

М. ДИНЕЙХАН¹, В. В. СУМИН², Д. Т. АЗНАБАЕВ²,

А. К. БЕКБАЕВ¹, И. ЧУПРАКОВ², Ж. ТОКСАБА²

(¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы;

(²Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка, ОИЯИ, г. Дубна, Россия)

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОНАПРЯЖЕНИЙ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ТВЕРДОГО СПЛАВА Т30К4 МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНА

Аннотация

Методом нейтронной дифракции высокого разрешения исследованы микродеформации и фазовый состав твердого сплава Т30К4, которые применяются для обработки материалов резанием чистового точения с малым [сечением](#) среза, нарезания [резьбы](#) и развертывания отверстий незакалённых и закаленных углеро-дистых сталей. Изучено влияние температуры и длительности термообработки на выделение частиц дисперсионно-упрочняющей фазы, а также на изменение параметров и микродеформаций кристаллической решетки. Представлены экспериментальные результаты по изменению кристаллической структуры и теплоемкости нестехиометрического карбида вольфрама WC и карбида титана TiC. Установлено, что при 600⁰С градусах WC распадается на W и C, мы предполагаем, что карбид вольфрама частично растворяется в карбиде титана при температуре 600⁰ С с образованием твердого раствора (TiW)C, имеющего более высокую твердость, чем WC, показано на нейтронограммах, что 10-13% W переходит в TiC.

Ключевые слова: кристаллическая решетка, микронапряжение, карбиды.

Кілт сөздер: кристалдық тор, микрокернеу, карбидтер.

Keywords: crystal lattice, microstrain, carbides.

Введение. Повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных методов получения туго-плавких соединений – карбидов, боридов, силицидов и интерметаллидов металлов IV–VI групп – продиктован непрерывно расширяющимся их использованием в современной технике. Карбиды переходных *d*-металлов IV–VI групп [1] известны как самые тугоплавкие и твердые из всех соединений. Благодаря этому в современной технике карбиды используют в производстве конструкционных и инструментальных материалов, способных работать при высокой температуре, в агрессивных средах и при больших нагрузках; с их применением создают защитные и упрочняющие покрытия и т.д. Структура вольфрамовых сплавов представляет собой частицы карбида вольфрама WC,

связанные кобальтом. Титановольфрамовые сплавы состоят из карбидов WC и TiC, связанных кобальтом. При высоком содержании карбида титана (Т30К4) структура состоит – только из карбида титана и кобальта, так как вольфрам и углерод растворяются в карбиде титана. Среди них карбид вольфрама WC и карбид титана TiC, отличающийся термической стабильностью механических свойств [2, 3], нашел наибольшее применение в производстве износостойких твердых сплавов, составляющих основную часть всех инструментальных материалов. В последние двадцать лет особенно активно ведутся исследования, связанные с получением и применением карбида вольфрама и карбида титана в нанокристаллическом состоянии, что, как ожидается, позволит повысить эксплуатационные свойства материалов.

Методика измерений и образцы

Дифракционные эксперименты были проведены на установке ФСД (фурье-стресс-дифрактометр) [4, 5], действующей на источнике нейтронов в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка (Россия, г. Дубна). Нейтронный фурье-дифрактометр ФСД, который благодаря специальной корреляционной методике (использование быстрого фурье-прерывателя для модуляции интенсивности первичного нейтронного пучка и применение RTOF-метода для накопления данных) позволяет получать дифракционные спектры высокого разрешения $\Delta d/d \approx 4 \cdot 10^{-3}$. Разрешение практически не зависит от межплоскостного расстояния, что позволило провести анализ микроструктурных характеристик образцов. На предварительном этапе работы была проведена оценка разрешающей способности ФСД и его чувствительности к уширению дифракционных пиков, основными причинами которых являются микродеформации в материале и конечные размеры кристаллитов. Для этого были измерены дифракционные спектры от порошка α -Fe, который традиционно используется для калибровки и определения функции разрешения на данной установке. Как видно из рисунка 1, на котором показано сравнение функции разрешения ФСД с ширинами некоторых дифракционных пиков TiC твердого сплава Т30К4, с помощью этого дифрактометра могут быть измерены достаточно легко и надежно.

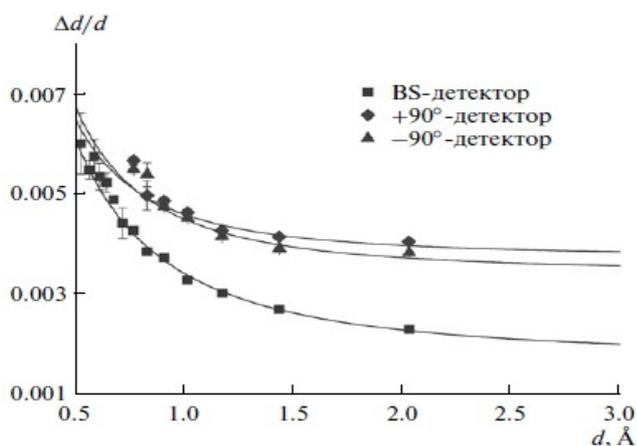


Рисунок 1 – Функция разрешения ФСД для детекторов BS⁻ ($2\theta = \pm 140^\circ$) и ASTRA⁺ ($2\theta = \pm 90^\circ$), определенная по дифракции на порошке α -Fe при максимальной скорости вращения фурье-прерывателя $V_{\max} = 6000$ об/мин. Сплошной линией представлена расчетная кривая

Полный поток тепловых нейтронов на образце (без прерывателя) составляет около $1,8 \cdot 10^6$ нейтр./см²/сек. Спектральное распределение интенсивности падающего пучка

нейтронов позволяет эффективно работать при $\lambda \geq 1.12 \text{ \AA}$. Это позволяет регистрировать дифракционные спектры в интервале $d_{hkl} = 0.63 \div 3.90 \text{ \AA}$ при $2\theta = 90^\circ$, что является оптимальным диапазоном для большинства конструкционных материалов, используемых в промышленности. Характерный дифракционный спектр высокого разрешения, измеренный на стандартном образце α -Fe при максимальной скорости вращения фурье-прерывателя $V_{\max} = 6000 \text{ об/мин}$, показан на рисунке 2.

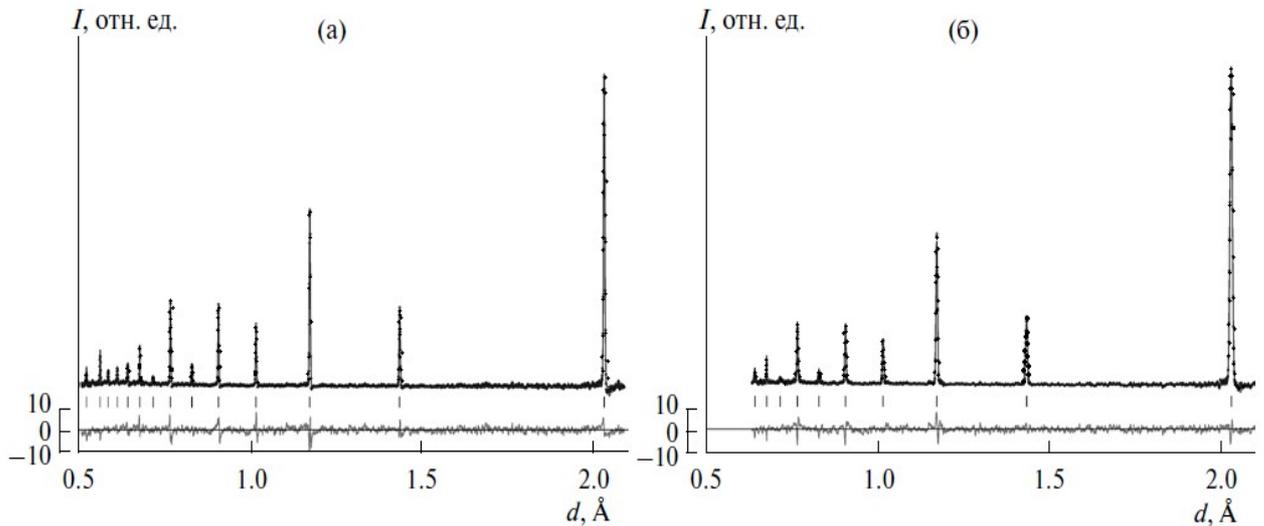


Рисунок 2 – Участок дифракционного спектра стандартного образца α -Fe, измеренного на ФСД

в режиме высокого разрешения детекторами BS (а) и ASTRA (б). Показаны экспериментальные точки,

рассчитанная по методу Ритвельда – профильная кривая и разностная кривая, нормированная

на среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек. Штрихами указаны положения дифракционных пиков

Функциональная зависимость ширины пиков от межплоскостного расстояния связано соотношением:

$$W^2 = C_1 + C_2 d^2 + C_3 d^2 + C_4 d^4, \quad (1)$$

где W – ширина пика; C_1 и C_2 – константы, определяющие функцию разрешения дифрактометра и известные из измерений с идеальным поликристаллом; $C_3 = (\Delta a/a)^2$ – дисперсия параметра элементарной ячейки (микро-напряжение); C_4 – константа, связанная с размером кристаллитов.

Разрешение нейтронного дифрактометра по времени пролета в первом приближении определяется четырьмя слагаемыми:

$$R = d/d = [(\Delta t_0/t)^2 + (\Delta\theta/\text{tg}\theta)^2 + (\tau_0/N)^2 + (\Delta L/L)^2]^{1/2}, \quad (2)$$

где t_0 – ширина нейтронного импульса; $t = 252.778L\lambda$ – полное время пролета (в мкс); L – пролетное расстояние от источника до детектора (в м); λ – длина волны нейтрона (в Å); θ – угол Брэгга, τ_0 – ширина канала TOF анализатора; N – номер канала TOF анализатора (с учетом задержки). Первое слагаемое представляет неопределенность во времени пролета, второе – включает все геометрические неопределенности, связанные с процессом рассеяния на разные углы, третье связано с конечной шириной временного канала, четвертое является неопределенностью в пролетном расстоянии.

Из сравнения (1) и (2) следует, что $C_1 \sim \Delta t_0^2$, $C_2 \sim (\Delta\theta/\text{tg}\theta)^2 + (\tau_0/N)^2 + (\Delta L/L)^2$. Если W выражена в TOF-каналах, то

$$C_1 = (\Delta t_0/\tau)^2, \quad (3)$$

где τ – ширина канала. Если d выражено в Å, то

$$C_2 = \text{const} \cdot [(\Delta\theta/\text{tg}\theta)^2 + (\tau_0/N)^2 + (\Delta L/L)^2], \quad (4)$$

где $\text{const} = (505.556 \cdot L \cdot \sin/\tau)^2 = (1683)^2$ для детектора обратного рассеяние с $L=7,067$ м, $= 70,432^\circ$, $\tau = 2$ мкс.

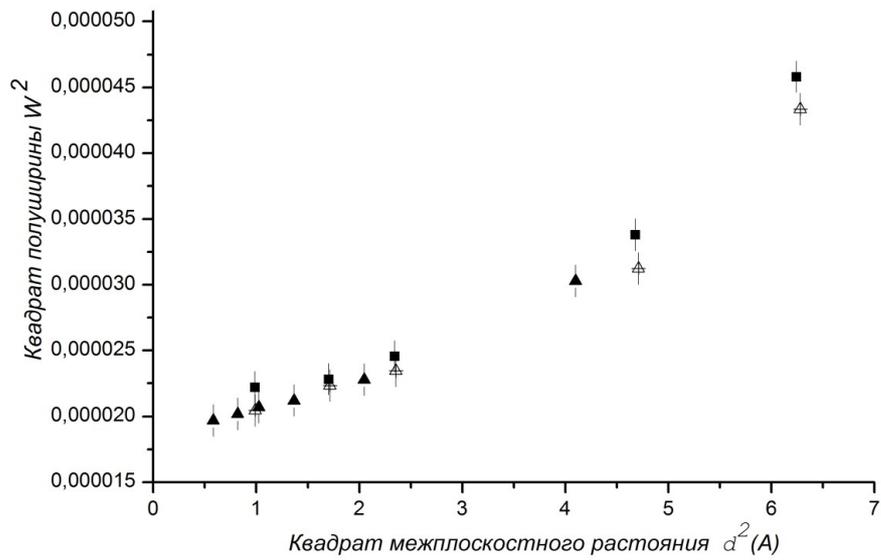
Аналогично $C_3 = (1683)^2 \cdot (\Delta a/a)^2$. Уширение пиков, связанное с размером кристаллитов, далее предполагается несущественным.

Для набора статистики измерения дифракционных спектров проведены от комнатной температуры до 600°C . Образцы мерились по 6 часов на каждой точке. На нейтронограммах видны пики от держателя (нержавейка, *показаны окружностями*), рис. 5, чтобы учесть их при обработке, сделано измерение печи без образца. Пересчитаны в межплоскостные расстояния TiC и нормированы на ванадий. Обработка дифракционных данных проведена по методу Ритвельда с помощью программного пакета Vmгiа, в котором заложена возможность анализа зависимости ширины пиков от межплоскостного расстояния и определения вклада в ширину от микродеформаций кристаллической решетки матрицы и от средних размеров когерентно рассеивающих кристаллитов [6].

Экспериментальные результаты

Отдельные пики TiC обрабатывались с помощью программы UPEAK для получения значений ширины.

Согласно нейтронограммам, при комнатной температуре TiC имели структуру типа NaCl. Отметим, что структурные характеристики образцов соответствуют известным данным для этих составов. Анализ нейтронограмм показал, что при разных температурах от комнатной до 600°C , с интервалом 200 градусов цельсия по 6 часов выдержки на заданной температуре микронапряжение меняется ничтожно мало (рисунки 3 и 4).



▲ – α -Fe, △ – TiC(28°C), ■ – TiC-(600°C)

Рисунок 3 – Образец-«Т30К4». Зависимость квадратов полуширин W^2 дифракционных пиков

от квадратов межплоскостных расстояний d^2 (Å) для α -Fe, TiC – при комнатной температуре и TiC – при 600°C

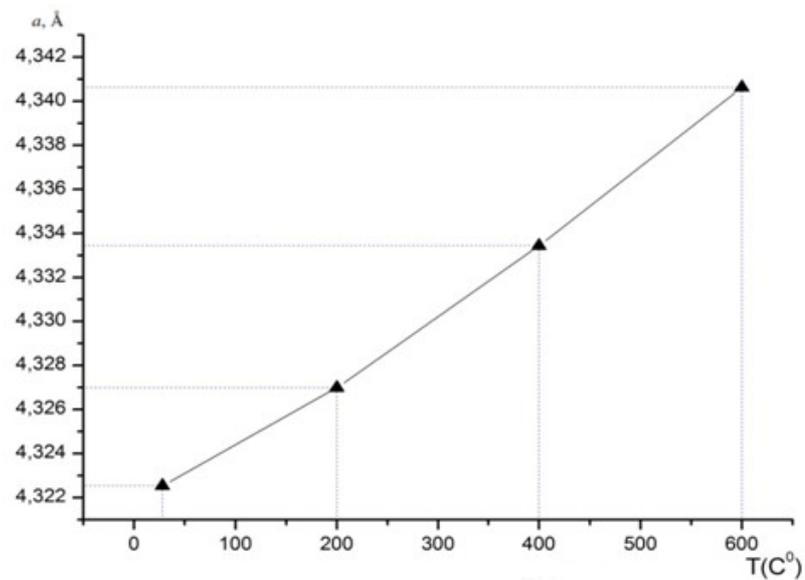


Рисунок 4 – Образец-«Т30К4». Температурная зависимость параметра решетки TiC

Таблица 1 – Параметр решетки TiC и микродеформация образца Т30К4 при отжигах от комнатной до 600° С мерялись по 6 часов на каждой точке

Режим обработки	a , Å	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
Отжиг 200°С, 2 ч	4,32698	0,34596
400°С, 1 ч	4,33344	0,34225
600°С, 6 ч	4,34063	0,32400

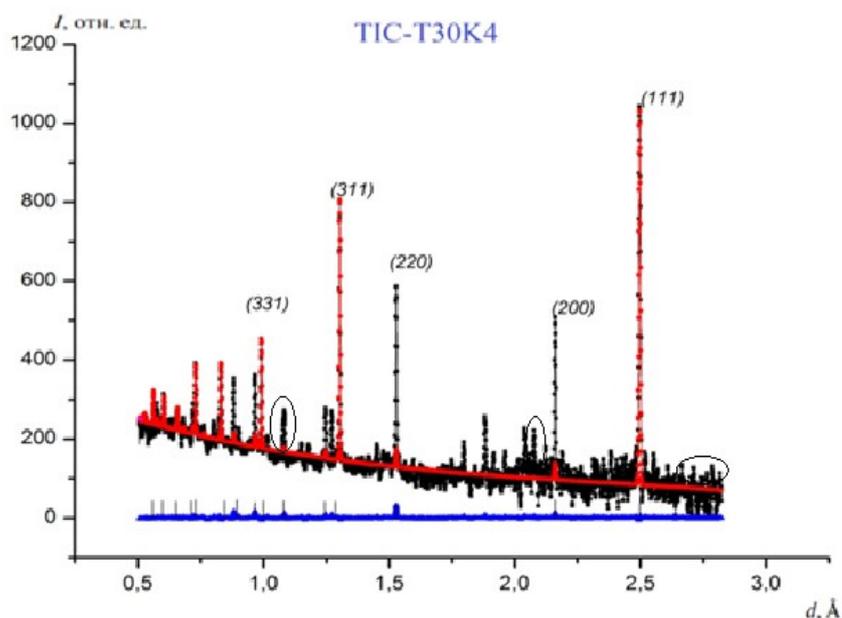


Рисунок 5 – Образец-«Т30К4». Показаны экспериментальные точки, рассчитанные по методу Ритвельда.

Штрихами указаны положения дифракционных пиков TiC.

На нейтронограммах видны пики от держателя (нержавейка, показаны окружностями)

Для малого WC описывается хорошо, переход WC → TiC трудно фиксировать. Химический состав пере-хода TiC → WC (15%), но при этом TiC экспериментально не соответствует, это говорит о том, что вместо Ti переходит W, при WC → TiC хорошо соответствует. Мы определили состав сплава в процентных содер-жаниях.

Таблица 2 – Состав твердого сплава-Т30К4

WC, %	TiC, %	Co, %
-------	--------	-------

68	28	4
----	----	---

Заключение. Сплавы титановольфрамовой группы (WC-TiC-Co) имеют более высокую теплостойкость и твердость, тем не менее в нейтронограммах видно, как вместе с карбидом титана просвечивается вольфрам титан. Мы предполагаем, что карбид вольфрама частично растворяется в карбиде титана при температуре спекания с образованием твердого раствора (Ti, W)C, имеющего более высокую твердость, чем WC. Структура карбидной фазы зависит от соотношения WC и TiC в шихте.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гурин В. Н. Методы синтеза тугоплавких соединений переходных металлов и перспективы их развития // Успехи химии. – 1972. – Т. 41, № 4. – С. 616.
- 2 Кислый П.С., Голубях Л.С., Заверуха О.В. Порошковая металлургия // 1970. – № 9. – С. 94-98.
- 3 Андриевский Р.А. // В кн.: Материалы Всесоюзной конференции «Исследование и разработка теоретических проблем в области порошковой металлургии и защитных покрытий». – Минск, 1984. – Ч. 3. – С. 14-23.
- 4 Bokuchava G.D., Aksenov V.L., Balagurov A.M. et al. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Processing. – 2002. – Vol. 74. – Suppl. 1. – P. s86.
- 5 Козлов А.В., Бобылев А.В., Халиулин Е.В., Возможность холодной гибки труб из нержавеющей и титановых сплавов. – Изд-во ИНГН. – Т. 11. – 2010. – С. 9-21.
- 6 Aksenov V.L., Balagurov A.M., Simkin V.G., Bulkin A.P., Kudrjashev V.A., Trounov V.A., Antson O., Hiismaki P., Tiitta A. Performance of the high resolution Fourier diffractometer at the IBR-2 pulsed reactor // J. of Neutron Research. – 1997. – Vol. 5. – P. 181-200; Препринт ОИЯИ. – P13-96-164. – Дубна, 1996.

REFERENCES

- 1 Gurin V. N. Metody sinteza tugoplavkih soedinenij perehodnyh metallov i perspektivy ih razvitiya // Uspehi himii, **1972**, T. 41, № 4. S. 616. (in Russ.).
- 2 Kislyj P.S., Golubjah L.S., Zaveruha O.V. Poroshkovaja metallurgija // **1970**, №9, s. 94-98. (in Russ.)
- 3 Andrievskij R.A. // V kn.: Materialy Vsesojuznoj konferencii «Issledovanie n razrabotka teoreticheskikh problem v oblasti poroshkovej metallurgii n zashhitnyh pokrytij». – Minsk, **1984**, ch. 3, s. 14-23. (in Russ.)
- 4 Bokuchava G.D., Aksenov V.L., Balagurov A.M. et al. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Processing. **2002**. V. 74. Suppl. 1. P. s86.
- 5 Kozlov A.V., Bobylev A.V., Haliulin E.V., Vozmozhnost' holodnoj gibki trub iz nerzhavejushhih i titanovyh splavov. – Izd-vo INGN. – T. 11 (**2010**). – S. 9-21. (in Russ.)
- 6 Aksenov V.L., Balagurov A.M., Simkin V.G., Bulkin A.P., Kudrjashev V.A., Trounov V.A., Antson O., Hiismaki P., Tiitta A. Performance of the high resolution Fourier diffractometer at the IBR-2 pulsed reactor // J. of Neutron Research. **1997**. – Vol. 5. – P. 181-200; Preprint OIJA. – R13-96-164. – Dubna, 1996.

Резюме

М. Дінейхан¹, В. В. Сумин², Д. Т. Азнабаев², А. К. Бекбаев¹, И. Чупраков², Ж. Тоқсаба²

(¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ.);

²Франк атындағы Нейтрондық физика зертханасы, Дубна қ., Ресей)

НЕЙТРОНДЫҚ ДИФРАКЦИЯ ӘДІСІМЕН БЕРІК ҚОСПАЛАРДАН ТҰРАТЫН Т30К4 МИКРОКЕРНЕУЛІГІН ЖӘНЕ ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Жоғары сапалы нейтрондық дифракция әдісімен микродеформацияланған және Т30К4 берік қоспаларының фазалық құрамы зерттелді. Бұл қоспалар материалдарға таза ұшталған, өткірленген шағын қималы кесу әдісін пайдаланып, шыңдалған және шыңдалмаған көміртекті болаттардың бұрандасын тілу және саңылауларын күшейтуде қолданылады. Фазаның (кезеңнің) дисперсионды – орнығуынан бөлшектердің бөлінуі, кристалдық тордың микродеформациясы және параметрлерінің өзгерісіне температура мен термоөңделудің ұзақтық әсері зерттелді. Кристалдық құрылымның және стехиометриялық емес волфрам карбиды WC мен титан карбидінің TiC жылусыйымдылықтары өзгерісінің эксперименталды нәтижелері келтірілген. 600⁰C-да WC W және C ыдырайтындығы анықталды, біздің болжамымыз бойынша, волфрам карбиды, титан карбидінде 600⁰C-да ішінара ыдырап, (TiW)C берік ерітіндісі пайда болады, (TiW)C ерітіндісі WC қарағанда беріктілігі анағұрлым жоғары, нейтронаграммаларда W-ның 10–13% TiC-қа өтетіндігі көрсетілген.

Кілт сөздер: кристалдық тор, микрокернеу, карбидтер.

Summary

M. Dineykhan¹, V. V. Sumin², D. T. Aznabaev², A. K. Bekbaev¹, I. Shuprakov², Zh. Toksaba²

(¹Kazakh National University after al-Farabi, Almaty;

²Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, Dubna, Russia)

STUDY OF MICROSTRESSES AND PHASE COMPOSITION HARD ALLAY T30K4 WITH NEUTRON DIFFRACTION METHOD.

Microstrain and phase composition of carbide T30K4, which are used for the treatment of materials by cutting finish turning with a small section of the cutoff, tapping and reaming unhardened and hardened carbon steel, are studied by the method of Neutron Diffraction with high resolution. The effect of temperature and duration of heat treatment on the selected particle precipitation-hardening phase, and the modification of parameters and micro crystalline lattice are studied. Experimental results on the change in the crystal structure and the thermal capacity of nonstoichiometric tungsten carbide WC and titanium carbide TiC. It was found that when 600 °C degrees WC divided into W and C, we suggest that tungsten carbide is partially soluble in titanium carbide at 600°C, with the formation of a solid solution (TiW) C, which has a higher hardness than WC, it is shown by the neutron diffraction patterns that 10-13% W goes into TiC.

Keywords: crystal lattice, microstrain, carbides.

Поступила 27.03.2013г.