

5. Алмазный эластичный инструмент с сетчатой структурой на полимерной и гальванической связках. В. Т. Чалый, Е. А. Пашенко, Н. А. Щур и др. // Весн. Нац. Ун-та «ХПИ». 2011. – №27. – С. 7–14.
6. Прудников Е. Л., Дуда Т. М., Зарицкий А. С. Абразивосодержащие электрохимические покрытия. – К.: Наук. думка, 1985. – 215 с.

Поступила 29.05.12

УДК 621.762

**В. Н. Шуменко**, канд. техн. наук

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

### **ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПОР ПРИ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВОГО ОБРАЗЦА TiC – Ni**

*Изучена первая стадия жидкофазного спекания. Установлено, что поведение частиц на поверхности отличается от поведения частиц внутри образца, т.к. они имеют разную степень свободы. Установлено, что в образце при возникновении жидкой фазы происходит разуплотнение – эффект Фулраса. Установлен критический размер капли жидкой фазы. Установлен критический размер пленки жидкости.*

**Ключевые слова:** жидкофазное спекание.

Процесс перегруппировки при жидкофазном спекании компонентов с ограниченной растворимостью наиболее существенно влияет на уплотнение порошкового тела [1, 2]. Экспериментальные доказательства зонального уплотнения приведены в [1], но это обособление на поверхности штабика твердого сплава.

Поведение частиц на поверхности и внутри образца различное из-за различной степени их свободы, в связи с чем нельзя отождествлять наблюдения за их поведением с возможным поведением частиц внутри образца. Отдельные физические процессы не зависят от числа степеней свободы, как, например, взаимное припекание частиц, возникновение жидкой манжетки.

Формирование пор изучали с использованием следующей системы: 80 % (по массе) TiC – 20 % (по массе) Ni. Эксперименты проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа с блоком нагрева [3].

Исследовали следующие порошки:

карбид титана фирмы «Union Carbide» с размером частиц 3–7 мкм; химический состав, % (по массе): C<sub>общ</sub> – 19,25; C<sub>св</sub> – 0,10; другие элементы – 0,02;

никель фирмы «INCO» с размером частиц 4–7 мкм; химический состав % (по массе): C – 0,3–0,8; O – 0,15; S – 0,001; Fe – 0,01; другие элементы – следы; Ni – остальное.

Исходные порошки предварительно просеивали на ультразвуковом классификаторе с ячейками размером 10 мкм, затем смешивали в шаровой мельнице в этаноле в течение 24 ч. В качестве пластификатора применили 4 %-ный водный раствор поливинилового спирта. После просушивания и протирания через сито с ячейками размером 0,4 мм цилиндрические образцы размером  $d \times h = 5 \times 3$  мм прессовали при давлении 1000 кгс/см<sup>2</sup>. Для удаления пластификатора проводили восстановительное спекание при температуре 800°C в течение 60 мин в газовой среде, состоящей из 4 % водорода и 96 % гелия.

Для регистрации поведения частиц при спекании проводили видео- и киносъёмку.

В зависимости от времени с начала контактного плавления при температуре  $1265 \pm 5$  °С и последующей выдержки образец можно было охлаждать на разных стадиях перегруппировки. Диапазон времени составлял 5; 10; 15; 20 и 30 с, с точностью  $\pm 1$  с. Таким образом получили серию образцов с разным периодом выдержки при спекании.

С поверхности образцов сошлифовывали  $\sim 0,3$  мм, очищали люразцы от шлама в ультразвуковой ванне в среде этанола и изучали их структуру.

В результате наблюдений и статистической обработки получили экспериментальные данные, подтверждающие различное поведение частиц, находящихся на поверхности и внутри образца.

На поверхности образца все частицы карбидной фазы имеют общее направление перемещения – к центру образца. Возникшая жидкая фаза перемещается под действием гравитационных сил также внутрь образца.

Внутри образца перемещение карбидных зерен происходит под действием капиллярных сил во всех направлениях, в том числе к поверхности образца.

Следовательно, между этими двумя процессами, вызывающими движение частиц карбида титана, должна существовать некоторая граница внутри образца.

В рассматриваемом эксперименте эта граница расположена на глубине  $\sim 0,25$  мм.

На кинокадрах шестнадцатимиллиметровой киноплёнки (рис. 1) увеличенные в 5 раз частицы, находящиеся на верхней поверхности образца: *а* – при температуре  $1000 \pm 5$  °С; *б* – при возникновении жидкой фазы при температуре  $1265 \pm 5$  °С, внизу приведены показания контрольно-измерительных датчиков.

На рис. 1, *а* отчетливо видно, что после прессования при давлении  $1000$  кгс/см<sup>2</sup> поры между частицами не превышают их размер.

На рис. 1, *б* в момент возникновения жидкой фазы размеры пор не изменились, только добавились поры «выплавления» на месте частиц никеля, а жидкая фаза перетекла внутрь образца.

Размер наблюдаемого участка составил  $40 \times 60$  мкм, поэтому при возникновении жидкой фазы изображение частиц сместилось, вследствие чего ухудшилась четкость изображения, формируемого вторичными электронами.

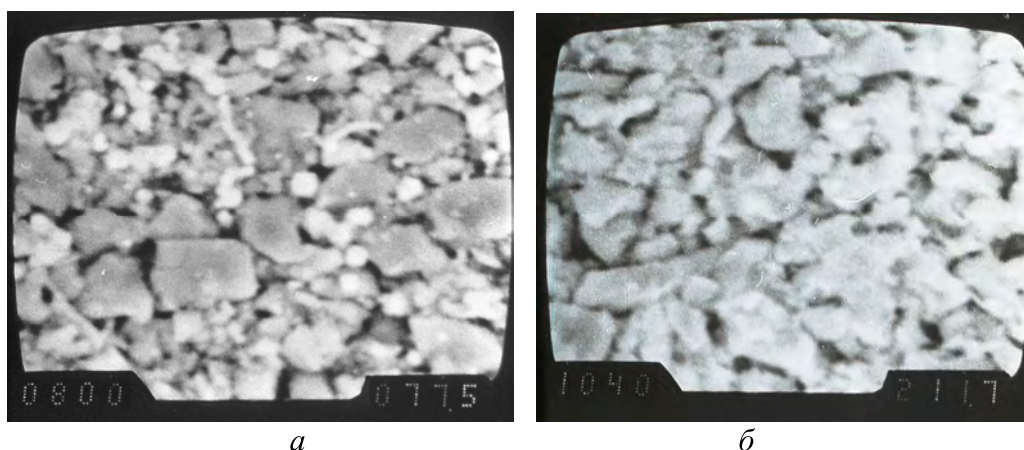


Рис. 1. Поведение частиц карбида титана и никеля (темное ограненное – TiC; светлое – Ni),  $\times 1000$

Полученное поляридом изображение образца, с верхней поверхности которого сошлифовано  $\sim 0,3$  мм, при увеличении 200, и дополнительно увеличенное в 1,5 раза при печати показано на рис. 2.



Рис. 2. Изображение образца на глубине  $\sim 0,3$  мм от поверхности: темное – TiC, светлое – прослойки жидкой фазы на основе Ni

Также на рис. 2 видно образование блоков, т. е. впервые получено экспериментальное подтверждение теории М. Ю. Бальшина «о зональном обособлении при спекании твердого сплава» [1].

Как видим, происходит разуплотнение и возникают поры, размеры которых в несколько раз превышают размеры частицы TiC. Нагляднее это видно при большем увеличении на рис. 3.

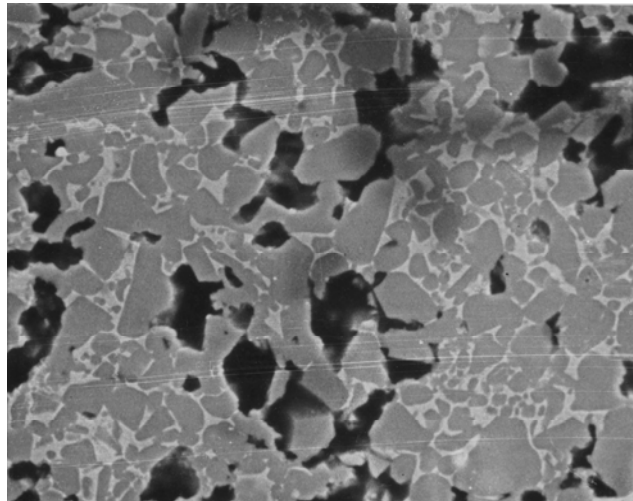


Рис.3. Изображение на глубине  $\sim 0,3$  мм от поверхности: темное – TiC, светлое – прослойки жидкой фазы на основе Ni, тонкие продольные линии – это дефект фотографии,  $\times 1000$  и в 1,5 при печати, поляроид

На рис. 3 видны две группы пор: первая группа – это поры между блоками; вторая – небольшое количество пор внутри блоков.

Размеры пор между блоками в несколько раз превышают размеры частиц титана. Впервые выявлено, что при перегруппировке возможно разуплотнение карбидных частиц на первом. Это физическое явление экспериментально установлено и названо «эффектом Фулраса» по фамилии профессора Калифорнийского университета г. Беркли (Richard M. Fulrath), под руководством которого были проведены приведенные в данной работе

исследования. Этот эффект будет также наблюдаться и в системе: WC–Co и других, обладающих ограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии.

Второе отличие состоит в следующем: ранее представляли, что поры внутри блоков имеют слой жидкой фазы. По мнению Я. Е. Гегузина [4] это должно выглядеть так, как изображено на рисунке 4, а, по мнению Б. Х. Рабина, и Р. М. Германа [5] так, как на рис. 4, б.

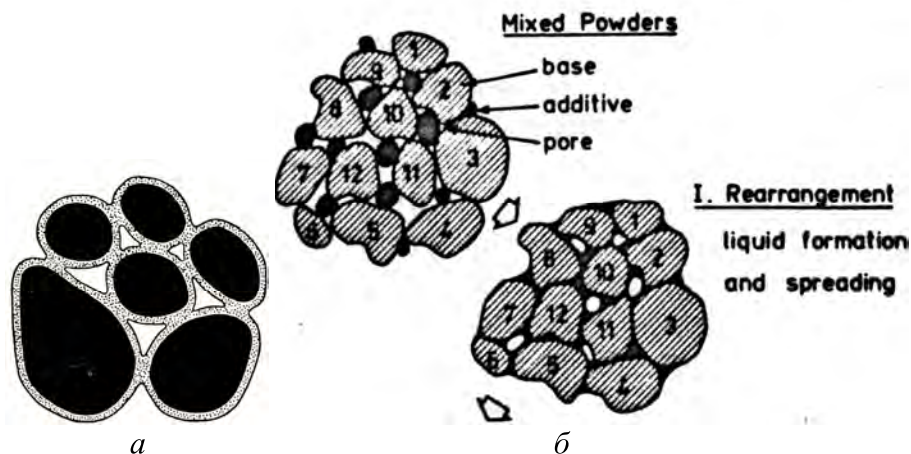


Рис. 4. Модели спекания: а – по Я.Е. Гегузину; б – по Б. Х. Рабину и Р. М. Герману

На рис. 3 таких пор нет. Внутри блоков есть поры, образованные сторонами карбидных частиц. Эти поры названы *арочными*, так как образовались при твердофазном спекании до возникновения расплава. Одной из причин возникновения арочных пор являются маленькие частицы кобальта, которые при нагреве соединили TiC в каркас.

На рис. 3, а, сверху видна пора и капля расплава размером ~ 0,5 мкм, которая «не захотела» растекаться по поверхности карбидных зерен. Полагаем, что это экспериментальное доказательство того, что на краевой угол смачивания влияет размер капли. Это физическое явление названо в честь сотрудника LBL (Lawrence Berkeley Laboratory) Калифорнийского университета г. Беркли, который проводил электронно-микроскопические исследования микроструктур и обнаружил это явление «*эффектом Линдберга*».

На отдельных участках наблюдается жидкая фаза между двумя поверхностями частиц TiC, вышедшая в полость поры, но не растекшаяся по ней. Полагаем, это тождественно растеканию воды, описанному А. В. Лыковым в [6].

Между блоками находятся каркасы карбидных зерен, сформировавшиеся на начальной стадии контактного плавления. Эти структурные образования названы

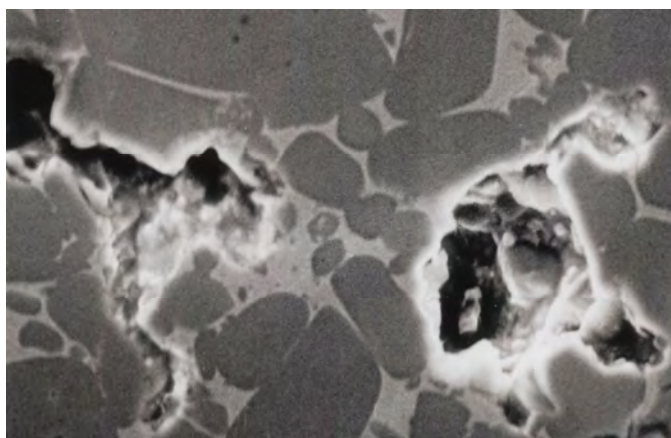


Рис. 5. Внешний вид межблочной (слева) и граничной (справа) пор,  $\times 1000$  и в 1,5 при печати, поляроид

*пространственными узлами жесткого каркаса*. При внимательном рассмотрении в пространственных узлах жесткого каркаса можно обнаружить *арочные* поры.

Сопоставление серий микроструктур, полученных при различной продолжительности спекания, позволяет утверждать, что вторым этапом является перегруппировка уплотнение блоков. Этому процессу способствует

повышение температуры спекания выше  $1265 \pm 5$  °С, поскольку увеличивается количество

жидкой фазы в результате плавления частиц карбида титана в точном соответствии с диаграммой состояния TiC–Ni.

Установлено, что при взаимном сближении блоков образуются *межблоковые* поры. При сближении блоков с пространственными узлами жесткого каркаса возникают *граничные* поры. Слева на рис. 5 изображение межблоковой поры, справа – граничной.

Межблоковые поры сохраняют очертания блоков и имеют вид щелей. На граничных порах выступают карбидные частицы. Каркас из частиц карбида титана изображен на рис. 6. Формирование арочной поры на первом этапе перегруппировки показано на рис. 7.

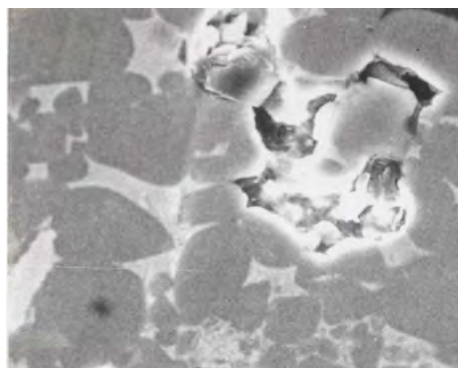


Рис. 6. Скопление карбидных частиц,  $\times 1000$  и в 1,5 раза при печати, поляроид

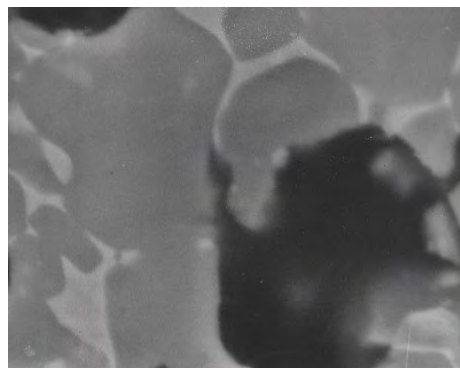


Рис. 7. Формирование арочной поры из карбидных частиц,  $\times 5000$  и в 2 раза при печати, поляроид

*Вивчено першу стадію рідкофазового спікання. Встановлено, що поведінка частинок на поверхні відрізняється від поведінки частинок усередині зразка, тому що вони мають різну ступінь свободи. Встановлено, що у зразку при виникненні рідкої фази відбувається розуцільнення – ефект Фулраса. Встановлено критичний розмір краплі рідкої фази. Встановлено критичний розмір плівки ріддини.*

**Ключові слова:** рідкофазове спікання.

*We study the first stage liquid-phase sintering. It is established that the behavior of particles on the surface differs from the behavior of particles inside, as they have different degrees of freedom. Found that within the sample at the time of the liquid phase is decompaction – this is the effect Fulrath. It is established that the spreading of the drop size effect of the liquid phase. It is established that there exists a critical thickness of liquid film.*

**Key words:** liquid phase sintering.

### Литература

1. Бальшин М. Ю., Кипарисов С. С. Основы порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1978. – 184 с.
2. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Лавриненко И. А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. – К.: – Наук. думка, 1968. – 136 с.
3. Fulrath R. M. Scanning Electron Microscopy to 1600°C. / Report No LBL-804, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, CA, February 1972. – P. 3–12.
4. Гегузин Я. Е. Почему и как исчезает пустота. – М.: Наука, 1976. – 207 с..
5. Rabin B. H., German R. M. Development in Liquid Phase Sintering. // J. MPR, 1986. – N 3. – P. 183–188.
6. Лыков А. В. Тепломассообмен. Справочник. – М.: Энергия, 1978. – 480 с.

Поступила 06.06.12