

часток в якості наповнювачів у металевій матриці на властивості і структуру композиційних матеріалів.

Ключові слова: порошки природних алмазів, ультрадисперсні порошки, олов'яниста бронза, пористість, зносостійкість, шорсткість

The influence of diamond micro-and nanopowders additives to the physical and mechanical properties of the powder alloy was investigated. A positive effect of usage of diamond particles as filler in a metal matrix to structure and properties of composite materials is demonstrated.

Key words: natural diamond powder, ultrafine powder, straight bronze, porosity, wear resisting property, gritness.

Литература

1. Новиков Н. В., Богатырева Г. П. Наноалмазы статического и детонационного синтеза и перспектива их применения // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 2. – С. 3–12.
2. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.

Поступила 05.06.13

УДК 621.762

В. Н. Шуменко, канд. техн. наук

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский автономный технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

ТВЁРДОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ ТВЁРДОГО СПЛАВА TiC–Ni

Изучено твёрдофазное спекание. Установлено, что поведение частиц на поверхности отличается от поведения частиц внутри образца, т.к. они имеют разную степень свободы. Установлено, что в образце при твёрдофазном спекании, в зависимости от размеров частиц Ni, происходят два процесса: образование каркаса частиц TiC и вязкое течение никелевой фазы, которое, в результате изменения формы частиц Ni, приводит к росту между частичных пор. Третий процесс – образование центров плавления.

Ключевые слова: твёрдофазное спекание, твёрдый сплав TiC–Ni.

Взаимодействие частиц в твёрдой фазе предшествует жидкофазному спеканию. Поэтому важно знать, что происходит с частицами перед их контактном плавлении.

Характеристика исходных материалов и методика эксперимента

Твёрдофазное спекание было изучено на системе: 80 масс. % TiC – 20 масс. % Ni.

Эксперименты проводили на сканирующем электронном микроскопе японской фирмы JEOL, марки JSM-U5 с блоком нагрева [1, 2] в Калифорнийском университете, г. Беркли.

В работе использовали:

- карбид титана фирмы Union Carbide, с размером частиц 3–7 мкм и следующим химическим составом (масс. %): C_{общ} – 19,25; C_{св} – 0,10; др. элементы – 0,02.

- никель фирмы INCO, с размером частиц 4–7 мкм, химический состав которого (масс. %): С – 0,3–0,8; О – 0,15; S – 0,001; Fe – 0,01; другие элементы – следы; Ni остальное.

Исходные порошки предварительно просеивали на ультразвуковом классификаторе с размером ячеек 10 мкм. Порошки смешивали в шаровой мельнице, в этаноле в течение 24 часов. В качестве пластификатора применили 4-% водный раствор поливинилового спирта. После сушки и протирки через сито 0,4 мм, прессовали цилиндрические образцы: $d \times h = 5 \times 3$ мм, при давлении 1000 кгс/см² (100 МПа). С целью удаления пластификатора и оксидов проводили восстановительное спекание при 800^oС, в течение 60 минут в газовой среде, состоящей из 4 % водорода и 96 % гелия.

Для того чтобы регистрировать поведение частиц при спекании вели кино съёмку.

Для получения количественных характеристик процесса уплотнения, на поверхность прессовки наносили реперные микросферы оксида алюминия.



Рис. 1. Микросферы для измерения усадки.
×200

На рис. 1 приведен кинокадр 16 мм плёнки, увеличенный в 10 раз.

В процессе уплотнения при изотермическом спекании происходит усадка, расстояния между микросферами меняются, – это количественная характеристика. Для увеличения точности измерения, количественную характеристику рассчитывали по изменению площади треугольника, образованного сторонами линий, проведенных через центры микросфер. Точность измерения составляла $\pm 0,1$ мкм².

Ступенчатое переключение увеличения, позволяет с центральной части образца, рис. 1, в режиме «in situ monitoring» получить качественную

характеристику, взаимодействие частиц между собой.

Внизу, слева показание температуры, в ^oС, справа – время с начала нагрева, в минутах.

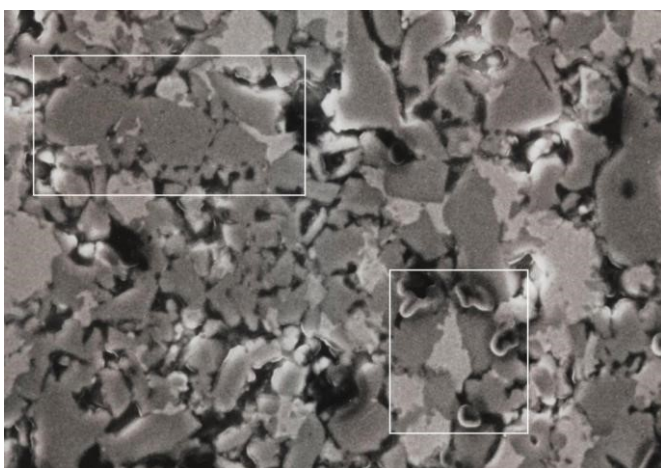


Рис. 2. Поведение частиц после твёрдофазного изотермического спекания: серое – TiC, светлое – Ni фаза, тёмное – поры. $\times 1500$

Таким образом, описанный выше метод, позволяет с одного образца одновременно получить количественную и качественную характеристики.

На рисунке 2 РЭМ изображение шлифа после твёрдофазного изотермического спекания 80 масс. % TiC – 20 масс. % Ni, при 1030^oС, в течение 180 мин, на глубине $\sim 0,3$ мм от поверхности образца.

На рисунке 2 видны два физических явления выделенных прямоугольниками:

– изображение сросшихся зерен TiC;

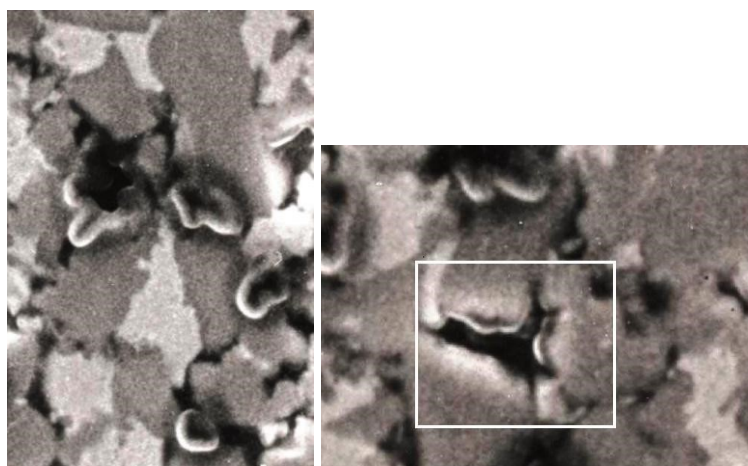
– течение никелевой фазы по зёрнам TiC.

Зёрна TiC срослись в результате того, что между ними, изначально, была маленькая частица никеля. При повышении температуры от комнатной, до 1030°C, за 180 минут, произошло растворение карбида титана в никелевой фазе. Согласно диаграммы TiC-Ni, образовался твёрдый раствор. Это *первый механизм* срастания карбидных зерен при твёрдофазном спекании.

Л. Фрушауер и Р. Фулрас в своей работе [3] проводили наблюдение за поведением частиц WC-Co на поверхности образца при нагреве и экспериментально зафиксировали течение Co-фазы по зерну WC до момента образования жидкой фазы.

При охлаждении твёрдого раствора происходит уменьшение содержания растворенного карбида, он мог выделиться и срастить два зерна TiC, - это *второй механизм* срастания карбидных частиц. Однако экспериментально его трудно подтвердить.

На рис. 2 экспериментально зарегистрировано течение никелевой фазы. В горизонтальной плоскости - это «язычки», которые перемещаются по зёрнам TiC (рис. 3, а).

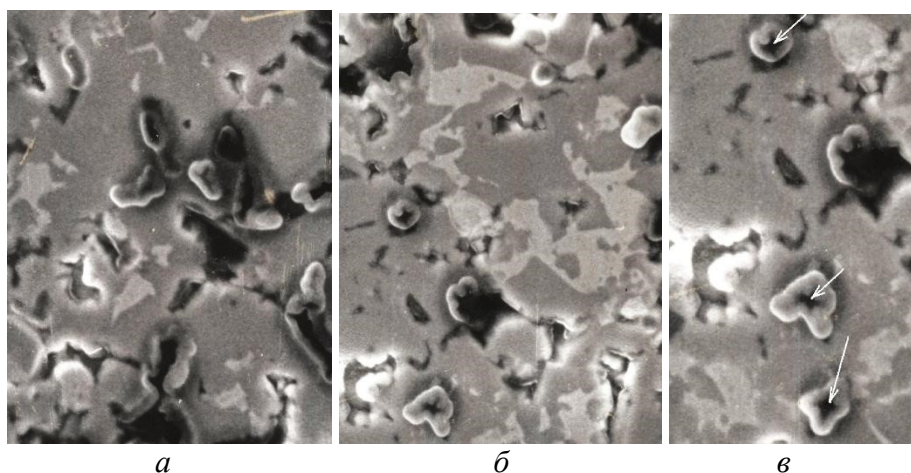


а б
Рис. 3. Изображения течения никелевой фазы в плоскостях: а – в горизонтальной, $\times 1750$; б – в вертикальной, $\times 3000$

В вертикальной плоскости течение представляет собой тонкую светлую плёнку, которая либо находится на зерне TiC, либо отстоит от зерна на некотором расстоянии из-за того, что движущийся край имеет полукруглую форму, прямоугольник на рисунке 3, б.

Можно измерить: ширину ($\sim 1-4$ мкм), толщину ($\sim 0,2-0,5$ мкм) и радиусы кривизны («язычка» $\sim 0,5-2$ мкм), твёрдого раствора на основе Ni.

Изучено влияние температуры и времени выдержки изотермического спекания на вязкое течение. На рис. 4 структура после спекания при 1070°C, в течение 240 мин.



а б в
Рис. 4. Форма диффузионно-вязкого течения: а – $\times 1500$; б – $\times 1500$; в – $\times 1750$

На рис. 4 видно, что увеличение температуры и продолжительности приводит к развитию процесса течения никелевой фазы.

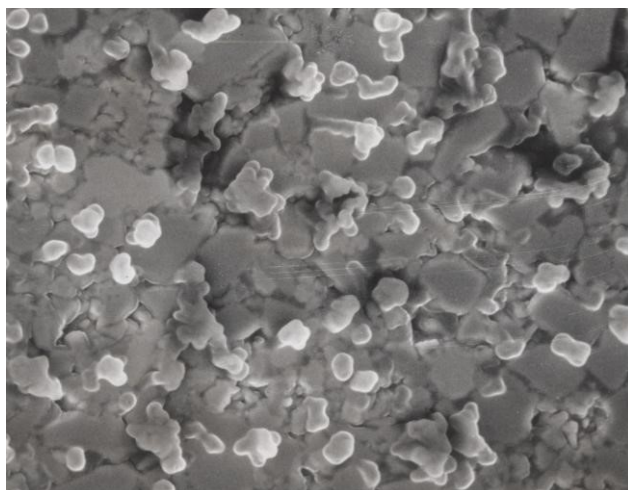


Рис. 5. Уплотнение при быстром нагреве. $\times 1000$

Изучено влияние скорости нагрева на твёрдофазное спекание. На рис. 5 микроструктура образца нагретого до 1200°C за 7 минут и последующее быстрое охлаждение.

Сравнив рис. 2 и 5 отчётливо видно различие в микроструктуре и характере уплотнения образцов. Можно предположить, что быстрый нагрев не позволил пройти равновесным диффузионным процессам, и как результат, никелевая фаза приобрела большую подвижность. Этот эксперимент подтверждает, что скоростной нагрев придает порошковому образцу после

охлаждения новую микроструктуру, а с ней и свойства. Это одна из предпосылок к возникновению SPS процесса спекания.

На рис. 2 видно, что после охлаждения границы между TiC и Ni фазой ровные, и не ровные.

Это выделение TiC из твёрдого раствора никеля. Можно предположить, что выделения TiC произошли в определённых кристаллографических точках кристалла TiC, или вблизи границы, или внутри никелевой фазы, рис. 6.

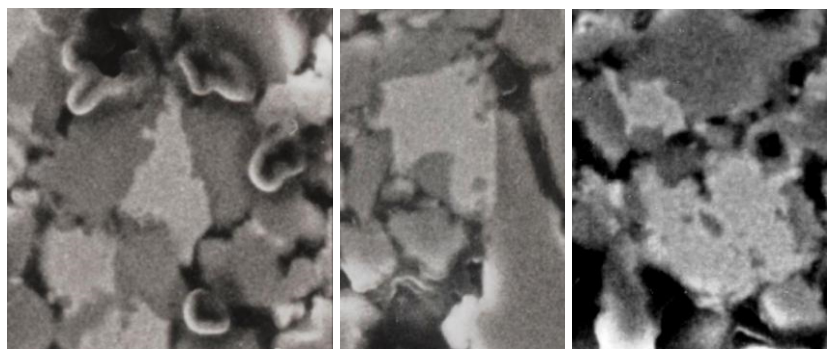


Рис. 6. Форма никелевой фазы. $\times 2000$

При температуре эвтектики 11% TiC растворяется в Ni [4]. Можно предложить поверхностную модель жидкофазного спекания, основанную на твёрдофазном этапе, рисунок 7.

Частицы никелевой фазы, – это центры контактного плавления. Проведем линии на расстоянии, соответствующем $\sim 0,1$ ширины никелевого зерна, кроме «язычков».

Близкое скопление центров плавления, рис. 7, может образовать, – *блоки*, которые выделены пунктиром на рис. 8.

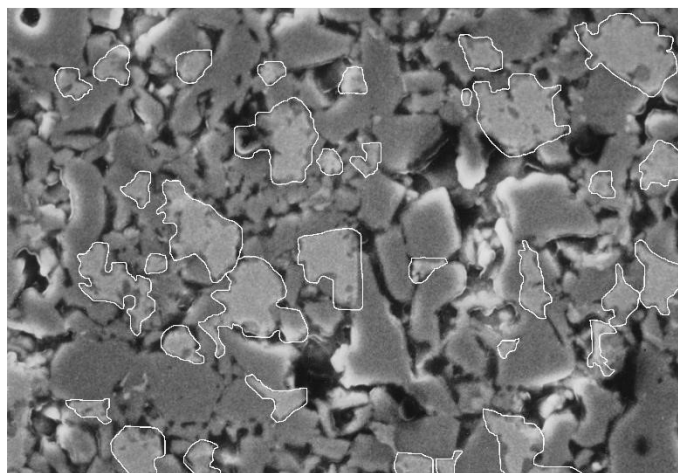


Рис. 7. Центры возникновения жидкой фазы. $\times 1400$

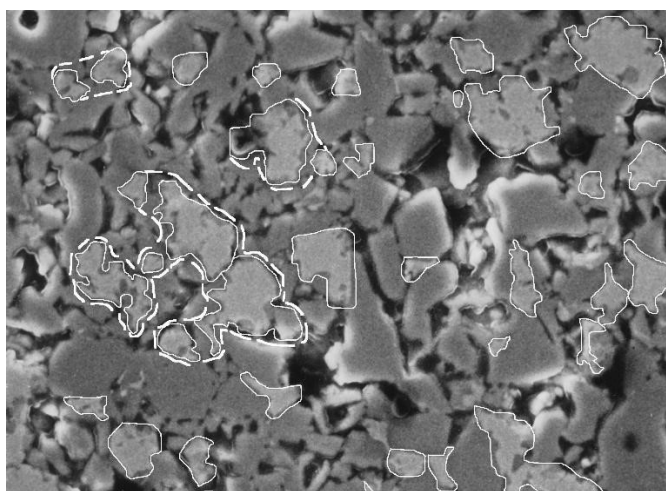


Рис. 8. Схема образования блоков. $\times 1400$

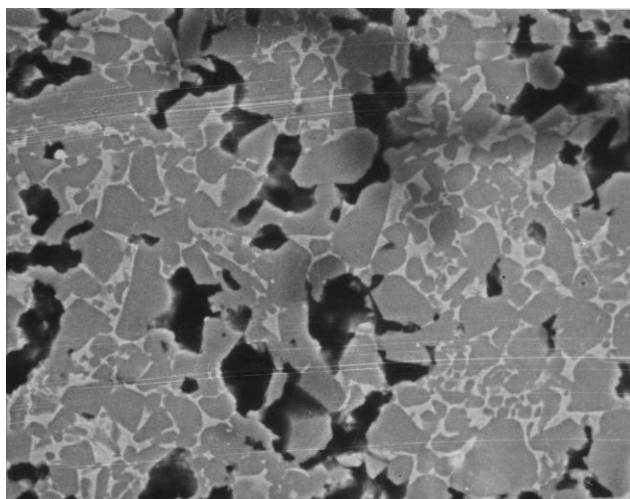


Рис. 9. Первая стадия процесса перегруппировки. $\times 1500$

Границы блоков проходят с одной стороны по поре, а с другой по зерну TiC. Жидкая фаза притянет зерно к блоку и возникнет структура аналогичная рис. 9.

На рис. 2 и 7 видно возникновение – между блоковых пор. Более подробно новые физические явления описаны в работе [5].

При температуре плавления произойдет эффект Фулраса, разуплотнение – это 1-я стадия процесса перегруппировки (рис. 9).

Выводы

Подтверждено сращивание частиц TiC на этапе твёрдофазного спекания, как при нагреве, так и при охлаждении.

Определена форма и размеры никелевой фазы при её течении.

Измерены размеры и радиусы кривизны никелевой фазы, перемещающейся по кристаллу TiC.

Границы между TiC и Ni фазой при твёрдофазном спекании не стремятся к минимуму.

Увеличение скорости нагрева приводит к быстрому уплотнению и изменению микроструктуры.

Вивчено твердофазної спікання. Встановлено, що поведінка частинок на поверхні відрізняється від поведінки частинок усередині зразка, тому що вони мають різну ступінь свободи. Встановлено, що в зразку при твердофазному спіканні, залежно від розмірів частинок Ni, відбуваються два процеси: утворення каркаса частинок TiC і в'язка течія нікелевої фази, яка, в результаті зміни форми частинок Ni, призводить до зростання міжчасткових пір. Третій процес – утворення центрів плавлення.

Ключові слова: твердофазної спікання, твердий сплав TiC–Ni.

Studied the solid-phase sintering. Found that the behavior of the particles on a surface different from that of the particles within the sample, as they have different degrees of freedom. Found that in the sample by solid phase sintering, depending on the particle size Ni. There are two processes: the formation of TiC particles and frame viscous flow of the nickel phase, which, due to changes in particle shape Ni, resulting in partial pore growth between The third process – the formation of fusion centers.

Key words: The solid-phase sintering, hard alloy TiC–Ni.

Литература

1. Fulrath R. M. Scanning Electron Microscopy to 1600°C // Report N LBL-804, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, CA, February 1972. – P. 3–12.
2. А. с. СССР № 729692. МПК² H01 J 37/26. Устройство для наблюдения процессов на поверхности образцов / В. Н. Шуменко, Р. М. Фулрас. –Опубл. 25.04. 80, Бюл. №15.
3. Froschauer L., Fulrath R. M. Direct observation of liquid-phase sintering in the system tungsten carbide-cobalt // Report N LBL-3189, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, CA, October 1974.
4. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
5. Шуменко В. Н. Порошковая металлургия. Неизвестные ранее физические явления при спекании на стадии перегруппировки в системе TiC–Ni. – Владимир: ООО НПП СПЛАВ, 2008. – 28 с.

Поступила 04.06.13