Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 3

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. В. САМСОНОВ и В. С. НЕШПОР

ПРЕССУЕМОСТЬ ПОРОШКОВ БОРИДОВ, КАРБИДОВ И НИТРИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 8 IV 1955)

Исследование процесса прессования порошков твердых соединений переходных тугоплавких металлов с бором, углеродом и азотом представляет существенный интерес в связи с их использованием в производстве твердых и других специальных сплавов ([1]). Важным показателем при изучении процесса прессования и образования контактной поверхности является электропроводность спрессованных брикетов. Эта характеристика довольно точно изучена в применении к процессам прессования металлических порошков, уплотнение которых осуществляется в основном за счет пластической деформации ([2-4]).

Порошки боридов, карбидов и нитридов переходных тугоплавких металлов (металлоподобных соединений) имеют ряд специфических особенностей:

1. Частицы этих порошков, в отличие от металлических частиц, практически свободны от окисных пленок, влияющих на электропроводность порошка и снижающих коэффициент трения между частицами при прессовании.

2. Бориды, карбиды и нитриды тугоплавких металлов почти совершенно не обладают способностью к пластической деформации и, следовательно, к схватыванию ([5]) в процессе прессования.

Уплотнение под давлением порошков этих соединений, а следовательно, и увеличение контактной поверхности между частицами, может происходить главным образом за счет хрупкого разрушения частиц, а также зацеплений, возникающих между частицами при их взаимном перемещении в процессе прессования. Возможность микропластической деформации не может оказывать заметного влияния на процесс уплотнения, так как первоначально образовавшиеся контактные участки при вдавливании при дальнейшем нагружении испытывают хрупкую деформацию с образованием трещин или облома. Очевидно, что прочность зацеплений обратна склонности соответствующих материалов к хрупкому разрушению, а темп увеличения контактной поверхности при прессовании может служить в известной мере характеристикой их хрупкости. Задачей настоящей работы было изучение прессуемости порошков этих своеобразных соединений. Исследование темпа увеличения контактной поверхности производилось методом измерения электропроводности брикетов в процессе их уплотнения.

Для опытов были взяты порошки ряда соединений переходных тугоплавких металлов с бором, азотом и углеродом. Все порошки были доведены размолом до средней крупности зерна в 2,0—2,2 μ при достаточно однородном зерновом составе. Измерение зернистости в брикете после прессования не показало сколько-нибудь значительного изменения размера зерен, что дает основание считать, что уплотнение брикета происхо-

дило в основном за счет разрушения зацеплений между частицами, а не за счет разрушения самих частиц.

Измерение электропроводности осуществлялось по схеме двойного моста при прессовании порошков в матрице из токонепроводящего материала (текстолит) с металлическими пуансонами.

Кажущаяся удельная электропроводность брикета:

$$\varkappa = \frac{h}{RS}, \qquad (1)$$

где R — сопротивление брикета, ом; h — высота брикета, см; S — поперечное сечение брикета, см^2, изменяется в зависимости от удельного давления прессования по линейному закону, что указывает на развитие контактной поверхности при уплотнении брикета в исследованной области давлений (от 190 до 1700 кГ/см^2) путем появления новых контактных участков, возникающих при хрупком деформировании, но не роста уже имеющихся участков, как происходит при прессовании металлических порошков вследствие пластического деформирования их частиц.

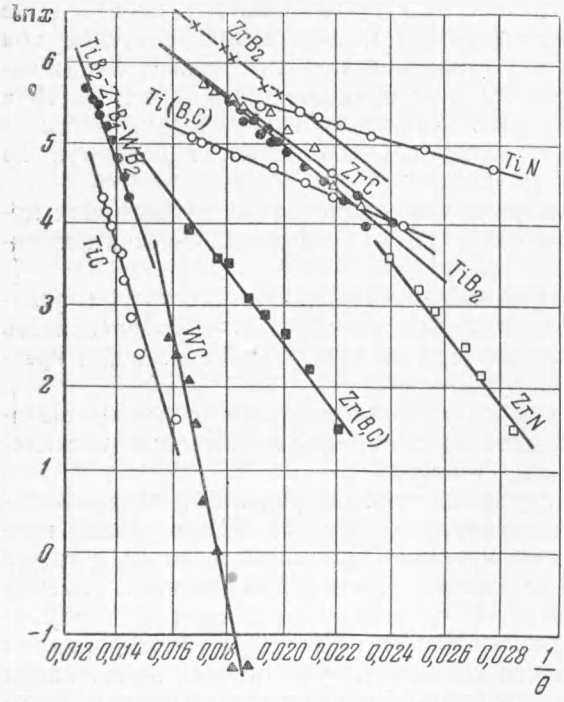


Рис. 1. Зависимость логарифма кажущейся удельной электропроводности от относительного объема

Зависимость кажущейся удельной электропроводности от степени уплотнения брикета в пределах от 35—50% до 70—80% относительной плотности θ ($\theta = \gamma d$, где γ — кажущийся удельный вес брикета; d — удельный вес материала порошка) удовлетворительно описывается уравнением:

$$\varkappa = K \exp\left(-\frac{A}{\theta}\right), \qquad (2)$$

где A и K — константы, практически не зависящие от относительной плотности брикета.

Попытка описать одним уравнением зависимость удельной электропроводности брикета от степени уплотнения во всем интервале относительных плотностей от 0 до 100% не дает удовлетворительных результатов.

Считая, что основную роль в уплотнении брикета играет хрупкое разрушение межчастичных зацеплений, можно полагать, что величина А в уравнении (1) характеризует склонность соответствующего материала к хрупкому разрушению, так как более хрупкие материалы должны сильнее развивать контактную поверхность при уплотнении, что ведет к более быстрому нарастанию для них кажущейся удельной электропроводности по сравнению с менее хрупкими.

Вследствие этого величина А может в известной степени служить относительной характеристикой хрупкости материала, которую можно назвать фактором хрупкости. Отметим, что до сих пор не введено сколько-нибудь теоретически обоснованного количественного показателя хрупкости вещества ([6]).

На рис. 1 приведена в полулогарифмических координатах графическая зависимость логарифма кажущейся удельной электропроводности брикетов от относительного объема $\beta = 1/\theta$, которая позволяет вычислить величины факторов хрупкости A, приведенные в табл. 1. Из сравнения этих величин можно заключить, что наиболее хрупким из исследованных соединений является карбид вольфрама, наименее хрупким — нитрид титана.

Обращает на себя внимание несоответствие чисел твердости для этих материалов и значений факторов хрупкости. Так, более твердый TiB_2 ($H_M = 3370$) оказывается менее хрупким, чем менее твердый WC ($H_M = 1733$).

Таблица 1

Факторы хрупкости, относительные расширения элементарной ячейки и некоторые другие характеристики соединений переходных тугоплавких металлов

	WC	TiC	ZrC	TiB_2	ZrB_2	TiN	ZrN
Фактор хрупкости A	18	9	2,67	2,66	3,27	1,11	4,61
Относит. расширение элемент. ячейки при образовании из металла .	32	14	11	30,08	43	12	2,5
Отношения радиусов атома металлоида и атома металла	0,55	0,52	0,43	0,60	0,54	0,49	0,39
Микротвердость, кГ/мм²	1733	3000	2925	3370	2250	2100	1985

Объясняется это, повидимому, тем, что твердость и хрупкость — явления, часто сопровождающие друг друга, но обусловленные различными физико-химическими факторами.

Твердость — энергетическая характеристика материала, определяемая, по П. А. Ребиндеру ([7]), величиной, пропорциональной поверхностной энергии твердого тела, может быть связана с величинами, характеризующими энергию связи кристаллической решетки. Хрупкость, повидимому, является характеристикой способности узлов кристаллической решетки к перемещению при деформировании без разрыва межатомных связей (т. е. без разрушения материала). Действительно, для каждой кристаллической решетки характерно свое межатомное расстояние r_m, соответствующее наиболее устойчивому равновесию сил притяжения и отталкивания, действующих между атомами, и реализуемому в равновесном состоянии. Действительное положение узла кристаллической решетки при тех или иных условиях может колебаться около положения, определяемого межатомным расстоянием r_m, в ту или иную сторону (главным образом в сторону увеличения межатомных расстояний вследствие ангармоничности колебаний) без нарушения целостности решетки до тех пор, пока при удалении узлов решетки друг от друга на некоторое критическое расстояние r_k не наступает разрыв связи. Очевидно, что величина области межатомных расстояний от r_m до r_k определяет «эластичность» кристаллической решетки того или иного материала, а следовательно, и его способность к пластической или хрупкой деформации. Вследствие увеличения межатомных расстояний при наклепе металла в процессе деформации или при внедрении в кристаллическую решетку металла инородных атомов (не меняющих характера связи в решетке) величина этой области $(r_m - r_k)$ «дозволенных» межатомных расстояний сокращается и разрушение связей в решетке наступает сразу же после достижения предела прочности материала, т. е. происходит хрупкое разрушение последнего.

В табл. 1 приводится сопоставление величин фактора хрупкости для исследованных материалов с величинами относительного расширения решетки соответствующего переходного металла при внедрении в нее атома металлоида. Видно, что в ряду карбидов вольфрама, титана и циркония

бо́льшему расширению решетки соответствуют бо́льшие значения факторов хрупкости.

Известно, однако, что спеченный карбид вольфрама обнаруживает бо́льшую прочность при изломе, чем карбид титана, и, следовательно, менее склонен к разрушению. Здесь, однако, следует иметь в виду возможность различного характера излома. Возможно, что в случае TiC, имеющего более сильные межатомные связи и, следовательно, большее поверхностное натяжение в твердом состоянии, сцепление между зернами меньше, что приводит к более легкому разрушению компактных образцов TiC по сравнению с WC и создает впечатление бо́льшей хрупкости образцов TiC при нагружении.

Для нитридов и боридов ясной закономерности нет. Повидимому, это объясняется тем, что в решетке карбидов внедрение углерода не вызывает изменения металлического характера связи, в то время как в решетках боридов и нитридов имеется наложение на металлическую связь значительной доли связей иного типа, что пока делает объяснение физической картины хрупкости для боридов и нитридов весьма затруднительным.

Московский институт
цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина

Поступило
27 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Kieffer, P. Schwarzkopf, Hartstoffe u. Hartmetalle, 1953. [2] М. Ю. Бальшин, Порошковая металлургия, М., 1948. [3] М. Ю. Бальшин, Порошковое металловедение, М., 1948. [4] В. И. Лихтман, Усп. хим., 22, 7, 878 (1953). [5] А. П. Семенов, Исследование схватывания металлов при совместном пластическом деформировании, Изд. АН СССР, 1953. [6] Л. А. Шрейнер, Твердость хрупких тел, Изд. АН СССР, 1949. [7] П. А. Ребиндер, Доклад на VI съезде физиков, 1928.