

ПРЕСУВАННЯ КЕРМЕТІВ

НАУКОВА РОБОТА НА ТЕМУ «РОЗРАХУНОК ТА ПРЕСУВАННЯ ВАЖКОТОПКИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ КЕРМЕТІВ ВИСОКИХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК»

АНОТАЦІЯ
студентської наукової роботи
під шифром «Пресування керметів»

Наукова робота обсягом 32 сторінок, містить 28 рисунків, 4 таблиці.

Актуальність. Нові етапи розвитку техніки та реалізація наукових відкриттів вимагають створення матеріалів, що відповідають підвищеним вимогам - легкі, високоміцних, жароміцних - таких як кермети. Кермети повинні були забезпечити роботу машин і апаратів сучасної техніки при підвищених температурах, напругах і швидкостях, тому що очікувалося, що вони успадкують високу міцність кераміки, і в'язкість металу.

Метою роботи є отримання керметів за допомогою процесу пресування в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС) з високими експлуатаційними властивостями.

Неметалічні речовини надають керметам необхідні експлуатаційні властивості - твердість, жароміцність і зносостійкість, металева фаза забезпечує виробам необхідну міцність і пластичність. Залежно від властивостей складові кермети використовуються в різних областях техніки. Ті самі кермети можуть застосовуватися для різних цілей. Однак по властивостях і призначенню можна виділити наступні основні види керметів: жароміцні, високозносостійкі, висококорозійностійкі, зі спеціальними електрофізичними властивостями.

Завдання наукової роботи – розрахувати та провести процес пресування з встановленням необхідних параметрів тиску пресування та швидкості навантаження. Розробити оптимальні порошкові СВС-суміші та визначити структури та властивості отриманих матеріалів методом пресування.

ПРЕСУВАННЯ, КЕРМЕТИ, ВИСОКОЗНОСОСТІЙКІ, СИНТЕЗ, ТИСК, ШВИДКІСТЬ НАВАНТАЖЕННЯ, РЕНТГЕНІВСЬКИЙ АНАЛІЗ, ІНТЕРМЕТАЛІД, МІКРОСТРУКТУРА, ФАЗОУТВОРЕННЯ.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1 Пресування важкотопких матеріалів на базі титану для отримання керметів в умовах СВС	5
2 Експериментальна частина	7
2.1 Термодинамічний аналіз	7
2.2 Методика проведення експериментів	8
3 Результати експериментів	13
3.1 Система Ti + W	13
3.2 Система Ti + Mo	17
3.3 Система Ti + Ni	23
ВИСНОВОК	30
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	31

ВСТУП

Розвиток нових галузей техніки, інтенсифікація існуючих технологічних процесів вимагають створення нових матеріалів, що володіють високими значеннями твердості і зносостійкості, великою міцністю і хімічною інертністю при високих температурах, а також високоефективних технологій їх отримання.

Вельми перспективним для створення таких матеріалів виявився метод СВС, відкритий А.Г. Мержановим, И.П. Боровинской і В.М. Шкиро в 1967 році [1]. Він є особливою формою горіння в сумішах хімічних елементів і з'єднань, що приводить до утворення тугоплавких неорганічних матеріалів, при цьому, завдяки високій температурі синтезу і великим швидкостям реакцій, кінцеві продукти володіють хорошою чистотою і структурною однорідністю.

Дослідження в області СВС виявилися настільки продуктивними, що до теперішнього часу виник ряд науково-технічних напрямів, відмінних між собою задачами досліджень і способами їх рішення.

Одним з найважливіших напрямів з'явилося силове СВС-компактування, за допомогою якого можна одержувати різні твердосплавні матеріали і вироби.

Один з найекономічніших способів оформлення керамічних виробів з порошків є пресування. Під впливом тиску в прес-формі одержують достатньо міцну заготівлю, що моделює готовий виріб. Під дією зовнішнього зусилля формується шар з густиною упаковки.

Порошки для пресування (прес-порошки) повинні володіти достатньою текучістю, міцністю зерен, визначеними гранулометричним складом і насипною масою.

1 ПРЕСУВАННЯ ВАЖКОТОПКИХ МАТЕРІАЛІВ НА БАЗІ ТИТАНУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ КЕРМЕТІВ В УМОВАХ СВС

Нові етапи розвитку техніки і реалізація наукових відкриттів вимагають створення матеріалів, відповідних підвищеним вимогам - легких, високоміцних, жароміцних - таких як кермети. Кермети повинні були забезпечити роботу машин і апаратів сучасної техніки при підвищених температурах, напругах і швидкостях, оскільки очікувалося, що вони успадковуватимуть високу міцність кераміки, і в'язкість металу.[1]

Кермети - це композиції однієї або декількох керамічних фаз з металами або металевими сплавами, володіючі комплексом властивостей, не властивих початковим компонентам. Композиції, в яких керамічна фаза поліпшує властивості металів і сплавів, відносяться до дисперснозміцнених матеріалів (інфракерметам), а композиції, в яких властивості кераміки поліпшені металами і сплавами, - до ультракерметам. Металеві зерна інфракерметов містять дисперсні включення керамічної фази або голчасту керамічну фазу, розташовану в сусідніх зернах. В ультракерметах включення металевої фази знаходяться в керамічних зернах або на межі стику трьох зерен.

Кермети можна представити у вигляді наступних структурних типів:

- зерна металевої складової рівномірно розподілені в керамічній матриці;
- зерна кераміки зв'язані металом;
- металева і керамічна складові безперервні.

Неметалічна складова керметов може бути як оксидом, так і безкисневим тугоплавким з'єднанням. У зв'язку з цим кермети підрозділяють на наступні групи:

- оксидні (оксид-метал);
- карбідні (карбід-метал);
- нітридні (нітрид-метал);
- борідні (борід-метал).

Неметалічні речовини додають керметам експлуатаційні властивості — твердість, жароміцність і зносостійкість. Металева фаза об'єднує тверді частинки у керметі в єдиний матеріал, забезпечуючи виробам необхідну міцність і пластичність. Тому властивості керметів залежать від властивостей металу, кераміки, об'ємного їх співвідношення і адгезії між ними (зчеплення на межі фаз). [2]

Можна представити три типи утворення міцного хімічного зв'язку між фазами в керметах:

- за рахунок атомів однієї фази, що знаходиться в розчині іншої фази;
- за рахунок атомів в розчинах обох співіснуючих фаз;
- між атомами, що знаходяться в сусідніх фазах.

Якщо між фазами здійснюється чисто механічне зчеплення, то властивості міцності такої композиції мінімальні; їх відносять до гетеро фазних сумішей, а не до керметів.

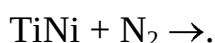
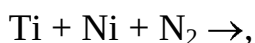
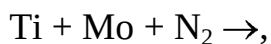
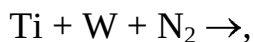
Залежно від властивостей складових кермети використовуються в різних областях техніки. Одні і ті ж кермети можуть застосовуватися для різних цілей. Проте за властивостями і призначенням можна виділити наступні основні види керметів:

- жароміцні;
- високозносостійкі;
- висококорозійностійкі;
- із спеціальними електрофізичними властивостями. [3]

Подальші успіхи в області створення керметів можливі при використанні нових методів синтезу. Прогрес можливий в результаті використання дисперсної сировини, застосування методів приготування сумішей, що забезпечують гомогенний розподіл компонентів.

2 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для синтезу керметів були вибрані наступні системи початкових компонентів:



Шихти готували з порошків титана марки ПТМ, нікелю марки ПНЕ-1, порошок вольфраму дрібний і порошок молібдену, мідь мазка ПМА, сажі марки ПМ-15ТС. Порошкоподібні компоненти змішували в сталевих кульових млинах в етиловому технічному спирті або в повітряному середовищі. Як атмосфера синтезу була вибрана реакційна атмосфера азоту.

2.1 Термодинамічний аналіз

Термодинамічна можливість протікання хімічних реакцій у вибраних системах була досліджена за допомогою програми THERMO (табл. 2.1).

Для порівняння представлена температура плавлення елементів і з'єднань, що зустрічаються в отриманих рівняннях реакцій.

Як видно з таблиці, в системі $\text{Ti} + \text{W}$ нітрид титана утворюватиметься в розплавленому вигляді, а у разі збільшення змісту твердого горючого реагенту (титана) до 2 молей, температура у фронті горіння вище за температуру плавлення вольфраму.

В системі $\text{Ti} + \text{Mo}$ у разі збільшення змісту титана до 2 молів температура фронту горіння так само вище за температури плавлення нітридної і металеві складових. Проте, у разі співвідношення твердих компонентів шихти 1моль/1моль, енергії, що виділилася в результаті взаємодії титана з азотом, не досить для підтримки утворився нітриду в розплавленому стані.

Таблиця 2.1 – Результати термодинамічного аналізу

Рівняння реакції	$t_{\text{гор.}}, ^\circ\text{C}$
$\text{Ti} + \text{W} + 1/2\text{N}_2 = \text{TiN}(\text{л}) + \text{W}$	3032
$2\text{Ti} + \text{W} + \text{N}_2 = 2\text{TiN}(\text{л}) + \text{W}(\text{л})$	3422
$\text{Ti} + \text{Mo} + 1/2\text{N}_2 = \text{TiN} + \text{Mo}(\text{л})$	2739
$2\text{Ti} + \text{Mo} + \text{N}_2 = 2\text{TiN}(\text{л}) + \text{Mo}(\text{л})$	3297
$0,45\text{Ti} + 0,55\text{Ni} + \text{N}_2 \rightarrow \text{TiN} + \text{Ni}_3\text{Ti}(\text{л})$	2356
$0,45\text{Ti} + 0,55\text{Ni} + \text{N}_2 \rightarrow \text{TiN} + \text{Ni}(\text{л})$	2795
$\text{TiNi} + 1/2\text{N}_2 = \text{TiN} + \text{Ni}_3\text{Ti}(\text{л})$	2402
$\text{TiNi} + 1/2\text{N}_2 = \text{TiN} + \text{Ni}(\text{л})$	2738

В системах $\text{Ti} + \text{Ni}$ і TiNi так само очікується утворення нітриду в твердому стані. Так само в цих системах можлива утворення інтерметаліда Ni_3Ti у разі надлишку газоподібного реагенту (азоту) у фронті горіння. При цьому температура фронту горіння знизиться на 300 - 450 $^\circ\text{C}$.

2.2 Методика проведення експериментів

Змішування порошків проводилося в барабанному млині протягом 2 - 4 годин залежно від маси шихти. Співвідношення компонентів вибиралося за наслідками попередніх дослідів; у випадку, якщо синтез системи проводився вперше, розрахунок співвідношення масових часток компонентів проводився по рівняннях передбачуваних реакцій з азотом, отриманих за допомогою програми THERMO.

Підготовлену таким чином шихту зважували на електронних терезах, і суміш вибраної маси засипали в прес-форму. Для компактування початкових заготівель застосовувався прес ПСУ-125. Діапазон тиску пресування складав 265 - 1250 кГс/см^2 , швидкість навантаження контролювалася уручну і підтримувалася в діапазоні 10 - 50 кГс/с в цілях більш рівномірного розподілу тиску пресування за об'ємом заготівки.

У випадку якщо висота заготівлі перевищувала діаметр, здійснювалося двостороннє пресування по наступній схемі: на першому етапі досягалася

половина тиску, що вимагається, пресування (рис. 2.1а), потім дно прес-форми замінювалося на більш високе (рис. 2.1б), і пресування тривало до досягнення потрібного тиску.

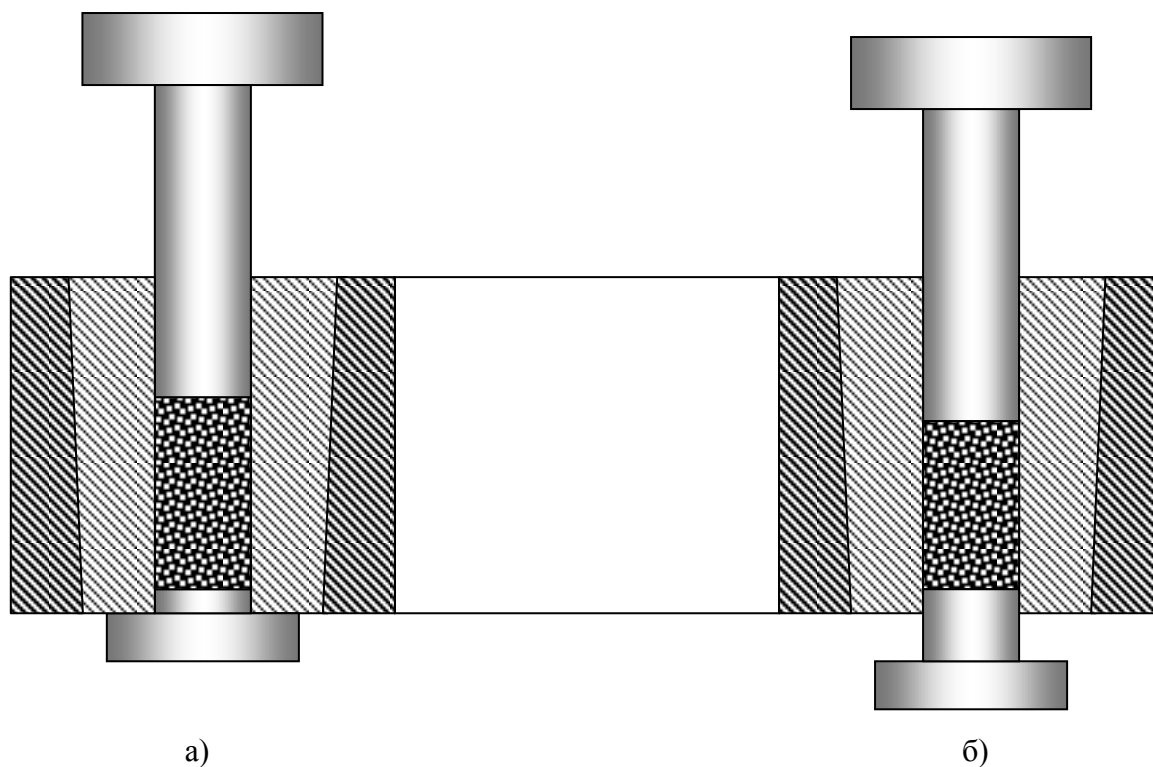


Рисунок 2.1 – Схема двостороннього пресування.

Після закінчення процедури пресування проводився контроль пористості заготівель. Пористість визначали по формулі:

$$П = [1 - (M / V)(\%A / \rho_A + \%B / \rho_B)] 100 \%;$$
 (2.1)

де M - маса заготівлі (г), визначувана зважуванням на електронних терезах з точністю до 0,01 грама; V - об'єм циліндрової заготівлі (см^3), визначуваний вимірюванням штангенциркулем діаметра і висоти; $\%A$ $\%B$ – відсоткове співвідношення по масі металів в шихті; ρ_A , ρ_B - теоретична густина металів (г/см^3).

Схема установки для синтезу керметів приведена на рисунку 2.2.

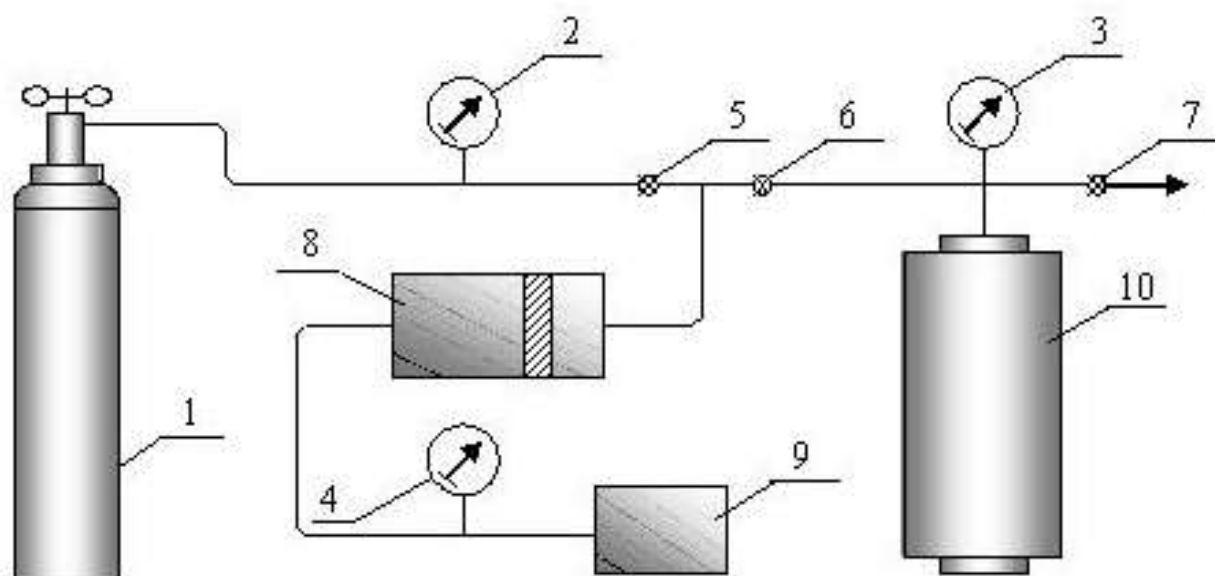


Рисунок 2.2 – Схема установки: 1 – балон з N_2 ; 2 – манометр газової системи; 3 – манометр високого тиску; 4 – манометр масляної системи; 5, 6, 7 – вентилі; 8 – мультиплікатор; 9 – насосна станція; 10 – реактор високого тиску ВД-4.

Синтез проводили в реакторі високого тиску ВД-4. Заготівки поміщали в графітний стакан, заповнюючи вільний простір стакана інертною засипкою (BN або SiO_2). На верхній перетин заготівки насипали шар 1,0 см реакційної засипки (бір сірий), зверху насипали шар порошку 15-20 грам для ініціації. Графітний стакан поміщали вертикально в реактор; вільний простір реактора заповнювали металевими болванками на 60 % об'єму.

Вольфрамову спіраль для електричного підпалу навивали довгій 50-70 см з діаметром витка 4-5 мм і надягали на електрозведення затвора реактора високого тиску так, щоб спіраль торкалася ініціюючого шару (рис. 2.3).

В реакторі за допомогою мультиплікатора створювали робочий тиск 10 - 100 МПа залежно від характеристик шихти. Ініціацію синтезу проводили електричним імпульсом (40 - 60 В, 40 - 60 А) протягом часу, необхідного для ініціації горіння (не менш 2 секунди). Початок горіння визначали по різкому підвищенню тиску в реакторі (для деяких систем - до 51 МПа.). Через 10-15 хвилин після початку горіння включали пристрій

охолодження стін реактора проточною водою. Коли тиск в реакторі опускався до початкового, при якому проводили ініціацію, тиск скидали. Протягом подальших 20 хвилин реактору давали остигнути, після цього розкривали і вивантажували графітний стакан з синтезованим зразком.

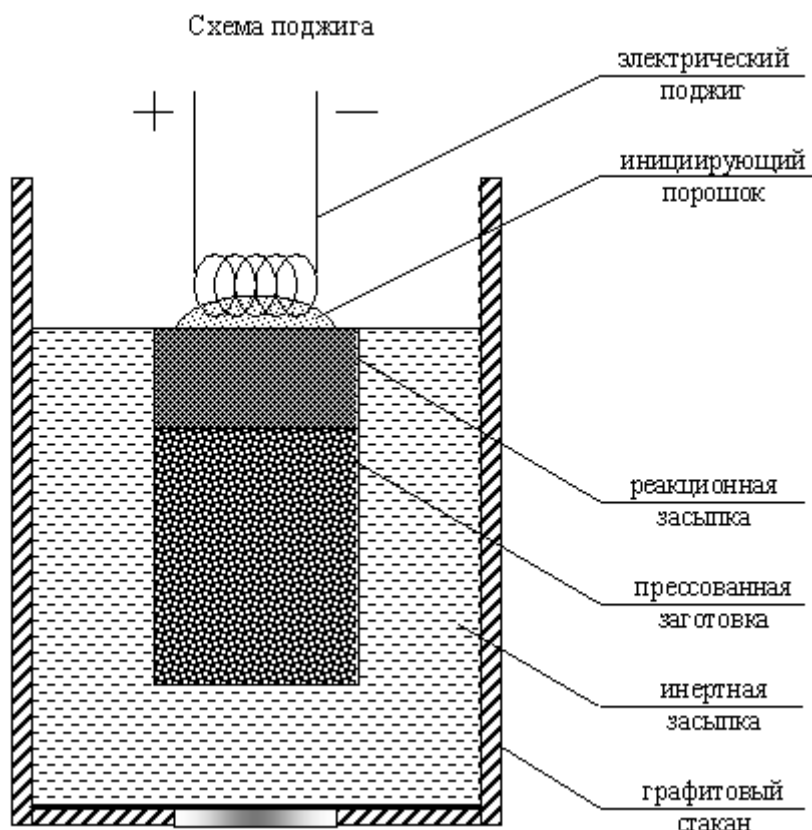


Рисунок 2.3 – Схема підпалення

Початковий етап роботи з вибраними складами полягав в підборі режимів синтезу і відробітку технології отримання зразків, що задовольняють вимогам по збереженню пропорцій, відсутності оплавлення, однорідності за об'ємом. Вар'юєними параметрами синтезу були: співвідношення твердих компонентів по масі %; діаметр заготовлі d , см; тиск пресування початкових заготовітель F , кгс/см²; тиск азоту в реакторі P , МПа; наявність і властивості теплоізоляцій інертного обсыпання (без обсыпання, BN, SiO₂ дрібний, хім. пекти B/BN).

Після серії експериментів зупинилися на режимах, представлених в таблиці 2.2.

Подальші роботи з отриманими зразками полягали в наступному:

- дослідження рентгенофазового складу на установці Дрон – 3;
- рентгенівський мікроаналіз за допомогою установки JEOL EMA (Японія);
- дослідження мікроструктури зразків на мікроскопі NEOPHOT – 21;
- термогравіметрія за допомогою приладу TAG24 S24 SETARAM (Франція);
- тривалий відпал в електропечі.

Так само для деяких складів був проведений гарт фронту горіння в процесі синтезу шляхом різкого скидання тиску реакційного газу.

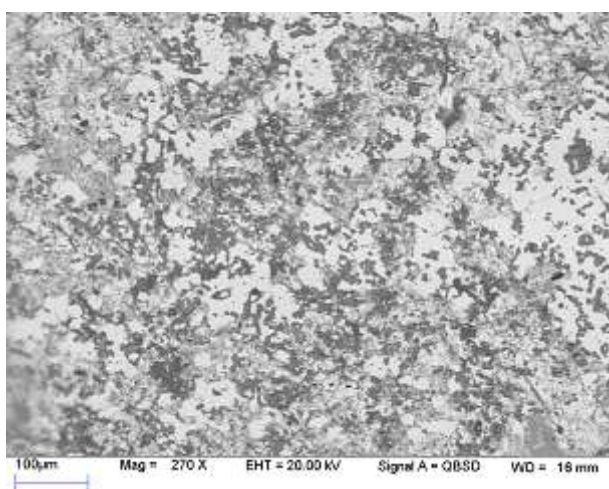
Таблиця 2.2 – Параметри вибраних режимів синтезу керметів

Початкові компоненти	Кінцеві продукти	d, см	F, кГс/см ²	P, МПа	Обсипання
Ti + W	TiN + W	30	265	100	BN
Ti + W	TiN + W	40	826	100	SiO ₂
2Ti + W	TiN + W	30	832	100	BN
Ti + Mo	TiN + Mo	30	265	100	BN
Ti + Mo	TiN + Mo + Mo ₂ N	30	442	100	BN
Ti + Mo	TiN + Mo + Mo ₂ N	30	707	100	BN
Ti + Mo	TiN + Mo + Mo ₂ N	30	987	100	BN
2Ti + Mo	TiN + Mo	30	265	80	BN
2Ti + Mo	TiN + Mo	30	442	80	BN
2Ti + Mo	TiN + Mo	30	707	80	BN
2Ti + Mo	TiN + Mo + Mo ₂ N	30	987	80	BN
5Ti + Ni	TiN + NiTi	30	885	100	30B/70BN
2Ti + 3Ni	TiN + Ni ₃ Ti + Ni-Ti тв. p-p	30	1770	50	SiO ₂
NiTi	TiN + Ni-Ti тв. p-p	30	1150	10	б/о
NiTi + Ni	TiN + Ni-Ti тв. p-p	30	1770	10	SiO ₂

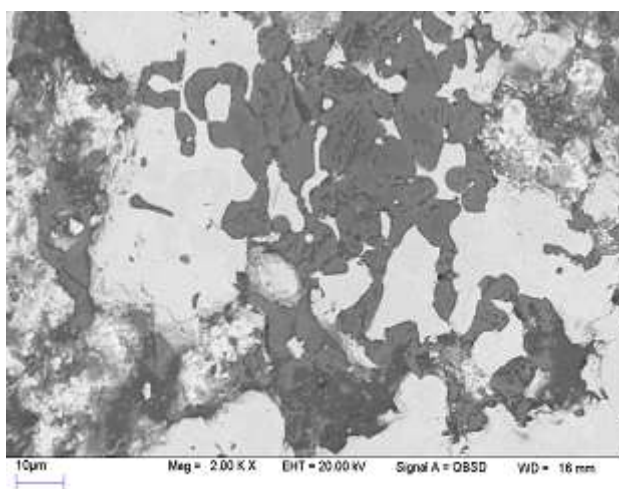
3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРЕМЕНТІВ

3.1 Система Ti + W

Дослідження мікроструктури керметів починалося з аналізу зображень, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроаналізатора JEOL ЕМА. Спочатку було проведено дослідження зразка системи Ti + W (діаметр 30 см), згорілого при тиску реакційного газу (азоту) $P = 100$ МПа в обсіпанні з BN. Після того, як заздалегідь підготовлений зразок був поміщений в робочу камеру аналізатора, і був створений необхідний для отримання чіткого зображення вакуум, почався пошук характерної ділянки мікроструктури зразка в режимі відображених електронів. В результаті була знайдена ділянка, на якій чітко є видимим дві фази, причому більш важкі елементи мають більш світлий колір (рис. 3.1 а, б).



а



б

Рисунок 3.1 – N + W, отримане в режимі відображених електронів

На наступному етапі дослідження зразка продовжилося в режимі повторних електронів. Як видно з рисунка 3.2, при перемиканні режиму якість зображення значно покращала, стали помітні пори і дрібні нерівності поверхні.

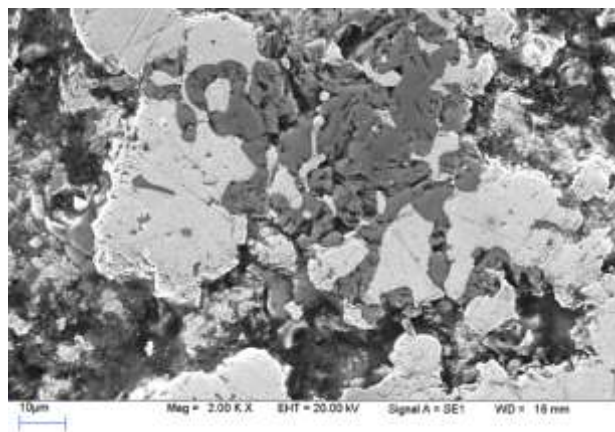
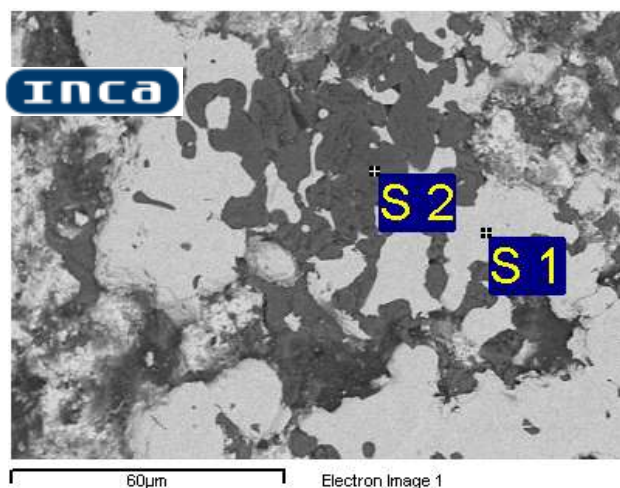


Рисунок 3.2 – Зображення кермету TiN + W, отримане в режимі вторинних електронів

В цьому режимі був проведений рентгенівський аналіз по вибраних крапках (рис. 3.3). Результати представлені у вигляді таблиці і картин розподілу елементів за зразком. Як і передбачалося, в світлій фазі знаходиться більш важкий елемент - вольфрам, а в більш темній фазі - титан і зв'язаний азот. Спираючись на дані рентгенофазового аналізу порошку, отриманого подрібненням невеликої частини даного зразка, можна сказати, що зразок дійсно є кермет на основі нитрида титана і вольфрамової зв'язки.

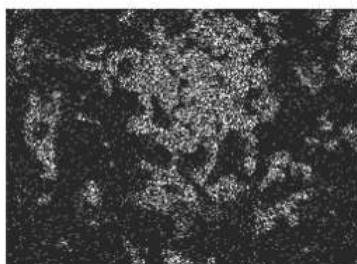


Spectrum	Ti	W	N	Total
S 1	1.77	98.23	0.00	100.00
S 2	53.79	1.38	44.83	100.00

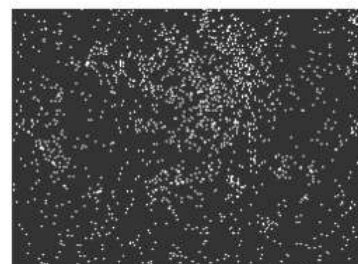
All results in Atomic Percent



W Lα1



Ti Kα1



N Kα1_2

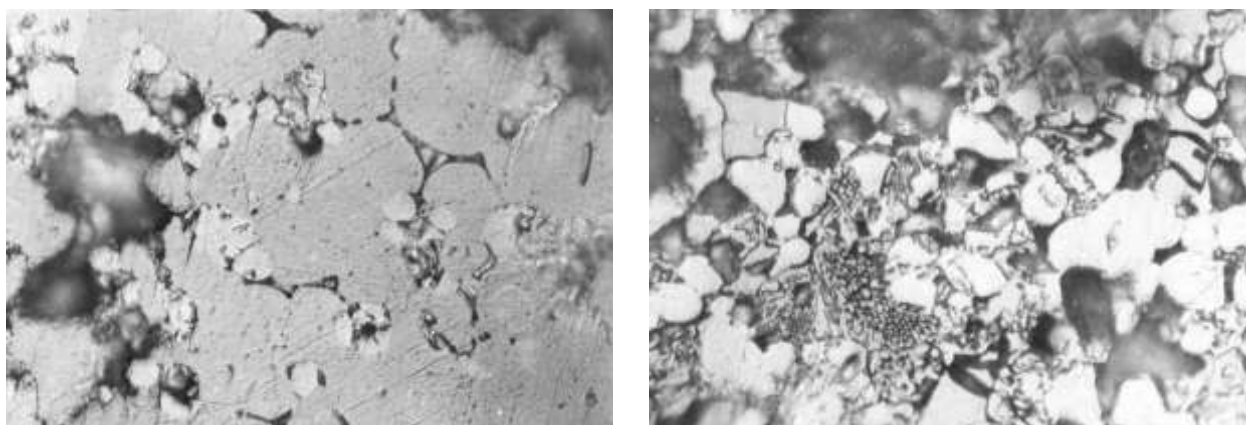
Рисунок 3.3 – Результати рентгенівського мікроаналізу кермету TiN +

W

Знаючи фазовий склад і розподіл фаз в отриманому керметі, можна провести аналіз процесу фазоутворення на основі фотографій мікроструктури зразків, отриманих за різних умов синтезу.

На рисунку 3.4 представлені фотографії мікроструктури краю і центру того ж зразка, який досліджувався на рентгенівському мікроаналізаторі. Мікроструктура центральної частини зразка є крупними зернами вольфраму округлої форми, на межах яких розташовані більш світлі і дрібні зерна нітриду титана. Структура кермету тут виглядає цілком рівноважною.

На відміну від центральної частини, структура краю зразка є невеликими зернами TiN і W , навкруги яких розташована фаза вольфраму, що містить мелкодисперсні частинки нітриду титана, схожі на краплі.



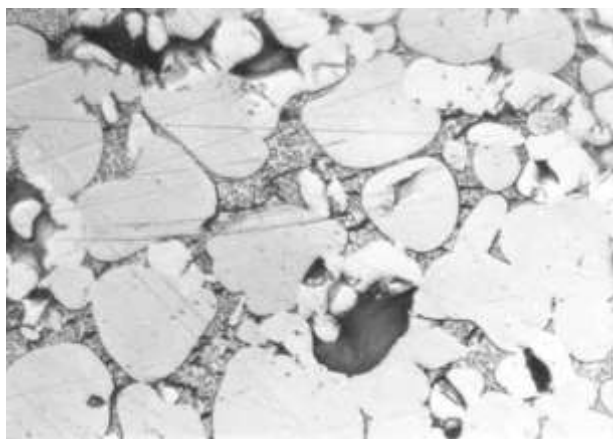
центр

край

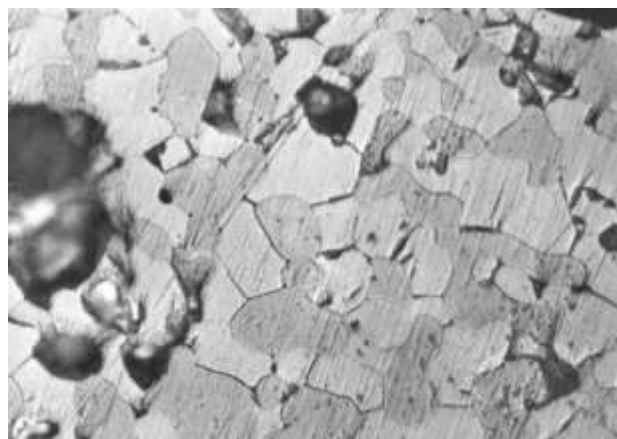
Рисунок 3.4 – Мікроструктура кермету $TiN + W$. $D = 30$ см, обсіпка – BN , $\times 1000$

На фотографії, представлений на рисунку 3.5, зображений проміжний стан мікроструктури системи $Ti + W$. Тут крупні темні зерна вольфраму оплавленої форми і більш дрібні світлі зерна нітриду титана розділені невеликим прошарком все тієї ж фази W з мелкодисперсними частинками TiN .

На відміну від попереднього, даний зразок перед синтезом мав більший діаметр (40 см проти 30) і обсіпання з дрібного SiO_2 (замість BN), має великі властивості теплоізоляції.



край



центр

Рисунок 3.5 – Мікроструктура кермету $\text{TiN} + \text{W}$. $d = 40$ см, обсіпання – SiO_2 кермету $2\text{TiN} + \text{W}$, $\times 1000$
Рисунок 3.6 – Мікроструктура дрібний, $\times 1000$

Розглянемо так само мікроструктуру кермету, в якому зміст твердого горючого реагенту (титана) збільшений в двічі в порівнянні з попередніми складами (2 моля Ti / 1 моль W). Тут темні округлі частинки - зерна вольфраму, більш світлі незграбні частинки - зерна TiN (рис. 3.6).

Зовнішній вигляд даної мікроструктури, а саме форма і розмір зерен, нагадує мікроструктуру матеріалу, що утворився з розплаву. Дані термодинамічного аналізу про те, що температура фронту горіння для даного складу початкових твердих реагентів (таблиця 2.1) вище за температуру плавлення кінцевих продуктів ($\text{TiN} + \text{W}$) підтверджують висновок про те, що мікроструктура кермету даного складу проходить етап кристалізації з розплаву.

Для вивчення поведінки керметів на повітрі при підвищених температурах проводилися модельні термогравиметричні і диференціально - термічні дослідження на приладі TAG24 S24 SETARAM. Він забезпечений симетричною двокамерною системою печей, яка дозволяє компенсувати виникаючі при нагріві теплові потоки і визначати зміну маси зразка. Швидкість нагріву і охолодження складала $2 - 50$ $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$. Дослідження показали, що кермет складу $\text{TiN} + \text{W}$ зберігає стійкість до окислення при підвищенні температури аж до 655 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.7). Після повного циклу нагрівання - охолодження вага зразка збільшувалася на 10% .

звернувшись до результатів попереднього термодинамічного розрахунку, згідно якому температура фронту горіння нижче за температуру плавлення нітриду і вище, ніж у молібдену. Унаслідок високих швидкостей згоряє шихти титан, що розплавився в зоні підігріву, не встигає утворювати більш крупні включення, а після взаємодії з азотом вже не має такої нагоди. В результаті після проходження фронту горіння матеріал є розплавом молібдену з рівномірно розподіленими в ньому твердими частинками нітриду титана.

При більшому збільшенні в режимі повторних електронів (рис. 3.8) можна помітити, що навкруги одних пір розташовуються частинки нітриду титана, тоді як інші знаходяться усередині фази, що містить метал - зв'язку. Можливо в останньому випадку це закрыта пора, що утворилася після попереднього пресування, і оскільки в ній не містилося достатньої кількості азоту для утворення нітриду титана, то титан розчиняється в молібдені.

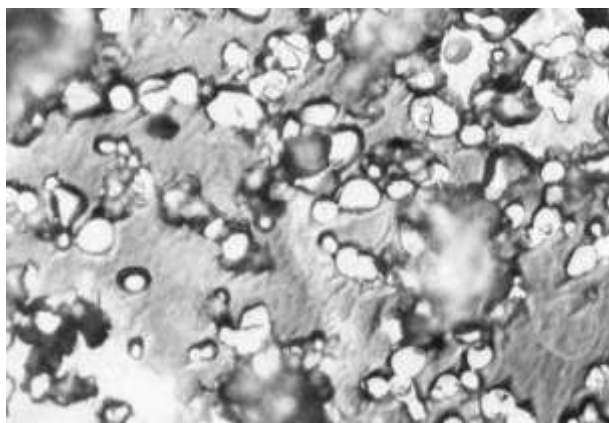
Проведений рентгенофазний аналіз зразків, синтезованих в різних умовах, виявив ще одну особливість даної системи. При рівному співвідношенні нітридоутворюючого металу (Ti) і металу - зв'язки (Mo) молібден при тиску пресування початкової суміші вище 265 кГс/см^2 утворює з'єднання з азотом і тим самим втрачає своє призначення зв'язуючого керамічну фазу елемента. Для співвідношення $2\text{Ti} + \text{Mo}$ цей поріг наступає при набагато більшому тиску (табл. 3.1). Відомо, що з'єднання Mo_2N при атмосферному тиску розкладається при температурі 1150°C , але при підвищеному тиску його одержували і при 1200°C . Отже, визначальним чинником в азотизації молібдену є знижена температура у фронті горіння.

Таблиця 3.1 – Результати рентгенофазного аналізу кермету системи Ti+Mo

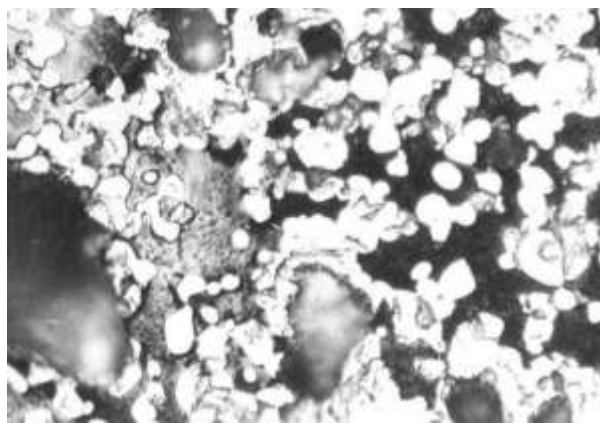
	265 кГс/см ²	442 кГс/см ²	707 кГс/см ²	987 кГс/см ²
TiN + Mo	—	Mo ₂ N	Mo ₂ N	Mo ₂ N
2TiN + Mo	—	—	—	Mo ₂ N

Дійсно, у разі збільшення змісту твердого реагенту (титана) і зменшення тиску пресування температура горіння значно збільшуватиметься в одному випадку за рахунок більшого екзотермічного ефекту, в іншому - за рахунок більш швидкої фільтрації газу-реагенту до зони горіння.

Дослідження фотографій мікроструктури отриманих керметів виявило також залежність утворення Mo_2N від відстані до краю зразка (рис. 3.9, 3.10).

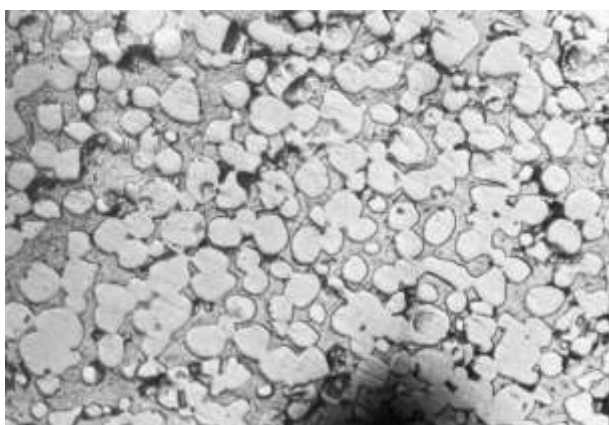


центр

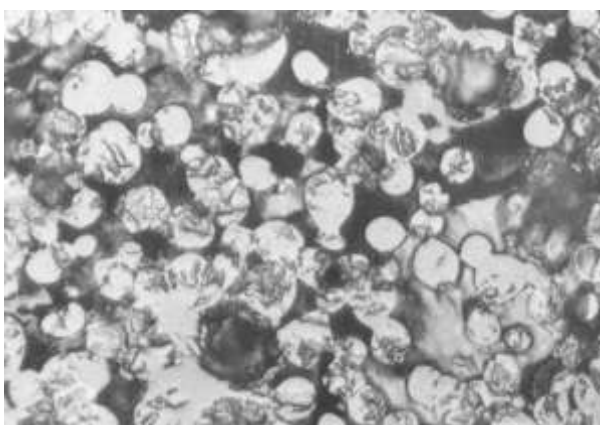


край

Рисунок 3.9 – Мікроструктура кермету $\text{TiN} + \text{Mo}$. $F = 442 \text{ кГс/см}^2$, обсипка – BN, $\times 1000$



центр



край

Рисунок 3.10 – Мікроструктура кермету $2\text{TiN} + \text{Mo}$, $\times 1000$

Тут світлі округлі частинки на фотографії - фаза нітриду титана; між ними - фаза молібдену і більш темна - фаза Mo_2N . Зменшення температури фронту горіння в при поверхневому шарі, що призводить до утворення нітриду молібдена, може бути пов'язано з його охолодженням потоком азоту, що фільтрується до центру зразка.

$F = 987 \text{ кГс/см}^2$, обсыпка – BN.

Але, виявляється, не тільки температура фронту горіння впливає на утворення нітриду молібдену, але і факт утворення Mo_2N впливає на теплові умови формування кермету.

Спочатку дана серія дослідів була задумана для того, щоб прослідити залежність кінцевої пористості виробу від питомого тиску пресування заготовлі. Несподівано для складу 1 моль Ti / 1 моль Mo залежність вийшла зростаючій. Причому про утруднену фільтрацію газу-реагенту всередину зразка у зв'язку з початковою пористістю, що зменшується, не може бути і мови, оскільки при співвідношенні початкових твердих компонентів 2 моля Ti / 1 моль Mo кінцева пористість зменшувалася (рис. 3.11).

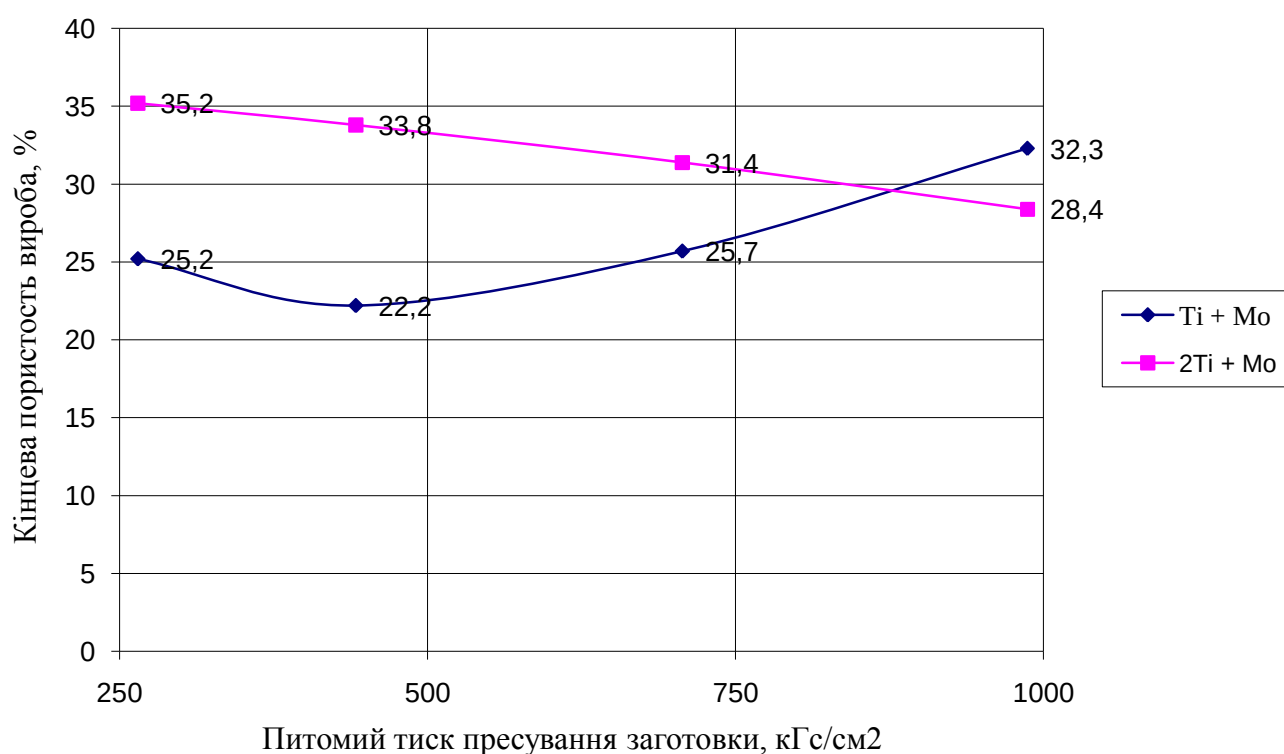
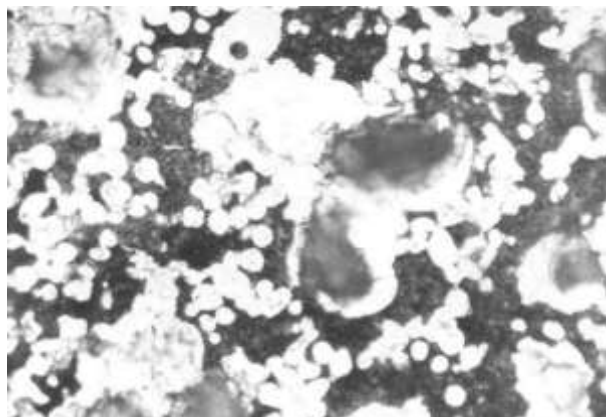
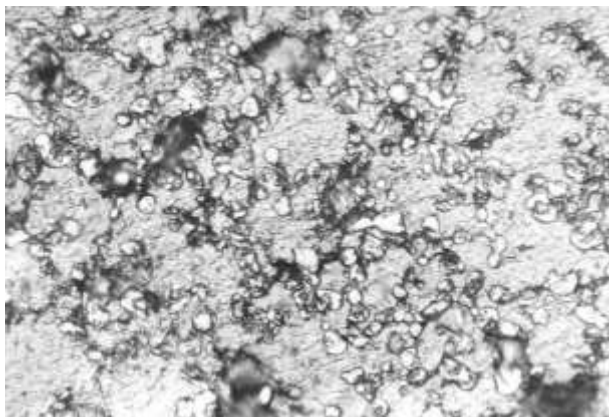


Рисунок 3.11 – Графік пористості кермету системи Ti + Mo

Фотографії мікроструктури, зроблені після відпалу в електричній печі (рис. 3.13), показують, що процес окислення відбувається через крізні пори з

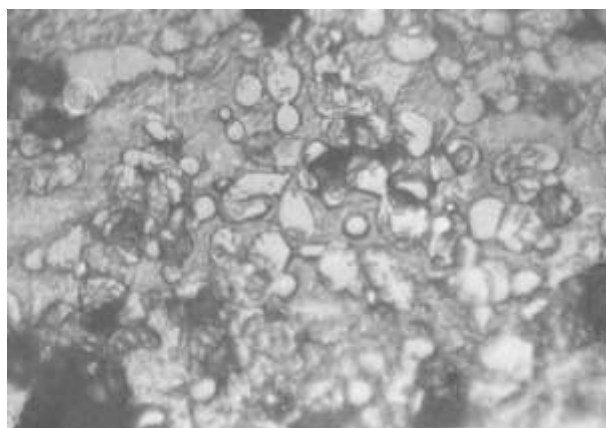
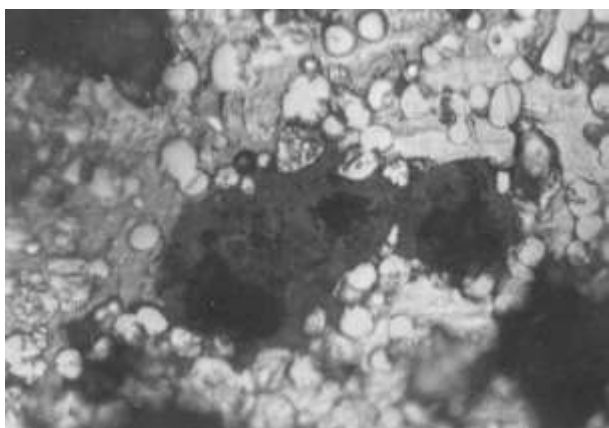
утворенням TiO_2 . Причому першим окислюється титан, розчинений в молібдені, а титан, зв'язаний в нітриді, зберігає стійкість набагато довше.



закалка

повільне остигання

Рисунок 3.12 – Мікроструктура кермету $\text{TiN} + \text{Mo}$. $F = 707 \text{ кГс/см}^2$, обсіпка – BN , $\times 1000$



$\text{TiN} + \text{Mo}$

$2\text{TiN} + \text{Mo}$

Рисунок 3.13 – Мікроструктура кермету системи $\text{Ti} + \text{Mo}$. 265 кГс/см^2 , обсіпка – BN , $\times 1000$

Термогравіметричне дослідження керметів системи $\text{TiN} + \text{Mo}$ (рис. 3.14) і $2\text{TiN} + \text{Mo}$ (рис. 3.15) виявили два екзотермічні піки при температурах 560°C і 700°C , що, можливо, пов'язано з окисненням розчиненого і зв'язаного титана. Приріст маси після повного циклу нагрівання - охолодження при максимальній температурі 950°C склав 5%, що значно менше ніж в системі $\text{Ti} + \text{W}$.

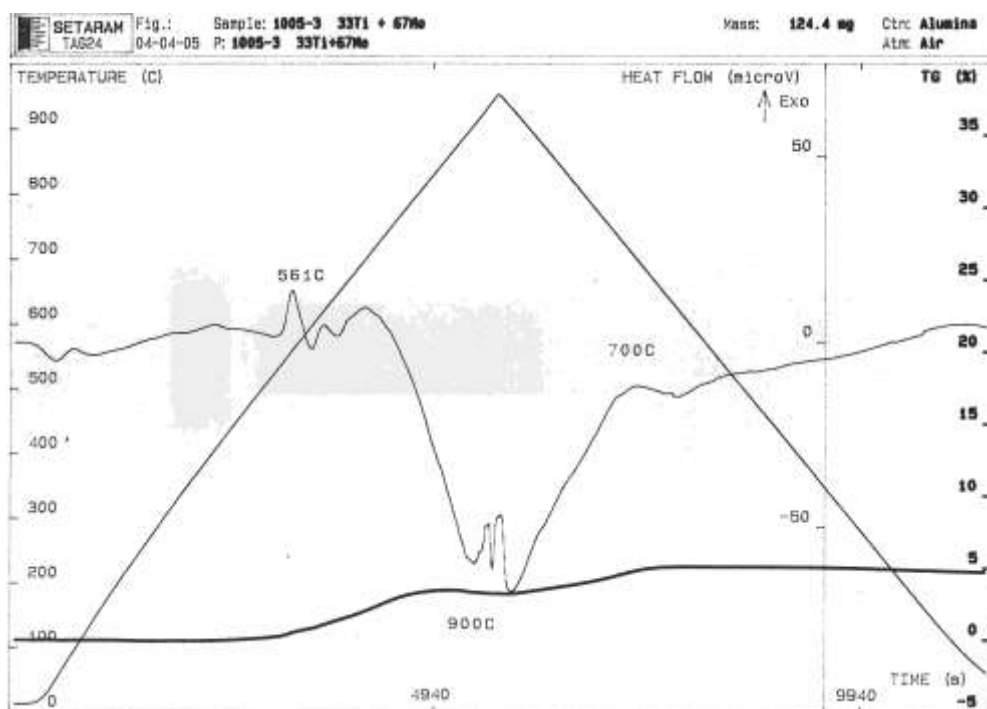


Рисунок 3.14 – Термогравиметричні дослідження кермету TiN + Mo.

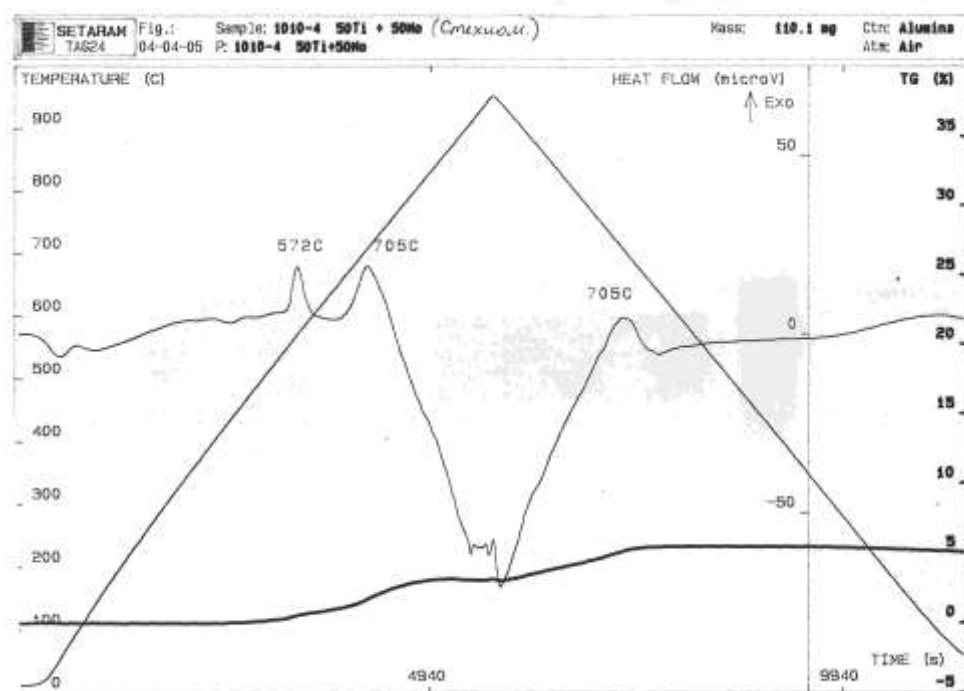


Рисунок 3.15 – Термогравиметричні дослідження кермету 2TiN + Mo.

3.3 Система Ti + Ni

Одним з об'єктів дослідження служив кермет TiN - Ni (NiTi, Ni₃Ti), як кінцевий продукт реакції. Початковими твердими реагентами для синтезу були Ni, Ti або інтерметалід NiTi.

Інтерес до структуро- і фазоутворенню в системі Ti + Ni виник після порівняльного аналізу мікроструктур керметів, отриманих в різних в різних режимах синтезу з різним співвідношенням початкових компонентів (рис. 3.16).

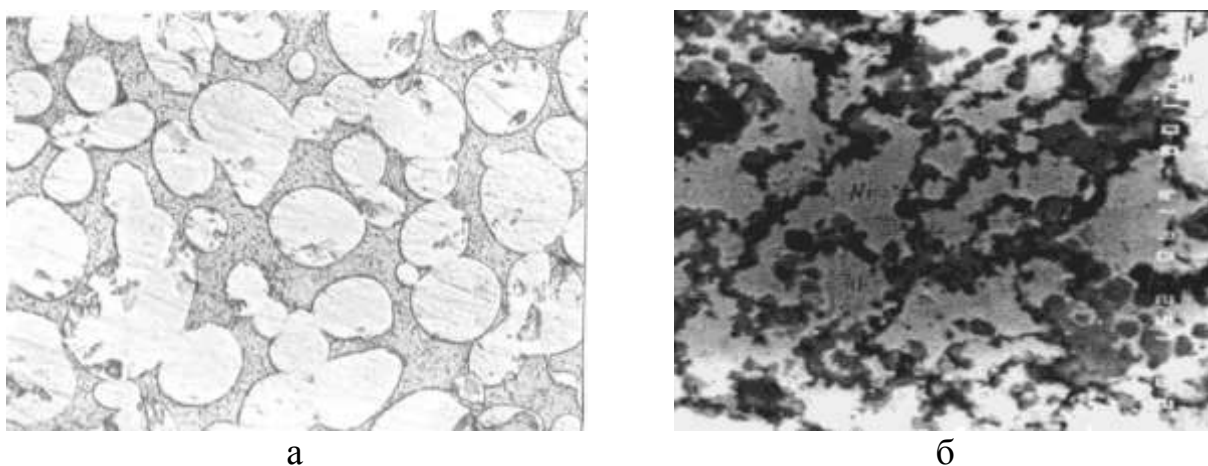


Рисунок 3.16 – Структуро- і газоутворення в системі Ti + Ni, $\times 1000$

Мікроструктура кермету, зображеного на рис. 3.16а, є крупними сферичними частинками нітриду титана (за наслідками рентгенофазного аналізу - TiN_{0,5}), розділені між собою інтерметалідною фазою (NiTi). Співвідношення твердих компонентів тут складало 5 моль Ti / 1 моль Ni, питомий тиск пресування початкової заготівки - 885 кГс/см², а тиск азоту при синтезі складав 100 МПа.

Повною протилежністю є мікроструктура кермету, зображена на рисунку 3.16б. Тут дрібні частинки нітриду титана (TiN) утворюють каркас, в якому розташована фаза твердого розчину титана в нікелі. Як тверді початкові компоненти тут використовується суміш інтерметаліда NiTi і порошку нікелю в співвідношенні 1 моль NiTi / 1 моль Ni. Кардинально відрізнялися і умови синтезу: в двічі більший питомий тиск пресування початкової заготівлі - 1250 кГс/см², на порядок менший тиск азоту при синтезі - 10 МПа.

Мікроструктури отриманих керметів свідчать про різні механізми формування структур матеріалів. В першому випадку процес протікає з перекристалізацією нітриду титана, зерна якого набувають округлу форму, а нікель з розчиненням в ньому титаном, що не прореагував, розтікається по межах. В процесі перекристалізації твердий розчин Ni-Ti утворює інтерметалід NiTi. Цей механізм близький до процесів, що протікають при спіканні порошків нітриду титана з нікелем.

Як показали гравіметричні дослідження, СВС-кермет з такою структурою володіє високою стійкістю до окислення при підвищених температурах, як при швидкому нагріванні, так і при тривалих витримках. При окисленні на повітрі при температурі близько 710 °С інтерметалід з екзотермічним ефектом переходить в оксид NiTiO_3 - з'єднання з високою стійкістю до тривалого окислення при температурах вище 1000 °С.

Іншу картину можна спостерігати при горінні суміші інтерметаліда і порошку нікелю. Внаслідок малої величини початкової пористості і низького тиску реакційного газу (азоту) може спостерігатися відносно повільне розповсюдження фронту горіння, а так само широка зона догорання. В цьому випадку утворюється каркас з дуже дрібних, субмікронного розміру частинок нітриду титана з основою з твердого розчину Ni-Ti.

Термогравіметричне дослідження показали низьку стійкість даного кермету до окислення при підвищених температурах. При температурі вище 740°C спостерігається пік тепловиділення що супроводиться набором маси і зв'язаний, як показує рентгенофазний аналіз, з утворенням оксиду TiO_2 . Загальний набір маси циклу нагрівання - охолодження склав 7%.

При повторному випробуванні при температурі 905°C знов спостерігається тепловиділення, що супроводиться різким зростанням маси зразка до 7%.

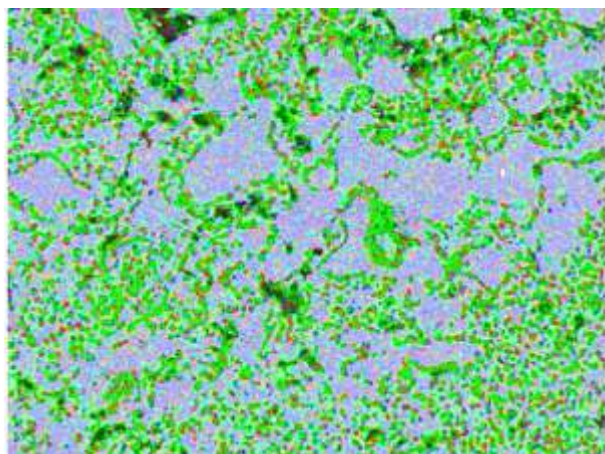
Аналізуючи результати випробувань можна сказати, що стійкість кермету до окислення при підвищених температурах повністю визначається характером мікроструктури і фазовим складом. У зв'язку з інтенсивним окисленням фази

нітриду титана при температурах вище 900°C і утворенням непроникної оксидної плівки на поверхні інтерметаліду, найвигіднішим з погляду термостійкості розташуванням фаз є структура з сферичними частинками нітриду титана, оточеними інтерметалідною фазою. Проте, унаслідок надвисокої температури у фронті горіння, набагато перевищуючій температуру продуктів реакції, кермет даної структури значно оплавлявся і не зберігав форму.

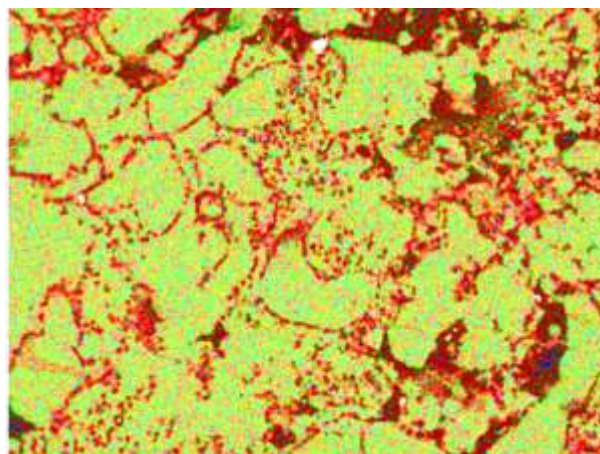
У зв'язку з цим виникло питання: чи можна отримати виріб з подібною структурою, при цьому не оплавлене і зберегло форму початкової заготівлі? Була проведена серія експериментів, в результаті якої вибрані оптимальні режими синтезу кермету з порошків $\text{Ti} + \text{Ni}$ і інтерметаліда NiTi .

Для синтезу кермету з елементних порошків було вибрано співвідношення 2 моля Ti / 3 моля Ni , питомий тиск пресування початкової заготівлі збільшений до 1250 кгс/см^2 , а тиск азоту при синтезі понизився до 50 МПа. Зображення мікроструктури, зроблені за допомогою електронного мікроаналізатора (рис. 3.17), показують, що в даних умовах синтезу утворюються дрібнодисперсні частинки нітриду титана, схильні до утворення каркасних структур, особливо ближче до краю зразка; основу ж, за даними рентгенофазного аналізу, складає інтерметалід Ni_3Ti і твердий розчин титана в нікелі. Не дивлячись на це, термогравіметричне дослідження (рис. 3.19) показує, що по стійкості до окислення при підвищених температурах даний кермет не поступається кермету з сферичними включеннями нітриду титана.

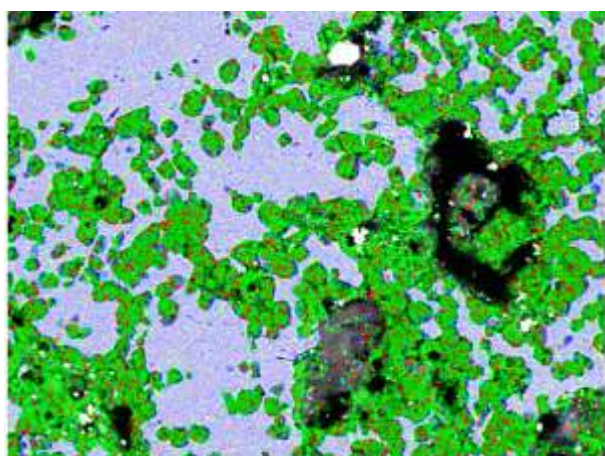
Для синтезу кермету, як твердий початковий компонент для якого використовувався інтерметалід, було вирішено відмовитися від добавки порошку нікелю. Питомий тиск пресування початкової заготівлі склав 10 МПа, тиск азоту при синтезі - 1150 кгс/см^2 . Зображення мікроструктури, представлене на рисунку 3.18, показує крупні зерна нітриду титана, нерівномірно розташовані в твердому розчині Ni-Ti , а так само значну пористість з краю зразка.



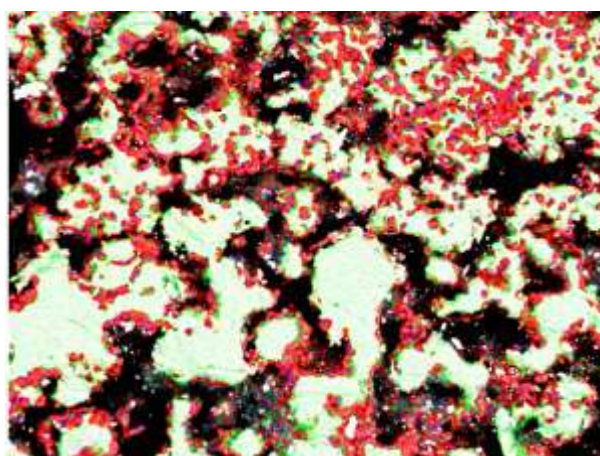
центр



край

Рисунок 3.17 – Мікроструктура кермету системи Ti + Ni, $\times 1000$ 

центр



край

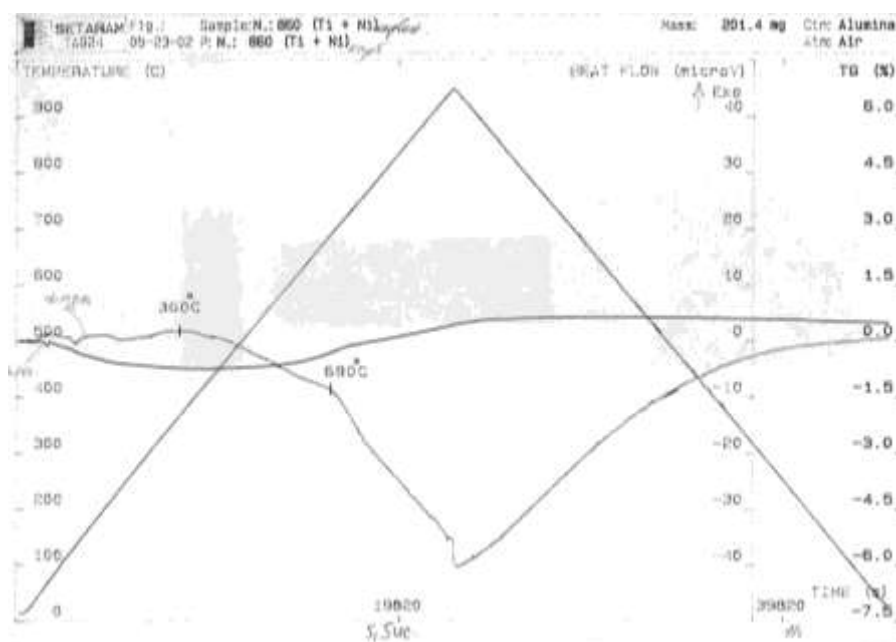
Рисунок 3.18 – Мікроструктура кермету системи NiTi, $\times 1000$ 

Рисунок 3.19 – Термогравіметричне дослідження кермету системи Ti + Ni

Термогравіметричне дослідження кермету (рис. 3.20) показало екзотермічний пік при температурі 798 °С, пов'язаний з набором маси менше 5 %, що трохи краще, ніж для кермету з чітко вираженою каркасною структурою.

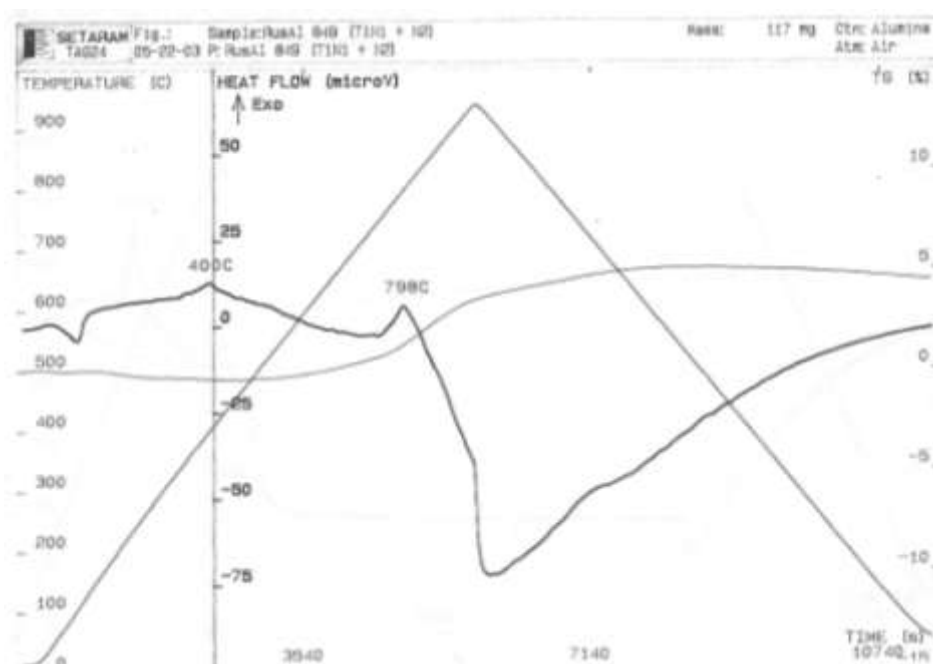


Рисунок 3.20 – Термогравіметричне дослідження кермету системи NiTi

Структура матеріалу визначає не тільки хімічні і термічні властивості матеріалу, але і його фізико-механічні і електрофізичні властивості. Були проведені вимірювання електропровідних властивостей отриманих керметів (табл. 3.2).

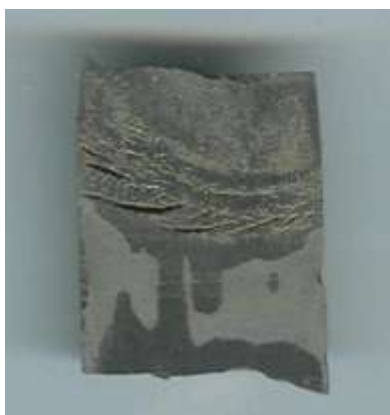
Таблиця 3.2 – Електрофізичні властивості отриманих керметів системи Ti + Ni

Вихідні компоненти	Кінцеві продукти	Питомий електроопір, мкОм·м
5Ti + Ni	TiN + NiTi	1,4
2Ti + 3Ni	TiN + Ni ₃ Ti + Ni-Ti _{тв.} p-p	1,15
NiTi	TiN + Ni-Ti _{тв.} p-p	0,57
NiTi + Ni	TiN + Ni-Ti _{тв.} p-p	0,5

Видно, що ніж більше нікелю міститься в початкових компонентах і чим більше система схильна до утворення каркасних структур, тим більше електропровідні властивості кермету.

За допомогою різкого скидання тиску реакційного газу (азоту) вдалося загартувати фронт горіння для системи $Ti + Ni$ (час витримки під тиском - 2 секунди) і фронт догорання для системи $NiTi$ (час витримки - 7 секунд), що підтверджується фотографіями макрошліфів зразків (рис. 3.21).

На макрошліфі зразка системи $Ti + Ni$ чітко видно загартований фронт горіння, що розповсюджувався півколом зверху зразка в перебігу 2 секунд з моменту підпалу. Гартівні тріщини відділяють зону кінцевого продукту ($TiN + Ni_3Ti$) від зони спечених початкових компонентів ($Ti + Ni$).

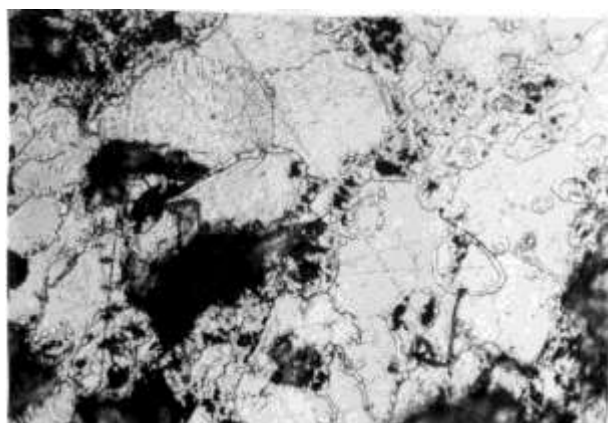


система $Ti + Ni$

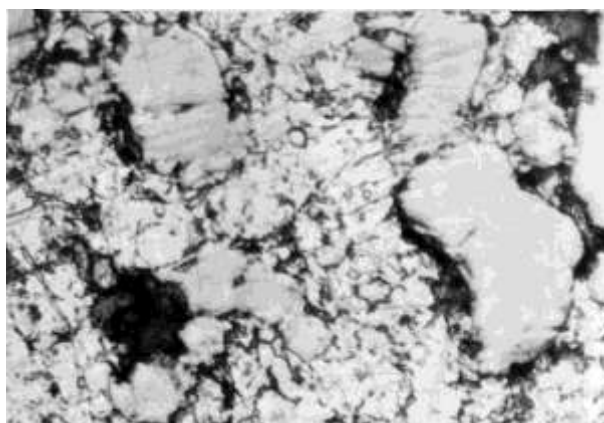


система $NiTi$

Рисунок 3.21 – Зразки с загартованим фронтом горіння



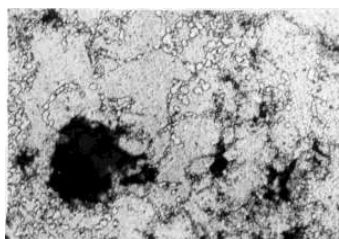
верх



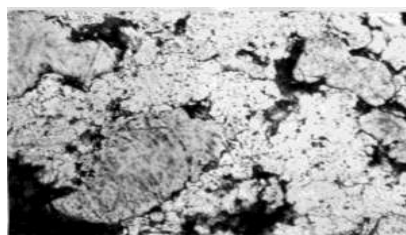
низ

Рисунок 3.22 – Мікроструктура загартованого кермету системи $Ti + Ni$ в обсипці BN, $\times 1000$

На фотографіях мікроструктури зразків з витримкою в 3 секунди в обсіпанні BN (рис. 3.22) і 2 секунди в обсіпанні дрібного SiO_2 (рис.3.23) можна бачити крупні частинки інтерметалідної фази з тонкими прожилками з дрібних частинок нестехіометричного нітриду титана. Причому для зразка, загартованого в обсіпанні з великими властивостями теплоізоляції, розмір частинок нітриду більше, не дивлячись на менший час гарту.



верх



низ

Рисунок 3.23 – Мікроструктура загартованого кермету системи Ti + Ni в обсіпанні SiO_2 мілк, $\times 1000$

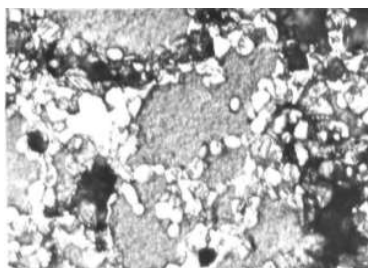
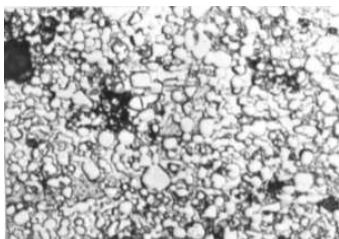
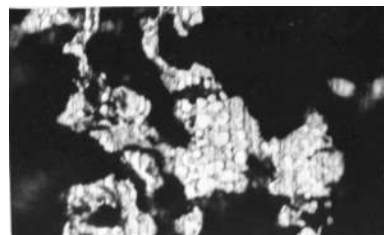


Рисунок 3.24 – Мікроструктура загартованого кермету системи NiTi з витримкою в 2 секунди, $\times 1000$



верх



низ

Рисунок 3.25 – Мікроструктура загартованого кермету системи NiTi з витримкою в 7 секунд, $\times 1000$

На макрошліфі зразка системи NiTi видно зона догорання, розташована зверху і збоку зразка і пов'язана з фільтрацією газу-реагенту (азоту). Як показує вивчення мікроструктури зразка з часом витримки в 2 секунди (рис. 3.24) і 7 секунд (рис. 3.25), а також рентгенофазовий аналіз, в процесі догорання нітрид титана набуває склад, більш близький до стехіометричного, а зв'язуюча фаза з твердого розчину Ni-Ti перетворюється в інтерметалід Ni_3Ti (вузька зона жовтого кольору зверху і збоку зразка).

ВИСНОВКИ

В хвилі горіння системи $Ti + Ni$, як показав гарт в зоні інтенсивного тепловиділення і догорання, спостерігаються наступні процеси:

— в зоні прогрівання відбувається плавлення порошків початкових компонентів;

— в зоні реакції відбувається злиття і взаємне перемішування розплавів (реакційна коалесценція);

— в зоні догорання середній склад продукту поступово наближається до стехіометричного;

— при первинному структуроутворенні відбувається розчинення газоподібного реагенту (азоту) в розплаві твердого реагенту (титана) з металом-зв'язкою і випадання твердих зерен продукту (TiN) з пересиченого розплаву;

— при повторному структуроутворенні відбувається зростання зерен нітрида титана, впорядкування кристалічної структури (утворення інтерметаліда).

У разі підвищення температури фронту горіння за рахунок більшої кількості твердого реагенту (Ti) спостерігається плавлення напівпродуктів реакції ($TiN_{0,5}$), що погіршує проникність зразка і викликає відсутність процесів догорання, унаслідок чого нітрід титана залишається нестехіометричним.

У випадку ж зниження температури фронту горіння за рахунок меншої кількості твердого реагенту і затруднення фільтрації шляхом зменшення тиску реакційного газу і зниження пористості початкової заготовки спостерігається збільшення часу догорання і практично повна відсутність процесів повторного структуроутворення. Це призводить до утворення каркасних структур з дрібних зерен нітрида титана в твердому розчині $Ni-Ti$.

Особливістю системи $Ti + W$ є контактне плавлення тугоплавкого вольфраму на межі розділу фаз в зоні первинного структуроутворення.

В системі $Ti + Mo$ важливо не допустити збільшення зони повторного структуроутворення, щоб запобігти утворенню нітрида тугоплавкого елемента (Mo_2N).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. **Середа, Б.П.** Обробка металів тиском: навч. посіб. [Текст] / Б.П. Середа. – Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2008. – 250 с. – Бібліогр.: с. 249 – 250.
2. **Середа, Б.П.** Обробка металів тиском при нестационарних температурних умовах: монографія [Текст] / Б.П. Середа, І.В. Кругляк, А.А. Жеребцов, Ю.А. Белоконь – Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2008 – 250 с. – Бібліогр.: с. 247 – 250.
3. **Мержанов, А.Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. [Текст] / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская – М: ДАН, 1972, – 204, №2. – Бібліогр.: с. 202 – 204.
4. **Мержанов, А.Г.** О механизме горения пористых металлических образцов в азоте [Текст] / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Ю.Е. Володин – Докл. АН СССР, 1972 – 206, №4.
5. **Рогачев, А.С.** Структура и механические свойства керметов, полученных в режиме СВС [Текст] / А.С. Рогачев, А.Е. Сычев, Ю.А. Кальченко, В.И. Боярченко, А.Н. Питюлин – Москва, МиСиС, 1988. – С. 13 – 18. – Бібліогр.: с. 18.
6. **Сычев, А.Е.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика [Текст] / А.Е. Сычев – Черноголовка, Территория, 2001, – 432 с. – Бібліогр.: с. 428.