

УДК 621.762:661.655.1

ЖАРОСТОЙКОСТЬ БЕЗВОЛЬФРАМОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ TiC – TiNi В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОБЪЕМНОГО СОСТАВА КОМПОЗИЦИИ ПРИ НАГРЕВЕ ДО ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Акимов В.В., д.т.н., профессор кафедры «Автомобили, конструкционные материалы
и технологии» (splavtini@mail.ru)

Мишуров А.Ф., старший преподаватель кафедры «Автомобили, конструкционные материалы
и технологии» (mr.stal1950@mail.ru)

Акимова Е.В., инженер отдела развития карьеры и менеджмента качества (ae1195@mail.ru)

Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия
(644050, Россия, Омск, пр. Мира, 5)

Аннотация. Развитие науки и промышленного производства требуют создания новых материалов, способных работать в сложных условиях внешнего воздействия, в том числе при высоких градиентах температур, при интенсивных ударных нагрузках, в агрессивных атмосферах, при тяжелых режимах трения и изнашивания. Перспективным направлением при разработке такого рода материалов является частичный или полный отказ от традиционных связующих твердых сплавов – переходных материалов группы железа, которые не обладают требуемыми жаростойкостью, жаропрочностью и коррозионной стойкостью. Использование в качестве связующей фазы интерметаллидного соединения TiNi позволяет повысить эти характеристики. В работе исследованы особенности жаростойкости твердых безвольфрамовых сплавов системы TiC – TiNi в зависимости от объемного содержания компонентов в условиях окислительного высокотемпературного нагрева от комнатной температуры до 900 и 1100 °C в печи со скоростью нагрева 5 °C/мин. Установлено, что применение цементирующей связующей фазы TiNi позволяет повысить жаростойкость, коррозионную стойкость твердых сплавов на основе TiC с интерметаллидом TiNi в сравнении со сплавами ВКЗМ, ВК8, Т30К4, ТН – 20.

Ключевые слова: окисление, жаростойкость, коррозионная стойкость, безвольфрамовые твердые сплавы, интерметаллидная связующая фаза, изменение массы.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-10-688-691

Развитие современной науки, техники и производства ставит перед исследователями задачу создания материалов или покрытий с набором нужных свойств.

Известно, что материалы титанвольфрамовой и вольфрамовой групп обладают высокой стойкостью к ударным нагрузкам и хорошей износостойкостью, но имеют низкую коррозионную стойкость, что ограничивает возможность их применения в атмосферных условиях при повышенных температурах [1, 2]. Под жаростойкостью понимают способность материалов противостоять химическому разрушению под воздействием горячего воздуха. Эта характеристика очень существенна для материалов, работающих при повышенных температурах в агрессивных средах, например, в выхлопных газах [3].

Использование твердых безвольфрамовых сплавов на основе карбида титана позволяет значительно повысить стойкость изделий из них к окислению, сохранив при этом высокие износостойкость и прочность. Однако безвольфрамовые твердые сплавы имеют недостаточно широкое применение, их физико-химические свойства (жаростойкость и окалиностойкость) еще недостаточно изучены.

Сочетание высоких значений прочности, жаростойкости, низкой плотности и стабильности в широком тем-

пературном интервале позволяет использовать твердые безвольфрамовые сплавы для изготовления ответственных узлов деталей машин и механизмов, подвергающихся значительному нагружению при достаточно высоких температурах [4 – 7]. Применение в качестве связующей фазы интерметаллидного соединения TiNi позволяет повысить уровень характеристик твердого сплава, при этом состав тугоплавкого соединения TiC, как правило, не изменяется.

Основная цель работы состоит в оценке термодинамической стабильности компонентов сплава, вероятности их окисления и возможности появления фаз, влияющих на свойства сплава.

Высокой жаростойкостью в агрессивной воздушной среде при нагревании может обладать материал, все структурные компоненты которого (зерно и цементирующая связующая фаза) проявляют достаточную устойчивость к ее воздействию.

В работе проведено сравнение поведения твердого безвольфрамового сплава на основе карбида титана со связующей фазой из интерметаллида TiNi в агрессивной среде при нагревании со сплавами вольфрамсодержащей группы и сплавом ТН – 20.

Для исследования использовали компоненты твердого сплава TiC – TiNi с содержанием связующей фазы 40,

50 и 60 % (по объему). Образцы для исследования готовили по технологии: размол и смешивание компонентов в среде ацетона; сушка; замешивание на пластификаторе (5 %-ном растворе каучука в бензине); сушка; просеивание; прессование образцов; вакуумное спекание при 1350 °С [8, 9]. В качестве исходного материала использовали смесь порошков карбида и никелида титана. Размер частиц карбида титана составлял 2 – 15 мкм, никелида титана 5 – 30 мкм. Связующая фаза интерметаллида TiNi достаточно хорошо смачивает карбид титана, угол смачивания составляет 18 – 25° [10 – 13].

Образцы для исследования представляли собой штабики квадратного сечения 5×5 мм длиной не более 15 мм; их предварительно отшлифовывали на алмазных пастах с различной дисперсностью поликристаллических алмазов. Получали образцы методом порошковой металлургии в специальных пресс-формах при давлении 150 ± 10 МПа с последующим жидкофазным спеканием в вакуумной печи СШВ 1,25/25 – II – IPOO при давлении не выше $7 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре 1350 °С [8, 9].

Определить жаростойкость твердых безвольфрамовых сплавов на основе TiC со связующей фазой TiNi можно при их нагреве от комнатной температуры до 900, 1100 °С, выдержке при этих температурах с последующим охлаждением. Жаростойкость этих образцов материалов сравнивали с жаростойкостью твердых сплавов ТН – 20, ВКЗМ, ВК8, Т30К4 при одинаковых условиях нагрева.

Нагрев образцов твердых сплавов проводили в печи SNOL 7,2/1300 с автоматической выдержкой температуры (контроль по шкале дисплея) в течение 1, 4, 8, 16 и 24 ч со скоростью нагрева 5 °С/мин. Косвенной оценкой жаростойкости может служить стойкость материала к окислению в заданных температурных условиях, определенная по изменению массы образца, отнесенному к единице поверхности. Изменение массы образцов измеряли на весах ВЛР-200 с точностью $\pm 0,5$ мг.

Отрицательное изменение массы (K) определяли по формуле

$$K = \frac{m_0 - m}{S} = \frac{dm}{S},$$

где m_0 и m – масса образца до испытания и после выдержки в газовой среде при определенной температуре, мг; S – площадь образца, мм².

Общее время испытаний определяли, исходя из времени наработки оборудования и технологической оснастки в эксплуатации.

В работе проведены исследования отрицательного изменения массы образцов твердых сплавов TiC–TiNi разного состава в результате их окисления на воздухе в печи при нагреве до T_0 (900 и 1100 °С), выдержке в течение 1, 4, 8, 16 и 24 ч. Проведено сравнение полученных величин с соответствующими значениями изменения привеса образцов сплавов ВКЗМ, ВК8, Т30К4, ТН-20 при нагреве (см. таблицу).

Жаростойкими являются сплавы с содержанием связующей фазы TiNi 40, 50 и 60 % (по объему) при нагреве до 900 °С и выдержке в течение 1, 4, 8, 16 и 24 ч. Рассмотренные сплавы имеют небольшой отрицательный привес. Менее всего отрицательное изменение массы образцов характерно для сплава 60 TiC–40 TiNi. Безвольфрамовый твердый сплав ТН-20 также имел небольшое изменение массы при нагреве до 900 °С и выдержке до 16 ч. При выдержке сплава ТН-20 в печи при 900 °С в течение 24 ч образец разрушился.

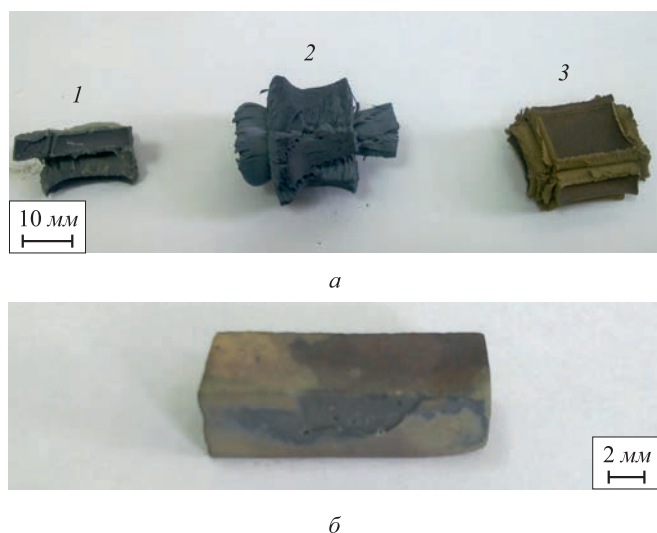
Образцы из вольфрамосодержащих твердых сплавов ВКЗМ, ВК8, Т30К4 сильно окислились и разбухли, что привело к разрушению образцов при выдержке при температуре 900 °С в течение 1 ч (см. рисунок, а). Это указывает на их низкую жаростойкость.

Образцы из твердых сплавов TiC–TiNi приведенных в таблице составов полностью сохранили свою форму, имели небольшой светло-серый окислительный налет на поверхности (см. рисунок, б). Данные рентгеновского фазового анализа показывают, что окалина содержит кроме оксида титана TiO₂ (рутила, анатаза) небольшое количество оксида никеля NiO [8, 14, 15]. Исходя из результатов рентгенографических исследований, проведенных ранее в работах [8, 14, 15], можно сделать предположение о двухкомпонентном составе оксидного слоя твердых сплавов системы TiC–TiNi. Внешний

Изменение привеса образцов в зависимости от температуры нагрева и времени выдержки

Weight increment change of samples in dependence on heating temperature and holding time

Сплав	$T_0, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^{-5}$ г/мм ² , при выдержке τ , ч				
		1	4	8	16	24
40 TiC – 60 TiNi	900	49,39	41,97	35,88	44,19	16,81
50 TiC – 50 TiNi	900	18,83	17,28	12,55	13,49	35,58
60 TiC – 40 TiNi	900	13,33	9,32	8,46	10,39	8,32
ТН – 20	900	8,20	9,35	11,28	13,85	разрушился
ВКЗМ	900	разрушился				
ВК8	900	разрушился				
Т30К4	900	264,96; разрушился				



Вид образцов сплавов ВКЗМ (1), ВК8 (2), Т30К4 (3) после нагрева до 900 °С и выдержке при этой температуре в течение 1 ч, а также сплава 60 TiC – 40 TiNi (б)

Sample types of alloys VK3M (1), VK8 (2), T30K4 (3) after heating up to 900 °C and holding at this temperature during 1 hour, as well as alloy 60 TiC – 40 TiNi (б)

светлый слой представлен оксидом титана TiO_2 , а внутренний темный слой – оксидами NiO и TiO_2 .

Выдержка образцов твердых сплавов TiC–TiNi при температуре 1100 °С в печи в течение 4, 8, 16 и 24 ч показала, что процесс окисления в образцах значительно интенсивнее (в несколько раз), чем при температуре 900 °С. После такого окисления образуются достаточно толстые (0,33 – 1,30 мм) слои окалины. Очевидно, плотный внешний слой толщиной 0,33 мм содержит включения мелких зерен оксидов титана. Внутренняя окалина представляет собой слой толщиной 1,25 – 1,30 мм, состоящий из крупных зерен рутила, далее располагается подслой, состоящий из фазы TiNi_3 , которая формируется преимущественно путем ухода в окислительную среду титана [8, 14, 15].

Средняя (по пяти измерениям) твердость по Роквеллу образцов твердых сплавов, содержащих 40 % TiC и 60 % TiNi, 50 % TiC и 50 % TiNi, 60 % TiC и 40 % TiNi (по объему) после окисления при температуре 1100 °С составила 79, 82 и 83 HRA. Эти значения на три – четыре единицы ниже, чем при нормальной комнатной температуре. Небольшое понижение твердости сплавов на основе TiC со связующей фазой TiNi привело к незначительному разупрочнению материала.

Анализ процессов окисления твердых безвольфрамовых сплавов позволяет сделать вывод о том, что в направлении от сплавов TiC–TiNi к внешним слоям окалины прослеживается цепь превращений $\text{TiNi} \rightarrow \text{TiNi}_3 \rightarrow (\text{Ni}(\text{Ti})) \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$, которые интенсифицируют растрескивание внешней окалины. Кроме того, наличие свободного углерода в твердых безвольфрамовых сплавах приводит к его выгоранию и перехо-

ду в газовое состояние, что способствует окислению и растрескиванию поверхности образцов.

Изменение привеса массы ($K \cdot 10^{-5}$, г/мм²) образцов сплавов 40 TiC – 60 TiNi, 50 TiC – 50 TiNi и 60 TiC – 40 TiNi при нагреве до 1100 °С при времени выдержки 4, 8, 16 и 24 ч составляет 448,74, 265,44, 222,32, 125,23; 178,82, 128,44, 108,14, 62,42; 280,01, 196,34, 166,64, 134,62 соответственно.

Выводы. Образцы твердых безвольфрамовых сплавов разрушаются вследствие общего разрушения поверхности композиционного материала. Наблюдаются различные коэффициенты термического расширения фаз TiC, TiNi, TiNi_3 , входящих в состав твердых сплавов. Твердые сплавы системы TiC–TiNi при достаточно высоких (700 – 1100 °С) температурах обладают высокой жаростойкостью. Такой композиционный материал можно использовать для изготовления металлообрабатывающих инструментов и конструктивных изделий, работающих в условиях интенсивного износа и динамического нагружения при достаточно высоких температурах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Андриевский Р.А. Нанокompозиты на основе тугоплавких соединений: состояние разработок и перспективы // Материаловедение. 2006. № 4. С. 20 – 27.
2. Панов В.С., Зайцев А.А. Твердые сплавы WC – Co, легированные карбидом тантала. Обзор // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2015. № 2. С. 44 – 48.
3. Орданьян С.С., Пантелеев И.Б., Лукашова Т.В. Жаростойкость и жаропрочность легированных твердых сплавов WC–Co–Ni–Re (MN) // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 2. С. 23 – 25.
4. Дзодзиев Г.Т., Шлюко В.Я., Пилеха К.Х., Кантор Р.В. Окисляемость материалов на основе TiC и TiN при повышенных температурах // Порошковая металлургия. 1988. № 4. С. 76 – 78.
5. Пугач Э.А., Лавриненко Л.Н., Фименченко С.И. Окисление сплавов на основе карбида титана // Порошковая металлургия. 1990. № 5. С. 63 – 68.
6. Фавстов Ю.Х., Шульга Ю.Н., Рахштадт А.Г. Металловедение высокотемпературных сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 271 с.
7. Структурные уровни пластической деформации и разрушения / В.Е. Панин, Ю.В. Гриняев, В.И. Данилов и др. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. С. 187 – 201.
8. Акимов В.В., Калаческий Б.А., Пластилина М.В., Кузнецов А.И. Изучение спекания и формирование структур сплавов на основе TiC с неравновесным состоянием связующей фазы TiNi // Омский научный вестник. 2002. Вып. 19. С. 76 – 78.
9. Акимов В.В. Механизм жидкофазного спекания твердосплавных композитов TiC – TiNi // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 6. С. 33 – 35.
10. Туманов А.В., Митин В.С., Панов В.С. Исследование кинетики смачивания карбида и карбонитрида титана расплавами интерметаллидов никеля // Журн. физической химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 14 – 34.
11. Панов В.С., Туманов А.В., Коц Ю.А. Взаимодействие карбида и карбонитрида титана с никелидами // Порошковая металлургия. 1986. № 10. С. 81 – 84.
12. Жилиев В.А., Патраков Е.И., Федоренко В.В. Закономерности контактного взаимодействия карбида титана с Ni и Ni – Mo расплавами // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2015. № 1. С. 19 – 26.

13. Жилиев В.А., Патраков Е.И. Кинетика и механизм контактного взаимодействия карбонитрида титана с Ni – Mo расплавом // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2015. № 2. С. 30 – 37.
14. Чуприна В.Г. Изучение процесса окисления никелида титана // Порошковая металлургия. 1989. № 4. С. 75 – 80.
15. Акимов В.В. Разработка состава и технологии спекания дисперсно-упрочненных композиционных материалов TiC – TiNi с повышенными вязкоупругими свойствами: Автореф. дис. докт. техн. наук. – Барнаул, 2007. – 34 с.

Поступила 5 мая 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 10, pp. 688–691.

HEAT RESISTANCE OF TUNGSTENFREE TiC – TiNi HARD ALLOYS IN DEPENDENCE ON VOLUMETRIC COMPOUND OF COMPOSITION AT HEATING UP TO HIGH TEMPERATURES

V.V. Akimov, A.F. Mishurov, E.V. Akimova

Siberian State Automobile and Traffic Academy, Omsk, Russia

Abstract. Nowadays the development of science and industrial production requires the creation of new materials, able to serve in hard conditions of external action, including high gradient temperatures, intensive impact load, as well as, in the conditions of aggressive atmosphere, hard friction regime and wear. Perspective direction, while developing such materials, is a partial and full refusal from traditional connecting hard alloys – transition material of iron group, which does not possess the required heat resistance, high-temperature strength and corrosion resistance. The usage as an alternative of a connecting phase of intermetallic compound TiNi allows increasing such characteristics. The paper is devoted to the research of the peculiarities of heat-resistant hard tungstunfree alloys of the system of TiC – TiNi in dependence on the volume content of the components in the conditions of oxidizing heating from room temperature to 900 and 1100 °C in a furnace with the heating rate of 5 °C/min. It has been established that the usage of cementing connecting phase TiNi allows increasing heat resistance and corrosion resistance of hard alloys based on TiC with intermetallics of TiNi in comparison with alloys of VK3M, VK8, T30K4 and TN – 20.

Keywords: oxidation, heat resistance, corrosion resistance, tungstenfree hard alloys, intermetallic connecting phase, mass change.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-10-688-691

REFERENCES

1. Andrievskii R.A. Nanocomposites based on refractory compounds: development conditions and prospects. *Materialovedenie*. 2006, no. 4, pp. 20–27. (In Russ.).
2. Panov V.S., Zaitsev A.A. Developmental tendencies of technology of ultradispersed and nanosized WC–Co hard alloys alloyed with tantalum carbide: Review. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2015, vol. 56, no. 4, pp. 477–485.
3. Ordan'yan S.S., Panteleev I.B., Lukashova T.V. Heat resistance and high-temperature strength of the alloyed hard alloys WC – Co – Ni – Re (MN). *Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2010, no. 2, pp. 23–25. (In Russ.).
4. Dzodziev G.T., Shlyuko V.Ya., Pilekha K.Kh., Kantor R.V. Oxidizability of materials based on TiC and TiNi at elevated temperatures. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1988, vol. 27, no. 4, pp. 323–325.
5. Pugach E.A., Lavrinenko L.N., Fimenchenko S.I. Oxidation of titanium carbide-base alloys. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1990, vol. 29, no. 5, pp. 392–395.
6. Favstov Yu.Kh., Shul'ga Yu.N., Rakhshtadt A.G. *Metallovedenie vysokodemfiryuyushchikh splavov* [Physical metallurgy of high-damping alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1980, 271 p. (In Russ.).
7. Panin V.E., Grinyaev Yu.V., Danilov V.I., Zuev L.B., Egorushkin V.E., Elsukova T.V., Koneva N.A., Kozlov E.V., Poletika T.M., Kul'kov S.N., Psakh'e S.G., Korostylev S.Yu., Chertova N.V. *Strukturnye urovni plasticheskoi deformatsii i razrusheniya* [Structural levels of plastic deformation and fractures]. Novosibirsk: Nauka. Sib. otd-nie, 1990, pp. 187–201. (In Russ.).
8. Akimov V.V., Kalacheskii B.A., Plastina M.V., Kuznetsov A.I. The study of sintering and formation of alloy structures on the basis of TiC with nonequilibrium state of the TiNi connecting phase. *Omskii nauchnyi vestnik*. 2002, vol. 19, pp. 76–78. (In Russ.).
9. Akimov V.V. Mechanism of liquid-phase sintering of hard-alloyed composites of TiC – TiNi. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2006, no. 6, pp. 33–35. (In Russ.).
10. Tumanov A.V., Mitin V.S., Panov V.S. Kinetics study of wetting of carbide and titanium carbonitride with the melts of nickel intermetallics. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1980, vol. 54, no. 6, pp. 69169114–34. (In Russ.).
11. Panov V.S., Tumanov A.V., Kots Yu.A. The interaction of titanium carbide and carbonitride with nickelides. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1986, vol. 25, no. 10, pp. 860–862.
12. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Fedorenko V.V. Regularities of the contact interaction of titanium carbide with Ni and Ni–Mo melts. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2016, vol. 57, no. 3, pp. 343–350.
13. Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Kinetics and mechanics of contact interaction of titanium carbonitride with Ni – Mo melt. *Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2015, no. 2, pp. 30–37. (In Russ.).
14. Chuprina V.G. Process study of titanium nickelide oxidation. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1989, no. 4, pp. 75–80. (In Russ.).
15. Akimov V.V. *Razrabotka sostava i tekhnologii spekaniya dispersno – uprochnennykh kompozitsionnykh materialov TiC – TiNi s povyshennymi vyazkoupругimi svoistvami: Avtoref. dis. dokt. tekhn. nauk* [Development of the composition and sintering technology of disperse – hardened composite materials of TiC – TiNi with the increased visco-elastic properties: Abstract of Dr. Sci. Diss.]. Barnaul, 2007, 34 p. (In Russ.).

Information about the authors:

V.V. Akimov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Cars, Construction Materials and Technologies” (splavtini@mail.ru)
 A.F. Mishurov, Senior Lecturer of the Chair “Cars, Construction Materials and Technologies” (mr.stal1950@mail.ru)
 E.V. Akimova, Engineer of Career Development and Quality Management (ae1195@mail.ru)

Received May 5, 2016