

4. Visoplastic flow of high density W-Ni-Fe alloys during liquid-phase sintering A.B. Rodriguez // J.G. Sevillano Tungsten and Tungsten Alloys. Proc. of the first int. conf. on tungsten and tungsten alloys by the metal powder industries federation, 15-18 November 1992. Arlington, Virginia 1992. – #1. – P. 61–68.
5. Механика пластического деформирования в процессах резания и деформирующего протягивания А. М. Розенберг. О. А. Розенберг – К.: Наук. Думка, 1990. – 320 с.
6. Effect of matrix alloy and cold swaging on micro-tensile properties of tungsten heavy alloys A. Sunwoo, S. Groves, D. Goto, H. Hopkins // Mater. Let. – 2006. – 60. – P. 321–5.
7. On the isotropy of the dynamic mechanical and failure properties of swaged tungsten heavy alloys D. Rittel // R. Levin, A. Dorogoy Metal. Mater. Trans. A. – 2004. – 35. – P. 3787–95.
8. Investigation of the rotary swaging and heat treatment on the behavior of W- and γ -phases in PM 92.5W–5Ni–2.5Fe–0.26Co heavy alloy B. Katavić // Z. Odanović, M. Nikačević Mater. Sci. Eng. A. – 2008. – 492. – P. 337–54.
9. Microstructures and recrystallization behavior of severely hot-deformed tungsten S.N. Mathaudhu, A.J. de Rosset, K.T. Hartwig, L.J. Kecskes // Mater. Sci. Eng. A. – 2009. – 503. – P. 28–31.
10. Ultimate strength of a tungsten heavy alloy after severe plastic deformation at quasi-static and dynamic loading L.W. Meyer, M. Hockauf, A. Hohenwarter, S. Schneider // Mater. Sci. Forum. – 2008. – 584–586. – P. 405–10.
11. Effect of low-temperature rolling on the tensile behavior of commercially pure tungsten Q. Wei // L.J. Kecskes. Mater. Sci. Eng. A. – 2008. – 491. – P. 62–9.

Надійшла 22.06.15

УДК 669.27'2578:548.5

Н. В. Литошенко, канд. техн. наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

ФОРМУВАННЯ КІЛЬЦЕВОЇ СТРУКТУРИ ПРИ СПІКАННІ СПЛАВУ TiC–Ni З ДОДАВАННЯМ ЛЕГУЮЧОГО КАРБІДУ Mo₂C

За допомогою математичного моделювання досліджено кінетику утворення кільцевої структури зерна TiC при ізотермічному спіканні твердого сплаву TiC–Ni, легованого карбідом молібдену. Відповідний алгоритм для вивчення характеру розподілу концентрації дифузанта в зерні TiC враховує структурні характеристики сплаву, коефіцієнти дифузії легуючої добавки в металевому розплаві та зерні, граничну розчинність дифузанта у зв'язці та його концентрацію в сплаві, температуру і тривалість спікання.

Ключові слова: *твердий сплав TiC–Ni, легуючий карбід Mo₂C, математичне моделювання, дифузія, кільцева структура, розподіл концентрації.*

Вступ

Як свідчать результати аналізу численних експериментальних даних, мікроструктура і фазовий склад твердих сплавів на основі карбіду титану визначаються складом вихідних компонентів, вмістом зв'язаного вуглецю в TiC, а також ступенем взаємодії легуючих карбідів з карбідом титану, розчинністю фази TiC та легуючих домішок у металевій зв'язці, розміром частинок вихідних порошків, режимом спікання та іншими чинниками [1].

На сьогодні існує багато публікацій, присвячених експериментальним дослідженням формування мікроструктури та фазового складу безвольфрамових твердих сплавів TiC–Ni з додаванням Mo. Так, наприклад, в [2] утворення структури таких сплавів пояснюється тим, що молібден під час спікання дифундує у частинки TiC, заміщуючи атоми титану в його кристалічній ґратці. В результаті на поверхні цих частинок утворюється шар з твердого розчину Mo₂C в TiC.

Ймовірний механізм формування структури сплаву ТН20, що складається з 80% ТiС, 14,4% Ni, і 5,6% Мо, розглянуто також у [3]. Автори цієї роботи вважають, що під час твердофазного спікання відбуваються реакції між карбідом титану, нікелем і молібденом, що призводить до утворення твердих розчинів Мо в ТiС і Ni. На стадії ж рідкофазного спікання ТiС розчиняється в рідкій зв'язці Ni–Мо. А при охолодженні сплаву на поверхні частинок ТiС відбувається осадження твердого розчину (Ti, Мо)С. В результаті, за нетривалого витримування при температурі спікання утворюється, так звана, кільцева структура, або оболонка навколо центральної частини зерен карбіду титану. Товщина утвореного шару при цьому залежить від зернистості вихідних порошків, стехіометричності ТiС, температури та тривалості витримування при спіканні.

В [4], як і в розглянутих вище роботах, встановлено, що мікроструктура сплавів типу ТН20 має три складові: центральну частину зерна – майже чистий ТiС, оболонку у вигляді твердого розчину (Ti, Мо)С і зв'язку на основі Ni. Як засвідчили результати експериментальних досліджень, сплави з товстим шаром кільцевої зони, що утворюється за завищених температурах спікання та тривалості витримування, мають низьку міцність. Міцнішими виявляються сплави з однорідною структурою і округлими зернами розміром приблизно 1,3 мкм, в яких товщина проміжної фази (Ti, Мо)С незначна. Автори статті [5] пов'язують сферичність форми частинок ТiС з нестачею С у карбіді титану.

В результаті аналізу доступних літературних джерел не виявлено публікацій, в яких процес еволюції кільцевої структури твердого зерна ТiС, що формується з розчиненого в розплаві Ni легуючого карбіду Мо₂С під час спікання сплавів ТiС–Ni досліджувався би за допомогою математичного моделювання. У зв'язку з цим метою роботи є постановка та розв'язання початково-граничної задачі дифузії для дослідження закономірностей кінетики утворення кільцевої структури в зернах ТiС при ізотермічному спіканні твердого сплаву ТiС–Мо₂С–Ni.

Математична модель формування кільцевої структури

Розглянемо сферичне зерно ТiС, вкрите шаром металевого розплаву (нікелевою зв'язкою), в якому розчиняється карбід легуючої добавки Мо₂С. Відповідну розрахункову схему показано на рис. 1.

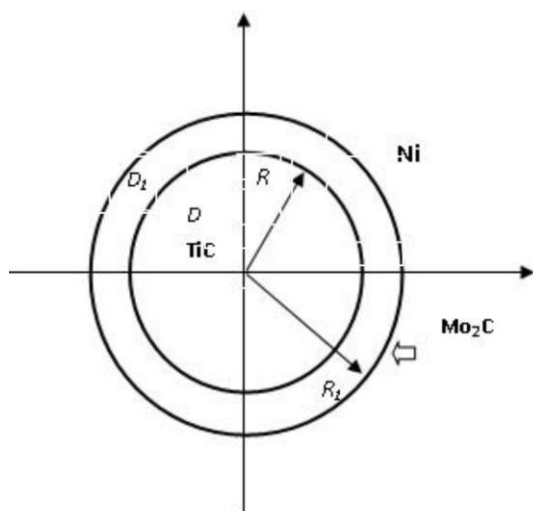


Рис. 1. Розрахункова схема

Нехай зерно має радіус R . Коефіцієнт дифузії легуючої добавки в карбіді титану при температурі спікання сплаву – D , концентрація дифузанта в зерні – c . Аналогічні характеристики введемо для прошарку з рідкої фази. Радіус R_1 зовнішньої границі прошарку визначається з врахуванням об'ємного вмісту твердої фази в сплаві. Коефіцієнт дифузії легуючого елемента в зв'язці сплаву позначимо D_1 , його концентрацію – c_1 , граничну розчинність дифузанта в розплаві металевий фази – c_H .

Запишемо рівняння дифузії у сферичних координатах для зерна і шару відповідно

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad c = c(r, t), \quad 0 \leq r \leq R; \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_1}{\partial r} \right), \quad c_1 = c_1(r, t), \quad R \leq r \leq R_1.$$

Задамо граничні умови виразами для концентрації і потоку речовини на границі зерна ТiС

$$r = R: \quad c = c_1, \quad D \frac{\partial c}{\partial r} = D_1 \frac{\partial c_1}{\partial r} \quad (2)$$

і концентрації на границі зв'язки

$$r = R_1: \quad c_1 = f(t) = \begin{cases} c_H, & 0 \leq t \leq t_1 \\ 0, & t > t_1 \end{cases} \quad (3)$$

Оскільки початкові та граничні умови повинні узгоджуватися на границях, задаємо для початкових значень концентрацій вирази:

$$t=0: \quad c=0, \quad c_1 = \frac{c_H}{(R_1 - R)^2} (r - R)^2. \quad (4)$$

Для спрощення рівнянь дифузії введемо безрозмірні координату, час, концентрацію, коефіцієнт дифузії та товщину шару:

$$x = \frac{r}{R}, \quad t' = \frac{D}{R^2} t, \quad c' = \frac{c}{c_H}, \quad d = \frac{D_1}{D}, \quad \Delta' = \Delta / R = R'_1 - 1.$$

А також введемо функції $u' = cr / (c_H R)$, $u'_1 = c_1 r / (c_H R)$. З урахуванням цього, рівняння дифузії (1), початкові (4) та граничні (2, 3) умови мають вигляд

$$\begin{aligned} \frac{\partial u'}{\partial t'} &= \frac{\partial^2 u'}{\partial x^2}, & \frac{\partial u'_1}{\partial t'} &= d \frac{\partial^2 u'_1}{\partial x^2}; \\ t'=0: \quad u'(x,0) &= 0, \quad u'_1(x,0) &= \frac{x}{(\Delta')^2} (x-1)^2; \\ x=R'_1: \quad u'_1 &= R'_1 = \Delta' + 1; \\ x=1: \quad u' &= u'_1, \quad (d-1)u' + \frac{\partial u'}{\partial x} &= d \frac{\partial u'_1}{\partial x}. \end{aligned} \quad (5)$$

Для вирішення отриманої початково-граничної задачі дифузії застосуємо метод перетворень Лапласа [6]. Надалі для спрощення запису штрихи над безрозмірними величинами не ставитимемо, а риска над функціями u і u_1 означає перетворення Лапласа. Таким чином, задача (5) зводиться до розв'язання двох звичайних диференціальних рівнянь

$$\frac{d^2 \bar{u}}{dx^2} - p\bar{u} = 0, \quad d \frac{d^2 \bar{u}_1}{dx^2} - p\bar{u}_1 = -d \frac{x(x-1)^2}{\Delta^2}. \quad (6)$$

При цьому граничні умови

$$\begin{aligned} x=R_1: \quad \bar{u}_1 &= (\Delta+1)/p; \\ x=1: \quad \bar{u} &= \bar{u}_1, \quad (d-1)\bar{u} + \frac{d\bar{u}}{dx} &= d \frac{d\bar{u}_1}{dx}. \end{aligned} \quad (7)$$

Загальним розв'язком рівнянь дифузії (7) є функції

$$\bar{u} = A sh(\sqrt{p} x), \quad \bar{u}_1 = C sh\left(\sqrt{\frac{p}{d}} x\right) + B ch\left(\sqrt{\frac{p}{d}} x\right) + \frac{1}{\Delta^2 p} \left[\frac{2d}{p} (3x-2) + x(x-1)^2 \right], \quad (8)$$

де $sh(x)$ і $ch(x)$ – гіперболічний синус і косинус відповідно, а значення сталих A , B і C визначають підстановкою отриманих розв'язків у вирази для граничних умов. Так, для виконання умови на границі $x=R_1$ необхідно, щоб

$$C sh\left(\sqrt{\frac{p}{d}} (1+\Delta)\right) + B ch\left(\sqrt{\frac{p}{d}} (1+\Delta)\right) + \frac{1}{\Delta^2 p} \left[\frac{2d}{p} (1+3\Delta) + \Delta^2 \right] = \frac{1+\Delta}{p}. \quad (9)$$

В результаті виконання граничних умов на границі $x=1$ отримуємо ще дві рівності

$$\begin{aligned} A sh(\sqrt{p}) &= C sh\left(\sqrt{\frac{p}{d}}\right) + B ch\left(\sqrt{\frac{p}{d}}\right) + \frac{2d}{\Delta^2 p^2}, \\ A (\sqrt{p} ch(\sqrt{p}) + (d-1) sh(\sqrt{p})) &= d \left[\sqrt{\frac{p}{d}} \left(C ch\left(\sqrt{\frac{p}{d}}\right) + B sh\left(\sqrt{\frac{p}{d}}\right) \right) + \frac{6d}{\Delta^2 p^2} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Таким чином, маємо систему трьох лінійних рівнянь (9–10) з трьома змінними. Після її розв’язання, підставляючи значення A , B і C у вирази для \bar{u} і \bar{u}_1 , отримуємо розв’язок допоміжної системи диференціальних рівнянь. Для вирішення поставленої початково-граничної задачі необхідно застосувати до знайденого розв’язку зворотне перетворення Лапласа та визначити його оригінал.

Для проведення числових розрахунків розроблено комп’ютерну програму, під час виконання якої вводяться безрозмірні значення координати, часу, концентрації та коефіцієнта дифузії. Розв’язується система лінійних рівнянь відносно A , B і C . У результаті, виводяться значення концентрації розчиненого в рідкій фазі легуючого елемента на різній відстані від центра зерна в задані моменти часу. Для отримання реальних величин концентрації необхідно виконати перехід до розмірних величин. За допомогою розробленої програми можна моделювати дифузійні процеси як за умови, що концентрація дифузанта підтримується постійною на зовнішній границі металевого прошарку R_1 і дорівнює концентрації насичення, так і коли ця концентрація зменшується до нуля. При цьому у вхідних даних необхідно задати значення моменту часу t_1 , в який відбувається зниження концентрації.

Числовий експеримент

Обчислимо концентрації $c(r, t)$ легуючої добавки Mo_2C , в карбідному зерні TiC та в нікелевій зв’язці при різних значеннях витримки під час ізотермічного спікання сплаву $\text{TiC-Mo}_2\text{C-Ni}$. Задамо радіус карбідного зерна, $R = 15$ мкм. Коефіцієнт дифузії молібдену в карбід титану $D_{\text{Mo} \rightarrow \text{TiC}} = 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ (графік в [7] за температури 1350°C). А значення коефіцієнта дифузії молібдену в нікель $D_{\text{Mo} \rightarrow \text{Ni}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ([8] в інтервалі температур $(1755-2022)\text{K}$).

Концентрація насичення $c_H = 0,36$ карбиду Mo_2C в нікелі за температури 1400°C представлена в роботі [9]. Спікання проводиться за температури 1350°C , протягом 60-ти хв. Кінетику формування дифузійного шару будемо досліджувати через кожні 5 хв. При цьому задаємо такі умови: через 47 хв. після початку спікання концентрація легуючої добавки в металевому розплаві знижується до нуля.

В таблиці представлено значення процентної концентрації карбиду молібдену $c(r, t)$ на різній відстані від центра зерна в TiC ($x \leq 1$) та Ni ($x > 1$) в семи моментах часу від 5 до 60 хв. В першому стовпчику таблиці розміщено відстань від центра зерна TiC в частках радіуса зерна над рискою і мікрометрах – під рискою.

Таблиця. Розподіл концентрації c , % легуючого карбиду Mo_2C у сплаві $\text{TiC-Mo}_2\text{C-Ni}$ за різної тривалості ізотермічного спікання

Відстань від центра зерна x/r (мкм)	$t_{\text{сп}}$ (хв.)						
	5	15	30	40	45	50	60
0,2 / 3	0	0	0	0	0	0,7	1,4
0,3 / 4,5	0	0	0	0,4	0,7	1,1	2,2
0,4 / 6	0	0	0,4	1,1	1,8	2,5	4,0
0,5 / 7,5	0	0	1,4	2,9	4,0	4,7	6,8
0,6 / 9	0	0,4	3,6	6,1	7,2	8,6	10,4
0,7 / 10,5	0	2,3	7,9	11,2	12,6	14,0	14,8
0,8 / 12	0,9	7,9	15,5	18,4	19,8	20,9	16,2
0,9 / 13,5	9,7	20,5	25,2	27,4	28,1	24,1	10,8
1,0 / 15	36	36	36	36	36	0	0
1,1 / 16,5	36	36	36	36	36	0	0

Концентраційні криві карбиду молібдену $c(x)$ при 45, 50 та 60 хв. спікання представлені на рис. 2.

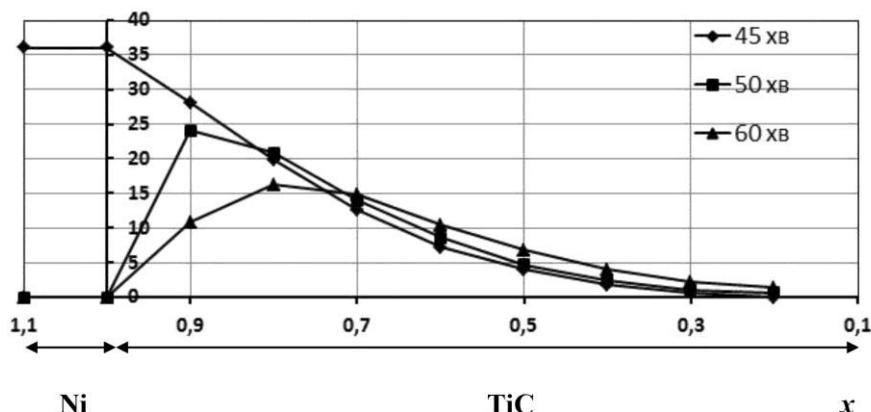


Рис. 2. Зміна концентрації Mo_2C у часі в зерні TiC та прошарку Ni при спіканні сплаву $TiC-Mo_2C-Ni$

Як видно з рисунка, залежність концентрації легуючого карбіду від відстані x до центра зерна TiC за умови, що його концентрація підтримується перші 47 хв. спікання в нікелевій зв'язці на рівні граничної розчинності, є монотонно спадаючою. При цьому за 45 хв. молибден дифундує в зерно TiC на відстань, що становить приблизно 70% від його радіуса. В даному випадку товщина утвореного шару буде 10,5 мкм. У разі, якщо через 47 хв. після початку спікання концентрація легуючої добавки WC знизиться до нуля, отримаємо немонотонну залежність $c(x)$ в зерні і зв'язці. При цьому максимум функції зміщується з часом до центра зерна, а концентраційна крива стає більш пологою. У цьому разі через одну годину після початку спікання товщина утвореного шару (Ti, Mo) C в зерні становитиме приблизно 80% від його радіуса.

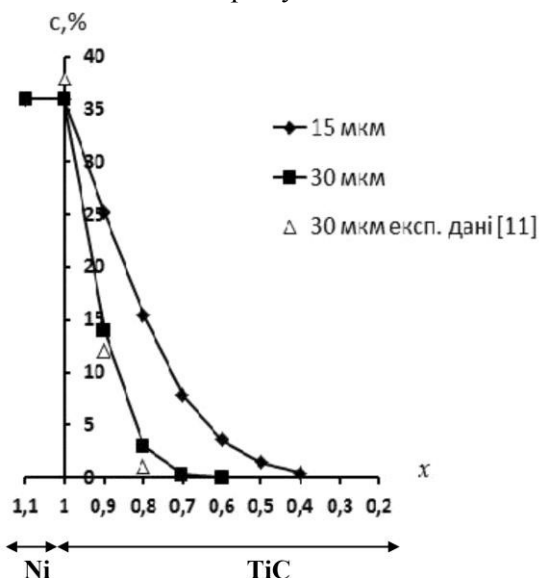


Рис. 3. Зміна концентрації Mo_2C з часом в зернах TiC з радіусами 15 мкм та 30 мкм при спіканні сплаву $TiC-Mo_2C-Ni$ протягом 30 хвилин

збільшенні тривалості спікання в 10 разів, від 5 до 50 хв., товщина шару (Ti, Mo) C збільшується майже втричі.

Для визначення впливу зернистості вихідних порошків на товщину утвореного шару побудуємо концентраційні криві для випадків, коли радіус зерна TiC становить 15 і 30 мкм при спіканні протягом 30 хвилин (рис. 3). Як засвідчили результати розрахунків, при збільшенні радіуса зерна вдвічі товщина утвореного шару зменшується від 50 до 20 % радіуса зерна.

Для порівняння з експериментальними даними на рис. 3 також представлено результати, отримані в [11], де наведено розподіл елементів по перерізу зерна TiC в сплаві $TiC-30\%Mo_2C-40\%Ni$,

Для порівняння отриманих результатів з експериментальними даними розглянемо статтю японських авторів [10]. В ній представлено характер розподілу елементів по перерізу карбідного зерна TiC в сплавах $TiC-30\%Mo_2C-40\%Ni$, спечених за температури $1300^{\circ}C$ протягом 4 год та за $1350^{\circ}C$ – протягом 9 год. Як видно з наведеного рисунку, характер зміни форми концентраційної кривої легуючого карбіду зі збільшенням часу витримки відповідає отриманому нами за допомогою розрахунків.

Оскільки товщина утворених шарів у кільцевих структурах значно впливає на властивості безвольфрамових твердих сплавів [4], то здійснимо кількісне оцінювання впливу на цю характеристику тривалості витримання за заданої температури спікання та зернистості вихідних порошків TiC . Так, наприклад, за розрахунками (див. таблицю) при

спеченному за температуры 1350°C протягом 30 хвилин. Як видно з рис. 3, теоретичні результати добре узгоджуються з експериментальними.

Висновки

За допомогою математичного моделювання проведено дослідження ізотермічної кінетики утворення кільцевої структури зерна TiC при рідкофазному спіканні твердого сплаву TiC–Ni, легованого карбідом молибдену. Результати порівняння з експериментальними даними японських дослідників засвідчили, що запропонована математична модель адекватно описує реальні процеси формування кільцевої структури при спіканні безвольфрамових твердих сплавів типу TiC–Mo₂C–Ni. Встановлено значний вплив тривалості витримування при заданій температурі спікання та зернистості вихідних порошків TiC на товщину утворених шарів в кільцевих структурах цих сплавів.

Таким чином, за допомогою розробленого програмного забезпечення можна прогнозувати товщину утвореного шару в зернах TiC при ізотермічному спіканні сплавів TiC–Mo₂C–Ni в залежності від умов розмелювання та спікання, покращуючи при цьому їх властивості.

С помощью математического моделирования исследована кинетика образования кольцевой структуры зерна TiC при изотермическом спекании твердого сплава TiC–Ni, легированного карбидом молибдена. Соответствующий алгоритм для изучения характера распределения концентрации диффузанта в зерне TiC учитывает структурные характеристики сплава, коэффициенты диффузии легирующей добавки в металлическом расплаве и зерне, предельную растворимость диффузанта в связке и его концентрацию в сплаве, температуру и продолжительность спекания.

Ключевые слова: твердый сплав TiC–Ni, легирующий карбид Mo₂C, математическое моделирование, диффузия, кольцевая структура, распределение концентрации.

Using mathematical modeling, the kinetics of formation of the rim-core structure of TiC grains in an isothermal sintering hard metal TiC–Ni, doped with transition metal carbide Mo₂C, is investigated. The corresponding algorithm to study the nature of the distribution of additive concentration in the grain takes into account the structural characteristics of TiC alloy, diffusion coefficients of alloying element in the metal melt and in the grain, boundary solubility of a diffusing in binder phase and its concentration in the alloy, the temperature and the time of the sintering.

Key words: TiC–Ni hardmetal, alloyed carbide Mo₂C, mathematical modeling, diffusion, rim-core structure, concentration distribution.

Література

1. Витрянюк В. К., Степанчук А. Н. Спеченные безвольфрамовые твердые сплавы. – К.: ЗАО «Випол», 2011.– 246 с.
2. Самсонов Г.В., Дзодзиев Г.Т., Клячко Л.И., Витрянюк В. К. Влияние молибдена на свойства металлокерамических твердых сплавов WC–Ni // Порошк. металлургия.–1972.– №4.– С. 57–60.
3. Богомолов А.М., Дзодзиев Г.Т., Граков В.Е. и др. Структурообразование в твердых сплавах типа ТН// “Исследование свойств твердых сплавов и вопросы их применения“ Сб. трудов ВНИИТС.–М.: Металлургия, 1989.– С. 10–17.
4. Шаповал Т. А. Оптимизация параметров технологического процесса изготовления промышленного сплава ТН20 с целью повышения его свойств: Автореф. дис. канд. техн. наук. – К.: ИПМ АНУССР, 1988.– 25 с.
5. Nishigaki K., Ohnishi T., Shiokawa T. et al. The effect of carbon content on mechanical properties of TiC–8Mo₂C–15Ni cermet // Mod. Devel. Powder. Met., 1974.– V.8. – P. 627– 643.
6. Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. – К.: Наук. думка, 1981.– 391с.
7. A. D. Abramenskov, Ya. M. Fogel', V. V. Slyozov, L. V. et al. Research on diffusion of Mo substrate atoms into Ti and Cr thin films by secondary ion-ion emission method// Physics of Metals and Metallography, 1970. – V. 29.– P. 519.
8. Leonard J.P., Renk T.J., Thompson M.O. Solut diffusion in liquid nickel measured by pulsed ion beam melting //Met. Mat. Trans. A, 2004.–V. 35. –P. 2803–2807.
9. Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W. et al. Ti(C,N) cermets – metallurgy and properties // Int. J. Refract. Met. Hard. Mater., 1995. –V. 13. – P. 343–351.
10. Suzuki H., Hayashi K., Terada O. Mechanisms of surrounding structure formation in sintered TiC–Mo₂C–Ni alloy // J. Jap. Inst. Metals., 1971. – V.35, N9.– P. 936–942.
11. Suzuki H., Hayashi K., Terada O. The two-phase region in TiC–Mo₂C–30Ni alloys // J. Jap. Inst. Metals., 1971. – V.35, N2.– P. 146–150.

Надійшла 25.05.15