктурный фазовый анализ выявил в спеченных сплавах TiC - сталь X14Г10Т6 две основные фазы: карбид титана (весь спектр линий совпадает с эталоном) и высоколегированный феррит (весь спектр линий сдвинут в сторону увеличения межатомных плоскостей (рис. 6-8). Отклонение линий феррита (плоскость 110 = 2,035A°) от линий эталона железа (плоскость 110 = 2,010A°) – указывает на присутствие в феррите по принципу замещения примерно 5 % титана. У сплава с малым содержанием связки (90 % ТіС – сталь) легирование титаном снижается примерно до 4 %. Только у сплава с наибольшим содержанием связки (50 % TiC - сталь) обнаружена (по наиболее интенсивной линии спектра) третья фаза интерметаллидная χ-фаза с содержанием немного более 2 % в сплаве (4 % - в связке) - на пределе чувствительности метода. Низкое содержание х-фазы в стальной связке вызвано малой скоростью диффузии атомов титана с большим атомным радиусом (1,45A°) в кристаллической решетке железа (с атомным радиусом 1,27А°), поэтому режим охлаждения после спекания со скоростью 600–800 °С в час приводит к закалке стали X14Г10Т6, т.е. к образованию пересыщенного твердого раствора – высоколегированного феррита, из которого по механизму старения постепенно начинает выделяться χ-фаза.

Для справки: χ-фаза представляет собой интерметаллидное соединение, изоморфное α-марганцу, содержащее 59 % железо + марганец, 24 % хрома и 17 % титана, способное к когерентному сопряжению с ферритом (тем более с теми же легирующими компонентами).

Выделение χ-фазы из высоколегированного феррита убедительно подтверждается фазовым анализом распыленного (закаленного) порошка стали X14Г10Т6 (рис. 10) и порошка той же стали после отжига при температуре 1000 °С и охлаждения со скоростью 60 °С в час (рис. 11). После отжига степень легирования феррита уменьшилась с 6 до 4 % титана – судя по уменьшению межплоскостных расстояний (110) на 0,010А°. При этом выделилось большое количество (около 15 %) χ-фазы.



Рис. 6. Рентгенограмма сплава 50 % ТіС – сталь Х14Г10Т6



Рис. 7. Рентгенограмма сплава 70 % ТіС – сталь Х14Г10Т6



Рис. 10. Рентгенограмма отожженного порошка стали Х14Г10Т6



Рис. 11. Микрорельеф излома сплава 70 % ТіС – сталь X14Г10Т6, увеличение ×1000



Рис. 12. Хрупкое разрушение карбидных зерен в сплаве 70 % TiC – сталь X14Г10Т6, увеличение ×6600

Совпадение спектра карбида титана с эталоном и табличными значениями связано с весьма узкой областью гомогенности карбида с дефицитом по углероду и отсутствием растворимости в карбиде титана железа, марганца и хрома из-за их малых атомных радиусов. Отсутствие такой растворимости подтверждает также микрорентгеноспектральный анализ. Микрозонд с чувствительностью 0,1 % по массе не обнаружил в зернах карбида титана других растворенных металлов.

Улучшенное взаимодействие при спекании карбида титана со связкой из стали X14Г10Т6 (по сравнению со сплавом 70 % TiC – Fe [1]) благодаря присутствию титана в связке приводит к повышению прочности границ между зернами карбида и связкой. Это подтверждается фрактографическим анализом сплавов, разрушенных при нагружении изгибом (рис. 11–12). На поверхности разрушения примерно 80 % зерен карбида титана хрупко разрушены.

Разрушающая трещина по пути наименьшего сопротивления прошла не по границам зерен, а через тело карбидов. Более вязкий характер разрушения отмечен при прохождении разрушающей трещины через прослойки связки. Это выражается в образовании вогнутых фасеток на сравнительно толстых участках связки и в резком изменении направления трещины, что увеличивает работу разрушения. Очень похожую структуру и фрактографию имеют исследованные нами твердые сплавы на основе карбида титана с железомолибденовой связкой – фактически тоже безуглеродистой сталью ферритного класса с интерметаллидным упрочнением [5, 6]. Сходный характер разрушения имеют твердые сплавы на основе карбида титана с никель-титановой связкой [11]. У твердых сплавов на основе карбида титана с железной связкой разрушающая трещина огибает карбидные зерна [12], что свидетельствует о пониженной прочности межфазовых границ, больше доля вязкого разрушения по связке, что является признаком ее слабого упрочнения, а в итоге дает меньшую прочность сплава.

Анализ структуры спеченных твердых сплавов на основе карбида титана со связкой из специальной стали показал, что сложные процессы при спекании не нарушают смоделированную структуру безвольфрамового твердого сплава, пригодного для оснащения режущих инструментов. Структура режущего твердого сплава должна быть гетерогенной с карбидным каркасом из мелких зерен с прочной связью между карбидной основой и стальной связкой. Стальная связка должна иметь структуру высоколегированного феррита с дисперсной интерметаллидной х-фазой. Комплексное экспериментальное исследование свойств сплавов должно подтвердить работоспособность этой структурной модели режущего твердого сплава.

Литература

1. Яняк, С. В. Влияние содержания карбида титана на свойства твердых сплавов с железной связкой / С. В. Яняк, Г. Ю. Пивень // Актуальные проблемы науки и практики в различных отраслях народного хозяйства : материалы национальной научнопрактической конференции (Пенза, 28–29 марта 2018 г.). – Пенза, 2018. – С. 210–214.

2. Яняк, С. В. Экспериментальная оценка свойств твердых сплавов на основе карбида титана со стальными связками / С. В. Яняк, Г. Ю. Пивень // Актуальные проблемы науки и практики в различных отраслях народного хозяйства. Часть 4. Технические науки : материалы национальной научнопрактической конференции (Пенза, 28–29 марта 2018 г.). – Пенза, 2018. – С. 204–209.

3. Яняк, С. В. Режущие свойства твердых сплавов на основе карбида титана с железной связкой / С. В. Яняк, Г. Ю. Пивень // Вестник Вологодского государственного университета. – 2019. – № 3 (5). – С. 78–81.

4. Яняк, С. В. Экспериментальная оценка и анализ режущих свойств твердых сплавов на основе карбида титана со стальными связками / С. В. Яняк, И. И. Ко-миссарова // Вестник Вологодского государственного университета. – 2021. – № 2 (12). – С. 28–31.

5. Яняк, С. В. Экспериментальная оценка свойств твердых сплавов на основе карбида титана с железомолибденовой связкой / С. В. Яняк, Г. Ю. Пивень // Вестник Вологодского государственного университета. – 2018. – № 1 (1). – С. 23–27.

6. Яняк, С. В. Анализ структуры и свойств твердых сплавов на основе карбида титана с железомолибденовой связкой / С. В. Яняк, Г. Ю. Пивень // Вестник Вологодского государственного университета. – 2019. – № 2 (4). – С. 22–26.

7. Яняк, С. В. Режущие свойства твердых сплавов на основе карбида титана с железо-молибденовой связкой / С. В. Яняк, И. И. Комиссарова // Вестник Вологодского государственного университета. – 2021. – № 3 (13). – С. 74–78.

8. Яняк, С. В. Анализ свойств и структуры специальной стали для связки в твердых сплавах на основе карбида титана / С. В. Яняк, И. И. Комиссарова // Автоматизация и энергосбережение в машиностроении, энергетике и на транспорте : Материалы XV Международной научно-технической конференции (Вологда, 8 декабря 2020 г.) / Вологда : ВоГУ, 2021. – С. 47–52.

9. Яняк, С. В. Исследование теплостойкости твердых сплавов методом дифференциального термического анализа / С. В. Яняк, И. И. Комиссарова // Вестник Вологодского государственного университета. – 2021. – № 1 (11). – С. 27–31.

10. Киффер, Р. Твердые сплавы : перевод с немецкого / Р. Киффер, П. Шварцкопф ; под редакцией В. П. Елютина. – Москва : Металлургиздат, 1957. – 664 с.

11. Акимов, В. В. Характер разрушения композиционных материалов TiC – TiNi с использованием фрактографических исследований / В. В. Акимов, М. В. Акимов, С. Н. Кульков // Омский научный вестник. – 2006. – № 10 (48). – С. 74–76.

12. Яняк, С. В. Фрактографический анализ поверхностей разрушения твердых сплавов с железной связкой / С. В. Яняк, И. И. Комиссарова // Вестник Вологодского государственного университета. – 2021. – № 4 (14). – С. 68–72.

S.V. Ianiak, I.I. Komissarova Vologda State University

ANALYSIS OF SOLID ALLOYS STRUCTURE ON THE BASIS OF TITANIUM CARBIDE WITH SPECIAL STEEL LIGAMENT

An analysis of the structure of sintered solid alloys is made by methods of metallographic, x-ray diffraction phase, electron microscopic fractographic analysis. A heterogeneous structure was installed with rounded grains of titanium carbide, partially fragile in the aggregates and the frame, the gaps between which are filled with steel ligament. Steel ligament has a two-phase structure: high-alloyed ferrite and intermetallic χ - phase. The boundaries between carbides and a ligament have strength comparable to titanium carbide.

Solid alloy, titanium carbide, bunch, special steel, structure, phase composition, heat resistance.