

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА**

ГРЕБЕНОК ТЕТЯНА ПЕТРІВНА



УДК 546.(82+261):621.762.4/.5:669.(017.16+018.9)

**ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ
СПЛАВІВ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ТИТАНУ З ДОБАВКАМИ ІНШИХ
КАРБІДІВ**

Спеціальність 05.16.06 –
Порошкова металургія та композиційні матеріали

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України, м. Київ

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Ковальченко Михайло Савич,
Інститут проблем матеріалознавства
імені І.М.Францевича НАН України,
головний науковий співробітник відділу
термомеханічної обробки тугоплавких
матеріалів, Заслужений діяч науки і техніки
України

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор кафедри
технології поліграфічного виробництва
Роїк Тетяна Анатоліївна,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського» МОН України

кандидат технічних наук
Матвійчук Олександр Олександрович,
Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля
НАН України, науковий співробітник відділу
спікання твердих сплавів та вольфрамівмісних
композитів

Захист відбудеться «27» вересня 2021 р. о 14-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.26.207.03 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3).

Автореферат розісланий «26» серпня 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 26.207.03
кандидат технічних наук



Хоменко О. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Характерною тенденцією розвитку сучасного матеріалознавства є створення наукових основ отримання ефективних функціональних матеріалів за умови економії дефіцитних рідких металів, зокрема вольфраму та кобальту, як основи сучасних високотносостійких твердих сплавів, які посідають чільне місце в технологіях машинобудування, отриманні надтвердих матеріалів на кшталт алмазу та боразону, а також як інструменту для буріння гірських порід. На жаль вольфрам за розповсюдженням в земній корі займає 59 місце. Ціна на вольфрам щорічно підвищується на 20–50%. Не менш дефіцитним елементом також є кобальт, галузі застосування якого постійно розширюються. Поряд із застосуванням у складі твердих сплавів кобальт використовують також у складі жароміцних сплавів й швидкорізальних сталей, а також в магнітних матеріалах. Він виявився ефективним матеріалом для виготовлення акумуляторів нового покоління електромобілів. Для економії кобальту у складі твердих сплавів на основі монокарбіду вольфраму виник новий науковий напрям виготовлення різальних матеріалів на основі того таки монокарбіду без металевої зв'язки. Проте цей напрям не знімає з порядку денного питання дефіциту вольфраму. В останні десятиріччя ідуть інтенсивні пошуки створення твердих сплавів на основі інших карбідів, перш за все на основі карбіду титану та карбіду хрому. Запасів титану в 3000 разів більше ніж вольфраму. Він займає 9 місце за розповсюдженням у земній корі. З огляду достатніх запасів титанових руд в Україні дослідження і розробка твердих сплавів на основі карбіду титану є актуальним науковим напрямом для постановки науково-дослідних робіт.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Наукові результати за темою дисертації отримано здобувачем при виконанні держбюджетних тем: Ш-31-07(Ц) (2007-2011) “Технологічні процеси термічної та термомеханічної обробки порошкових керамічних та кераміко-металевих матеріалів з метою підвищення та забезпечення відтворюваності їх механічних та функціональних властивостей”, Ш-29-12(Ц) (2012-2016) “Розробка методів інтенсифікації ущільнення і консолідації кераміко-металевих та керамічних матеріалів з застосуванням імпульсного та неізотермічного гарячого пресування”, Ш-26-17(Ц) (2017-2021) “Вплив параметрів термомеханічної обробки на консолідацію, формування структури і властивостей порошкових кераміко-металевих та керамічних матеріалів на основі тугоплавких карбідів”.

Мета і завдання дослідження. Встановити закономірності формування структури і властивостей твердих сплавів на основі карбіду титану з добавками карбідів ванадію, ніобію, молібдену і нікель-хромової зв'язки.

Відповідно до поставленої мети було сформульовано такі завдання:

- дослідити особливості ущільнення порошків крихких матеріалів при пресуванні з врахуванням форми їх частинок;

- з'ясувати зміну структурного стану твердих сплавів на основі карбїду титану з нікель-хромовою зв'язкою в залежності від добавок карбїдів молібдену, ванадію та ніобію, а також вмісту нікель-хромової зв'язки і методу спікання сплавів;
- дослідити взаємодію частинок порошків різних карбїдів з утворенням їх твердих розчинів в процесах спікання та гарячого пресування з варіюванням температури і часу витримки;
- за результатами дослідження закономірностей усадки сумішей карбїдних та металевих порошків при спіканні та неізотермічному гарячому пресуванні провести кількісний аналіз кінетики ущільнення твердих сплавів на основі карбїду титану у вказаних процесах у рамках об'ємної в'язкої течії пористого тіла;
- дослідити фізико-механічні та функціональні властивості твердих сплавів на основі карбїду титану;
- на основі отриманих результатів провести оптимізацію складу твердого сплаву на основі карбїду титану і технології його виготовлення з метою отримання належного рівня фізико-механічних та функціональних властивостей виробів з нього.

Об'єкт дослідження: процеси ущільнення, консолідації та формування структури й властивостей твердих сплавів на основі карбїду титану з нікель-хромовою зв'язкою.

Предмет дослідження: Залежність структури та властивостей твердих сплавів на основі карбїду титану від легуючих добавок, складу зв'язки, а також технологічних умов їх виготовлення.

Методи дослідження: Металографічний, мікрорентгеноспектральний, рентгеноструктурний, фрактографічний аналізи; растрова та просвічуюча електронна мікроскопія; випробування на твердість, мікротвердість, міцність на вигин та стиснення, тріщино-, зносо- та термостійкість твердих сплавів; реологічний аналіз ущільнення порошкових сумішей при холодному пресуванні, а також кінетики ущільнення пористого твердого сплаву при спіканні під тиском.

Експериментальна частина досліджень реалізована на обладнанні науково-дослідних лабораторій Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (м. Київ), що дозволило отримати надійні, відтворювані і достовірні експериментальні результати.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. За результатами досліджень зміни мікроструктури та фазового складу сумішей порошків карбїдів титану, ванадію, ніобію та молібдену при вакуумному спіканні і спіканні під тиском з варіюванням температури і часу витримки встановлено складний характер формування їхньої структури, що включає розчинення поверхневих шарів карбїдних зерен у рідкій зв'язці і поелементне перенесення карбїдів і хрому (із зв'язки) на поверхню крупніших зерен з утворенням поверхневого шару, який у поперечному перерізі має вигляд ободу (чи кільця) зі зниженим вмістом вуглецю і нижчою твердістю в порівнянні з серцевиною карбїдного зерна.

Оцінена енергія активації у 542 кДж/моль характеризує найповільніший дифузійний механізм у низці процесів формування структури, що відповідає дифузії атомів металевої підґратки карбиду титану в поверхневому шарі його зерна на межі з рідкою зв'язкою, а деформування карбідного зерна можливе лише дислокаційним механізмом.

2. Вперше досліджено закономірності формування й отримання твердих розчинів (V, Nb, Mo)C, (Ti, V, Nb, Mo)C методами вакуумного спікання і спікання під тиском (гарячого пресування) при різних температурах і часі витримки. Утворення твердих розчинів на основі карбиду титану відбувається зі зменшенням параметру (періоду) кристалічної ґратки від 0,4321 нм до 0,4311 нм при спіканні в діапазоні температур 1550 – 1800°C.

3. Вперше визначено особливості структуроутворення та фазового складу досліджених сплавів. Встановлено, що основними фазами сплавів (Ti, Nb, V, Mo)C-Ni-Cr є складний карбід (Ti, Nb, V, Mo)C та твердий розчин заміщення на основі нікелю. Легування карбиду титану карбідами ніобію, ванадію, молібдену зменшує розчинність тугоплавкої основи у металевій зв'язці сплаву, що гальмує ріст карбідних зерен під час перекристалізації через рідку фазу. Обмежена розчинність хрому у тугоплавкій фазі (Ti, Nb, V, Mo)C сприяє зменшенню взаємодії металевої зв'язки з тугоплавкою фазою.

4. Вперше встановлено, що підвищення міцності та твердості сплавів на основі складного карбиду (Ti, Nb, V, Mo)C досягається за рахунок зменшення пористості та зменшення розмірів карбідних зерен. Дослідження фізико-механічних властивостей сплавів показало, що підвищені їх значення: $\sigma_{\text{виг}}=1570$ МПа, $\sigma_{\text{ст}}=2706$ МПа, HRA=94,6, має сплав на основі (Ti, Nb, V, Mo)C із вихідним складом % (мас.): TiC – 65, NbC – 5, VC – 5, Mo₂C – 5, Ni – 16, Cr – 4, який відзначається найбільш дрібнозернистою структурою.

Практичне значення отриманих результатів. За результатами досліджень технологічного процесу виготовлення твердих сплавів на основі (Ti, V, Nb, Mo)C з NiCr-зв'язкою отримано композиційні матеріали, які за твердістю та зносостійкістю практично не поступаються традиційним твердим сплавам на основі монокарбиду вольфраму. З даних композиційних матеріалів виготовлено багатогранні різальні пластини шестигранної форми з отворами та зі стружечними канавками (акт випробувань від 25 грудня 2018 року).

Особистий внесок здобувача. Основні наукові результати, положення, висновки та рекомендації дисертаційної роботи належать автору. Постановку задач дослідження, аналіз і трактування результатів, формулювання наукових висновків та рекомендацій проведено спільно з науковим керівником .

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на Міжнародній науково-технічній конференції “Машиностроение и техносфера XXI века” (м. Севастополь, 12-17 вересня 2005 р.), Всеукраїнській конференції молодих вчених “Сучасне

матеріалознавство: матеріали та технології” (СММТ-2008) (Інститут металофізики НАН України, 12-14 листопада 2008 р.), Першій конференції молодих вчених ІІМ «Реальність та перспективи матеріалознавства» (м. Переяслав-Хмельницький, 25-28 травня 2010 р.), Другій конференції молодих вчених ІІМ «Реальність та перспективи матеріалознавства» (м. Переяслав-Хмельницький, 21-25 червня 2011), 4-й Міжнародній конференції HighMatTech - 2013 (м. Київ, НТУУ КПІ, 7-10 жовтня 2013 р.), 4-й Міжнародній Самсоновській конференції „Материаловедение тугоплавких соединений” (м. Київ, НТУУ КПІ, 20-23 травня 2014 р.), 5-й Міжнародній конференції HighMatTech - 2015 (м. Київ, НТУУ КПІ, 5-8 жовтня 2015 р.), Міжнародній науково-практичній конференції „Матеріали і покриття в екстремальних умовах: теоретичні і експериментальні дослідження, застосування, сучасні технології виготовлення” (м. Луцьк, 30 травня - 3 червня 2017 р.), XXI Міжнародній науково-технічній конференції «Достижения и проблемы развития технологий и машин обработки давлением» (м. Краматорськ, 23-26 квітня 2018 р.), VI Міжнародній Самсоновській конференції “Материаловедение тугоплавких соединений”(м. Київ, НТУУ КПІ, 22-24 травня 2018 р.), VII міжнародній науково-практичній конференції „Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування” (м. Луцьк, 20-23 травня 2019 р.), VII Міжнародній Самсоновській конференції “Materials Science of Refractory Compounds (MSRC-2021)” (м. Київ, НТУУ КПІ, 25-28 травня 2021 р.).

Публікації. Матеріали дисертації викладені в 18 наукових працях, з них 8 статей у фахових вітчизняних та закордонних періодичних виданнях в галузі технічних наук, з них 2 статті у виданнях, що входять до наукометричних баз даних SCOPUS, Web of Science of Thomson Reuters та ін., один патент України на корисну модель та 9 тез доповідей у збірниках наукових конференцій. Всі надруковані праці за темою дисертації виконані автором особисто та у співавторстві.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п’яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і 4 додатків. Обсяг роботи становить 6,3 авторських аркушів, які включають 25 рисунків, 21 таблицю, список використаних джерел із 140 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми дисертації, сформульовано мету та основні задачі дослідження, показано наукову новизну та практичне значення роботи.

У **першому розділі** проаналізовано основні проблеми й тенденції розвитку тврдосплавного виробництва, розглянуто особливості формування структури твердих сплавів на основі карбіду титану під час спікання під тиском, наведено результати досліджень їх фізико-механічних та експлуатаційних

властивостей.

Дослідження з формування структури твердих сплавів на основі карбіду титану започатковано в роботах В. Н. Єременка, в яких встановлено квазібінарний характер евтектичних систем, утворених металами сімейства заліза (Fe, Co, Ni) та карбідом титану. За результатами цих досліджень в Лабораторії спеціальних сплавів АН УРСР В.В. Григорієвою було запропоновано отримання твердих сплавів на основі карбіду титану та проведення систематичних досліджень їх структури і властивостей. Цей науковий напрям успішно розвинули Н. Н. Середа, В.О. Цибань, В.О. Потапенко та В. В. Свердел під науковим керівництвом М.С. Ковальченка. Розроблені ними тверді сплави було впроваджено у промислове виробництво. Вагомий внесок в науку про формування структури твердих сплавів зроблено Рамквістом, ретельні дослідження якого показали підвищення змочування поверхні карбідів розплавленими металами при зниженні вмісту вуглецю в карбідній фазі, тобто при значному відхиленні складу карбіду від стехіометричного. Дослідженню мікроструктури, властивостей, технологіям отримання твердих сплавів на основі карбіду титану присвячені роботи дослідників під керівництвом Р. Кіффера, Г.В. Самсонова, В.І. Третьякова, С.С. Кипарисова, А.Ф. Лісовського, В.А. Маслюка, Я. Кюбарсеппа та ін. Окремі дослідження відзначили вплив легування твердих сплавів на основі карбіду титану карбідами металів V – VI груп Періодичної системи на їх механічні та випробувальні властивості.

Тверді сплави на основі карбіду титану з добавками карбідів молібдену, ванадію та ніобію, з нікель-хромовою зв'язкою відзначаються високим рівнем фізико-механічних та експлуатаційних властивостей та відносяться до перспективних матеріалів для виготовлення різального інструменту та деталей з підвищеною зносостійкістю, що працюють в умовах підвищених температур.

Карбід титану з економічної і технологічної точок зору та за рівнем фізико-механічних властивостей є придатною основою для створення стійких до зношування та жаростійких безвольфрамових твердих сплавів.

Введення карбідів ніобію, молібдену, ванадію до сплавів на основі карбіду титану покращує змочуваність карбіду титану нікелем, сприяє підвищенню механічних властивостей, жаростійкості та різальних характеристик сплавів.

Введення хрому до твердих сплавів на основі карбіду титану з нікелевою зв'язкою призводить до зменшення температури утворення рідкої фази та сприяє підвищенню стійкості до зношування, термо- та жаростійкості.

У **другому** розділі описано методи та методики, що використовувалися при експериментальних та теоретичних дослідженнях. Для отримання твердих сплавів були використані порошки карбідів титану, молібдену, ванадію та ніобію марки "Ч" виробництва Донецького заводу хімічних реактивів, хрому ПХ-2М та нікелю ПНЭ-1. Період гратки вихідних матеріалів та хімічний склад наведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Характеристика вихідних порошків

№	Найменування матеріалу	Хімічний склад, мас.%						Період гратки, нм
		Me	C _{заг.}	C _{віль.}	N	O	S	
1	Карбід титану ТУ 036462-74	79,8	19,5	0,27	–	0,31	<0,003	a=0,43205
2	Карбід ванадію ТУ 036462-74	81,5	17,2	0,90	–	0,25	<0,003	a=0,43000
3	Карбід молібдену ТУ 036462-74	93,4	6,1	0,15	–	0,20	<0,003	a=0,47320 c=1,57670
4	Карбід ніобію ТУ 036462-74	91,2	8,7	0,15	0,12	0,03	<0,003	a=0,44675
5	Нікель ПНЭ-1 ГОСТ 9722-79	99,8	0,03	–	–	–	<0,003	a=0,35234
6	Хром ПХ-2М ТУ 11474-75	99,8	0,05	–	–	–	<0,003	a=0,28846

Порошки карбідів для отримання сплавів вибирались за умови, що вміст вільного вуглецю становить не більше 0,3 (мас.)%, а вміст сірки не більше 0,003 (мас.)%. Для виробництва сплавів відсіювали фракції порошків (сито 0056) із розміром частинок, що не перевищують 60 мкм. Суміш готували в розрахунку на отримання сплавів заданого складу. Порошки карбідів, металів та добавок у кількостях, що відповідають визначеному складу сплаву, розмелювали в середовищі ацетону до отримання гомогенної суміші. З метою забезпечення високої гомогенності та дрібнозернистості структури сплаву мокре розмелювання проводили протягом 72 годин. Розмелювання сумішей порошків у кульковому млині проводилося при наступних параметрах: величина завантаження сумішшю та кульками складала 0,3-0,45 від об'єму барабану (барабан діаметром 0,15 м, об'ємом 0,002 м³ виготовлено із вуглецевої сталі та футеровано твердосплавними пластинами сплаву ТН-20). Критерієм оцінки ступеню розмелювання суміші була наявність у ній переважної кількості частинок із середнім розміром до 0,3 мкм. Пресування заготовок проводили на гідравлічному пресі моделі П6326 зусиллям 0,6 МН при тиску пресування 120-200 МПа. Пресовки контролювали на наявність радіальних тріщин, розшарування, осипаних кромки. Густина пресовок становила 65% теоретичної густини. Спікання проводили у високотемпературній печі СНВ 1.3.1/20И1 при тиску $1,33 \cdot 10^2$ Па.

Дослідження мікроструктури проводили методами оптичної, растрової та просвічуючої електронної мікроскопії на оптичних мікроскопах МИМ–10 та “Неофот-2” при збільшенні від 100 до 2000 разів та скануючих електронних мікроскопах "Camscan 4DV" та “Tesla” при збільшенні до 4000 разів. Характер руйнування сплавів досліджено на зразках розміром 5x5x35 мм зруйнованих під час визначення границі міцності на вигин за трьохточковою схемою із швидкістю переміщення траверси випробувальної машини 0,2 мм/с. Визначення хімічного складу поверхонь зразків, а також

різних фаз проводилось з використанням методу рентгеноспектрального мікроаналізу. Рентгенофазове дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматичному CuK_α - випромінюванні, анодному струмі 20 мА і напрузі на трубці 30 кВ.

Дослідження різальних властивостей кермету проводились при обробці різанням сталі 40Х.

У **третьому** розділі досліджували особливості ущільнення порошків крихких матеріалів при пресуванні.

Досліджено ущільнення в процесі безперервного підвищення тиску при холодному пресуванні в прес-формах порошків крихких матеріалів:

- 1) карбідів титану, ванадію, молібдену (кожний окремо);
- 2) сумішей вище перелічених карбідів з карбідом ніобію, нікелем і хромом.

По кривих безперервного запису ущільнення проведено розрахунок залежності середніх квадратичних напружень від середніх квадратичних деформацій порошкових тіл, що дозволяє простежити особливості ущільнення зазначених тіл при пресуванні.

Пакування частинок порошку при засипці в прес-форму і подальше ущільнення порошкового тіла залежить від форми його частинок і гранулометричного складу. У даній роботі був використаний комп'ютерний Фур'є-аналіз форми частинок. Чим більше шорсткість поверхні і більш неправильна форма частинок, тим нижче щільність упаковки. Пакування частинок порошку визначає поведінку їх ансамблю при подальшому ущільненні в процесах пресування і наступного спікання.

Для аналізу було відібрано по 7 частинок кожного порошку. Аналіз проведено з використанням радіально-дугового методу, як найбільш універсального та придатного для випадку, коли контур зображення має складки чи впадини. При цьому радіус-вектор R виражають як функцію нормалізованої довжини дуги s :

$$s = 2\pi \left(\frac{l}{L} \right); \quad l_i = \sum_{i=1}^N \sqrt{(\Delta x_i)^2 + (\Delta y_i)^2}; \quad L = \sum_{i=1}^N l_i, \quad (1)$$

де l – довжина дуги; L – периметр замкнутого профілю зображення.

Розгортку контуру зображення по нормалізованій довжині дуги s апроксимували дискретним рядом Фур'є:

$$R(s) = a_0 + \sum_{k=1}^m (a_k \cos ks + b_k \sin ks), \quad (2)$$

де a_0 – середній радіус частинки;

$$a_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i; \quad a_k = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n R_i \cos ks_i; \quad b_k = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n R_i \sin ks_i. \quad (3)$$

Інваріантні дескриптори Фур'є:

$$C_k = \frac{1}{2a_0} \sqrt{a_k^2 + b_k^2}, \quad (4)$$

середній радіус a_0 та еквівалентний радіус r_0 , що відповідає радіусу

окружності, рівної периметру зображення частинки:

$$r_0 = \sqrt{a_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m (a_k^2 + b_k^2)}, \quad (5)$$

а також фактор форми:

$$L_0 = a_0 / r_0 \quad (6)$$

визначають характеристики форми частинки.

На рис. 1 – 4 представлені типові плоскі зображення частинок порошків карбідів титану і молібдену і відповідні їм Фур'є-дескриптори форми частинок з позначенням їх центру ваги (центроїда) у вигляді перехрестя (+).

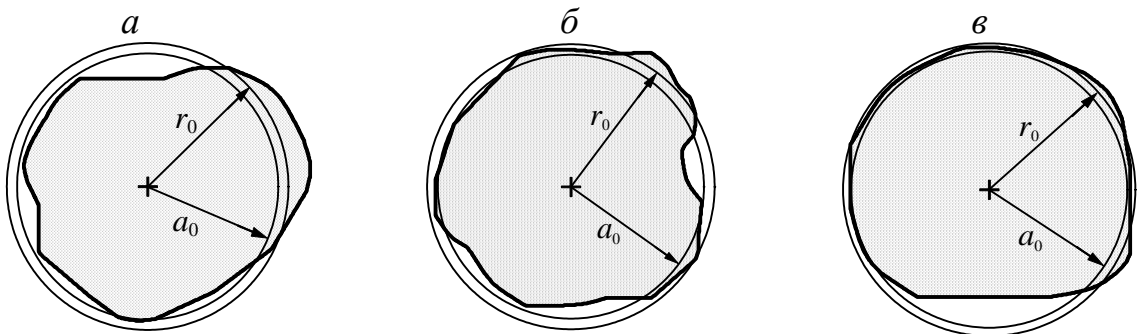


Рис. 1. Зображення контурів частинок порошку карбіду титану: a_0 – середній радіус частинки, r_0 – еквівалентний радіус окружності, рівної периметру зображення частинки.

Вибірковий аналіз форми частинок вихідних порошків карбідів молібдену, ніобію, титану і ванадію методом Фур'є показує, що розмел порошків приводить до утворення переважно частинок із середнім розміром частинок в межах від 3 до 10 мкм.

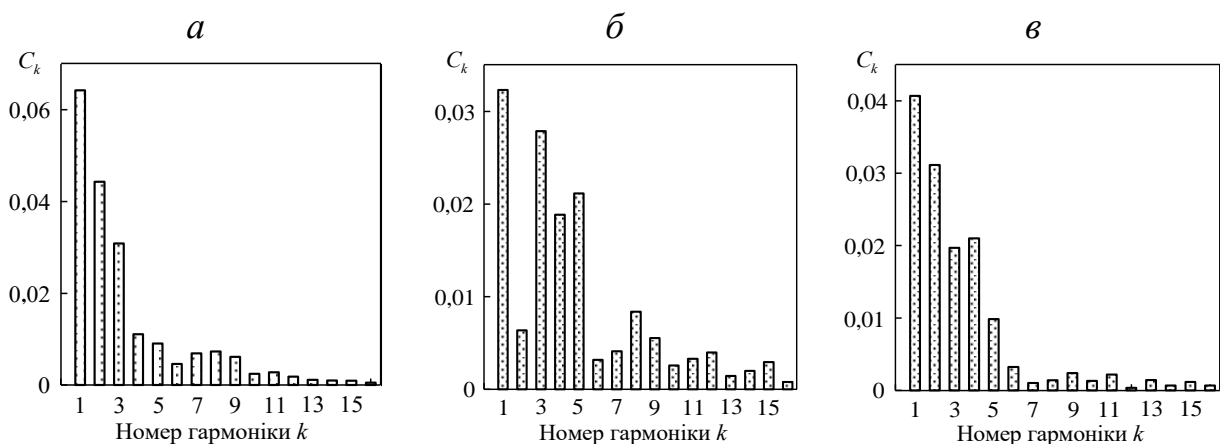


Рис. 2. Фур'є-дескриптори C_k форм контурів частинок в залежності від номеру гармоніки k в порядку їхніх зображень на рис. 1

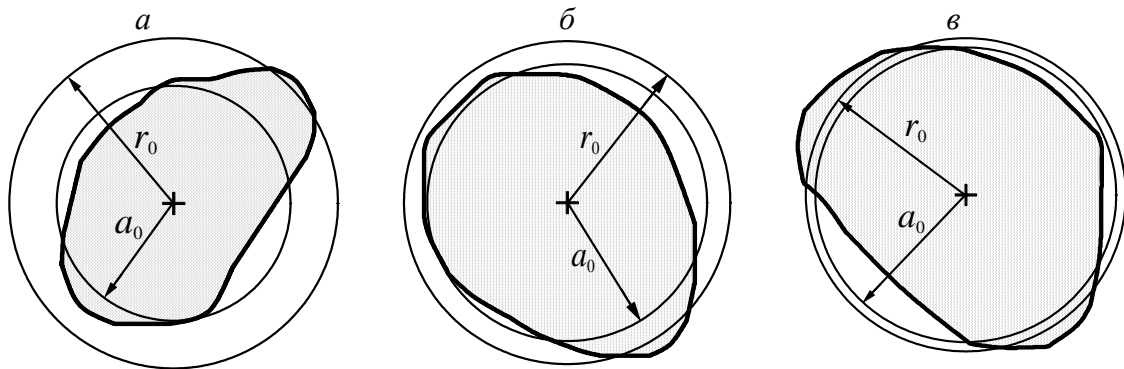


Рис. 3. Зображення контурів частинок порошку карбіду молібдену: a_0 – середній радіус частинки, r_0 – еквівалентний радіус окружності, рівної периметру зображення частинки.

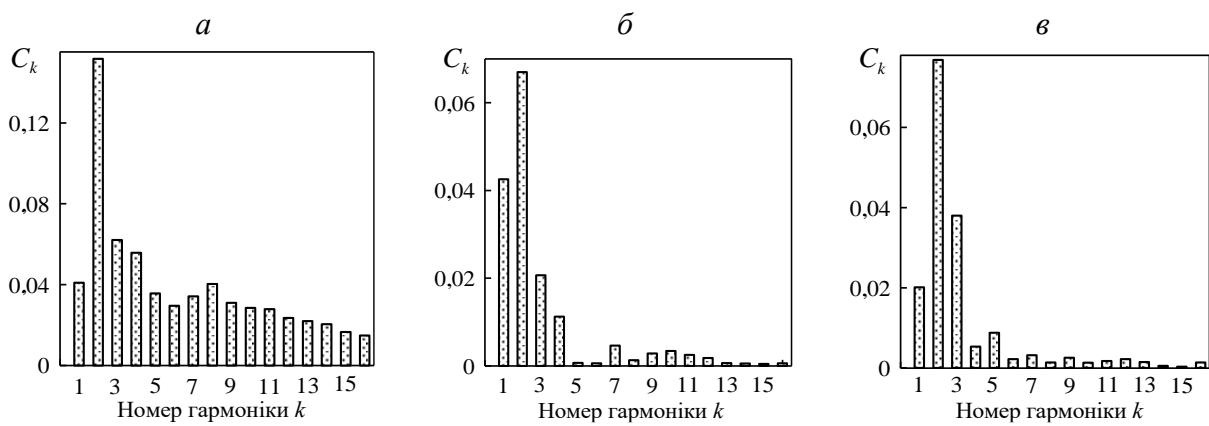


Рис. 4. Фур'є-дескриптори C_k форм контурів частинок в залежності від номеру гармоніки k в порядку їхніх зображень на рис.3

З отриманих даних аналізу випливає, що форма частинок порошоків має помітні відхилення від правильної форми, що в деякій мірі може впливати на їхнє пакування в процесі пресування і реакційну здатність при формуванні структури твердих сплавів на основі зазначених карбідів.

На рис. 5 як приклад показана діаграма навантаження–розвантаження машини з прес-формою, заповненою порошком карбіду титану.

За цими даними з використанням наведених вище формул визначали кінцеву відносну густину порошкового тіла в прес-формі, а потім початкову відносну густину, яка поряд з початковою висотою цього тіла необхідна для подальшого обчислювального визначення масиву значень поточної відносної густини в залежності від поточних значень тиску.

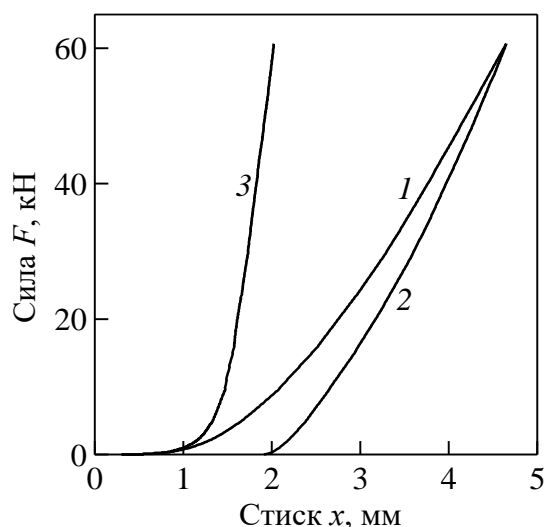


Рис. 5. Залежність сили F від лінійного стиснення x (по висоті зразка) при пресуванні порошку карбиду титану:

1, 2 – відповідно навантаження та розвантаження машини з прес-формою, заповненою порошком; 3 – сила, яка відповідає необоротній зміні висоти порошкового тіла в прес-формі в процесі пресування

Ущільнення пористого тіла при пресуванні супроводжується деформаційним зміцненням його матриці, яке визначається залежністю середніх квадратичних напружень τ_m від середньої квадратичної деформації матриці ε_m , які в свою чергу визначаються формулами:

$$\tau_m = P \sqrt{\frac{2(1-\rho^{(1+\rho)/\rho})}{\rho^{2.5/\rho}(2-\rho^{(1+\rho)/\rho})}}; \varepsilon_m = \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{d\rho}{\rho} \rho^{(2.5-2\rho)/(2\rho)} \sqrt{\frac{2-\rho^{(1+\rho)/\rho}}{2(1-\rho^{(1+\rho)/\rho})}}, \quad (7)$$

де ρ – відносна густина; P – тиск.

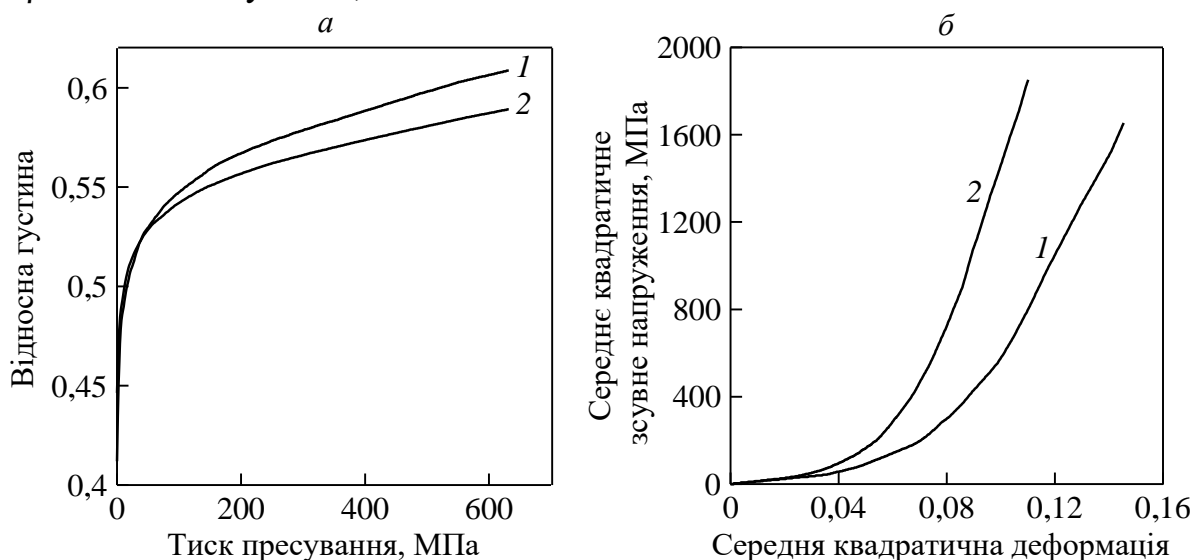


Рис. 6. Відносна густина сумішей порошоків $\text{TiC} + 5 \text{ NbC} + 5 \text{ Mo}_2\text{C} + 5 \text{ VC}$ з 10 (1) та 24 % (мас.) (2) Ni і Cr в залежності від тиску пресування (а), а також відповідні їм залежності середнього квадратичного зсувного напруження матриці від її середньої квадратичної деформації (б).

На рис. 6 подано залежності відносної густини сумішей порошоків $TiC + 5 NbC + 5 Mo_2C + 5 VC$ з 10 (1) та 24 % (мас.) (2) Ni і Cr в залежності від тиску пресування (а), а також відповідні їм залежності середнього квадратичного зсувного напруження матриці від її середньої квадратичної деформації (б). Характер отриманих залежностей узгоджується з характером таких же залежностей для ущільнення при пресуванні порошоків карбідів титану та ванадію (рис. 7) і суттєво відрізняється від подібних даних для порошку карбіду молібдену, частинкам якого властива неправильною форма. Зі збільшенням вмісту пластичних металевих частинок в матриці з частинками крихких матеріалів пластичної деформації і деформаційного зміцнення піддаються переважно металеві частинки, що визначають різке підвищення загального деформаційного зміцнення, що знижує ущільнення пористого тіла при пресуванні.

Вища відносна густина пресовок відповідає нижчим значенням середнього квадратичного напруження в матриці, як об'єданого ансамблю частинок порошку, що утворює пористе тіло.

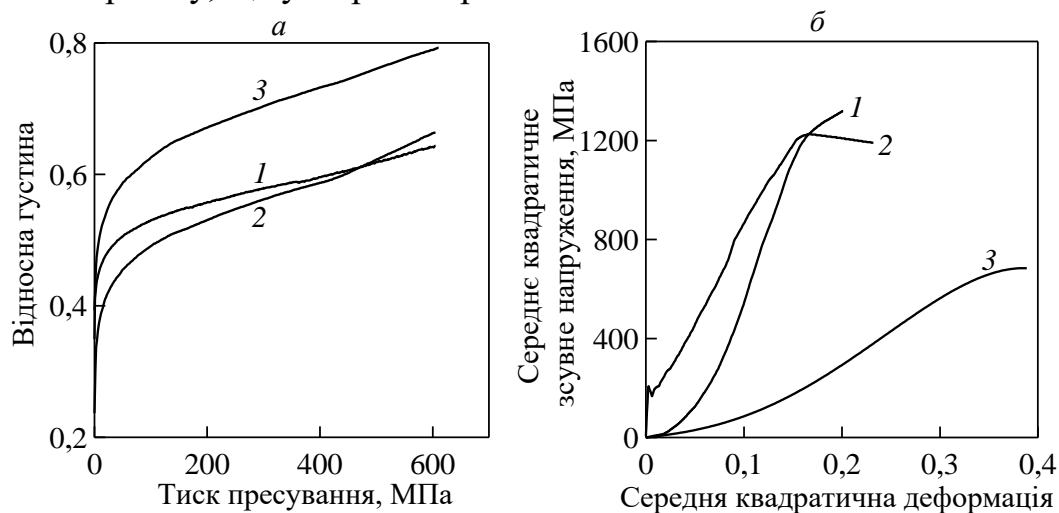


Рис. 7. Залежності відносної густини пресованих порошоків карбідів титану TiC (1), молібдену Mo_2C (2), ванадію VC (3) від тиску пресування (а), а також відповідні їм залежності середнього квадратичного зсувного напруження матриці від її середньої квадратичної деформації (б)

Підвищеним значенням густини відповідає підвищена середня квадратична деформація матриці. Для пористого карбіду молібдену, частинки якого мають виражену неправильну форму, спостерігається початкова різка ділянка пружної деформації матриці (крива 2 на рис. 7, б), після якої стрибкоподібно починається пластична деформація, що супроводжується деформаційним зміцненням.

Для порошоків карбідів титану і ванадію, форма частинок яких близька до округлої, пружна деформація на кривих залежності середнього квадратичного напруження від середньої квадратичної деформації матриці не проявляється. На ранній стадії процесу пресування відбувається підвищення густини упаковки частинок порошку і зростання їх зміцнення. З підвищенням густини

пористого тіла спостерігається практично лінійне деформаційне зміцнення матриці, що змінюється його згасанням в міру зниження зсувного напруження при наближенні порошкового тіла до безпористого стану.

Деформаційне зміцнення підтверджено результатами рентгенівського дослідження, яке показало зменшення розміру областей когерентного розсіяння рентгенівських променів до 62 нм і підвищення густини дислокацій в частинках карбіду титану до $8,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а також утворення наноструктури при високих тисках пресування. Зі збільшенням вмісту пластичних металевих частинок в матриці з частинками крихких матеріалів пластичної деформації і деформаційного зміцнення піддаються переважно металеві частинки, що визначають різке підвищення загального деформаційного зміцнення, що знижує ущільнення пористого тіла при пресуванні.

В четвертому розділі подано результати досліджень кінетики ущільнення керметів при спіканні та структур і властивостей спечених керметів на основі карбіду титану з добавкою інших карбідів. В даній роботі проведено дослідження властивостей композиційного матеріалу на основі карбіду титану, отриманих спіканням під тиском. Карбід титану TiC має високу температуру плавлення, твердість, механічну міцність, теплопровідність та корозійну стійкість. Для підвищення цих властивостей і зносостійкості матеріалу до складу кермету вводили добавки тугоплавких карбідів - ванадію VC, молібдену Mo₂C і ніобію NbC в кількості 4-6 мас. % кожного. Як металеву зв'язку було використано нікель Ni 12-20 і хром Cr 3-5 мас. % - у співвідношенні 4: 1. Кермети отримували розмелюванням і змішуванням порошків у відповідних співвідношеннях і їх подальшому спіканні під тиском. Використовували два варіанти приготування сумішей порошків для спікання під тиском. У першому варіанті вихідні порошки перелічених карбідів і компонентів хромонікелевої зв'язки змішували у відповідних співвідношеннях і одночасно розмелювали в планетарному млині в середовищі ацетону протягом 6 годин, сушили в сушильній шафі, просівали через сито (середній розмір часток не перевищував 6 мкм). Зразки отримували спіканням під тиском 20 МПа при температурі 1470-1520°C, часі витримки 8-10 хвилин після повної усадки.

У другому варіанті попередньо отримували твердий розчин вихідних карбідів (TiC, VC, Mo₂C і NbC). Для цього підготовлену суміш перелічених карбідів замішували на пластифікаторі (5% розчин каучуку в бензині), пресували в сталевий пресформі у вигляді заготовок діаметром 12 і висотою 15 мм під тиском 196 МПа. Після сушіння при температурі 250°C заготовки спікали у вакуумній печі при температурі 1550°C 2 години, в результаті чого отримували твердий розчин карбідів. Після спікання зразки подрібнювали в твердосплавній ступці і розмелювали в планетарному млині протягом 10 годин, потім розмелений порошок твердого розчину карбідів змішували протягом 2 годин в цьому ж млині з порошками нікелю і хрому, взятих в тих же кількісних співвідношеннях, що і в першому варіанті. Отриману суміш перетворювали в кермет спіканням під тиском 20 МПа при температурі 1450-1500°C при тому ж часі витримки, що і в першому варіанті.

Нижче наведено типовий приклад спікання порошкової суміші, що містить поряд з карбідом титану TiC масові частки карбідів: 4% VC, 6% Mo₂C, 6% NbC, а також 20% NiCr, під тиском, яке проводили на установці з індукційним нагріванням, виготовленій на базі гідравлічного преса і тиристорного перетворювача, в середовищі, що утворюється в результаті взаємодії графітової прес-форми з повітрям. Після попереднього повільного нагрівання встановлювався режим спікання з контрольованою швидкістю нагрівання, що становила 15 К/хвилину, під постійним тиском 20 МПа. Типова залежність відносної густини і температури від часу спікання зразка подано нижче на рисунку 8.

Хід ущільнення характеризується часовою зміною середнього квадратичного напруження τ_m , визначених за формулою 7), і швидкості деформації $\dot{\epsilon}_m$:

$$\dot{\epsilon}_m = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \rho^{(2.5-2\rho)/(2\rho)} \sqrt{\frac{2 - \rho^{(1+\rho)/\rho}}{2(1 - \rho^{(1+\rho)/\rho})}}, \quad (8)$$

де t – час; в матриці, що утворює пористе тіло.

Середнє квадратичне напруження поступово знижується в процесі ущільнення і в області температур, відповідних до спікання у присутності рідкої фази, воно прямує до нуля (рис. 9). Підвищення швидкості ущільнення при переході в стадію рідкофазного спікання в міру ущільнення змінюється на її зниження. Особливо чітко перехід до рідкофазної стадії спікання виявляється на графіках логарифмічних залежностей функції ущільнення від оберненої термодинамічної температури (рис. 10), з яких визначали енергію активації процесу. В'язка течія матриці пористого тіла в твердій фазі нелінійна ($n = 1,5$) і характеризується залежністю енергії активації від середнього квадратичного напруження в матриці пористого тіла. Така залежність свідчить про те, що повзучість матриці контролюється механізмом ковзання дислокацій.

При рідкофазному спіканні течія матриці лінійна ($n = 1$) і це дає підстави стверджувати про дифузійний характер її повзучості. Оцінена енергія активації течії становить 542 кДж/моль, що близько до значень енергії активації для самодифузії атомів титану в підгратці карбїду титану.

Фазовий склад твердих розчинів, отриманих вакуумним спіканням і спіканням під тиском при різних температурах і часі витримки наведено у табл. 2.

Період гратки карбїду титану в зразках з добавкою, мас.% - 16 нікелю і 4 хрому після спікання під тиском становить $a_{TiC}=0,4305$ нм; в той час як в зразках з добавкою, мас.% - 20 нікелю і 5 хрому незначно збільшується до $a_{TiC}=0,4308$ нм. Отримані дані свідчать про присутність в спеченому під тиском керметі твердого розчину карбїдів (Ti, V, Mo, Nb) C, а також твердого розчину на основі нікелю.

За даними рентгеноструктурного аналізу при стандартній технології отримання твердих сплавів основною фазою суміші вихідних порошків до

гарячого пресування є карбід титану в області гомогенності з періодом $a_{TiC}=0,4321$ нм.

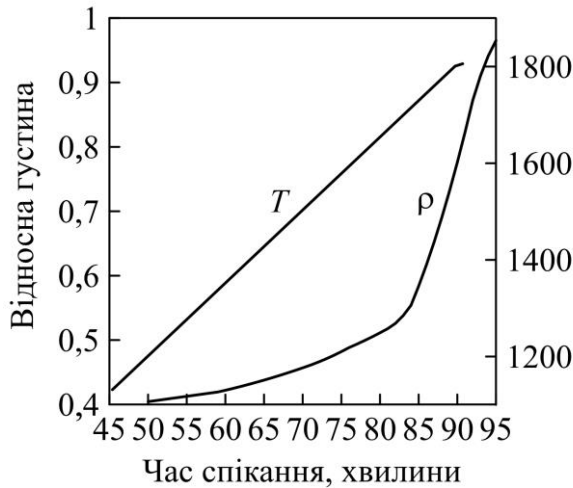


Рис. 8. Залежність відносної густини ρ і температури T від часу спікання під тиском твердого сплаву на основі TiC з добавкою масових часток карбідів: 4% VC, 6% Mo₂C, 6% NbC та 20 % NiCr.

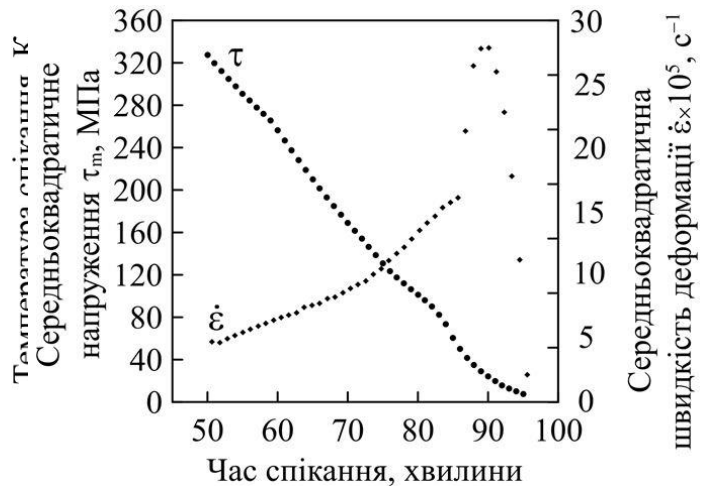


Рис. 9. Середньоквадратичне напруження τ та середньоквадратична швидкість деформації $\dot{\epsilon}$ матриці пористого твердого сплаву при спіканні під тиском.

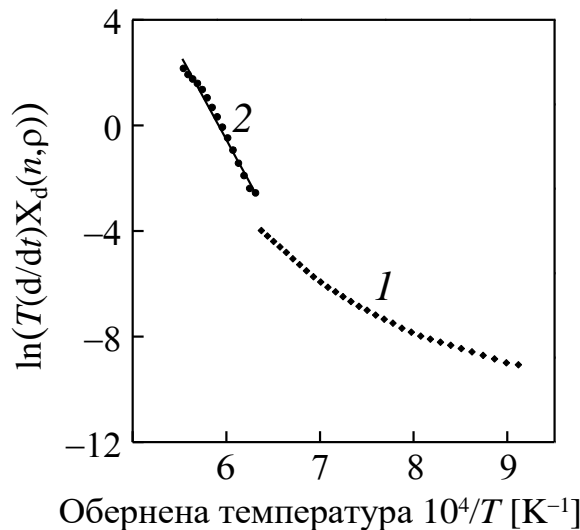


Рис. 10. Логарифм швидкості інтегральної функції відносної густини $\ln\left\{T \frac{d}{dt} X_d(n, \rho)\right\}$ в залежності від оберненої термодинамічної температури при спіканні під тиском твердого сплаву на основі TiC з добавкою масових часток карбідів: 4% VC, 6% Mo₂C, 6% NbC, а також 20 % NiCr в твердій (1) та рідкій фазі (2).

Таблиця 2. Фазовий склад твердих розчинів, одержаних вакуумним спіканням і спіканням під тиском при різних температурах і часі витримки

Вихідні карбіди	Метод одержання твердого розчину	Температура, °С	Час витримки, хв	Фазовий склад	Період ґратки a , нм
TiC, VC, NbC, Mo ₂ C	спікання	1550	120	(Ti, V, Nb, Mo)C, сліди C	0,4311
	спікання	1650	100	(Ti, V, Nb, Mo)C, сліди C	0,4315
	спікання	1700	100	(Ti, V, Nb, Mo)C, сліди C	0,4316
	спікання під тиском	1650	30	(Ti, V, Nb, Mo)C, сліди Mo	0,4315
	спікання	1800	60	(Ti, V, Nb, Mo)C, сліди C	0,4317
	спікання	1450	120	(Ti, V, Nb, Mo)C, сліди C	0,4407
VC, NbC, Mo ₂ C	спікання	1450	120	(V, Nb, Mo)C, сліди Mo	0,4409
	спікання	1650	100	(V, Nb, Mo)C, сліди Mo	0,4410
	спікання	1800	100	(V, Nb, Mo)C, сліди Mo	0,4411
	спікання під тиском	1350	30	(V, Nb, Mo)C, сліди Mo	0,4412
	спікання під тиском	1650	30	(V, Nb, Mo)C, сліди Mo	0,4414

*Похибка періоду ґратки $\pm 0,0001$.

Спостерігаються слабкі лінії добавок карбідів VC, Mo₂C, NbC і нікелю, лінії хрому також слабкі і розмиті. Після спікання під тиском порошків вихідної суміші при температурі 1470-1520°С в зразках переважає фаза карбіду титану TiC з кубічною ґраткою ($a_{TiC}=0,4320$ нм); чітко представлена фаза карбіду молибдену Mo₂C. Крім вихідних фаз в невеликих кількостях присутні новостворені фази: твердий розчин хрому і нікелю CrNi з гранецентрованою ґраткою ($a_{CrNi}=0,3590$ нм), карбід хрому Cr₇C₃, складні карбіди Nb₄Ni₂C, Cr₂VC₂ і Mo₂₄Cr₇C₁₉. Реакційно утворені фази сприяють зміцненню твердого сплаву на основі карбіду титану. Рентгенограма кермету на основі TiC, отриманого спіканням під тиском суміші порошків карбідів (Ti, V, Mo, Nb)C з добавкою (мас. %) – 20 Ni і 5 Cr наведена на рисунку 11.

У технологічному варіанті з попереднім отриманням твердого розчину після спікання під тиском суміші порошків твердого розчину карбідів з добавкою нікелю і хрому в зразках кермету на основі TiC на великих кутах присутні розмиті лінії TiC, зникають характерні для карбідів лінії VC, Mo₂C, NbC, а також зменшується інтенсивність ліній нікелю Ni при одночасному їх розмитті і збільшенні періоду ґратки $a_{Ni}=0,3520$ нм.

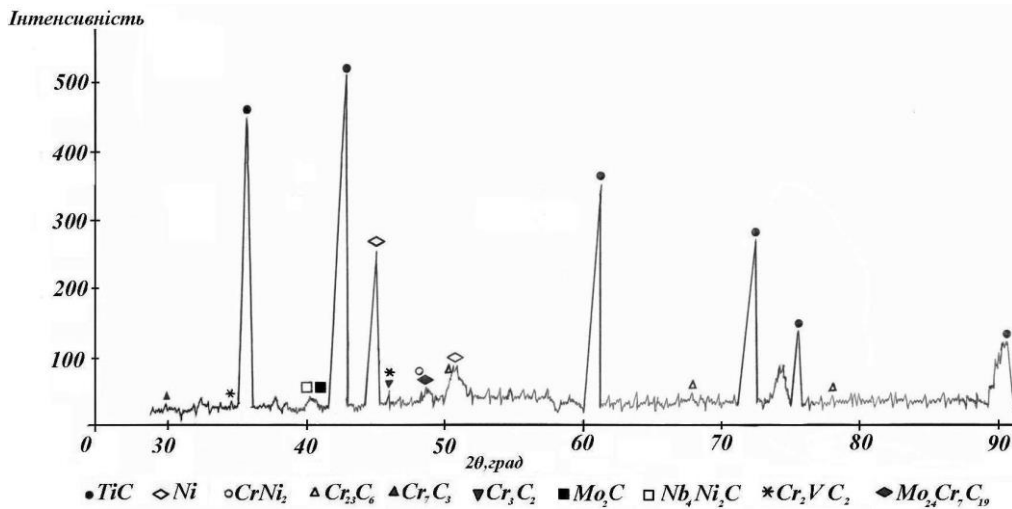


Рис. 11. Рентгенограма кермету на основі TiC, отриманого спіканням під тиском суміші порошків карбідів (Ti, V, Mo, Nb)C з добавкою (мас. %) – 20 Ni і 5 Cr

Збільшення параметрів ґратки нікелю пояснюється тим, що атомні радіуси ванадію, молібдену, ніобію та хрому більше атомного радіусу нікелю ($r_{Ni}=0,1240$ нм, $r_{Cr}=0,1280$ нм, $r_{V}=0,1340$ нм, $r_{Mo}=0,1390$ нм, $r_{Nb}=0,1460$ нм). Періоди ґратки нікелю в зразках з вмістом, мас.% - 16 нікелю і 4 хрому після спікання під тиском складають: $a_{Ni} = 0,3551$ нм; в той час, як в складі, мас.% - 20 нікелю і 5 хрому збільшуються: $a_{Ni}=0,3568$ нм.

Період кристалічної ґратки TiC після спікання під тиском зменшується. Утворюючи тверді розчини з титаном, ці метали одночасно зменшують ґратку TiC. Період ґратки карбіду титану в зразках з добавкою, мас.% - 16 нікелю і 4 хрому після спікання під тиском становить $a_{TiC}=0,4305$ нм; в той час як в зразках з добавкою, мас.% - 20 нікелю і 5 хрому незначно збільшується до $a_{TiC}=0,4308$ нм. Отримані дані свідчать про присутність в спеченому під тиском керметі твердого розчину карбідів (Ti, V, Mo, Nb) C, а також твердого розчину на основі нікелю. Рентгенограма кермету на основі TiC, отриманого спіканням під тиском суміші порошків розчину карбідів (Ti, V, Mo, Nb) C з добавкою (мас.%) - 20 Ni і 5 Cr наведена на рисунку 12.

На рисунку 13 наведені мікроструктура (рис. 13, а) і фрактограма (рис. 13, б) кермету на основі TiC, отриманого спіканням під тиском суміші порошків твердого розчину карбідів (Ti, V, Mo, Nb) C з добавкою (мас.%) - 16Ni і 4Cr за технологією з попереднім отриманням твердого розчину. Мікроструктура даного сплаву - двофазна. Сіра фаза - безперервний карбідний каркас, світла - рівномірно розподілена цементуюча зв'язка. У мікроструктурі зустрічаються окремі пори подовженої форми, середній розмір яких <1 мкм, а також окремі пори розміром <1 мкм округлої форми, розміщені в карбідній фазі. Структура відрізняється однорідністю (рис. 13, а). Зустрічаються також темні включення розміром <2 мкм, які розміщені в карбідній фазі. З фрактограми кермету (рис. 13, б) видно, що середній розмір зерен фази карбіду становить 2-5 мкм (гладкі ділянки). Руйнування

матеріалу є змішаним: по зв'язці воно має внутрішньокристалічний характер, а по карбідній фазі - міжкристалічний.

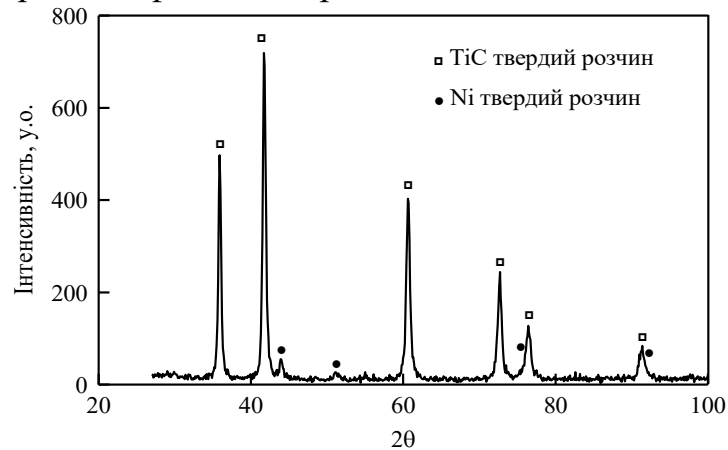


Рис. 12. Рентгенограма кермету на основі TiC, отриманого спіканням під тиском суміші порошків розчину карбідів (Ti, V, Mo, Nb)C з добавкою (мас. %) – 20 Ni і 5 Cr

На механічно оброблених спечених під тиском зразках розміром 36×5×4мм визначали фазовий склад, структуру, густину, механічну міцність, твердість, коефіцієнт тріщиностійкості K_{Ic} , термостійкість, коефіцієнт тертя і інтенсивність зносу. Кермети на основі карбіду титану мають досить високі значення механічних властивостей, твердості, тріщиностійкості, термостійкості, а також зносостійкості. Властивості кермету, отриманого на основі твердого розчину карбідів вище, ніж кермету, отриманого безпосередньо з суміші вихідних компонентів. Це пояснюється тим, що останній забезпечує отримання матеріалу з твердим і міцним карбідним каркасом, рівномірно розподіленою металічною зв'язкою, а також однорідною і дрібнодисперсною структурою. Найбільш ефективні властивості керметів, отриманих як за першим, так і за другим варіантами, спостерігаються в матеріалах, отриманих з вихідної шихти складу 65TiC-5VC-5Mo2C-5NbC-16Ni-4Cr (табл. 3).

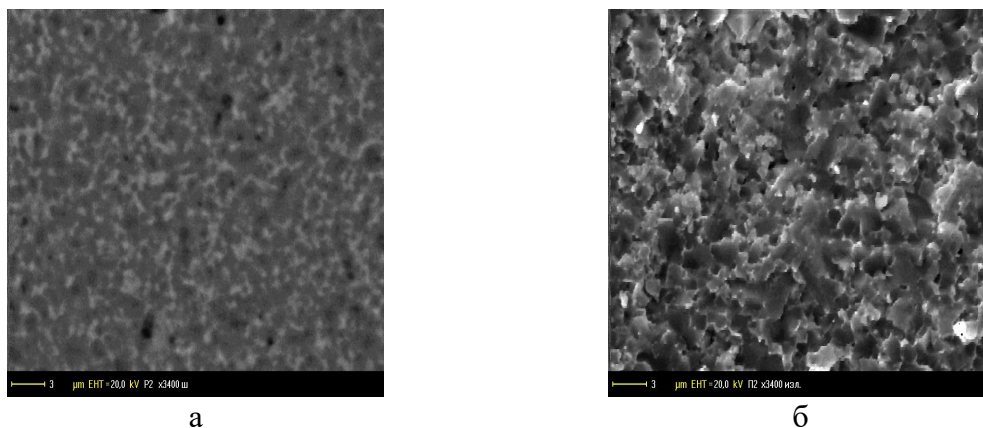


Рис. 13. Мікроструктура (а) і фрактограма (б) кермету на основі TiC, отриманого спіканням під тиском суміші порошків твердого розчину карбідів (Ti, V, Mo, Nb)C з добавкою (мас.%) – 16Ni і 4Cr (варіант 2)

У п'ятому розділі вивчали зношування різальних пластин з твердих сплавів в залежності від режимів різання. В роботі досліджено різальні властивості кермету $\text{TiC-5VC-5Mo}_2\text{C-5NbC-20NiCr}$ при співвідношенні Ni:Cr як 4:1. Для виявлення впливу технології отримання сплаву на його експлуатаційні характеристики зразки для досліджень готували за двома технологіями, що застосовуються у виробництві твердих сплавів. У першому випадку зразки отримували за стандартною технологією, що включає гомогенізацію компонентів TiC , VC , Mo_2C , NbC , Ni , Cr , холодне пресування та спікання у вакуумі. У другому – попередньо готували твердий розчин карбідів титану, ванадію, молібдену та ніобію при температурах, близьких до 1550°C протягом 2 год.

В подальшому зразки розтирали в порошок, усереднювали і готували шихту сплаву необхідного хімічного складу. Для цього до твердого розчину карбідів добавляли металеву зв'язку і далі процес здійснювали за стандартною технологією.

Дослідження різальних властивостей кермету проводили при обробці різанням сталі 40Х. Крихкий характер зношування пластин із кермету проявлявся в більшій мірі, ніж у стандартного сплаву Т15К6.

Параметри режиму обробки за умови найбільшої стійкості інструменту отримали в результаті розрахунку динамічної стійкості процесу точіння. Тертя між стружкою і передньою поверхнею інструмента, між його головною задньою поверхнею і поверхнею різання заготовки призводить до зношування різального інструмента. Параметри режиму обробки і геометрії різальної частини різців при дослідженні процесу зношування різців по задній поверхні склали: $v = 100$ м/хв, $S = 0,24$ мм/об, $t = 1,5$ мм, $\varphi = 45^\circ$, $\varphi_1 = 15^\circ$, $\gamma = -10^\circ$, $\alpha = 10^\circ$ (без охолоджуючої рідини). Результати випробувань на зношування різальних пластин при обробці сталі 40Х наведені в табл. 4.

Інтенсивність зношування пластин з матеріалу, отриманого за першою технологією, приблизно в три рази вища, ніж з матеріалу, отриманого за другою технологією, і при величині зношування пластин по задній поверхні 0,2 мм тривалість роботи пластин склала відповідно 14-16 хв. та 36-38 хв. Отже, для виготовлення різальних пластин доцільно використовувати тверді сплави на основі карбіду титану, отримані за технологією з попереднім отриманням твердого розчину.

Таблиця 3. Порівняльні властивості спечених під тиском (гарячепресованих) зразків керметів на основі карбідів титану, отриманих двома технологічними варіантами*.

№ ск-ладу	Склад матеріалу, мас. %					Метод отримання	Міцність, МПа		Твердість, НРА	Тріщино-стійкість, K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Кількість теплозмін, 1000–20°C, повітря	Інтенсивність зносу, мкм/км	Коефіцієнт тертя	
	TiC	VC	Mo ₂ C	NbC	Ni		Cr	ви-гин						стиск
1	71	6	4	4	12	3	1	1220	2125	91,6	8,5	16	2,2	0,30
							2	1493	2558	93,0	8,8	24	2,0	0,25
2	65	5	5	5	16	4	1	1245	2130	92,0	8,8	19	2,3	0,28
							2	1570	2706	94,6	8,9	29	1,8	0,21
3	59	4	6	6	20	5	1	1232	2180	91,6	8,6	19	2,1	0,25
							2	1515	2673	94,4	8,9	31	1,5	0,19

*Примітка: Варіант отримання 1 – спечені під тиском зразки кермету, отримані з суміші компонентів TiC, VC, Mo₂C, NbC, Ni, Cr. Варіант отримання 2 – спечені під тиском зразки кермету, отримані з суміші порошоків твердого розчину карбідів (Ti, V, Mo, Nb)C з добавкою нікелю і хрому.

Таблиця 3 відноситься до розділу 4.

Таблиця 4. Середня величина зношування по задній поверхні різальних пластин при обробці сталі 40X

№ складу	Склад матеріалу, мас. %						Технологія отримання	Величина зношування по задній поверхні, мм	Тривалість роботи, хв
	TiC	VC	Mo ₂ C	NbC	Ni	Cr			
1	71	6	4	4	12	3	1	0,2	14
							2	0,2	36
2	65	5	5	5	16	4	1	0,2	16
							2	0,2	38
3	59	4	6	6	20	5	1	0,2	15
							2	0,2	37
Стандартний матеріал різальних пластин T15K6								0,2	24

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-технічну задачу визначення умов формування структури та властивостей твердих сплавів на основі карбіду титану з добавками інших карбідів методами вакуумного спікання та спікання під тиском (гарячого пресування) для підвищення їх зносостійкості як інструментальних та конструкційних матеріалів.

1. За результатами експериментального дослідження процесів ущільнення сумішей порошків карбіду титану з нікель-хромовою зв'язкою та добавкою карбідів ванадію, ніобію та молібдену, а також сумішей попередньо утвореного твердого розчину карбідів з тією ж зв'язкою методами вакуумного спікання та гарячого пресування встановлено складний процес формування структури твердих сплавів, основним з яких є часткове розчинення нерівноважних поверхонь карбідних зерен у розплавленій зв'язці з наступним осадженням з утворенням рівноважних поверхонь, на яких також осаджується хром, який є компонентом зв'язки. В результаті на поверхні карбідних зерен формується шар зміненого складу, який у сукупності карбідних зерен утворює обідкову чи кільцеву їх структуру. Її твердість поступаєтьса твердості серцевини карбідних зерен.

2. Досліджено ущільнення порошків карбідів титану, ванадію і молібдену; сумішей порошків карбідів титану, ванадію, ніобію і молібдену з металевими порошками нікелю і хрому при пресуванні в умовах безперервного підвищення тиску з постійною швидкістю стиснення порошку в прес-формі при кімнатній температурі. Проведено кількісний аналіз процесу в рамках залежностей середнього квадратичного напруження в матриці, що утворює пористе тіло, від її середньої квадратичної деформації і встановлено особливості ущільнення, деформаційного зміцнення та руйнування частинок крихких порошків, що визначаються

розмірами і формою частинок порошків, в процесі пресування. Для матриці пористого карбіду молібдену, що складається з частинок порошку з вираженою неправильною формою, початкова пружна деформація стрибкоподібно переходить у стадію пластичної деформації, що супроводжується практично лінійним деформаційним зміцненням з подальшим руйнуванням частинок на пізній стадії ущільнення. Для порошків карбідів титану і ванадію, форма частинок яких близька до округлої, на ранній стадії процесу пресування відбувається підвищення щільності пакування частинок порошку і зростання їх зміцнення. З підвищенням густини пористого тіла спостерігається практично лінійне деформаційне зміцнення матриці, що змінюється на його загасання в міру зниження зсувного напруження при наближенні порошкового тіла до безпористого стану. Деформаційне зміцнення виникає в результаті зменшення розміру областей когерентного розсіяння рентгенівських променів до 62 нм і підвищення щільності дислокацій в частинках карбіду титану до $8,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

3. За результатами кількісного аналізу кінетики ущільнення твердого сплаву в рамках теорії об'ємної в'язкої течії пористого тіла при неізотермічному спіканні з постійною контрольованою швидкістю нагрівання встановлено, що в'язка течія матриці, що утворює пористе тіло, при низькотемпературному спіканні у твердій фазі є нелінійною і відповідає її пластичній течії, а при високотемпературному рідкофазному спіканні лінійна і характеризується високою енергією активації що у 542 кДж/моль, що ймовірно відповідає дифузійній рухливості атомів титану в металевій підрешітці поверхневого шару карбідних зерен, а деформування їх серцевини контролюється дислокаційними процесами.

4. Встановлено, що підвищення міцності та твердості сплавів на основі складного карбіду (Ti, Nb, V, Mo)C досягається за рахунок зменшення пористості та зменшення розмірів карбідних зерен. Дослідження фізико-механічних властивостей сплавів показало, що підвищені їх значення: $\sigma_{\text{виг}}=1570 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{ст}}=2706 \text{ МПа}$, HRA=94,6, має сплав на основі (Ti, Nb, V, Mo)C із вихідним складом % (мас.): TiC – 65, NbC – 5, VC – 5, Mo₂C – 5, Ni – 16, Cr – 4, який відзначається найбільш дрібнозернистою структурою.

5. Інтенсивність зношування пластин із матеріалу, отриманого за стандартною технологією, приблизно в три рази вища, ніж у сплаву, отриманого за технологією з попереднім утворенням твердого розчину, і при величині зношування пластин по задній поверхні 0,2 мм, тривалість роботи пластин склала відповідно 16 хв. та 38 хв. Отже, для виготовлення різальних пластин найкраще використовувати тверді сплави на основі карбіду титану, отримані за другою технологією, оскільки їх зносостійкість близька до значень стандартного сплаву T15K6.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ, ЯКІ ВІДОБРАЖАЮТЬ ОСНОВНІ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Гребенок Т. П. Вплив технологічних параметрів на різальні властивості керметів на основі карбіду титану / Гребенок Т. П. // Вісник Сумського державного університету. – 2002. – №2 (35). – С. 28–30. *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином технологічні параметри впливають на різальні властивості керметів на основі карбіду титану).*

2. Гребенок Т. Дослідження структури в сплавах системи TiC-VC-Mo₂C-NbC-NiCr / Гребенок Т. // Вісник Тернопільського державного університету. – 2005. – №4. – С. 38–43. *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином технологія отримання твердих сплавів впливає на їх мікроструктуру, фазовий склад).*

3. Гребенок Т. П. Структуроутворення безвольфрамових твердих сплавів в процесі спікання / Гребенок Т. П. // Металлофизика и новейшие технологии, спецвыпуск. – 2008, т. 30. С. 571–578. (Режим доступу: <https://mfint.imp.kiev.ua/ru/browse.html>). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином відбувається структуроутворення твердих сплавів на основі карбіду титану в процесі спікання).*

4. Гребенок Т. П. Структура и свойства керметов на основе карбида титана с добавкой других карбидов / Гребенок Т. П., Дубовик Т. В., Ковальченко М. С., Ключков Л. А., Рогозинская А. А., Субботин В. И. // Порошковая металлургия. –2016. –№ 1/2. – С. 65–72. (Режим доступу: <http://www.materials.kiev.ua/issue/134/article/2145>). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином добавки карбідів молібдену, ванадію та ніобію та технологія отримання твердих сплавів впливають на структуру та властивості керметів на основі карбіду титану).*

5. Ковальченко М. С. Особенности уплотнения порошков хрупких материалов при прессовании / Ковальченко М. С., Гребенок Т. П., Бродниковский Н. П., Рогозинская А. А. // Порошковая металлургия. –2016. –№ 5/6. – С. 13–27. (індексується Web of Science та SCOPUS, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84990861915&origin=resultslist>). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином холодне пресування порошків карбідів титану, молібдену, ванадію, ніобію та нікель-хромової зв'язки впливають на ущільнення).*

6. Гребенок Т. П. Дослідження мікроструктури та випробування на біаксильний вигин карбідної системи TiC-VC-Mo₂C-NbC / Гребенок Т. П., Д.М. Бродніковський, А. І. Іценко, М. С. Ковальченко // Наукові нотатки, випуск 59. Луцьк, 2017. С. 71-76. (режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2017_59_14). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином методи*

отримання твердих розчинів впливають на мікроструктуру карбідної системи TiC-VC-Mo₂C-NbC).

7. Гребенок Т. П. Багатошарові композити із твердих сплавів на основі карбіду титану // О. К. Радченко, В. І. Субботін, Ю. Ф. Луговський, А. І. Іценко, Р. В. Литвин, Ярмолінський С. В. // Наукові нотатки, випуск 66. Луцьк, 2019. С. 65-70. (режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2019_66_11). (Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином отримуються багатошарові композити з твердих сплавів на основі карбіду титану).

8. Hrebenok T. P. Densification Kinetics of Titanium Carbide-Based Cermet During the Pressure Sintering// Subbotin V. I., Kovalchenko M. S.// Aspects in Mining & Mineral Science. – 2020. – Vol. 4, No. 4. – P. 517 – 518. (індексується Web of Science та SCOPUS, режим доступу: <https://crimsonpublishers.com/amms/pdf/AMMS.000591.pdf>). (Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, на основі яких досліджено кінетику ущільнення кермету на основі карбіду титану при спіканні під тиском).

Патенти:

9. Зносостійкий композиційний матеріал на основі карбіду титану : патент на корисну модель 88947 Україна : С04В 35/56 / Т. П. Гребенок, Т. В. Дубовик, М. С. Ковальченко, В. І. Субботін. — № и 2013 11536 ; заявл. 30.09.2013 ; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7.

Матеріали конференцій:

10. Міжнародна науково-технічна конференція “Машиностроение и техносфера XXI века”, м. Севастополь, 12-17 вересня 2005. (Гребенок Т. П., Бодрова Л. Г.). Особливості взаємодії компонентів в сплавах системи TiC-VC-Mo₂C-NbC-NiC. – С. 206 – 212 (очна участь).

11. Конференція молодих вчених ІІМ «Реальність та перспективи матеріалознавства», Переяслав, Україна, 25-28 травня 2010. (Гребенок Т. П.). Комп’ютерний Фур’є-аналіз форми частинок порошків деяких карбідів. – С. 3-4 (очна участь).

12. Конференція молодих вчених ІІМ «Реальність та перспективи матеріалознавства», Переяслав, Україна, 21-25 червня 2011. (Гребенок Т. П.). Дослідження мікроструктури карбідної системи TiC-VC-Mo₂C-NbC. – С. 14-16 (очна участь).

13. 4-я Международная конференция HighMatTech-2013, Киев, 7-10 октября. (Гребенок Т. П.). Исследования структуры и физико-механических свойств безвольфрамовых твердых сплавов на основе сложных карбидов. – С. 321 (очна участь).

14. 4-я Международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений», Киев, 20-23 травня 2014. (Гребенок Т. П., Дубовик Т. В., Ковальченко М. С., Субботин В. И., Рогозинская А. А.). Свойства и возможности использования износостойкого материала на основе карбида титана. – С. 56 (очна участь).

15. 5-я Международная конференция HighMatTech-2015, Киев, 5-8 октября 2015. (Гребенок Т. П., Ковальченко М. С., Бродниковский Н. П., Рогозинская А. А.). Особенности уплотнения порошков хрупких материалов при прессовании. – С. 207 (очна участь).

16. XXI международная научно-техническая конференция «Достижения и проблемы развития технологий и машин обработки давлением», Краматорск, 23-26 апреля 2018. (Гребенок Т. П., Радченко О. К., Гогаев К. О., Иценко А. И., Литвин Р. В.). Ущільнюваність сумішей порошків карбідів перехідних металів V та VI груп з металевою зв'язкою. – С. 83-87 (очна участь).

17. 6-я Международная Самсоновская конференция „Материаловедение тугоплавких соединений”, Киев, 22-24 мая 2018. (Гребенок Т. П., Радченко А.К., Иценко А. И., Золоев А.О.). Многослойные композиты из твердых сплавов на основе карбида титана. – С. 52 (очна участь).

18. VII Міжнародна Самсонівська конференція “Materials Science of Refractory Compounds (MSRC-2021), м. Київ, НТУУ КПІ, 25-28 травня 2021. (Гребенок Т. П., Радченко О. К., Иценко А. И., Литвин Р. В., Ярмолінський С. В.). Obtaining Tapes from Hard Alloys Powders. – С. 61 (очна участь).

АНОТАЦІЯ

Гребенок Т. П. Формування структури та властивостей твердих сплавів на основі карбиду титану з добавками інших карбідів.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

Дисертацію присвячено дослідженню впливу добавок карбідів перехідних металів V та VI груп і складу зв'язки твердих сплавів на основі карбиду титану з нікель-хромовою зв'язкою на формування їх структури та властивості. Встановлено, що легування карбиду титану карбідами ніобію, ванадію, молібдену зменшує розчинність тугоплавкої основи у металевій зв'язці сплаву та затримує ріст зерен карбиду титану під час перекристалізації через рідку фазу. Оптимізовано хімічний склад та технологічні режими вакуумного спікання та спікання під тиском. Встановлено, що введення у склад сплавів твердих розчинів активує процес спікання під тиском, зменшує пористість та призводить до утворення дрібнозернистої структури сплаву. По залежностях відносної густини пресовок від тиску пресування визначено залежності середньоквадратичного напруження в матриці, що утворює пористе тіло, від її середньої квадратичної деформації, які дозволили виявити

особливості ущільнення, деформаційного зміцнення та руйнування частинок крихких порошків, що визначаються розмірами і формою частинок порошків, в процесі холодного пресування. Досліджено вплив карбідів молібдену, ванадію та ніобію, нікель-хромової зв'язки та методу виготовлення сплавів на структурний стан твердих сплавів на основі карбіду титану. Досліджено синтез твердих розчинів методами спікання та гарячого пресування за різних температур і часу витримки. Досліджено основні закономірності процесу спікання та гарячого пресування твердих сплавів на основі карбіду титану. Досліджено фізико-механічні та експлуатаційні властивості твердих сплавів на основі карбіду титану. На основі одержаних результатів проведено оптимізацію складу твердого сплаву на основі карбіду титану і розроблено технологію його виготовлення з метою отримання високого рівня фізико-механічних та експлуатаційних властивостей виробів з нього. Встановлено, що підвищення міцності та твердості сплавів на основі складного карбіду (Ti, Nb, V, Mo)C досягається за рахунок зменшення пористості та зменшення розмірів карбідних зерен. Інтенсивність зношування пластин із матеріалу, отриманого за стандартною технологією, приблизно в три рази вища, ніж у сплаву, отриманого з попереднім утворенням твердого розчину на основі карбіду титану, і при величині зношування пластин по задній поверхні 0,2 мм, тривалість роботи пластин складала відповідно 16 хв. та 38 хв.

Ключові слова: карбід титану, твердий розчин, холодне пресування, ущільнення, спікання під тиском, зношування.

SUMMARY

Hrebenok T.P. Formation of the structure and properties of hard alloys based on titanium carbide with additives of other carbides

Thesis for a candidate degree in technical sciences in speciality 05.16.06 - powder metallurgy and composite materials. - Frantsevych Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the study of the carbides additions influence of V and VI groups transition metals and titanium-carbide-based hardmetals composition with nickel-chromium binder on their structure and properties formation. It was found that alloying titanium carbide with niobium, vanadium, molybdenum carbides reduces the solubility of the refractory base in the hardmetal and retards the growth of titanium carbide grains during recrystallization through the liquid phase. The chemical composition and technological modes of vacuum sintering and pressure sintering have been optimized. It was found that the introduction of solid solutions into the alloys composition activates the sintering process under pressure, reduces porosity and leads to the formation of a fine-grained alloy structure. Based on the dependences of the billets relative density upon the pressure, the dependences of the root-mean-square stress in the matrix forming the porous body on its root-mean-square deformation were determined, which made it possible to reveal the features of densification, strain hardening and destruction of brittle powder particles,

determined by the size and shape of powder particles, during cold pressing. The effect of molybdenum, vanadium and niobium carbides, nickel-chromium binder, and the method of obtaining alloys on the structural state of titanium-carbide-based hardmetals with a nickel-chromium binder has been investigated. The synthesis of solid solutions was studied by sintering and hot pressing at various temperatures and holding times. The basic laws of the pressure-free sintering process and hot pressing as well as the physical-mechanical and test properties of titanium-carbide-based hardmetals have been investigated. On the basis of the results obtained, the optimization of the hardmetals composition based on titanium carbide and the methods of its manufacture were carried out in order to obtain a high level of physical, mechanical and performance properties of products made from it. It has been established that an increase in the strength and hardness of alloys based on complex carbide (Ti, Nb, V, Mo) C is achieved due to a decrease in porosity and a decrease in the size of carbide grains. The wear rate of the plates made of the material obtained by the standard technology is approximately three times higher than that of the alloy obtained by the technology with obtaining solid solution on titanium carbide basis, and when the wear of the plates along the flank surface is 0.2 mm, the duration of the plates was 16 minutes respectively and 38 minutes.

Keywords: titanium carbide, solid solution, cold pressing, densification, pressure sintering, wear.