



Paweł Figiel^{1*}, Lucyna Jaworska², Piotr Putyra³, Piotr Klimczyk⁴, Krzysztof Bryła⁵

^{1,4} Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania, ul. Wrocławska 37a, 30-011 Kraków, Poland

^{2,5} Akademia Pedagogiczna, Instytut Techniki, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków, Poland

* Corresponding author. E-mail: pawel.figiel@ios.krakow.pl

Otrzymano (Received) 08.02.2008

WYSOKOCIŚNIENIOWE I SWOBODNE SPIEKANIE KOMPOZYTÓW CERMETALOWYCH Z UDZIAŁEM NANOMETRYCZNYCH PROSZKÓW TiC

Cermetale charakteryzują się dobrą plastycznością i wysoką twardością. Dzięki małemu powinowactwu chemicznemu do żelaza i ich odporności na utlenianie w wysokich temperaturach cermetale cechują lepsze właściwości skrawne niż węgliki spiekane. Cermetale wykazują kilka wad w porównaniu z węglkami, na przykład: niższą odporność na kruche pękanie, mniejszą odporność na odkształcenia plastyczne, większy współczynnik rozszerzalności cieplnej. Celem przeprowadzonych badań było określenie parametrów wytrzymałościowych kompozytów cermetalowych z zastosowaniem różnych metod spiekania. Materiały składające się z: 70% obj. TiC i 30% obj. (Ni,Mo) oraz 56% obj. TiC i 44% obj. (Ni,Mo) były otrzymywane metodą spiekania swobodnego i wysokociśnieniowego proszków. Zastosowano proszki o wielkości: 2 μm , 130 i 20+30 nm. Po spiekaniu określono gęstość pozorną ρ_p poszczególnych materiałów, a także twardość Vickersa przy obciążeniu 9,8 N oraz, stosując metodę ultradźwiękową pomiaru prędkości przechodzenia fali poprzecznej i podłużnej, wartość modułu Younga. Dodatkowo, wykorzystując metodę wgłębnikową Vickersa, zmierzono długości pęknięć wokół odcisku w próbce, uzyskanych przy obciążeniu wgłębnika siłą 98,07 i 294,2 N, a następnie obliczono za pomocą wzoru Nihary współczynnik odporności na kruche pękanie K_{Ic} . Wybrane materiały, różniące się wielkością cząstek proszku TiC, poddano w dalszej części badań obserwacji mikrostruktury przy użyciu mikroskopu skaningowego JEOL JA-50A. Analizę poszczególnych faz powstających w cermetalach o mikronowych (2 μm) wielkościach cząstek TiC po spiekaniu wysokociśnieniowym w temperaturach 1720, 1850 i 1960 K oraz swobodnym w 1770 K wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego DRON 3. Najwyższą twardością charakteryzował się materiał z 2 μm TiC, wykazując przy tym strukturę pierścieniową z węglikiem złożonym (Ti,Mo) C_x i TiC wewnątrz ziarna. Analiza rentgenowska wykazała zróżnicowany skład fazowy dla cermetalu otrzymywanego metodą spiekania swobodnego i wysokociśnieniowego. Podczas krótkotrwałego spiekania wysokociśnieniowego w osnowie oprócz roztworów stałych występują czyste ziarna (obszary) niklu i molibdenu.

Słowa kluczowe: kompozyty cermetalowe, cząstki nanometryczne, spiekanie swobodne, spiekanie wysokociśnieniowe

HIGH PRESSURE AND FREE SINTERING OF CERMET COMPOSITES WITH NANOMETRIC TiC PARTICIPATION

Cermets are characterized very good plasticity and high hardness. Due to their low chemical affinity to Fe and the resistance for high temperatures oxidation, cermets have better cutting properties than carbides. Although having many good parameters with respect to their properties, cermets do have several properties which are not as good as those of cemented carbides, such as: lower fracture toughness, lower resistance for plastic deformation, higher thermal expansion. The aim of studies was to determine strength properties for materials obtaining using various methods of sintering. Materials with 70 vol.% of TiC and 30 vol.% of (Ni,Mo), and 56 vol.% of TiC and 44 vol.% of (Ni,Mo) were obtained using free sintering at vacuum and using HP-HT apparatus. The various size of the TiC particles 2 μm , 130 nm and 20+30 nm were used. The influence of the size of TiC particles on microstructure, density, hardness, Young modulus and fracture toughness was investigated. Furthermore, fracture toughness was calculated from the length of cracks which develop during a Vickers indentation test. In our case, fracture toughness K_{Ic} was calculated from Nihara's equation. This paper also presents structure analysis of cermet composites with different size of TiC particles. This microstructure investigation was carried out with application of scanning microscope JEOL JA-50A. Phase analysis of cermet composites were carried out using X-Ray diffractometer DRON 3. For free sintering samples, with micrometric size of grains, the hardness of material is the highest. The ring structure of material and complex carbide (Ti,Mo) C_x formation was confirm. During free sintering, intermetallics compounds are formed. X-Ray diffraction confirmed various composition of (Ti,Mo)C cermets, obtained using the free sintering method compare to cermets from the HP-HT method. During the short time of the pressure sintering (60 s) process in the materials pure initial Mo and Ni are presence. In the high pressure sintered material with 130 nm TiC participation, there is small amount of TiC in the centre of carbide grains.

Keywords: cermet composites, materials for cutting edges, nanometric particles, high pressure sintering

WPROWADZENIE

Zjawiskiem charakterystycznym dla kompozytów cermetalowych jest tworzenie podczas procesu spiekania warstwowej mikrostruktury, w skład której wchodzi węgliki bądź węglikoazotki oraz metale stanowiące osnowę. Ponadto pod wpływem wysokiej temperatury atomy osnowy metalicznej cermetu „wbudowują” się (dyfundują) w strukturę fazy „twardej” [1, 2].

W ciągu ostatnich kilku lat w Instytucie Zaawansowanych Technologii Wytwarzania w Krakowie realizowane są prace związane z otrzymywaniem cermetali monolitycznych oraz z gradientem składu fazowego zawierających TiC oraz 30% udziału objętościowego mieszaniny Ni+Mo (12:18) [3, 4].

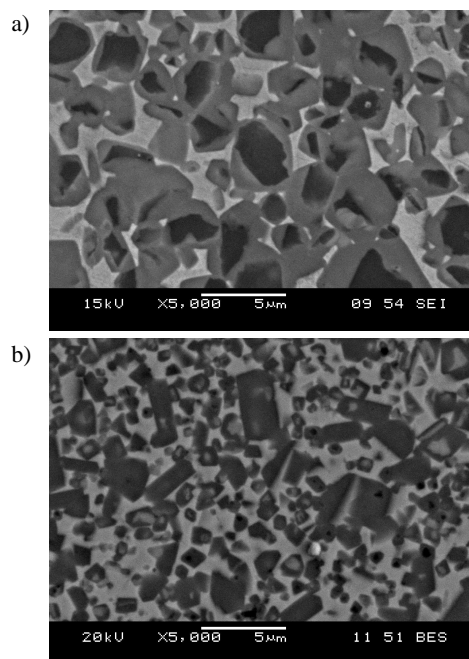
Badania prowadzone przez liczne zespoły badawcze na całym świecie dotyczą poprawy odporności na kruche pękanie cermetali, na przykład poprzez zastosowanie proszków o nanometrycznej wielkości cząstek. W 2007 roku przeprowadzono wstępne badania dotyczące zastosowania nanometrycznych proszków TiC w tworzywach cermetalowych [5]. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że cermetale TiC-(Ni,Mo) spiekane swobodnie, w których zastosowano nanometryczne proszki TiC, posiadają zbliżone właściwości do tworzywa, w którym zastosowano TiC o wielkości 2 μm . Wyższe wartości badanych właściwości uzyskano dla kompozytu z submikrometrycznymi węglikami TiC. W tym ostatnim przypadku, czyli proszków o wielkości ziarna wynoszącej 130 nm, uzyskano materiał o podobnej gęstości pozornej i module Younga w stosunku do cermetu o mikrometrycznej wielkości cząstek. Materiał z TiC o wielkości 20÷30 nm charakteryzował się nadmierną porowatością, co mogło wynikać zarówno z odparowywania fazy metalicznej podczas procesu spiekania, jak również ze skurczu będącego rezultatem szybkiego procesu spiekania oraz jego nierównomiernego rozmieszczenia w cermetale.

Podstawowym problemem występującym w procesie spiekania proszków z udziałem faz nanokrystalicznych jest ujednorodnienie mieszanek, a w konsekwencji jednorodność mikrostruktury tworzywa. Pomimo zastosowania procesu wielogodzinnego mieszania proszków w młynku planetarnym rozrzuty twardości wskazują, że proces ten powinien zostać udoskonalony [5].

Oprócz poruszonych problemów związanych z uzyskaniem jednorodności materiału z udziałem faz o wielkości nanometrycznej uwidacznia się wpływ tworzenia się, w całej objętości wyjściowego TiC, węglików złożonych (Ti,Mo)C, o gradientowej stechiometrii i gorszych właściwościach mechanicznych. W przypadku TiC zarówno o większej wielkości cząstek, wynoszącej 130 nm, jak również 2 μm ziarna mają charakterystyczną dla cermetali pierścieniową mikrostrukturę z rdzeniem, który tworzy TiC (ciemny obszar), i otoczką z węglika (Ti,Mo)C (rys. 1a, b). Pierścieniowej mikrostruktury nie stwierdzono w cermetach, w których

wielkość ziaren proszku TiC mieściła się w zakresie 20÷30 nm. Brak charakterystycznego „jądra”, którym jest węglik TiC, świadczy o jego całkowitym rozpuszczeniu bądź przemianie w węglik bardziej złożony. W materiale tym po spiekaniu swobodnym zaobserwowano przeważnie węglik (Ti,Mo)C w całej objętości ziarna [5].

Informacje literaturowe wskazują, że korzystniejszymi właściwościami charakteryzują się cermetale zawierające węglik TiC, a nie węgliki złożone [2]. Stąd powstała koncepcja spiekania materiałów z udziałem faz nanometrycznych w aparaturze wysokociśnieniowej. Zastosowanie prasy wysokociśnieniowej pozwala na ograniczenie czasu spiekania do kilku minut, co znacząco wpływa na ograniczenie rozrostu ziaren oraz zjawisk dyfuzyjnych prowadzących do tworzenia się węglików złożonych. Stosując spiekanie wysokociśnieniowe, powinna zostać ograniczona porowatość tworzywa i materiał może charakteryzować się większymi wartościami gęstości. W pracy został określony wpływ spiekania ciśnieniowego na mikrostrukturę, skład fazowy oraz wybrane właściwości tworzywa TiC-(Ni,Mo). Porównano również rezultaty spiekania swobodnego i wysokociśnieniowego tych materiałów.



Rys. 1. Mikrostruktura cermetali z TiC o wielkości cząstek: a) 2 μm ; b) 130 nm; SEM, pow. 5000x

Fig. 1. Cermet microstructure with TiC grain size: a) 2 μm ; b) 130 nm; SEM, magn. 5000x

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Na osnowę metaliczną materiałów cermetalowych zastosowano mieszaninę niklu i molibdenu, zaś jako składnik „twardy” cermetu wybrano do badań ekspe-

rymentalnych węglik TiC. Mieszanki przeznaczone do spiekania przygotowano z proszków. Zastosowano proszki Mo o średniej wielkości cząstek 2 μm , Ni 3÷7 μm , TiC 20÷30 nm, TiC 130 nm (prod. GoodFellow, UK) oraz TiC o średniej wielkości cząstek 2 μm (prod. ABCR GmbH&Co.KG, Germany). Mieszanki, przygotowane według składów zestawionych w tabeli 1, mieszano z dodatkiem roztworu glikolu polietylowego w alkoholu etylowym przy użyciu młynka planetarnego Pulverisette 6 firmy Fritsch. Dla mieszanek z mikrometrycznym TiC udział fazy twardej wynosił 70% obj., natomiast mieszanki z udziałem nanometrycznego TiC przygotowano dla dwóch udziałów fazy węglkowej: 70% i 56% obj. Naważki przeznaczone do spiekania swobodnego prasowano jednostronnie w matrycach stalowych pod ciśnieniem 200 MPa. Dodatkowo próbki dogęszczano izostatycznie na zimno przy obciążeniu 350 MPa. W wyniku prasowania uzyskano próbki w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 15x15 mm i wysokości około 6 mm. Spiekanie przeprowadzono z wykorzystaniem pieca firmy GERO HTK 8/22G w próżni wynoszącej 0,1 Pa, przy czym próbki umieszczano na podłożu Al_2O_3 i blaszce tantalowej. Na podstawie układu fazowego Ni-Mo oraz po weryfikacji wyników badań poprzedzających ustalono, że optymalna temperatura spiekania swobodnego, gwarantująca cermetowi najwyższą gęstość, twardość i moduł Younga, wynosi 1770 K [6].

Dla procesu spiekania wysokociśnieniowego przygotowano wsady reakcyjne. Mieszanki proszków prasowano wstępnie na zimno pod ciśnieniem ok. 200 MPa, efektem czego było uzyskanie kształtek cylindrycznych o średnicy wynoszącej 15 mm i wysokości równej około 5,5 mm. Następnie kształtki umieszczano w obustronnie zamykanych tulejach grafitowych, pełniących rolę oporowych elementów grzejnych, tak przygotowane wsady umieszczano w specjalnej osłonie ceramicznej.

TABELA 1. Udział fazy TiC i parametry spiekania cermetu TiC(Ni, Mo)

TABLE 1. Participation of the TiC phase and the sintering process conditions for TiC(Ni, Mo) cermet

Numer próbki	Udział TiC % obj.	Wielkość cząstek TiC nm	Parametry spiekania		
			Temperatura K	Czas min	Ciśnienie GPa
Spiekanie swobodne					
1	70	2000	1770	60	-
2		130			
3		20÷30			
Spiekanie wysokociśnieniowe					
4	70	130	1720	1	4
5		20÷30			
6	56	130	1960	1	4
7		130	1850		
8		20÷30			

Proces konsolidacji kompozytów metodą HP-HT prowadzono z wykorzystaniem prasy wysokociśnieniowej D0044, wyposażonej w komorę Bridgmana. System automatycznego sterowania ciśnieniem oraz komputerowy system regulujący temperaturę układu grzewczego pozwalają na dokładne zaprogramowanie krzywej spiekania (nagrzewanie-spiekanie-chłodzenie), co zapewnia powtarzalność parametrów spiekania, a tym samym właściwości uzyskiwanych materiałów.

Kształtka ceramiczna ściskana przez kowadła podlega odkształceniu plastycznemu, w wyniku którego płynący materiał pierścienia zewnętrznego powoduje dodatkowe ściskanie boczne części centralnej zawierającej wsad, co zapewnia quasi-hydrostatyczny rozkład ciśnienia. Temperatura spiekania wyznaczona jest na podstawie zadanej mocy grzania z krzywej kalibracji temperaturowej.

W spiekanych materiałach z udziałem nanoproszków TiC zastosowano trzy temperatury spiekania: 1720, 1850 oraz 1960 K. Ze względu na bardzo małą gęstość nasypową nanometrycznych proszków TiC i ich duży udział objętościowy w mieszaninach w stosunku do zastosowanych proszków o wielkości mikrometrycznej przygotowano także mieszanki, w których udział węgla TiC wynosił 56% obj. mieszaniny.

Gęstość pozorną ρ_p mierzono metodą hydrostatyczną. Analizę mikrostruktury kompozytów przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu optycznego i mikroskopu skaningowego JEOL JA-50A. Twardość cermetali wyznaczono metodą Vickersa przy obciążeniu 9,8 N z zastosowaniem twardościomierza Frankoskop i cyfrowego miernika twardości FM-7 firmy Future Tech. Copr. Do badań tych przygotowano zgłady metalograficzne z wykorzystaniem urządzeń i środków polerskich firmy Struers. Przeprowadzono również pomiary modułu Younga dla spieczonych próbek, stosując metodę ultradźwiękową pomiaru prędkości przechodzenia fali poprzecznej i podłużnej przy wykorzystaniu detektora Panametrics Epoch III. Wykorzystując metodę wgłębnikową Vickersa, zmierzono długości pęknięć wokół odcisku w próbce, uzyskanych przy obciążeniu wgłębnika siłą 98,07 i 294,2 N, a następnie obliczono za pomocą wzoru Nihhary współczynnik odporności na kruche pęknięcie K_{Ic} [7].

Analizę poszczególnych faz powstających w cermetach o mikronowych (2 μm) wielkościach cząstek TiC po spiekaniu wysokociśnieniowym w temperaturach 1720, 1850 i 1960 K oraz swobodnym w 1770 K wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego DRON 3. Stosowano promieniowanie lampy o anodzie Cu, przy napięciu 44 kV i natężeniu 22 mA, oraz monochromator LiF.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki z przeprowadzonych badań w zależności od udziału procentowego i wielkości cząstek węgla TiC,

a także parametrów procesu spiekania przedstawiono w tabeli 2. W tabeli prócz wartości twardości HV 1 zawarto również wyniki pomiarów gęstości pozornej, liczby Poissona, modułu Younga oraz współczynnika odporności na kruche pęknięcie. Wartość tego ostatniego parametru określono metodą wgłębnikową Vickersa dla tworzyw, w których nie występowały pęknięcia.

Dla wszystkich przypadków próbek z nanometrycznym proszkiem TiC, spiekanych wysokociśnieniowo, uzyskano wyższe wartości gęstości pozornej niż dla mieszanek spiekanych swobodnie. W materiałach tych pojawiają się pęknięcia, które są skutkiem kumulacji naprężeń podczas spiekania wysokociśnieniowego. Gromadzenie się naprężeń w materiale wpływa na obniżenie wartości K_{Ic} . Dla cermetu zawierającego TiC o wielkości cząstek 130 nm uzyskano wyniki wybranych właściwości zbliżone do tych, jakimi odznaczały się materiały z mikroproszków. Obserwacja mikrostruktury nie wykazała obecności porów dla próbek spiekanych wysokociśnieniowo.

TABELA 2. Liczba Poissona, moduł Younga, twardość mierzona metodą Vickersa oraz odporność na kruche pęknięcie dla cermetu TiC(Ni,Mo)

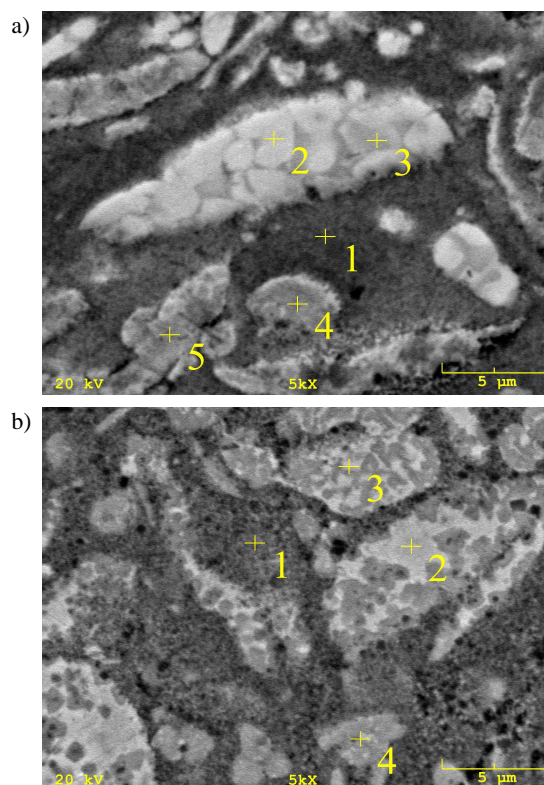
TABLE 2. Poisson coefficient, Young modulus, Vickers hardness and fracture toughness for TiC(Ni,Mo) cermets

Numer próbki	Udział TiC % obj.	Wielkość cząstek TiC nm	Temp. spiekania K	Twardość HV 1	ρ_p g/cm ³	Liczba Poissona η	Moduł Younga GPa	K_{Ic} MPa·m ^{1/2}
Spiekanie swobodne								
1	70	2000	1720	1458 ± 26*	6,15	0,23	373	7,75
2		130		1207 ± 87	5,88	0,22	345	8,3
3		20÷30		1227 ± 58	5,89	0,21	285	7,57
Spiekanie wysokociśnieniowe								
4	70	130	1720	962 ± 103	5,75	-	-	-
5		20÷30		1006 ± 175	5,85	-	-	-
6	56	130	1960	1143 ± 57	6,57	0,25	314	7,16
7		130	1850	1066 ± 122	6,60	0,24	316	7,15
8		20÷30		956 ± 123	6,49	-	-	-

* Odchylenie standardowe.

Wartość maksymalną HV 1, wynoszącą 1458 jednostek, odnotowano dla materiału, w którym wielkość cząstek „wsadowych” TiC wynosiła 2 μ m. W przypadku materiałów o submikrometrycznych i nanometrycznych węglkach TiC (odpowiednio 130 i 20÷30 nm) nie stwierdzono istotnych różnic w twardości. Próbkę uzyskane w wyniku spiekania wysokociśnieniowego odznaczały się niższymi twardościami w porównaniu z próbkami po spiekaniu swobodnym. Wysoka wartość odchylenia standardowego i rozrzut twardości wskazują na dużą niejednorodność materiałów po spiekaniu przy wysokim ciśnieniu. Znalazło to potwierdzenie podczas obserwacji mikrostruktury próbek cermetu o oznaczeniach 6 i 8.

Na rysunkach 2a i b przedstawiono mikrostrukturę cermetu spiekanego wysokociśnieniowo z 56% obj. udziałem cząstek TiC o wielkości cząstek odpowiednio: 20÷30 i 130 nm. W tabeli 3 zestawiono skład chemiczny dla mikroobszarów zaznaczonych na rysunkach 2a i b. Dla materiału o najmniejszej wielkości cząstek węgla TiC przeprowadzono również analizę rozkładu powierzchniowego pierwiastków i przedstawiono na rysunku 3.

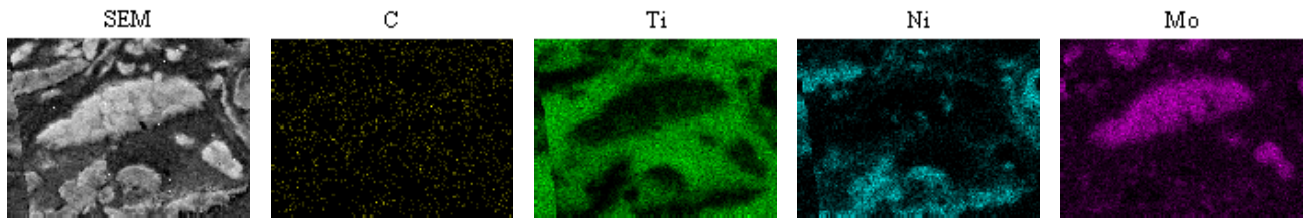


Rys. 2. Mikrostruktura cermetu z TiC o wielkości cząstek: a) 20÷30 nm; b) 130 nm; SEM

Fig. 2. Microstructure of cermets with the TiC participation: a) 20÷30 nm; b) 130 nm; SEM

Wcześniej przeprowadzone badania składu fazowego dla materiałów spiekanych swobodnie z udziałem mikroproszków wykazały warstwową, a właściwie pierścieniową budowę składu fazowego cząstek TiC wprowadzanych do cermetu (rys. 1) [6]. Tworzywo w centralnej części cząstek twardych zawierało węgiel TiC, w zewnętrznej części węgiel $(Ti,Mo)C_x$, osnowę stanowił roztwór Ni-Mo. Ten sam skład mieszanki spiekany wysokociśnieniowo, zawierający TiC o rozmiarze od 20 do 30 nm, nie wykazywał pierścieniowej budowy, co może sugerować na przejście fazy twardej TiC w węgiel bardziej złożony $(Ti,Mo)C$.

Ciemne pola wskazane na rysunkach 2a i b punktem nr 1 to spieczony węgiel TiC, na co wskazuje analiza punktowa składu chemicznego zawarta w tabeli 3. Jasne obszary o oznaczeniach 2 i 3 na rysunku 2a to wydzielenia złożonego węgla $(Ti,Mo)C$, powstające w obrębie ziaren molibdenu, silnie odkształconego pla-



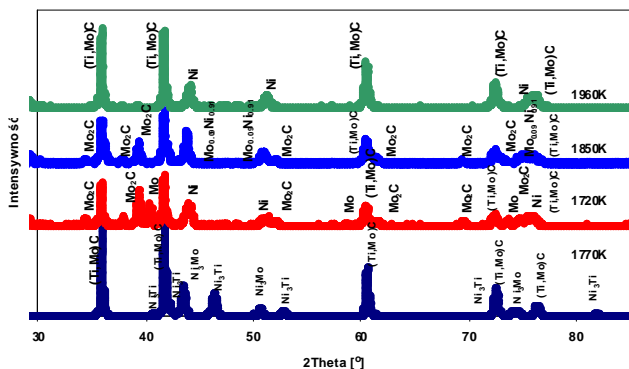
Rys. 3. Rozkład powierzchniowy pierwiastków dla cermetali z TiC o wielkości cząstek 20÷30 nm, spiekanych wysokociśnieniowo, próbka nr 8 (tab. 1)
Fig. 3. Elements distribution for cermets with 20÷30 nm TiC participation, high pressure sintering process, sample number 8 (tab. 1)

TABELA 3. Skład chemiczny dla mikroobszarów zaznaczonych na rysunkach 2a i b
TABLE 3. Chemical composition for microareas marked in the Figures 2a and 2b

Pierwiastek	Zawartość pierwiastków w % at. zaznaczonych na rys. 2a					Zawartość pierwiastków w % at. zaznaczonych na rys. 2b			
	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3	Obszar 4	Obszar 5	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3	Obszar 4
C	27,48	55,75	64,78	19,22	16,24	31,15	8,27	17,61	40,25
Ti	61,59	6,41	12,07	8,25	4,68	41,08	4,52	10,82	11,99
Ni	3,92	0,85	3,06	62,75	70,22	15,68	80,76	57,21	31,68
Mo	7,01	36,99	20,09	9,78	8,86	12,09	6,45	14,36	16,08

stycznie na skutek oddziaływania wysokiego ciśnienia i temperatury. Obszary bogate w złożony węgiel tytanowo-molibdenowy w osnowie ziaren Ni, będących fazą ciekłą w procesie spiekania, oznaczone są na rysunku 2a cyframi 4 i 5, a na rysunku 2b cyframi 2 i 3.

Występowanie węgla złożonego, tworzącego się zarówno w wyniku spiekania wysokociśnieniowego, jak i swobodnego, którego występowanie sugerowały analizy EDS, potwierdziły dyfraktogramy przedstawione na rysunku 4. Analizie poddano cermetale o mikrometrycznej wielkości „wsadowego” węgla TiC po spiekaniu swobodnym w temp. 1770 K oraz po spiekaniu przy ciśnieniu 4 GPa i temperaturze wynoszącej odpowiednio: 1720, 1850 i 1960 K.



Rys. 4. Dyfrakcja rentgenowska dla cermetalu z 70% zawartością mikroproszków TiC spiekane swobodnie i wysokociśnieniowo
Fig. 4. X-ray diffraction for cermets with microparticles participation of TiC, free sintering and high pressure sintering of materials

Dyfrakcja rentgenowska wyraźnie potwierdza różnice składu fazowego dla materiału spiekane go wysokociśnieniowo i swobodnie. W przypadku cermetalu spiekane go swobodnie w temperaturze 1770 K przez

60 minut analiza dyfraktogramu ujawniła występowanie następujących faz: węgla złożonego (Ti,Mo)C, fazy międzymetalicznej Ni₃Ti, a także fazy Ni₃Mo. Dyfrakcja nie wykazuje obecności węgla TiC, ponieważ jego ilość znajduje się poniżej możliwości aparaturowych zastosowanego urządzenia.

Porównując dyfrakcje dla próbek „wysokociśnieniowych”, wyraźnie uwidacznia się wpływ temperatury na tworzenie się roztworu dla układu Ni-Mo. Dla niższych temperatur przy krótkich czasach (60 s) spiekania wysokociśnieniowego w materiale rejestrowane są piki od Ni i Mo. Faz międzymetalicznych typu Ni₃X nie zaobserwowano na dyfraktogramach pochodzących od cermetali spiekanych wysokociśnieniowo. W wyniku spiekania przy temperaturze 1720 K odnotowano prócz refleksów pochodzących od fazy (Ti,Mo)C refleksy od węgla molibdenowego o wzorze Mo₂C. W wyniku podwyższenia temperatury spiekania do wartości 1770 K faza Mo₂C wydaje się być termodynamicznie niestabilna, o czym może świadczyć mniejsza intensywność refleksów pochodzących od tych faz. Po spiekaniu w temperaturze 1960 K dominującą fazą powstającą i trwałą w tych warunkach jest złożony węgiel (Ti,Mo)C.

PODSUMOWANIE

Cermetale TiC(Ni, Mo), w których zastosowano proszki TiC o wielkości 130 nm, posiadają zbliżone właściwości do tworzywa, w którym zastosowano TiC o wielkości 2 μm. Dla niższych temperatur spiekania wysokociśnieniowego nie dochodzi do powstania roztworu stałego Ni-Mo, co ma miejsce przy spiekaniu swobodnym. Bardzo krótki czas spiekania wynoszący 60 s zabezpiecza cząstek 20÷30 nm przed procesem dyfuzji i tworzą się węgliki złożone w całej objętości

cząstek TiC. Pomimo krótkiego czasu spiekania proces dyfuzji na granicy TiC-osnowa zachodzi intensywnie, w wyniku czego w całej objętości materiału tworzą się węgliki złożone.

Spiekanie tworzyw kompozytowych z udziałem faz nanometrycznych jest korzystne z uwagi na dużą energię powierzchniową i tendencję do jej zmniejszenia, co z jednej strony może ułatwić proces spiekania, z drugiej strony natomiast nanoproszki są źródłem zwiększonej ilości gazów biorących udział w procesie spiekania. Gazy te, wydzielając się, mogą utrudniać spiekanie i powodować zwiększenie porowatości tworzyw. Fazy nanometryczne łatwo wchodzi w reakcje z osnową, o ile jest to termodynamicznie możliwe. Jak to wykazały badania, fazy te mogą łatwo zmieniać skład chemiczny wskutek dyfuzji i reakcji z osnową.

LITERATURA

- [1] Oczóś K., Cermetale - charakterystyka, zakres zastosowań i szlifowanie, *Mechanik* 1995, 2, 37-44.
- [2] Umansky A., Panasyuk A., Beloborodov L., Smirnov V., Sereda N., Study of structure and phase-formation in (TiC-Mo₂C)-(Ni-Mo) composite materials, *Proceedings of the 9th World Ceramic Congress and Forum on New Materials CIMTEC, Florence 1999, Part C, 723-728.*
- [3] Jaworska L., Smuk B., Królicka D., Wszółek J., Cermets for cutting edges, *Kompozyty (Composites)* 2005, 3, 21-25.
- [4] Jaworska L., Rozmus M., Królicka B., Twardowska A., Functionally graded cermets, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 2006, 17, 1-2, 73-76.
- [5] Figiel P., Jaworska L., Rozmus M., Klimczyk P., Królicka B., Porównanie wybranych właściwości tworzyw cermetalowych TiC (Ni, Mo) z udziałem cząstek TiC nano- i mikrometrycznych, *CERAMIKA/CERAMICS 2007, Papers of The Commission on Ceramic Science, Polish Ceramic Bulletin Polish Academy of Science - Kraków Division, Polish Ceramic Society, materiały w druku.*
- [6] Friak K., Calphad, *SGTE Phase diagram collection 14(1990)* 311-320.
- [7] Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H., Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, *Journal of Materials Science Letters* 1982, 1, 13.