

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение – М.: Высшая школа, 2003. – 701 с.
2. Козырев В.В. Полевошлатовое сырье для керамической промышленности // Промышленность строительных материалов. Сер. 5. Керамическая промышленность. Обзорная информация – М.: ВНИИ ЭСМ, 1988. – Вып. 1. – С. 1–68.
3. Новая технология строительной керамики / Под ред. В.И. Добужинского. – М.: Стройиздат, 1997. – 228 с.
4. Шильцина А.Д., Селиванов В.М. Строительная керамика на основе глин и непластичного природного и техногенного сырья Хакасии // Промышленность строительных материалов. Сер. 5. Керамическая промышленность. Аналитический обзор. – М.: ВНИИ ЭСМ – 2002. – Вып. 1–2. – 75 с.
5. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под ред. П.П. Будникова. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.
6. Шильцина А.Д., Верещагин В.И. Влияние шлака ТЭЦ на спекание, фазовый состав и свойства керамики // Известия вузов. Строительство. – 1999. – № 10. – С. 38–41.
7. Шильцина А.Д., Селиванов В.М. Стеновые керамические материалы с использованием высококальциевых зол Канско-Ачинских углей // Известия вузов. Строительство. – 1997. – № 11. – С. 52–55.
8. Павлов В.Ф. Способ вовлечения в производство строительных материалов промышленных отходов // Строительные материалы. – 2003. – № 8. – С. 28–30.
9. Ананьев А.И., Можаяев В.П., Никифоров Е.А., Елагин В.П. Теплотехнические свойства и морозостойкость теплоизоляционного пенодиатомитового кирпича в наружных стенах зданий // Строительные материалы. – 2003. – № 7. – С. 14–16.

УДК 621.762

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ TiC-NiTi НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

П.В. Бурков

Томский политехнический университет
E-mail: burkovpv@mail.ru

Изложены результаты исследований структурных изменений исходных продуктов, полуфабрикатов и спеченных твердых сплавов TiC-NiTi на разных стадиях технологического процесса изготовления. Систематизированы данные по влиянию на структуру и свойства сплавов TiC-NiTi технологических факторов: структуры исходных компонентов, температур восстановления и карбидизации, продолжительности и способа размола.

Введение

В настоящее время можно считать установленным тот факт, что свойства спеченных твердых сплавов определяются не только их составом (соотношение и состав карбидной и связующей фаз, наличие избыточных фаз) и микроструктурой (размер зерна фазовых составляющих и стереологические характеристики), но и особенностями внутризеренной структуры компонентов твердых сплавов (субмикроструктура) [1]. При этом свойства спеченных сплавов в значительной степени определяются характеристиками исходного сырья и промежуточных продуктов твердосплавного производства, которые изменяются в зависимости от различных технологических параметров. Известно большое количество исследований, посвященных выяснению влияния характеристик исходных порошков и последующих технологических операций на дисперсность полуфабрикатов, а также структуру и свойства твердых сплавов [2].

Однако связь между свойствами сплавов и технологическими режимами их изготовления не всегда однозначна и часто имеет достаточно сложный харак-

тер, который не может быть объяснен только изменением зернистости и морфологии промежуточных продуктов. Вопросы наследственности внутризеренной структуры в компонентах твердых сплавов на разных стадиях технологического процесса изучены значительно меньше.

Совершенство кристаллической структуры порошков титана и карбида титана существенно зависит от технологических режимов их получения. Повышение температур восстановления и карбидизации способствует получению более крупноблочных порошков титана и карбида титана. При одной и той же температуре карбидизации наблюдается зависимость между величиной блоков карбида титана и исходного материала. В процессе размола более интенсивно дробятся блоки порошков, изготовленные при высокой температуре. Наблюдается зависимость между интенсивностью размола смесей и величиной блоков в спеченном сплаве. В результате воздействия различных факторов в процессе размола в компонентах твердых сплавов может происходить ряд механически стимулированных струк-

Таблица 1. Характеристики порошков карбида титана, полученных карботермическим методом и реакционным спеканием

Способ получения TiC	a , нм	$C_{связ}$	$C_{своб}$	O_2	N_2	$S_{уд} \cdot 10^3$, м ² /кг
Карботермический	0,4319	18,36	0,87	0,06	—	0,12
	0,4320	18,5	0,2	—	—	0,195
	0,4317	15,6	0,08	—	—	0,492
	0,4321	18,9	0,46	0,5	0,3	1,08
Реакционноспеченный	0,4328	19,6	0,3	0,34	0,05	—
	0,4326	18,2	—	0,6	—	—
	0,4320	17,0	—	0,58	0,05	—
	0,4318	16,8	—	0,5	—	—

турных изменений: деформация кристаллической структуры, приводящая к дроблению кристаллов, дислокационным сдвиговым деформациям с сохранением остаточных микроискажений; фазовые переходы; увеличение количества точечных дефектов, возникающих при движении дислокаций в процессе пластической деформации, приводящее к активированию диффузионных процессов и увеличению скорости твердофазных реакций; вследствие удаления при размоле с поверхности частиц адсорбированных веществ более активно протекают процессы окисления и взаимодействия с окружающей средой; при дроблении изоморфных компонентов возможно образование твердых растворов [2]. Два сплава с одинаковым размером зерна могут быть, в зависимости от предыстории их изготовления, совершенно различными по субмикроструктуре и отсюда, возможно, и по свойствам. Это означает, что даже в пределах одной партии можно получить порошки TiC одинаковые по зернистости, но разные по совершенству кристаллической структуры [1, 3, 4].

Материал и методика эксперимента

Влияние различных способов изготовления порошков карбида титана на их структуру и свойства изучали, получая карбид титана по двум методам: карботермический, реакционноспеченный.

Все структурные характеристики получены по известным методикам [5–8]. Содержание кислорода и азота определяли газохроматографическим методом [9].

Структурные характеристики: параметр кристаллической решетки (a), содержание связанного ($C_{связ}$) и свободного ($C_{своб}$) углерода, кислорода OS и азота NS, удельная поверхность карбидов $S_{уд}$ приведены в табл. 1. Параметр элементарной ячейки a для всех трех типов карбидов колеблется в пределах 0,4318...0,4328 нм. Определить влияние метода получения порошка на параметр a не удается, вероятно, из-за невозможности получения карбида строго стехиометрического состава.

Размол порошка TiC осуществляли в вибрационной шаровой мельнице объемом 0,14 л, время

размола изменяли от 4 до 120 ч. Тонкую структуру исследовали с помощью метода гармонического анализа формы рентгеновских линий (ГАФРЛ) [8].

Для спекания использовали смеси, приготовленные в шаровой мельнице, с содержанием связующей фазы 20...30 мас. %. Жидкофазное спекание осуществляли в вакуумной печи с давлением 10^{-3} Па при 1400 °С. Полученные образцы подвергали рентгеноструктурным и металлографическим исследованиям. По металлографическим данным в соответствии с методикой, разработанной в [10], рассчитаны средние размеры карбидного зерна (d).

Результаты и обсуждение

Реакционноспеченные порошки карбида титана характеризуются более высокими интенсивностями и меньшими значениями ширины дифракционных пиков, что свидетельствует о высокой степени кристаллического совершенства этих порошков.

По общей концентрации кислорода и азота карботермические порошки характеризуются более высокими значениями. Наибольшей дефектностью

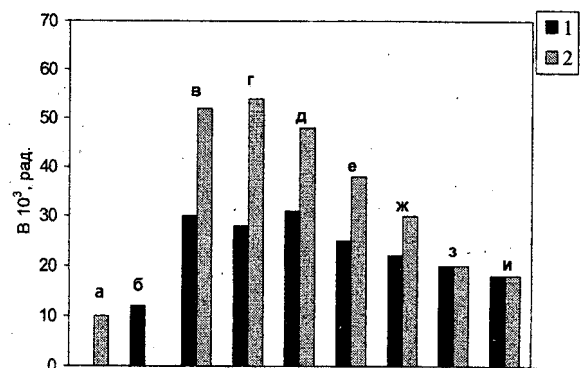


Рис. 1. Изменение ширины рентгеновских линий (420) порошков TiC на разных стадиях технологического процесса получения твердого сплава при: 1 – карботермическом методе; 2 – реакционноспеченном методе. TiC: а) реакционноспеченный; б) карботермический; в) после размол с NiTi до просева; г) после размол с NiTi и просева; д) в спрессованных образцах; е) в образцах после предварительного спекания; ж) то же, после предварительного спекания (в графитовой пресс-форме); з) после окончательного спекания; и) то же (в керамической пресс-форме)

Таблица 2. Эффективные размеры ОКР в молотых реакционноспеченных порошках TiC

Время размола, ч	$D_{эф}^{(111)}$, нм	$D_{эф}^{(100)}$, нм	$D_{эф}^{(111)} / D_{эф}^{(100)}$
4	92	96	0,96
24	39	40	0,97
48	28	29	0,97

Таблица 3. Среднеквадратичные значения микродеформаций в молотых реакционноспеченных порошках TiC

Время размола, ч	$\sqrt{\langle \varepsilon_5^2 \rangle_{(100)}}$	$\sqrt{\langle \varepsilon_5^2 \rangle_{(111)}}$	$\frac{\sqrt{\langle \varepsilon_5^2 \rangle_{(111)}}}{\sqrt{\langle \varepsilon_5^2 \rangle_{(100)}}}$	$\sqrt{\langle \varepsilon_{30}^2 \rangle_{(100)}}$	$\sqrt{\langle \varepsilon_{30}^2 \rangle_{(111)}}$	$\frac{\sqrt{\langle \varepsilon_{30}^2 \rangle_{(111)}}}{\sqrt{\langle \varepsilon_{30}^2 \rangle_{(100)}}}$
	$\cdot 10^3$	$\cdot 10^3$		$\cdot 10^4$	$\cdot 10^4$	
4	1,1	1,6	1,45	3,0	3,6	1,2
24	1,5	2,1	1,4	4,4	5,6	1,27
48	2,2	2,8	1,27	5,4	7,2	1,33

структуры отличаются карботермические порошки. Это связано с тем, что карбидизация в отсутствие жидкофазного компонента ведет к возникновению различных несовершенств кристаллического строения, снятие которых не успевает закончиться в рамках проводимого режима получения карбида. Поэтому для получения этим методом карбида титана с более совершенной кристаллической решеткой требуется более высокая температура и длительность процесса. Наличие жидкой фазы в реакционном пространстве обеспечивает диффузию компонентов при образовании TiC и приводит к получению более совершенных, с точки зрения кристаллического строения, порошков карбида титана.

Изменение ширины рентгеновских линий (420) порошков TiC в процессе размола и спекания подчиняется общим закономерностям и согласуется с результатами [1]. Размол порошка при изготовлении смесей приводит к уширению линий вследствие деформации частиц, последующее спекание прессовок снижает искажения решетки и приводит к нивелированию разницы в дефектности решетки карбидной фазы.

На рис. 1 представлены результаты изучения интегральной ширины рентгеновских линий для порошков, отобранных на всех промежуточных технологических стадиях изготовления твердого сплава. Первую серию порошков (карботермическую) готовили по обычным режимам, принятым в производстве. Вторая серия порошков (реакционноспеченная) при их изготовлении отличалась значительно более высокими температурами.

Из рис. 1 видно, что исходные порошки и промежуточные материалы, участвующие в производстве сплавов по двум технологиям, отличаются шириной рентгеновских линий. Порошки второй серии имеют значительно более узкие линии, чем соответствующие порошки первой серии. Применение высоких температур карбидизации способствует получению порошков с более совершенной кристаллической структурой. Карботермические порошки характеризуются большей степенью разориентации блоков мозаики.

При карбидизации порошков карбида титана первой серии размеры блоков мозаики сохраняются практически без изменения, и структура карбида титана характеризуется наличием значительных микроискажений. Во второй серии при карбидизации происходит интенсивный рост блоков, и микроискажения в кристаллической решетке TiC практически отсутствуют. Реакционноспеченные порошки более крупнозернистые.

Размол существенно изменяет дисперсность и структурные характеристики порошков карбида титана. Ширина рентгеновских линий резко возрастает, особенно у порошков второй серии. При ГАФРЛ порошков TiC после размола установлено сильное измельчение блоков мозаики и возрастание микроискажений решетки.

Следует отметить, что измельчение блоков мозаики и деформация кристаллической решетки протекает более интенсивно во второй партии, в результате чего порошки TiC, получен-

Таблица 4. Значения плотности дислокаций, рассчитанные из размера блоков, среднеквадратичных деформаций (ρ_D и ρ_S) и запасенной внутренней U и поверхностной энергии W

Время размола, ч	ρ_D , см ⁻²	ρ_S , см ⁻²	U , Дж/г	W , Дж/г
4	$3,4 \cdot 10^{10}$	$6,5 \cdot 10^{10}$	0,46	1,64
24	$1,9 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	0,84	3,15
48	$3,7 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{11}$	1,68	4,03

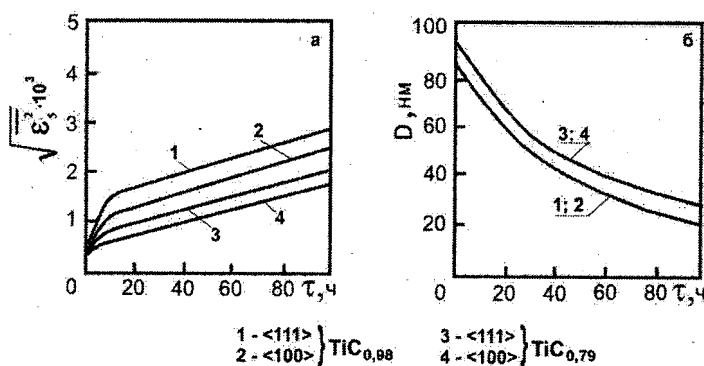


Рис. 2. Зависимость среднеквадратичных деформаций $\sqrt{\epsilon_s^2}$ (а) и размера блоков D (б) от времени размол порошков TiC с различным содержанием углерода

ные по второй технологии, после размол приобретают более дефектную структуру: при одинаковом размере блоков искажения в решетке больше, чем в первой партии.

При спекании сплавов ширина линии (420) TiC-фазы уменьшается, что свидетельствует о росте совершенства кристаллической структуры этой фазы при воздействии температуры, причем значительное сужение заметно уже при предварительном низкотемпературном спекании. Наиболее интенсивно этот процесс протекает в высокотемпературных сплавах, в результате чего резкое различие в дефектности структуры порошков TiC, наблюдаемое после размол, значительно уменьшается. Однако, если на стадии предварительного спекания различие в структуре TiC-фазы в сплавах, изготовленных по разным вариантам, еще сохраняется, то в результате окончательного спекания оно практически нивелируется. По данным ГАФРЛ, размеры блоков и микродеформации решетки в первой партии порошков TiC и в TiC-фазе в сплаве, изготовленном по первой технологии, имеют близкие значения.

Установлено, что наблюдаемое в результате размол уширение линий порошков TiC обусловлено малыми размерами областей когерентного рассеяния и напряжениями в кристаллической решетке, которые изменялись в зависимости от длительности размол. В табл. 2 приведены эффективные размеры области когерентного рассеяния (ОКР) в молотых порошках TiC (реакционноспеченные).

Среднеквадратичные значения микродеформаций в молотых порошках TiC (реакционноспеченные) приведены в табл. 3.

Эти данные свидетельствуют о том, что среднеквадратичные микродеформации в направлении <111> больше, чем в направлении <100>, что согласуется со значениями модуля Юнга для разных направлений ($E_{(100)}/E_{(111)} = 1,10$) и с данными о преимущественной системе скольжения в TiC $\{111\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

Исследования размеров кристаллов свидетельствуют об их изотропности в разных направ-

лениях. Этот факт, а также отсутствие смещения линий (111) и (200) и их симметричный характер позволяют сделать заключение, что вероятность деформационных и двойных дефектов упаковки в порошках TiC очень низкая.

В табл. 4 приведены значения плотности дислокаций, рассчитанные из размера блоков и среднеквадратичных деформаций (ρ_D и ρ_s), а также запасенной внутренней U и поверхностной энергии W .

Значения плотности дислокаций близки к величинам, которые характерны для сильно деформированных металлов, а внутренняя энергия, обусловленная упругими искажениями решетки, может играть значительную роль в процессе спекания.

Особенность процесса виброизмельчения — усталостный режим разрушения обрабатываемого материала, который создается вследствие высокой частоты и относительно малого ударного импульса действия мелющих тел. В результате в измельчаемом материале постепенно накапливается упругая энергия, которая при достижении определенного предела приводит к разрушению частиц. Установлено, что с увеличением времени вибропомол размер блоков уменьшается одинаково для направлений <111> и <100> (рис. 2). Степень анизотропии микродеформаций оценивалась величиной отношения

$$\frac{\left\langle \sqrt{\epsilon_s^2} \right\rangle_{(111)}}{\left\langle \sqrt{\epsilon_s^2} \right\rangle_{(100)}}$$

которая составляла ~1,17 для порошков TiC, молотых в течение 100 ч. Близкие к единице соотношения микродеформаций и модулей Юнга для разных кристаллографических направлений согласуются с величиной фактора упругой анизотропии $2C_{44}(C_{11} - C_{12})$, которая для TiC составляет 0,88. На основании полученных данных можно сделать вывод, что карбид титана по отношению к характеру микропластической деформации можно рассматривать как упругоизотропный.

После жидкофазного спекания в вакуумной печи структура композиционного материала

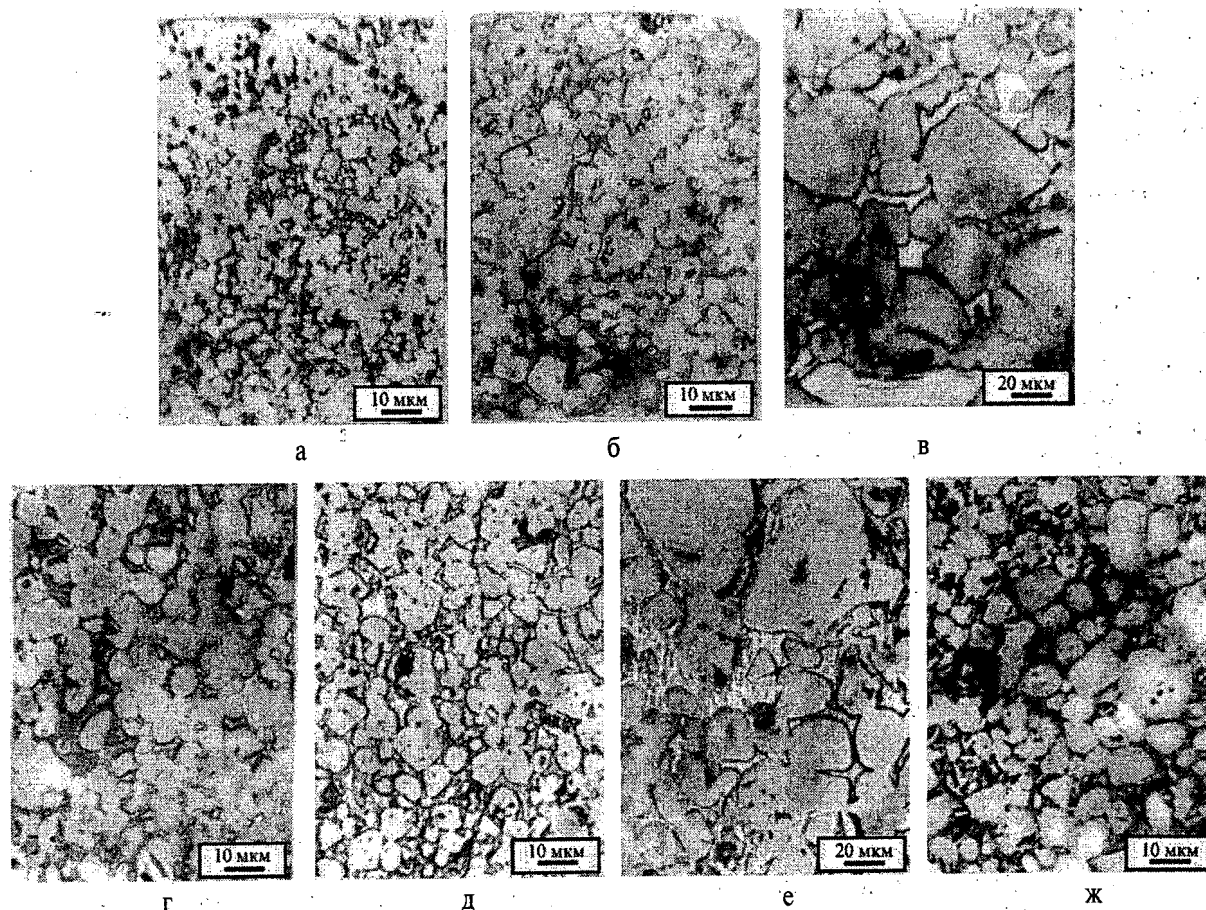


Рис. 3. Микроструктура сплавов при спекании TiC-NiTi: а) температура спекания 1300 °С; время размола 24 ч; б) температура спекания 1400 °С, время размола 24 ч; в) температура спекания 1350 °С, время размола 10 ч; г) температура спекания 1300 °С, время размола 72 ч; д), е) температура спекания 1350 °С, время размола 72 ч; ж) температура спекания 1400 °С, время размола 72 ч.

имеет равномерное распределение в матрице (рис. 3). Наблюдаются поры. Равномерность распределения карбидов при этом не нарушается. Получено распределение карбидных зерен по размерам.

При определении коэффициента усадки образцов K_y , спеченных при 1400 °С в течение 3,6 кс, обнаружено (рис. 4), что наибольший K_y у образцов с 72 ч совместного размола смеси. У образцов с 96 ч размола и далее K_y резко снижается.

Таким образом, особенности кристаллического строения промежуточных фаз, формирующихся на каждой стадии технологического процесса, оказывают влияние на поведение порошков на последующих стадиях. Различия в дефектности структуры порошков после размола обуславливают, по-видимому, разный характер процесса спекания и особенности формирования микроструктуры сплавов и, соответственно, различие в их свойствах. В частности, отмечено влияние предистории изготовления спеченных сплавов TiC-NiTi на их микроструктуру (распределение зерен по размеру и стереологические характеристики). Высокотемпературная карбидизация может также способствовать образованию сегрегаций примесей в приграничных зонах. Повышение темпера-

туры карбидизации титана способствует образованию сегрегации в приграничных прослойках.

Очевидно, термообработка (спекание) молотого в процессе изготовления смеси порошка карбида титана ни по длительности, ни по температурным условиям недостаточна для полного снятия искажений решетки и возврата ширины рентгеновских линий (420) порошка карбида титана в исходное состояние. Следовательно, обычным спеканием по режимам, принятым в производстве, нельзя получить сплавы с карбидной фазой совершенной структуры.

Получение мелкодисперсных порошков карбида титана реакционным спеканием позволяет значительно снизить температуру процесса спекания по сравнению с обычной технологией. Результаты рентгеноструктурного анализа позволили установить зависимость увеличения ширины рентгеновской линии (420) TiC от температуры.

Таким образом, применение рентгеноструктурного анализа к исследованию материалов твердосплавного производства на разных стадиях технологического процесса позволяет установить зависимость структуры порошков от различных стадий технологического процесса и выбрать оптимальные режимы их изготовления.

Особенности структуры TiC и NiTi, их склонность к образованию специальных дефектов и способность к пластической деформации – это те факторы, которые определяют поведение сплавов в процессе их изготовления и эксплуатации.

Выводы

1. Отработана методика рентгенографических исследований структурных изменений исходных порошков, полуфабрикатов и спеченных твердых сплавов TiC-NiTi на различных стадиях технологического процесса изготовления.

2. Показано, что изготовление карбида титана реакционным спеканием приводит к получению исходных порошков для изготовления твердых сплавов с меньшими дефектами кристаллической структуры.

3. Установлено влияние предьстории изготовления спеченных сплавов TiC-NiTi на их микроструктуру – распределение зерен по размеру и стереологические характеристики во взаимосвязи с субмикроструктурой как на стадии получения порошков, так и при всех последующих стадиях тех-

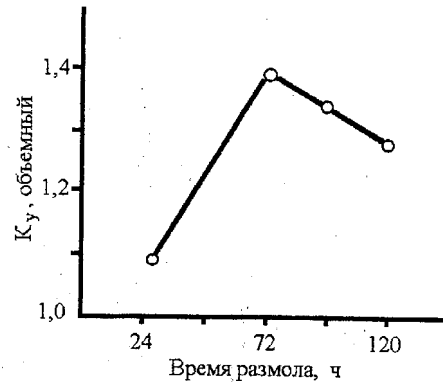


Рис. 4. Зависимость объемного коэффициента усадки от времени размола

нологического процесса. Проведены исследования структуры и свойств сплава TiC-NiTi.

4. Установлено, что особенности кристаллического строения промежуточных фаз, формирующихся на каждой стадии технологического процесса, оказывают влияние на поведение порошков на последующих стадиях технологического процесса изготовления твердого сплава TiC-NiTi.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачева Т.Б. Рентгенография твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 205 с.
2. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
3. Fryt E.M. Defect mobility in TiC_{1-x} at high temperatures // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 101. – № 11. – P. 437–443.
4. Graeve O.A., Munir Z.A. The effect of an electric field on the microstructural development during combustion synthesis of TiNi-TiC composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 340. – № 1–2. – P. 79–87.
5. Вишняков Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов. – М.: Металлургия, 1975. – 327 с.

6. Васильев Д.М., Трофимов В.В. Современное состояние рентгеновского способа определения макроизображений // *Заводская лаборатория*, 1984. – № 7. – С. 20–29.
7. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 389 с.
8. Свердлов Б.М., Фукс М.Я. Особенности остаточных напряжений в поверхностном слое шлифованных изделий из гетерогенных материалов // *Поверхность. Физика, химия, механика*. – 1984. – № 8. – С. 130–135.
9. Гусев А.Н., Корнилов В.С. Газохроматографическое определение азота и кислорода в тугоплавких материалах // *Заводская лаборатория*. – 1975. – № 8. – С. 9–22.
10. Lee H.C., Gurland I. Hardness and deformation of cemented carbides // *Mat. Sci. Engineering*. – 1978. – V. 33. – № 2. – P. 125–133.