

УДК 621.762

В. Н. Шуменко, канд. техн. наук

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

СПЕКАНИЕ ЧАСТИЦ WC–Co и TiC–Ni В РЕЖИМЕ «IN SITU»

В режиме непосредственного наблюдения изучили поведение частиц WC–Co и TiC–Ni в блоке нагрева сканирующего электронного микроскопа. Работа выполнена в лаборатории LBL Калифорнийского университета г. Беркли. Спекание TiC–Ni позволило дополнить представления о поведении частиц при спекании порошкового образца. Установлено, что в момент возникновения жидкой фазы происходит разуплотнение – эффект Фулраса.

Этап перегруппировки проходит в 2 стадии: образование блоков, уплотнение блоков. Краевой угол смачивания зависит от размера капли – эффект Линдберга. Жидкая фаза не обволакивает частицу TiC со всех сторон.

Ключевые слова: жидкофазное спекание, твёрдый сплав.

Для теории и практики спекания твёрдых сплавов важно иметь экспериментальные данные о поведении частиц карбидов металла и связки при их нагреве в режиме «in situ monitoring».

В работе приведены обобщенные результаты исследований, проведенных в Лоуренской лаборатории Калифорнийского университета г. Беркли (LBL).

Целью работы было получить экспериментальные данные, подтверждающие некоторые, ранее высказанные, теоретические предположения. Измерить микро характеристики основных физических величин, которые являются общепринятыми для описания жидкофазного спекания твёрдых сплавов.

Процесс перегруппировки при жидкофазном спекании компонентов, обладающих ограниченной растворимостью, вносит основной вклад в уплотнение порошкового тела [1]. Михаил Юльевич Бальшин представил экспериментальные доказательства о зональном уплотнении [1]. Но это обособление произошло на поверхности штабика твердого сплава.

Поведение частиц на поверхности отличается от поведения частиц внутри образца, т. к. у них разная степень свободы, поэтому нельзя отождествлять наблюдения за их поведением с возможным поведением частиц внутри. Есть физические процессы, которые не зависят от числа степеней свободы, например, взаимное припекание частиц, возникновение жидкой манжетки.

L. Froschauer, R.M. Fulrath в режиме “in situ monitoring” в калифорнийском университете г. Беркли провели наблюдение за поведением частиц WC–Co при нагреве до 1415°C [2].

Эксперименты проводили на сканирующем электронном микроскопе (SEM) японской фирмы JEOL, марки JSM–U5, с блоком нагрева [3].

Несмотря на то, что эти исследования были проведены в 1974 году и были представлены в «Journal of Materials Science», ни в США, ни в Германии, ни в другой стране в общедоступном источнике информации, они не упоминаются.

Характеристика исходных материалов и методика эксперимента

Для исследования [2] были взяты карбид вольфрама с размером частиц менее 10 мкм (Fischer SSS 2.2µm), 10–20 мкм, и 20–30 мкм и порошок кобальта того же размера.

Порошки карбида вольфрама и кобальта смешивали в этаноле 24 часа, в заданном соотношении, пластифицировали, прессовали, отжигали в смеси гелия с 4% водорода при

800°C, в течение 1 часа, а затем помещали в блок нагрева и проводили нагрев и наблюдение.

В режиме «in situ», на рис. 1–4, представлено поведение смеси частиц 90 % масс WC – 10 % масс Co, производства Plansee Werke (Австрия) при нагреве до 1415 °С: на рис. 1 показано поведение частиц WC–Co при температуре 1105 °С, через 9 минут после начала нагрева; на рис. 2 – частицы при 1225 °С через 20,5 минут после начала нагрева. на рис. 3 – возникновение жидкой фазы при 1325 °С через 28,7 минут после нагрева; на рис. 4 «растворение–осаждение» частиц WC при 1415 °С через 38 минут после начала нагрева.



Рис. 1. Частицы WC–Co, светлое – TiC, тёмное – Co, $\times 1000$ [2]

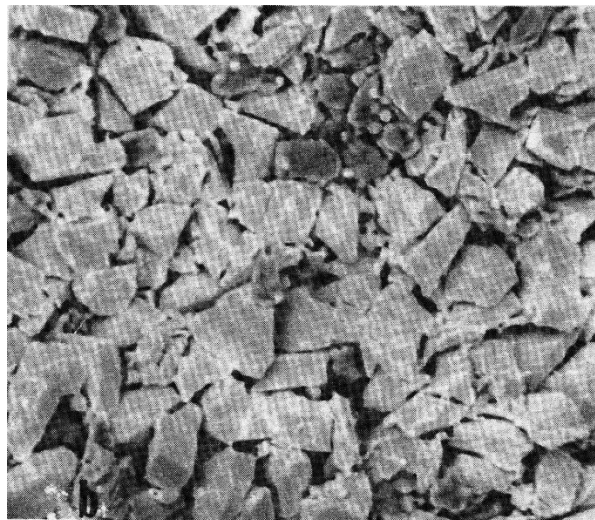


Рис. 2. Частицы WC–Co, светлое – TiC, тёмное – Co, $\times 1000$ [2]

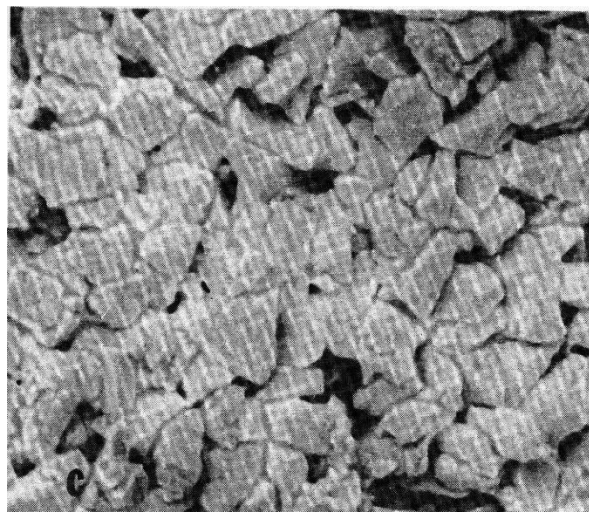


Рис. 3. Частицы WC–Co, светлое – TiC, тёмное – Co, $\times 1000$ [2]

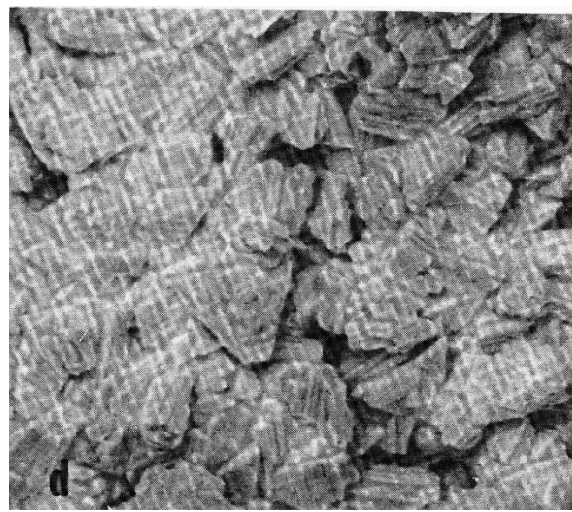


Рис. 4. Частицы WC–Co, светлое – TiC, тёмное – Co, $\times 1000$ [2]

Сравнивая изображения частиц на рис. 2 и 3, можно заключить, что при образовании жидкой фазы, на месте частиц Co возникают «поры выплавления».

Сравнение рис. 3 и 4, показывает, что растворение зёрен WC идёт по определённым кристаллографическим плоскостям. Можно предположить, что растворение кристаллов WC, аналогично их окислению. По данным А. В. Бобылева скорость окисления граней WC

не одинакова. Скорость реакции на плоскости (100) в 6–7 раз выше, чем на плоскостях (111) и (110) [4].

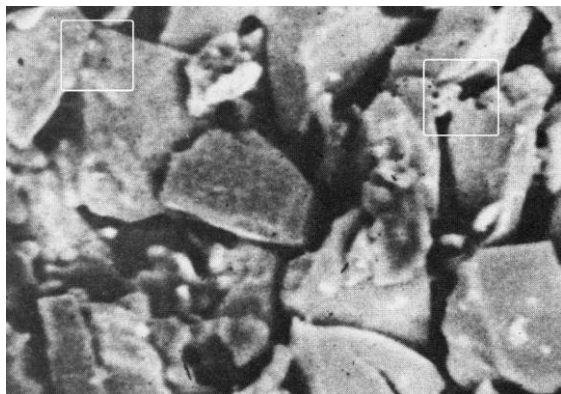


Рис. 5. Взаимодействие частиц WC-Co, $\times 1500$ [2].

Рис. 5 иллюстрирует твёрдофазное спекание 85 % масс WC – 15 % масс Co при 1225 °C, через 20,6 минуты после нагрева.

На рисунке 5, в белом квадрате, сверху, между частицами WC маленькая частица Co, а справа, в белом квадрате, вязкое течение кобальтовой частицы по поверхности WC. Вязкое течение, по аналогии с жидкой манжеткой, можно охарактеризовать r , r_l , λ , Θ , рис. 6.



Рис. 6. Параметры вязкого течения кобальтовой фазы. $\times 1500 \times 2,5$

На рис. 7 зафиксирован момент контактного плавления при 1325 °C, через 20,8 минуты с начала нагрева. При возникновении жидкости, произошло срачивание двух карбидных зёрен, квадрат слева, и образование манжеты жидкой фазы, квадрат справа.

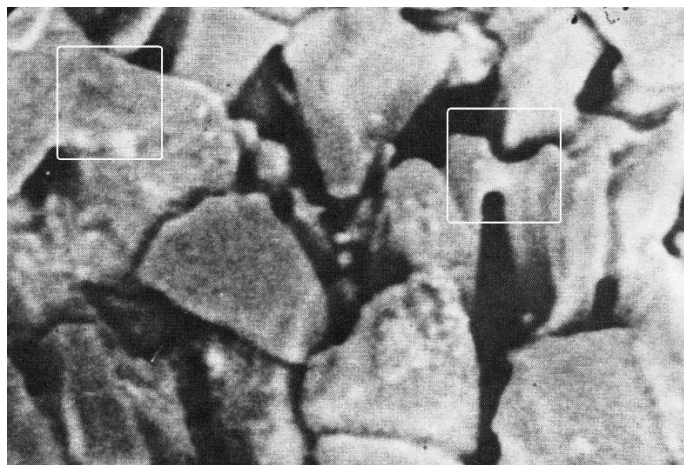


Рис. 7. Поверхность образца WC-Co в момент контактного плавления. $\times 1500$ [2]

Таким образом, авторы работы [2] смогли получить экспериментальные данные, которые позволяют получить истинные значения теоретических характеристик процесса жидкофазного спекания, представленных на рис. 8.

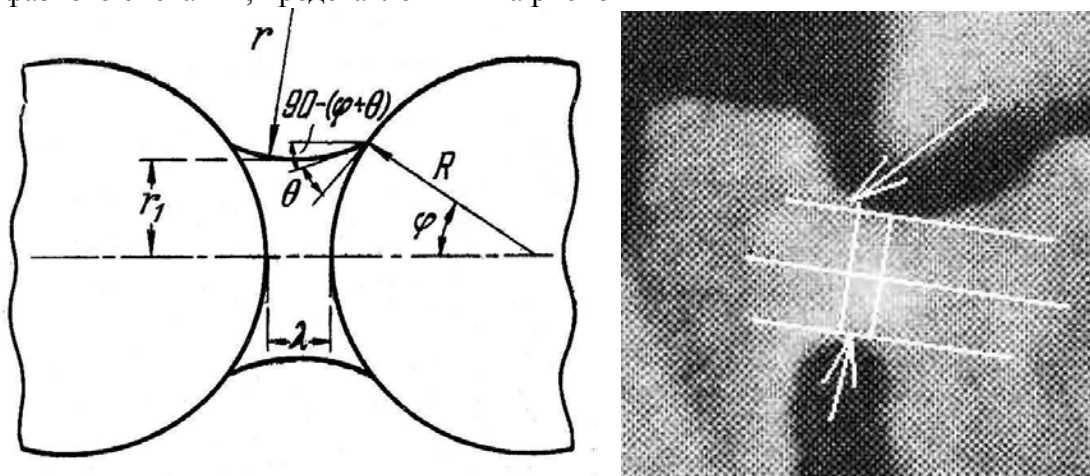


Рис. 8. Экспериментальное измерение r , r_1 , λ , θ

На рис. 8 фрагмент рис. 6, увеличенный дополнительно в 2,5 раза. Зная средние размеры частиц WC, можно измерить r , r_1 , λ , θ :

$$r = 1 \text{ мкм (снизу)}, r = 3 \text{ мкм (сверху)}; r_1 = 2 \text{ мкм}; \lambda = 2 \text{ мкм}; \theta = 45\text{--}60^\circ.$$

Значение ϕ измерить сложно, т.к. трудно выделить центры у частиц, но при желании, можно найти центр у частицы слева. Тогда ϕ будет равно $45\div 60^\circ$.

Поведение частиц карбида титана и никеля, в режиме “in situ”, было изучено на образце: 80 масс. % TiC – 20 масс. % Ni, по аналогичной методике.

Характеристика исходных материалов и методика эксперимента

Исходные материалы:

- карбид титана фирмы Union Carbide, с размером частиц 3–7 мкм; химический состав (масс. %): $C_{\text{общ}} - 19,25$; $C_{\text{св}} - 0,10$; др. элементы – 0,02;

- никель фирмы INCO, с размером частиц 4–7 мкм; химический состав (масс. %): 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 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/см^2 (100 МПа). С целью удаления пластификатора проводили восстановительное спекание при 800°C , в течение 60 минут в газовой среде, состоящей из 4 % водорода и 96 % гелия.

На рис. 9 приведены увеличенные в 5 раз кинокадры 16 мм киноплёнки частиц, находящихся на верхней поверхности образца: слева – при температуре $1000 \pm 5^\circ\text{C}$; справа – при возникновении жидкой фазы, при $1265 \pm 5^\circ\text{C}$, внизу экранов показания контрольно-измерительных датчиков: температуры ($^\circ\text{C}$), и времени с начала нагрева образца (мин). Температура датчика отличается от температуры на поверхности образца. Температуру частиц на поверхности рассчитывают по градуировочному графику.

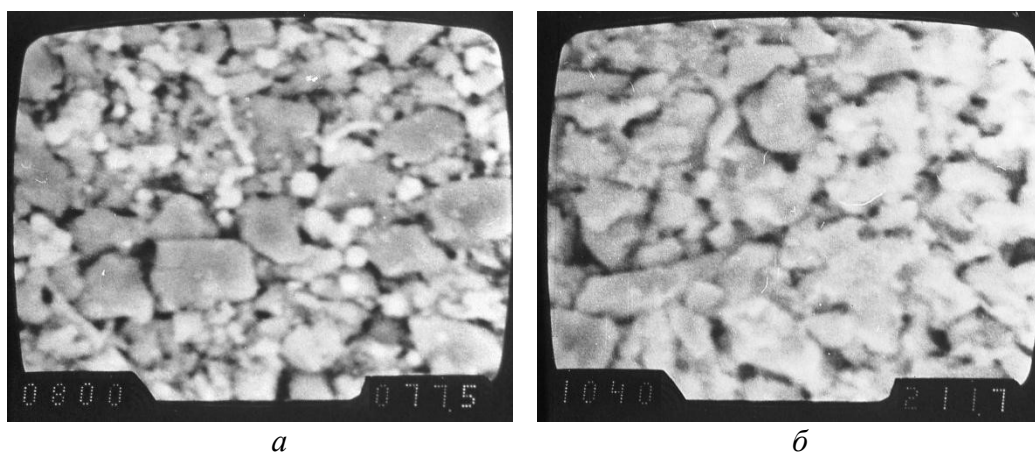


Рис. 9. Темное ограниченное –TiC, светлое – Ni, увеличение 1000

На рис. 9, а отчетливо видно, что после прессования при давлении 100 МПа, поры между частицами не превышают размер частиц карбида титана, но в некоторых случаях больше, чем частицы никеля.

Как видно на рис. 9, б в момент возникновения жидкой фазы, размер пор практически не изменился, добавились только поры «выплавления» на месте частиц никеля, а жидкая фаза ушла внутрь образца.

Можно заключить, что поведение частиц TiC–Ni аналогично поведению частиц WC–Co.

Как было сказано вначале, поведение частиц на поверхности должно отличаться от поведения частиц внутри спекаемого образца. Для экспериментального подтверждения был проанализирован образец, в момент возникновения жидкой фазы, у которого со шлифовали ~ 0,3 мм с верхней поверхности.

На рис. 10 видно образование блоков, т. е. получено экспериментальное подтверждение теории Михаила Юльевича Бальшина «о зональном обособлении при спекании твердого сплава» [1].

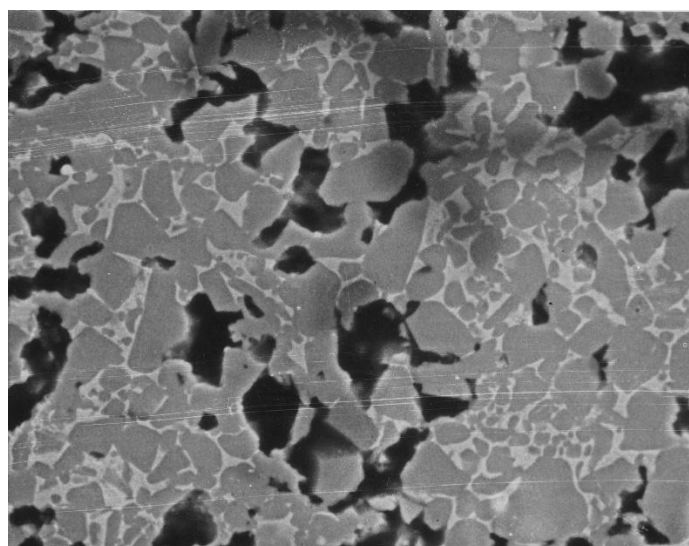


Рис. 10. Изображение на глубине ~ 0,3 мм от поверхности: темное – TiC, светлое – прослойки жидкой фазы на основе Ni, тонкие продольные линии – это дефект поликриста. Увел. 1000, $\times 1,5$ при печати

На рис. 10 видны и другие физические явления:

- разуплотнение, оно названо эффектом Фулраса [5];
- наличие сросшихся зерен TiC;
- жидкость не обволакивает карбидные зёрна со всех сторон; минимальная толщина твёрдого раствора между зёрнами TiC–0,2 мкм;
- внизу видна капля расплава диаметром 1,5 мкм, которая не растеклась по поверхности TiC.

В. М. Самсонов, А. Н. Базулев, и Л. М. Щербаков в работе [6], на основе термодинамической теории возмущений исследовали зависимость удельной свободной поверхностной энергии нанометрических сферических капель расплава Al и Na в зависимости от их радиуса. Их результаты расчетов согласуются с формулой Толмена [7], а при малых радиусах микрочастиц – с линейной зависимостью поверхностного натяжения от радиуса микрочастиц, предложенной А. И. Русановым.

Каплю на рисунке 10 можно считать экспериментальным подтверждением расчетов работы [6].

Зависимость краевого угла смачивания расплава на основе никеля от размера капли, называемого эффектом Линдберга по фамилии сотрудника лаборатории LBL, который первым нашёл на шлифе эту каплю при изучении структуры спечённого образца.

При температуре эвтектики 11% TiC растворяется в Ni [8]. Контактное плавление, сопровождается изменением формы частиц, перешедших в жидкую фазу, «высвобождается» пространство для перемещения частиц. Образование блоков – это *первая стадия процесса перегруппировки*.

Повышение температуры, согласно диаграммы TiC–Ni, приводит к увеличению количества жидкой фазы, которая вызывает наступление *второго этапа перегруппировки* – уплотнение блоков и «появлению» жидкости на поверхности спекаемого образца.

Выводы

Экспериментально измерены значения r , r_1 , λ , Θ в системе WC–Co.

Доказано различное поведение частиц на поверхности и внутри спекаемого образца.

Доказано зональное обособление по М.Ю.Большину.

Экспериментально доказано, что перегруппировка сопровождается разуплотнением (эффект Фулраса), а краевой угол смачивания зависит от размера капли расплава (эффект Линдберга).

Расплав не обволакивает внешнюю поверхность зёрен TiC.

У режимі безпосереднього спостереження вивчили поведінку частинок WC–Co і TiC–Ni в блоці нагрівання скануючого електронного мікроскопа. Робота виконана в лабораторії LBL Каліфорнійського університету м. Берклі. Спінання TiC–Ni дозволило доповнити уявлення про поведінку частинок при спіканні порошкового зразка. Встановлено, що в момент виникнення рідкої фази відбувається разуплотнення - ефект Фулраса. Етап перегрупування проходить в 2 стадії: освіта блоків, ущільнення блоків. Крайовий кут змочування залежить від розміру краплі – ефект Ліндберга. Рідка фаза НЕ обволікає частинку TiC з усіх боків.

Ключові слова: Жидкофазное спікання, твердий сплав.

In the direct observation of the behavior of particles studied WC–Co, and TiC–Ni in a heating block scanning electron microscope. Work performed in the laboratory of LBL, University of California, Berkeley. Sintering of TiC–Ni possible to supplement the understanding of the behavior of the particles during sintering of powder sample. Found that at the time of decompression of the liquid phase occurs – Fulrath effect. Stage rearrangement takes place in two stages: the formation of blocks, seal blocks. The contact angle depends on the droplet size – Lindberg effect. The liquid phase is TiC particle enveloped on all sides.

Key words: *liquid phase sintering, hard alloy*

Литература

1. Бальшин М. Ю., Кипарисов С. С. Основы порошковой металлургии – М.: Металлургия, 1978. – С. 110–114.
2. 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.
3. Fulrath R. M. Scanning Electron Microscopy to 1600oC // Report N LBL-804, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, CA, February 1972. – P. 3–12.
4. Химические и технологические свойства металлов. Справочник. / А. В. Бобылев. – М.: Металлургия, 1980. – С. 181–182.
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.
6. Самсонов В. М., Базулев А. Н., Щербаков Л. М. О размерной зависимости поверхностного натяжения микрочастиц металлургических расплавов. // Расплавы. – 2002. – № 2.
7. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys., – 1949.– 17. N 2. – P. 333–340.
8. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.

Поступила 14.05.13

УДК 679.8; 621.923

В. В. Пегловский, канд. техн. наук

ГП ИПЦ «Алкон» НАН Украины, г. Киев

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АЛМАЗНОЙ ОБРАБОТКИ ГОРНЫХ ПОРОД НА ПЛОСКОШЛИФОВАЛЬНЫХ СТАНКАХ

В результате исследования и обобщения практического опыта изготовления производственно-технических, строительных, интерьерных и декоративно-художественных изделий из различных горных пород установлены рациональные параметры шлифования этих пород для универсальных плоскошлифовальных станков различных марок.

Ключевые слова: *горные породы, обработка, шлифовальные станки, алмазный инструмент, технологические параметры шлифования*

Введение

Известно, что горных пород (декоративных и полудрагоценных камней) из которых производят производственно-технические, строительные, интерьерные и декоративно-художественные изделия [1; 2] насчитывается около 60 наименований, а с учетом торговых марок и стран, где их добывают, – сотни [3–7].

Многообразие камней (горных пород и минералов) можно классифицировать по обрабатываемости (трудоемкости и энергоемкости обработки) [8–10] алмазно-абразивным инструментом с учетом их физико-механических свойств, химического состава и