

УДК 502.572:656

П.В. Бурков

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ДЕФОРМАЦИИ ПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ КАРБОТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Совершенство кристаллической структуры порошков титана и карбида титана существенно зависит от технологических режимов их получения. [1] 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 структурных изменений: деформация кристаллической структуры, приводящая к дроблению кристаллов, дислокационным сдвиговым деформациям с сохранением остаточных микрискажений; 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, 3-5].

Материал и методика эксперимента. Все структурные характеристики получены по известным методикам [6-9]. Содержание кислорода и азота определяли газохроматографическим методом. исследование фазового состава и структуры параметров порошковых образцов TiC проводилась на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 на $CuK\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.[10].

Структурные характеристики: параметр кристаллической решетки (a), содержание связанного ($C_{\text{связ}}$) и свободного ($C_{\text{своб}}$) углерода, кислорода O_{Σ} и азота N_{Σ} , удельная поверхность карбидов $S_{\text{уд}}$ 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) [9].

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 температуре 1673 К.

Полученные образцы подвергали рентгеност-

Таблица 1. Характеристики порошков карбида титана, полученных карботермическим методом

Способ получения TiC	a , нм	$C_{\text{связ}}$	$C_{\text{своб}}$	O_{Σ}	N_{Σ}	$S_{\text{уд}} \cdot 10^3$, $\text{м}^2/\text{кг}$
		мас.%				
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

руктурным и металлографическим исследованиям. По металлографическим данным в соответствии с методикой, разработанной в [11], рассчитаны средние размеры карбидного зерна (d).

Результаты и обсуждение. По общей концентрации кислорода и азота карботермические порошки характеризуются более высокими значениями.

Наибольшей дефектностью 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 ре-

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.

Установлено, что наблюдаемое в результате размола уширение линий порошков TiC обусловлено малыми размерами областей когерентного рассеяния и напряжениями в кристаллической решетке, которые изменялись в зависимости от длительности размола.

В табл. 2 приведены эффективные размеры области когерентного рассеяния (ОКР) в молотых порошках TiC.

Исследования размеров кристаллов свидетельствуют об их изотропности в разных направлениях.

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.

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 вибропомола размер блоков уменьшается одинаково для направлений <111> и <100> (рис.2).

Степень анизотропии микродеформаций оценивалась величиной $\left\langle \sqrt{\varepsilon_5^2} \right\rangle_{(111)} / \left\langle \sqrt{\varepsilon_5^2} \right\rangle_{(100)}$,

Время размола, ч	D , нм	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^3$	$\beta \cdot 10^3$
Исходный	60	5,4	7,2
72	40	2,0	11,2
132	34	2,1	15,1

шеткой 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

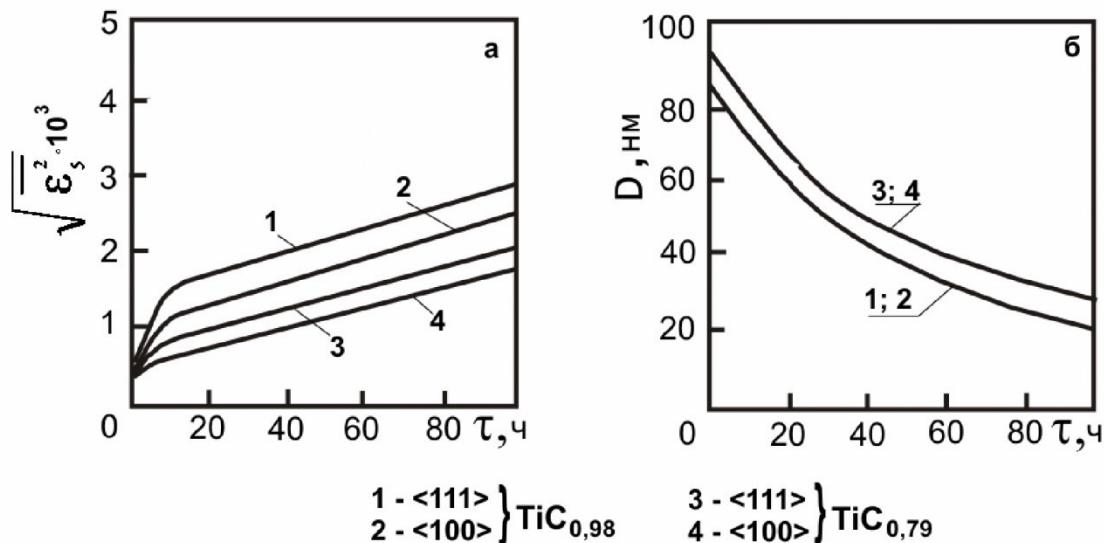


Рис.1. Зависимость среднеквадратичных деформаций $\sqrt{\varepsilon_5^2}$ (а) и размера блоков D (б) от времени размола порошков TiC с различным содержанием углерода

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.

Выводы

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 обусловливают, по-видимому, разный характер процесса спекания и особенности

формирования микроструктуры сплавов и, соответственно, различие в их свойствах.

В частности, отмечено влияние предыстории 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 температуры 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.

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.101-103. №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. Бурков П.В. Рентгенографические исследования структурных изменений твердых сплавов TiC-NiTi на разных стадиях технологического процесса // Известия Томского политехнического университета. 2004. т.307. №1. С. 113-118.
6. Вишняков Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов. М.: Металлургия, 1975. 327 с.
7. Васильев Д.М., Трофимов В.В. Современное состояние рентгеновского способа определения макроизображений // Заводская лаборатория. 1984. №7. С. 20-29.
8. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 389 с.
9. Свердлова 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.
10. Гусев А.Н., Корнилов В.С. Газохроматографическое определение азота и кислорода в тугоплавких материалах // Заводская лаборатория. 1975. №8. С. 9-22.
11. Lee H.C., Gurland I. Hardness and deformation of cemented carbides // Mat. S. Engineering. 1978. Vol.33. №2. P. 125-133.

□ Автор статьи:

Бурков

Петр Владимирович

- канд.техн.наук, с.н.с., зав. каф.
горно-шахтного оборудования Юр-
гинского технологического институ-
та (филиал ТПУ)

Email: burkovpv@mail.ru