

ЕРМАКОВ АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ
СВОЙСТВА СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ
КАРБОНИТРИД ТИТАНА – НИКЕЛИД ТИТАНА.**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела.

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



Екатеринбург – 2004

Работа выполнена в Институте химии твердого тела Уральского
отделения Российской Академии Наук.

Научный руководитель:
доктор химических наук

Зайнулин Юрий Галиулович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор
Заслуженный деятель науки РФ

Кононенко Владимир Иванович

кандидат физ.-мат. наук,
старший научный сотрудник

Щенников Владимир Викторович

Ведущая организация:

Уральский государственный университет

Защита диссертации состоится "21" март 2004 года
в 14 часов на заседании диссертационного совета Д. 004.004.01 в Институте
химии твердого тела Уральского отделения РАН по адресу: 620219, г.
Екатеринбург, ул. Первомайская 91, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского
отделения РАН.

Автореферат разослан "21" апрель 2004 года

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.



Штин А.П.

Актуальность работы. Ведущие отрасли промышленности испытывают постоянную потребность в улучшении служебных характеристик материалов, используемых в изделиях производственного назначения. Это касается в том числе конструкционной керамики и инструментальных сплавов. Видное место здесь занимают безвольфрамовые твердые сплавы. Это связано не только с дефицитом исходного сырья – W и Co – основных составляющих вольфрамсодержащих сплавов, но также и тем обстоятельством, что безвольфрамовые сплавы и керметы по ряду показателей не уступают вольфрамсодержащим сплавам, а по удельной “металлоемкости” превосходят их. В частности, хорошо известны безвольфрамовые твердые сплавы типа КНТ 16, ЛЦК 20, СОТ 30, разработанные в ИХТТ УрО РАН под руководством Г.П. Швейкина. Сведения о них приводятся в многочисленных публикациях, включая справочную и учебную литературу (см., например [1-3]). Основой этих материалов является карбонитрид, оксикарбонитрид титана или его легированные аналоги, а в качестве связки используется механическая смесь никеля с молибденом в соотношении 3,5:1. Сплавы группы КНТ, ЛЦК, СОТ и др. нашли и продолжают находить применение в различных отраслях промышленности.

Однако, интерес к изучению керамики на безвольфрамовой основе не ослабевает, а потребности в их использовании растут. В частности, по данным БИКИ (бюллетень иностранной коммерческой информации) потребление безвольфрамовой металлокерамики в Японии и США постоянно растет и на первое полугодие 2003 года прирост составил в среднем 29 %.

В последние годы усилия исследователей разных стран направлены на повышение уровня прочностных свойств керметов. Для реализации этой задачи могут быть использованы различные способы. Один из них связан с уменьшением размера частиц исходной керамической основы и доведение ее до ультрадисперсного (нано-)состояния [4-6]. Другой путь предполагает замену никель-молибденовой связки, широко используемой в сплавах типа КНТ, ЛЦК, СОТ [1-3], на интерметаллидную. В качестве связки в настоящей работе предполагается использовать никелид титана. Это связано с тем, что никелид титана характеризуется рядом уникальных физико-химических характеристик, связанных с наличием в нем структурного превращения мартенситного типа [7,8]. Попытка использовать это превращение, приводящее к формированию структуры, состоящей из чередующихся областей ультрадисперсного и квазиаморфного состояния – одно из направлений работы.

Решение описанных задач требует проведения довольно обширного цикла исследований как фундаментального так и прикладного характера.

Цель работы.

Целью настоящей работы явилось изучение физико-химических закономерностей сплаво- и структурообразования в системе ультрадисперсный карбонитрид титана – никелид титана для выяснения

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА

С.Петербург

09 1007

330

возможностей получения новых композиций, интересных в практическом отношении.

Для достижения указанной цели в работе поставлены и решались следующие задачи:

1. Методом плазменной переконденсации синтезировался и аттестовывался ультрадисперсный карбонитрид титана
2. Изучались особенности фазообразования в системе $TiC_xN_z - TiNi$, и определялись оптимальные условия получения необходимых композиций.
3. Исследовались механизм жидкофазного спекания и химические реакции протекающие при этом.
4. Изучалась микроструктура сплавов системы $TiC_xN_z - TiNi$, полученных при различных режимах спекания, закалки и возможности ее модифицирования путем фазового усложнения
5. Исследовались некоторые физико-механические характеристики сплавов на основе ультрадисперсного карбонитрида титана со связкой из никелида титана

Научная новизна.

1. Плазменной переконденсацией при температуре 4273 – 6273 К синтезированы порошки карбонитрида титана различной дисперсности и на их основе получены керметы с интерметаллидной титан-никелевой связующей
2. Изучено фазообразование в системе ультрадисперсный карбонитрид титана – никелид титана и показано, что наличие мелкодисперсной фазы не меняет качественной картины химического взаимодействия: вначале осуществляется перегруппировка частиц тугоплавкой фазы в результате вязкого течения расплавленного металла (жидкое течение); затем происходит перекристаллизация этой фазы через металлический расплав (растворение – осаждение) с последующим спеканием тугоплавкой составляющей с образованием жесткого скелета
3. Методами просвечивающей, растрово-электронной и туннельной микроскопии установлено, что:
 - 3.1 Микроструктура отожженных сплавов характеризуется наличием непрерывного каркаса из никелида титана, перемежающегося агломератами карбонитридной основы. Сплавы, закаленные в различных средах (вода, жидкий азот, масло), демонстрируют на снимках характерную структуру из параллельных двойников, что может связываться с мартенситным превращением исходного никелида титана в низкосимметричную (моноклинную) фазу.
 - 3.2 При жидкофазном спекании происходит выделение наноразмерных частиц Ti_3Ni_4 (20-30 нм), а также обеспечивается переход В2-фазы $TiNi$ в твердый раствор, обогащенный никелем,

с реализацией бимодального зонного распада и выделения изоморфных В2-фазе частиц размером 2-5 нм. При комнатной температуре связующая В2-фаза после закалки находится в предпереходном состоянии, что подтверждается наличием на электронограммах характерных диффузных тяжей вдоль направления $\langle 110 \rangle$ и сателлитных отражений

3.3 При легировании керметов ванадием, карбидом ванадия и бором в процессе спекания происходит выделение интерметаллида σ - V_3N_1 и борида TiB_2 значительно охрупчивающих кермет. Легирование карбидом тантала и наноразмерными порошками оксида алюминия (23 нм) и алюминия-магния (23-50 нм) позволяет частично затормозить рост зерна тугоплавкой основы и повысить прочностные характеристики сплавов.

Практическая значимость.

Полученная в диссертационной работе совокупность результатов представляет собой физико-химическое обоснование для получения безвольфрамовых твердых композиций в системе ультрадисперсный карбонитрид титана – никелид титана, которые по уровню физико-механических свойств (предел прочности при поперечном изгибе, твердость по Роквеллу) превосходят стандартные сплавы группы ТК и могут использоваться в качестве конструкционной керамики

Основные результаты работы вынесенные на защиту.

Результаты исследования процессов фазо- и структурообразования, а также свойств новых керметов, формирующихся в системе ультрадисперсный карбонитрид – никелид титана полученных методом жидкофазного спекания, а также влияние легирования различными элементами, соединениями и режимов термообработки на механизм спекания, микроструктуру и некоторые физико-механические свойства получающихся сплавов

Апробация работы. Основные материалы работы доложены и обсуждены на

XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург 1997 г), IV и V Всероссийской конференции, "Физикохимия ультрадисперсных (-нано)систем" (Обнинск 1998, Новоуральск 2000), Международной конференции "Перспективные материалы" (Киев, 1999 г), I Всероссийской конференции "Химия поверхности и нанотехнология" (Санкт-Петербург 2000), Всероссийской конференции по химии твердого тела и функциональным материалам (Екатеринбург 2000), Научной секции "Ультрадисперсные (нано-) материалы" ежегодной научной сессии МИФИ (Москва 2001 г.).

Публикации.

По результатам выполненных исследований опубликовано 5 статей в центральных журналах и тезисы 9-ти докладов на международных и российских конференциях,

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, содержащего 113 наименований, материал изложен на 132 страницах машинописного текста, включая 21 таблицу, 37 рисунков

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во **введении** показана актуальность и необходимость исследования физико-химических характеристик системы ультрадисперсный карбонитрид – никелид титана. Сформулированы цель и задачи работы.

В **первой главе**, являющейся литературным обзором, приводятся сведения о фазовых соотношениях, в системах Ti – C – N и Ti – Ni, TiC – TiNi. Кроме того сообщаются некоторые физико-химические и физико-механические характеристики (микротвердость, прочность и др.) бинарных и трехкомпонентных составляющих в указанных системах

Вторая глава содержит в себе описание некоторых методик исследования и обработки экспериментальных данных. В качестве основы твердого сплава использовали порошок кубического (типа NaCl) ультрадисперсного карбонитрида титана $TiC_{0,46}N_{0,45}O_{0,06}$ (Ti – 77,45, C – 10,6, N – 9,45, O – 1,6 масс %) с параметром ячейки 0,428 нм, полученный при помощи плазменной переконденсации, а также порошок никелид титана TiNi (Ti – 44,97; Ni – 54,64; N – 0,1; Ca – 0,09; Fe – 0,17 масс %). Температура спекания составляла 1653 K, продолжительность изотермической выдержки варьировалась при получении отдельных партий образцов, что позволило выяснить особенности микроструктуры материалов, обусловленные как составом исходных композиционных смесей, так и влиянием условий термообработки.

В работе для прессования ряда образцов применялся магнитно-импульсный метод прессования, относящийся наряду со взрывным, ультразвуковым и равноканальным угловым прессованием к динамическим методам компактирования, позволяющим преодолевать силы межчастичной адгезии, возникающие между отдельными нано- и ультрадисперсными частицами

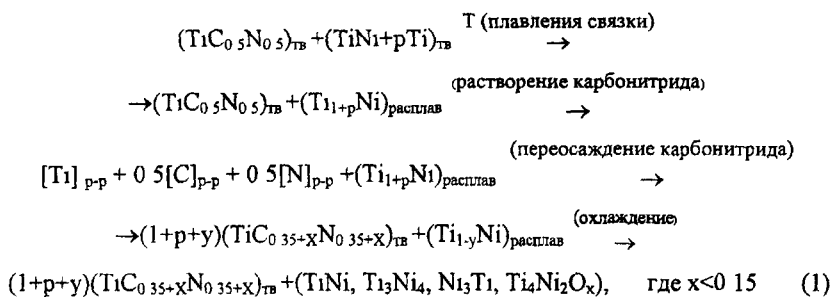
Для измерения физико-механических характеристик применялись стандартные методики определения твердости по Роквеллу и предела прочности при поперечном изгибе

Для изучения особенностей микроструктуры сплавов использовались изображения в отраженных, вторичных и трансмиссионных электронах.

В **третьей главе** приводятся анализ экспериментальных данных по изучению фазовых соотношений в системе ультрадисперсный карбонитрид титана – никелид титана с участием некоторых элементов и соединений.

Фазообразование в системе ультрадисперсный карбонитрид – никелид титана

По аналогии с ранее выполненными исследованиями показано, что квазибинарным разрезом системы ультрадисперсный карбонитрид - никелид титана также является луч $TiC_{0,35}N_{0,35} - TiNi$. Добавка титана необходима для предотвращения образования фазы Ni_3Ti , охрупчивающей сплав. Химические реакции в системе ультрадисперсный карбонитрид – никелид титана протекают по механизму растворения – осаждения. Наличие ультрадисперсного карбонитрида не меняет качественной картины химического взаимодействия. Здесь лишь следует сказать о некотором временном ускорении химических процессов, которые реализуются за счет более мелкодисперсной составляющей – ультрадисперсного карбонитрида титана. Реакция взаимодействия может быть описана схемой (1), когда добавка титана меньше необходимого для образования карбонитрида состава $TiC_{0,35}N_{0,35}$ с той лишь разницей, что здесь следует учесть образование дополнительного кислородсодержащего интерметаллида $Ti_4Ni_2O_x$ также именуемой X - фазой



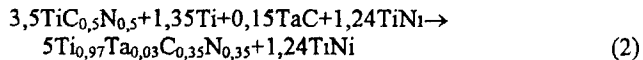
Влияние ванадия и его карбида на фазообразование в системе ультрадисперсный карбонитрид – никелид титана.

Сплавы, спеченные при 1653-1723 К в течение 1-40 мин. в присутствии жидкой фазы, по результатам рентгенофазового анализа состоят из кубической негомогенной фазы $TiC_{0,5-x}N_{0,5-y}$, моноклинного никелида титана – $TiNi$ и интерметаллида $\sigma-Ni_2V_3$. По результатам рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), в процессе жидкофазного спекания образуется сложный титан-ванадиевый карбонитрид $(Ti_{1-x}V_xC_{0,35}N_{0,35})$. Интерметаллид $\sigma-Ni_2V_3$, как оказалось, охрупчивает кермет.

Влияние карбида тантала на фазообразование в системе ультрадисперсный карбонитрид – никелид титана.

По данным рентгеновского фазового анализа в продуктах реакции присутствуют две фазы – кубический (типа NaCl) карбонитрид титана и

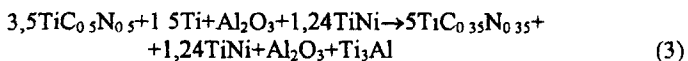
моноклинный никелид титана TiNi. Примесей танталсодержащих фаз (по результатам РФА) не обнаружено. Однако результаты РСМА говорят о формировании сложного титан-танталового карбонитрида, который образуется по реакции (2):



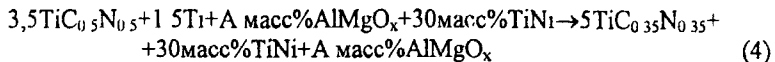
Влияние Al_2O_3 и AlMgO_x на фазообразование в системе ультрадисперсный карбонитрид – никелид титана.

В литературе (см например [5]) приводятся сведения о том, что некоторые соединения могут выступать в роли ингибиторов при получении нанопорошков, которые приводят к снижению свободной поверхностной энергии. Одним из таких соединений является оксид магния MgO. Эксперимент показал, что при введении оксида магния в шихту сплавов на основе ультрадисперсного карбонитрида титана, происходит снижение роста зерна карбонитридной основы в процессе жидкофазного спекания. Также при этом наблюдается снижение физико-механических характеристик, что может быть связано с образованием пор в процессе спекания. Для увеличения прочности и твердости сплавов с одновременным уменьшением среднего размера зерна в процессе жидкофазного спекания было предложено легировать сплавы ультрадисперсный карбонитрид – никелид титана нанопорошками оксидов алюминия и алюминия-магния.

В процессе спекания смесей карбонитрид – никелид титана с добавками наноразмерных оксидов при 1653 К образуются следующие фазы: кубический (типа NaCl) карбонитрид титана, моноклинный никелид титана, а также небольшое количество интерметаллида Ti_3Al при легировании оксидом алюминия Al_2O_3 . Взаимодействие происходит в соответствии с реакцией (3)



Измерение параметра кристаллической решетки тугоплавкой основы в продуктах реакции и сравнение его с исходным установило тот факт, что алюминий не замещает атомы титана в металлической подрешетке карбонитрида и соответственно не образует сложный титан-алюминиевый карбонитрид. Это подтверждается и наблюдающимися по данным РСМА областями, содержащими непосредственно частицы оксида алюминия. Интересные результаты появляются при добавлении в шихту ультрадисперсный карбонитрид титана – никелид титана некоторого количества аломомагниевого оксида. Реакция, по которой протекает взаимодействие, представлена ниже



В сплавах ультрадисперсный карбонитрид – никелид титана с добавлением сложного алюминий-магниевого оксида AlMgO_x , по результатам рентгенофазового анализа, после вакуумного спекания присутствует недостаточно заомогенизовавшийся кубический (типа NaCl) карбонитрид титана и моноклинный никелид титана и некоторое количество непрореагировавшего AlMgO_x – оксида

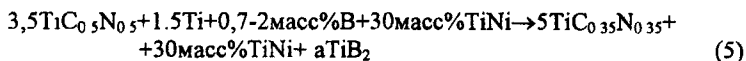
Обращают на себя внимание результаты электронно-микроскопических исследований в сопоставлении с данными туннельной микроскопии. Как следует из данных электронной микроскопии, конечные продукты реакции характеризуются сочетанием зерен округлой формы, принадлежащих тугоплавкой основе, разделенной сеткой связующей фазы из никелида титана и включениями легирующей добавки. Как оказалось, размер зерна тугоплавкой основы тем меньше, чем больше содержание легирующей добавки в исходном продукте. Причем это наблюдается как в случае добавок оксида алюминия, так и в алюмомагниевого оксиде. Это подтверждает данные о торможении рекристаллизационных процессов при добавках некоторых элементов и химических соединений.

Съемка тех же образцов в сканирующем туннельном микроскопе СММ – 2000Т (рис 1) обнаружила следующее: как оказалось зерна основы фактически оказались агломератами из ультрадисперсных частиц различных размеров и морфологии.

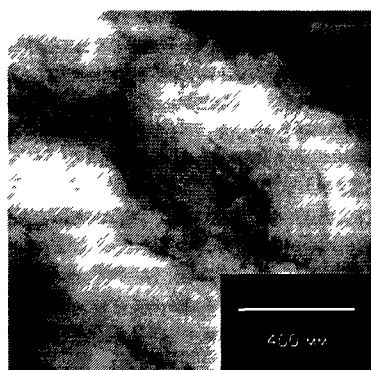
Выявляются и границы между составляющимися частицами агломерата. Микронзондовый анализ границ обнаружил повышенное содержание титана на межчастичной границе, которое свидетельствует о возможном образовании кислородсодержащих фаз.

Влияние бора на фазообразование в системе ультрадисперсный карбонитрид – никелид титана

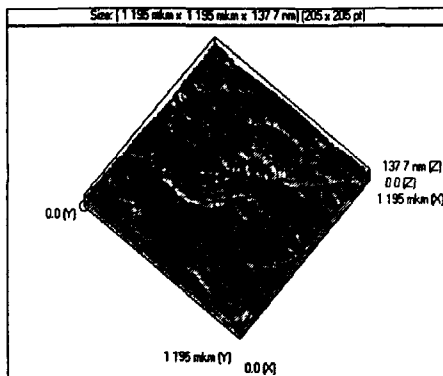
Бор также может выполнять роль ингибитора при рекристаллизации в процессе спекания ультрадисперсного карбонитрида со связкой. Опыты проводились по реакции (5)



В сплаве, как оказалось, присутствует кубический (типа NaCl) карбонитрид титана с параметром кристаллической решетки $a = 0,4270$ нм, моноклинный никелид титана, а также гексагональный диборид титана TiB_2 образованный при взаимодействии бора с частью порошкового титана. Как и в предыдущем случае, добавление бора и образование диборида титана приводит к уменьшению зерна основы.



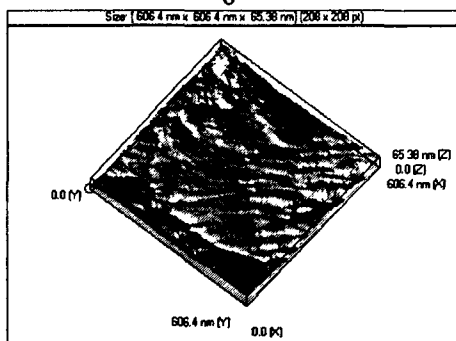
а



б



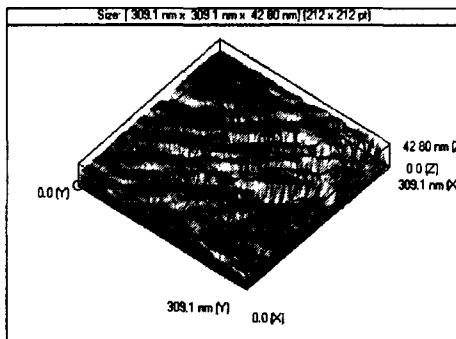
в



г



д



е

Рис. 1. Структура зерна тугоплавкой основы в спеченном кермете на основе ультрадисперсного карбонитрида титана с интерметаллидной титан-никелевой связкой после закалки от $T = 973$ К при $\tau = 30$ мин в воду.

В четвертой главе диссертации рассмотрен механизм жидкофазного спекания, структурно-химические превращения и некоторые физико-механические характеристики сплавов в системе ультрадисперсный карбонитрид – никелид титана

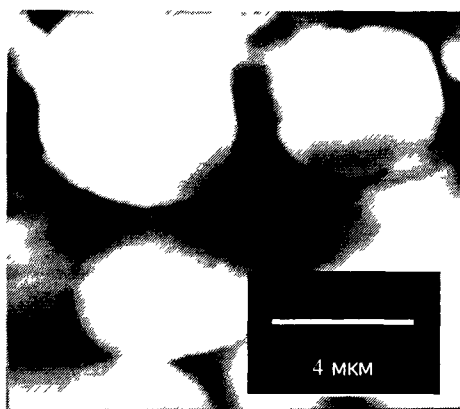
Структурные превращения в системе карбонитрид титана – никелид титана

Как показали структурные исследования, сплавы на основе ультрадисперсного карбонитрида титана характеризуются размером глобулярных зерен $Ti(C,N)$ близким к 5-6 мкм. Таким образом, в данном случае процесс спекания ультрадисперсного $Ti(C,N)$ привел к десятикратному возрастанию среднего размера кристаллитов карбонитрида титана. При меньшей длительности спекания может быть получена более дисперсная, но более пористая и неоднородная микроструктура.

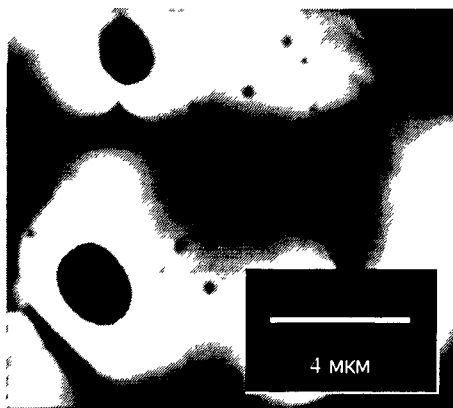
На рис. 2 представлены электронномикроскопические изображения исходной микроструктуры сплава охлажденного в вакууме со скоростью 10°C/мин после спекания при температуре 1653 К в течение 40 мин.

Замечен разброс монозерен карбонитрида по размерам (светлая фаза на рисунке 2а). Видно, что связующая фаза на основе никелида титана (темная), как правило, заполняет межзеренные объемы и прежде всего их тройные стыки. В ряде случаев зерна карбонитрида и, прежде всего, наиболее крупные из них сопрягаются по общим границам. Поры и микропоры обнаружены не были. Установлено, что соседние зерна карбонитрида друг относительно друга кристаллографически ориентированы случайным образом.

Внутри зерен карбонитрида титана присутствует некоторое весьма небольшое количество неравномерно распределенных дислокаций, как одиночных, так и в виде полигональных сеток, плотность которых выше в крупных зернах. На рис. 2 б, в, г для сравнения приведены близкие по увеличению изображения зерен карбонитрида $Ti(C,N)$ размером ~2,4, 10 мкм, соответственно. Межфазные границы кристаллитов, как правило, свободны от выделений избыточных фаз, но могут содержать ступеньки (рис. 3 а, б). На рис. 3 а, б, в приведены светлопольные изображения микроструктуры сплава $TiNi - TiCN$.



а



б



в



г

Рис.2. Электронномикроскопические (ПЭМ) изображения микроstructures сплава 70 масс% TiC_xN_y , — 30 % масс.% TiNi в исходном состоянии после отжига при температуре 1653 К, 40 мин.; а,б-х 5000, в-х 40000, г-х 30000

В частности на рис 3а,б видны характерные ступеньки появляющиеся при закалке от 700°C в воду

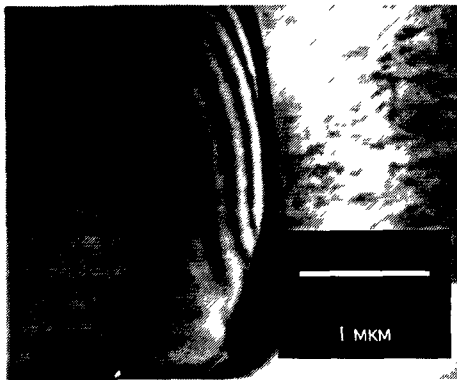
Следует отметить, что связующая В2-фаза на основе никелида титана в образцах, охлажденных от 1380 °С в вакууме, не является однородной и содержит дисперсные частицы, сравнительно равномерно распределенные по ее объему Их размер составляет 20-30 нм, форма близка к кубоидно-пластинчатой (рис 3г) Анализ показал, что обнаруженные частицы, светящиеся на темнопольных изображениях (рис 3д), являются фазой Ti_3Ni_4 , имеющей ромбоэдрическую структуру с параметрами, близкими к $a_R=0,672$ нм, $\alpha_R=113,9^\circ$

Повторный отжиг спеченных сплавов при 700°C, 30мин с охлаждением в воде практически не изменил микроскопической картины их структурного состояния в сплавах присутствуют глобулярные зерна основной фазы (карбонитрида титана) микронных размеров, соединенные между собой прослойками связующей фазы на основе никелида титана. Однако был выявлен ряд особенностей субмикроструктурного состояния обеих фаз

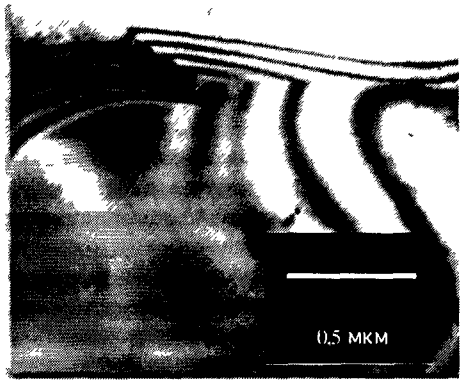
Охлаждение в воде от 700°C обеспечило практически полную закалку В2-фазы на основе никелида титана на твердый раствор, сформировавшийся в процессе отжига при 700°C, 30 мин в результате растворения избыточной фазы Ti_3Ni_4 , но не смогло предотвратить так называемой зонной стадии распада на отдельных участках, сопровождаемой образованием обогащенных никелем изоморфных В2-фазе высокодисперсных, размером 2-5 нм, частиц состава $Ti_{50-x}Ni_{50+x}$ Такие участки связующей фазы можно считать аналогами зон Гинье – Престона В результате, на электронномикроскопических изображениях В2-фазы был виден характерный дифракционный контраст типа "соль-перец" (рис 4)

Таким образом, при комнатной температуре связующая В2-фаза на основе никелида титана в исследованных сплавах после закалки от 700°C метастабильно устойчива по отношению к термоупругим мартенситным превращениям типа В2-R и В2-В19' и одновременно является пересыщенным никелем В2-твердым раствором.

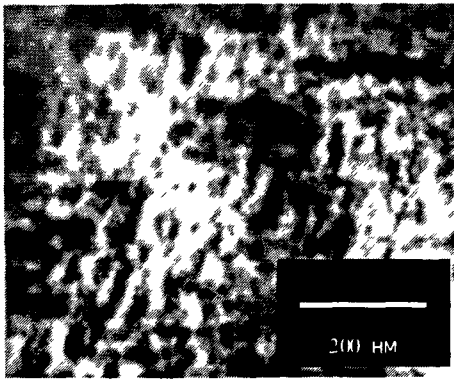
Интересно отметить что в процессе размола и последующего высыхания на теплом воздухе частицы ультрадисперсного карбонитрида титана, имеющие размер 0,44 мкм (440 нм), слипаются между собой в агломераты, которые в процессе спекания растворяются в связующем никелиде титана, а затем переосаждаются с образованием агломератов Такие агломераты хорошо видны на электронно-микроскопических снимках сплавов, показывающих фазовый контраст в виде темных пятен карбонитрида титана и окружающего его серого никелида титана, но их строение, и соответственно истинный размер частиц удалось определить лишь методом туннельной микроскопии на вытравленной в хлоруксусной кислоте фольге На рис.1 в-е в разном масштабе видны ступеньки по границам зерна, схожие со структурой на рис.3 и приведенные на рис. 1 а,б, что и послужило основанием считать зерна, изображенные на рис.1, карбонитридом титана



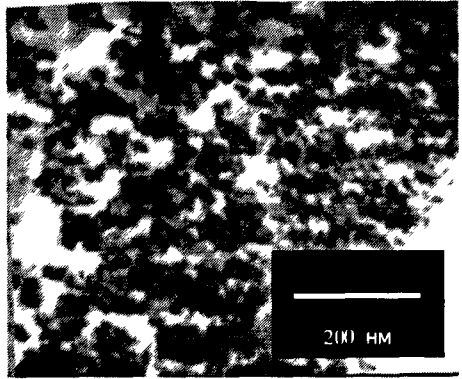
а



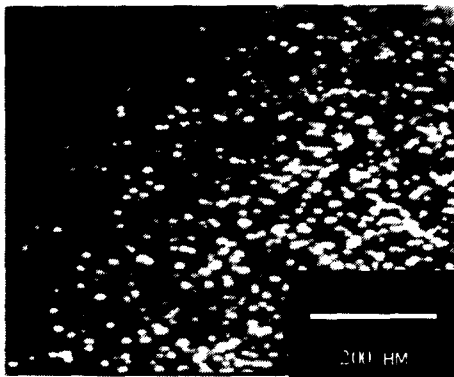
б



в



г



д

Рис 3. Электронномикроскопические светло-(а-г) и темнопольное (д) изображения микроstructures сплава 70 масс.%TiC_{0,5}N_{0,5} - 30 масс.% TiNi в исходном состоянии после отжига при температуре 1380°C, 40 мин.; а-х 60000, б-х 40000, в-д-х 80000.

TiC_0N_2 . Эти ступеньки появляются по периферии агломератов в процессе правления закаленных сплавов от 700 °С. Причины их появления могут быть связаны с разрушением поверхностного слоя, находящегося в напряженном состоянии, и содержащего как уже установлено ранее ультрадисперсные частицы карбонитрида титана.

Структура спеченных сплавов на основе ультрадисперсного карбонитрида титана, легированных различными добавками металлов и их карбидов, оксидов практически идентична структуре, представленной на рис 5. Микроструктура сплава легированного ванадием и спеченного в вакууме при 1380 °С в течение 40 мин, снятого при увеличении в 2000 раз. Микроструктура представляет собой каркас, состоящий из зерен карбонитрида титана (на рисунке имеет темно-серый цвет), перемежающийся с интерметаллидной связующей – никелидом титана (серого цвета).

Как выяснилось, пористость (окрашена в черный цвет на рис 5) связана с разложением образовавшегося в процессе начального нагрева и продолжительной выдержки при 873 К нитрида ванадия при 1000 °С и его диффундированием к границе раздела. На рисунке практически не видно включений интерметаллидного соединения $\sigma-Ni_2V_3$, которое приводит к значительному охрупчиванию. На приведенных ниже рисунках 6 – 9 показаны участки сплавов карбонитрид титана – никелид титана, легированных ванадием и ниобием, где приведены распределения металлов, а в таблице 1 описаны условия спекания сплавов.

Таблица 1

Состав и структура карбонитридного зерна в сплавах легированных ниобием по данным РСМА¹⁾

Исходный состав Сплава	Условия отжига		Состав и структура карбонитридного зерна
	T, °C	T, мин	
3,5TiC _{0,5} N _{0,5} + 0,5Nb+1,24TiN ₁	1400	10	Сердцевина TiC _{0,5-x} N _{0,5-x} - оболочка Ti _{10,96} Nb _{0,04} C _{0,5-x} N _{0,5-x}
	1500	10	- " -
3,5TiC _{0,5} N _{0,5} + 1,5Nb+1,24TiN ₁	1450	10	Сердцевина TiC _{0,5-x} N _{0,5-x} - оболочка Ti _{10,87} Nb _{0,13} C _{0,5-x} N _{0,5-x}
	1500	10	Сердцевина TiC _{0,5-x} N _{0,5-x} - оболочка Ti _{10,83} Nb _{0,17} C _{0,5-x} N _{0,5-x}
	1600	10	Однородное зерно состава Ti _{10,82} Nb _{0,18} C _{0,5-x} N _{0,5-x}
	1600	60	Однородное зерно состава Ti _{10,83} Nb _{0,17} C _{0,5-x} N _{0,5-x}
	1700	60	- " -

¹⁾ Точность определения индекса при металле в формуле карбонитрида составляет $\pm 0,01$

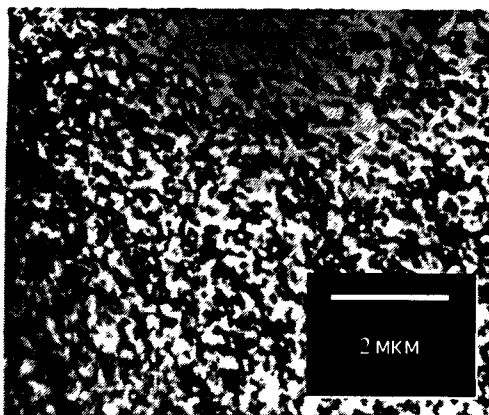


Рис. 4. Электронномикроскопические изображения микроstructures сплава 70 масс.% $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ - 30 масс.% TiNi в закаленном от 700°C , 30 мин. состоянии; $\times 100000$.

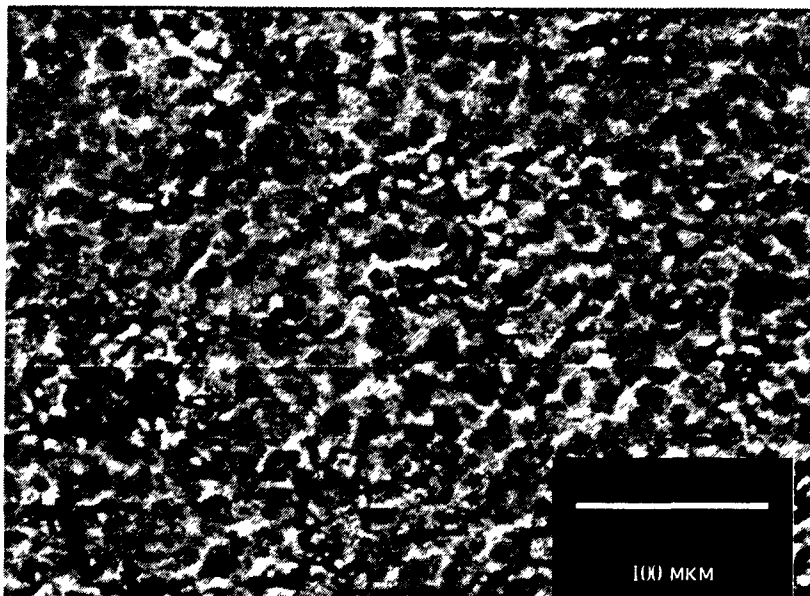


Рис.5. Микроstructure сплава на основе ультрадисперсного карбонитрида титана с титан-никелевой связкой легированного ванадием и спеченного в вакууме при 1380°C в течение 40 мин. ($\times 2000$).

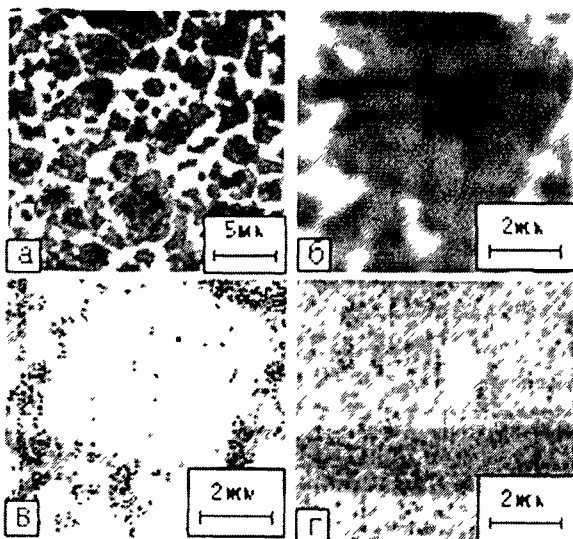


Рис 6. Микроструктура образца сплава легированного ниобием спеченного при 1673 К в течение 10 мин а) в отраженных электронах $\times 4000$ и в характеристических излучениях $\times 5000$ Ti (б), Ni(в), Nb (г).

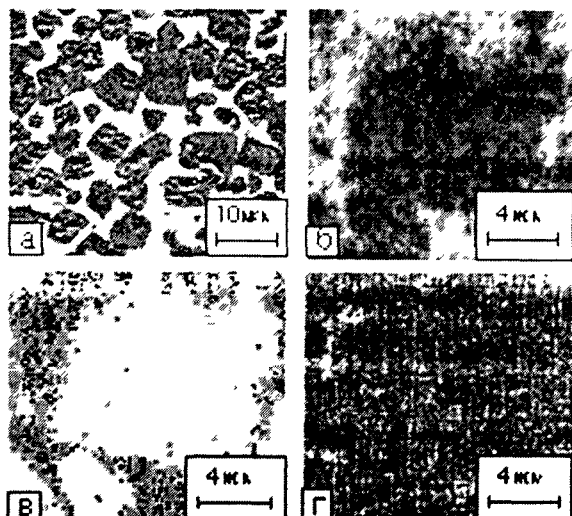


Рис. 7. Микроструктура образца сплава легированного ниобием спеченного при 1773 К в течение 10 мин а) в отраженных электронах (BSE) $\times 4000$ и в характеристических излучениях $\times 5000$: Ti (б), Ni (в), Nb (г)

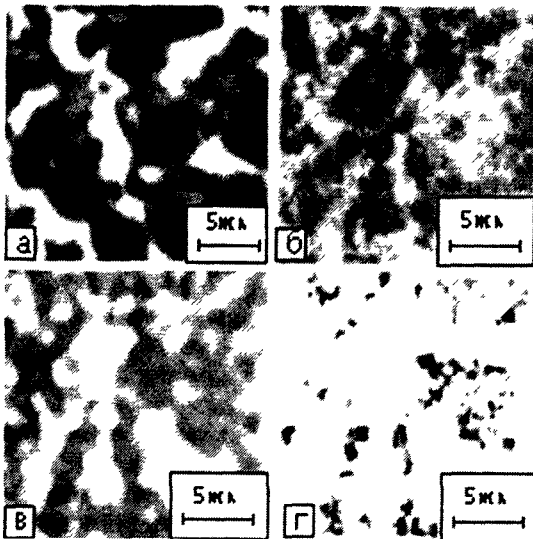


Рис.8. Изображения микроструктуры сплава легированного ванадием и отожженного при 1653 К, 10 минут в: а) -отраженных электронах $\times 4000$, б) Ti, в) Ni, г) V, $\times 5000$.

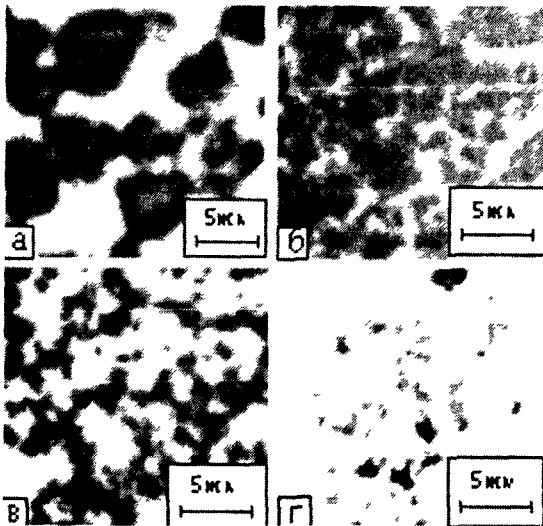


Рис.9. Изображения микроструктуры сплава с ванадием, отожженного при 1773 К, 10мин в: а) -отраженных электронах, $\times 4000$, б-г) - характеристическом излучении, $\times 5000$ Ti (б) , Ni (в), V (г) .

Темные участки на фотографиях 8а и 9а представляют собой зерна тугоплавкой фазы (карбонитрида титана), светлые - прослойки связи, состоящей из никелидов титана и ванадия. На снимках 8 б-г и 9 б-г видно неравномерное распределение титана, никеля и ванадия в фазовых составляющих сплава. Установлено, что зерна карбонитрида титана не содержат никеля, содержание ванадия в них также невелико и колеблется в пределах 0-1,5 масс %. В отличие от этого, растворимость ниобия в карбонитриде титана существенно выше.

Таким образом, сплавы, легированные ванадием, и сплавы, легированные ниобием, являются трех- и четырехфазными. При этом только ниобий частично растворяется в тугоплавкой фазе, образуя легированный по металлической подрешетке карбонитрид $Ti_{1-y}Nb_yCo_{0.5-x}N_{0.5-x}$ (табл 1, рис 6,7). Ванадий же не входит в состав карбонитрида титана, а остается в связке в виде интерметаллида $\sigma-Ni_2V_3$.

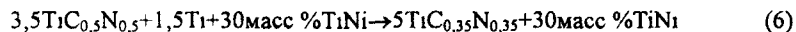
Структура сплавов, легированных малыми количествами карбида ванадия, в твердом состоянии представляет собой каркас и состоящий из 70 масс % зерен карбонитрида титана $TiC_{0.5-x}N_{0.5-y}$, внутри которого находится около 30 масс % связующей фазы - никелида титана ($TiNi$), кроме этого сплав содержит небольшое количество X - фазы ($Ti_4Ni_2O_x$) образовавшейся в процессе жидкофазного спекания вследствие наличия в карбонитриде титана кислорода.

Влияние магнитно-импульсного прессования на структуру и свойства сплавов ультрадисперсный карбонитрид - никелид титана

По данным электронной микроскопии и рентгенофазового анализа керметы, легированные нанопорошками оксидов алюминия и алюминия-магния, имеют равномерно распределенную В1-структуру основы сплава TiC_xN_z , которая перемежается прослойками В2-фазы никелида титана. Образцы практически не имеют пор. Рентгенографически установлено, что оксид алюминия Al_2O_3 и алюминия-магния $AlMgO_x$ не входит в решетку карбонитрида или никелида титана. При легировании оксидом алюминия в сплаве наблюдается небольшое количество Ti_3Al , но в тоже время эта фаза отсутствует в сплавах, легированных сложным алюмомагниевым оксидом. Размеры зерна тугоплавкой основы сплава при этом значительно уменьшаются с увеличением содержания оксидов.

В заключение настоящего раздела упомянем результаты по спеканию некоторых образцов, спрессованных по магнитно-импульсной методике. Результаты экспериментов представлены в табл 2.

Первые три опыта (табл 2, №1-3) проводили, реализуя химическую реакцию жидкофазного спекания по схеме



Как оказалось, после нагрева в течение 1 мин имеет место активное химическое взаимодействие компонентов шихты с образованием конечных продуктов, чего не наблюдается при отжиге в тех же температурно-временных условиях смеси того же состава, таблетированных обычным статистическим компактированием. Этот факт может быть объяснен заметным увеличением площади контактирующих фаз при магнитно-импульсном прессовании, а также ростом химической активности компонентов как за счет разлома частиц, так и за счет воздействия частотной составляющей динамического сжатия. Более длительный нагрев (табл. 2 №2,3) не изменяет фазового состава конечного продукта. Однако заметно возрастает твердость. Это в то же время сопровождается ростом зерна основы – карбонитрида титана от значения 2,2 мкм до величины $3,2 \pm 0,1$ мкм.

Дальнейшие опыты (табл. 2 №4-12) проводились с шихтой того же состава с той лишь разницей, что для предотвращения роста зерна в исходную шихту вводились углерод и наноразмерные порошки оксидов алюминия и алюминий-магния.

Микроструктура образцов, спеченных в течение 1 мин., отличается повышенной пористостью, заметно уменьшающейся с увеличением длительности спекания.

Отличительной чертой структуры рассмотренных сплавов является наличие относительно жесткого каркаса. В то же время на отдельных снимках имеет место агломерация нескольких зерен. Это характерно для образцов сплавов, как легированных различными добавками, так и нелегированных и спеченных в течение 10 минут. При этом следует заметить, что легирующая компонента может находиться внутри крупных агломератов, состоящих из зерен карбонитрида титана без связующей фазы и препятствовать росту зерна основы.

В дальнейшем ряд образцов прокаливался по режиму (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, промежуточные выдержки в течение 10-30 минут при температурах 600, 900, 1380°C) с целью максимальной дегазации, ликвидации пористости и увеличения прочностных характеристик.

Сопоставление плотности прессовок и плотности сплавов после спекания, приведенных в табл. 2, показывает действительное уменьшение пористости образцов при максимальной твердости. Однако размер зерна керамической основы сплавов, легированных оксидом алюминия и сложным алумомагнетитовым оксидом и спеченных по указанному режиму (табл. 2 №9 и 12) заметно выше, нежели для аналогичных сплавов, спеченных в течение 10 минут при 1380°C (табл. 2 №8 и 11 соответственно). Это подтверждает предположение о том, что частицы нанометрового диапазона могут выступать в качестве ингибитора и частично препятствовать росту зерна тугоплавкой основы – карбонитрида титана.

Таблица 2

Результаты исследования керметов системы ультрадисперсный карбонитрид титана-никелид титана, полученной методом магнитно-импульсного прессования (1,5 ГПа, 300мкс) и жидкофазного спекания при температуре 1653 К

№ п/п	Состав шихты (масс %)	Плотность прессовки, г/см ³	Время спекания, мин	Плотность сплава после термообработки, г/см ³	Размер зерна TiCN в сплаве, мкм	Твердость по Роквеллу, ед. HRA
1	52,40 TiC _{0,35} N _{0,35}	4,428	1	4,68	2,2±0,1	80
2	17,60 Ti	4,457	10	4,63	3,1±0,1	88
3	30,00 TiNi	4,329	10*	5,20	3,3±0,1	87
4	51,99 TiC _{0,35} N _{0,35}	4,307	1	4,59	2,3±0,1	78
5	17,60 Ti, 0,41 C	4,316	10	5,06	3,3±0,1	86
6	30,00 TiNi	4,328	10*	5,15	3,3±0,1	87
7	51,70TiC _{0,35} N _{0,35}	4,461	1	4,76	2,3±0,1	80
8	30,00 TiNi,	4,378	10	4,80	2,7±0,1	88
9	17,60 Ti, 0,7 Al ₂ O ₃	4,360	10*	5,3	3,5±0,1	88,4
10	51,70 TiC _{0,35} N _{0,35}	4,455	1	4,43	2,2±0,1	81
11	17,60 Ti	4,413	10	5,16	2,8±0,1	88
12	30,00TiNi 0,70 AlMgO _x	4,403	10*	5,30	3,1±0,1	88

*образцы спекались при температуре 1380°C со скоростью нагрева 10°C/мин и промежуточными выдержками в течение 10-30 минут при температурах 600°C, 900°C, 1380°C.

**В качестве теоретической плотности принималась рентгеновская плотность карбонитрида титана состава TiC_{0,35}N_{0,35} которая равна 4,88 г/см³

О некоторых физико-механических характеристиках сплавов на основе ультрадисперсного карбонитрида титана с интерметаллидной титан-никелевой связкой.

В таблице 3 приведены некоторые выборочные данные о значениях предела прочности при поперечном изгибе, коэффициента трещиностойкости и твердости по Роквеллу для ряда легированных сплавов на основе ультрадисперсного карбонитрида с различными добавками

Из приведенных данных видно, что в образцах с добавкой углерода (табл 3 №1-5) рост предела прочности при поперечном изгибе наблюдается с увеличением времени спекания сплавов от 10 до 40 минут и выше. При этом оптимальные характеристики имеет сплав, приготовленный в течение 40 минут при температуре 1380°C. Роль углерода в процессе спекания, повидимому, сводится к удалению поверхностной кислородсодержащей пленки в ультрадисперсных частицах тугоплавкой основы. В результате взаимодействия образуется CO, который выделяется в процессе жидкофазного спекания.

Введение тантала в виде его карбида TaC (табл 3 №6-8), также способствует некоторому росту $\sigma_{изг}$ в зависимости от времени спекания с максимумом $\sigma_{изг}=1350$ МПа при 40 – минутной выдержке

Как уже упоминалось выше в [5], оксид магния MgO может выступать ингибитором и частично предотвращает рекристаллизационные процессы в ходе жидкофазного спекания за счет снижения энергии межфазного взаимодействия. Из проделанных в работе опытов (табл 3 №10,11) видно, что даже при длительном спекании в течение 40 минут размер зерна тугоплавкой основы – агломератов карбонитрида составляет ~ 3,4 мкм. Из табл 3 видно, что количество вводимого оксида магния не оказывает существенного влияния на размер агломератов. Но в то же время сплавы характеризуются высокой пористостью, которая непосредственно влияет на физико-механические характеристики сплавов. Так, предел прочности при поперечном изгибе сплава, легированного 3 масс. % MgO ~ в 2 раза выше (~ 1050 МПа), чем у сплава, содержащего 6 масс. % MgO, его $\sigma_{изг}$ составляет ~ 543 МПа. Однако твердость этих сплавов составляет 83 ед. HRA.

Для увеличения прочностных характеристик сплавов с одновременным торможением процессов рекристаллизации было предложено заменить оксид магния MgO на наноразмерные оксиды алюминия Al_2O_3 и алюминия-магния AlMgO, марки AM-1, размер частиц оксидов которых не превышал ~ 50 нм.

Введение незначительных количеств оксидов в шихту (~0,35 - 2 масс. %) оказывает значительное влияние на свойства сплавов. Так, например, при легировании 0,7 масс. % Al_2O_3 (табл 3 №12,13) предел прочности при поперечном изгибе составляет ~ 1200-1420 МПа, при твердости ~ 85 ед. HRA. Размер агломератов TiC_xN_z в этом случае изменяется в пределах от 4,47 мкм (седиментированный) до 4,26 мкм (неседиментированный) оксид. При увеличении содержания оксидов в сплавах до 2 масс. % (табл 3 №15,16) $\sigma_{изг}$ снижается до ~ 764 МПа в случае легирования седиментированным и ~ 694 МПа – неседиментированным Al_2O_3 , а твердость сплавов остается на прежнем уровне, т.е. ~ 85-86 ед. HRA. Отдельно необходимо сказать об уменьшении среднего размера агломератов. Как выяснилось, увеличение легирующей компоненты с 0,7 до 2 масс. % приводит к некоторому торможению рекристаллизационных процессов. После спекания средний размер агломерированного ультрадисперсного карбонитрида титана составил ~ 3,59 и ~ 3,94 мкм, соответственно для седиментированного и неседиментированного оксида алюминия Al_2O_3 .

Таблица 3

Некоторые физико-механические характеристики сплавов на основе
ультрадисперсного карбонитрида титана

№ п/ п	Состав сплава (в масс %)	Время спека- ния, мин	Физико-механические свойства			Размер агломе- рата Ti(CN), мкм	Фазовый состав
			$\sigma_{\text{изг.}}$ МПа	K_{IC} , МПа м ^{1/2}	HRA		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	51,99 TiC _{0,5} N _{0,5}	10	1290±10	8,6	83±1	5±0,5	TiCN+TiNi
2	17,60 Ti, 0,41 C	20	1310±10	8,6	85±1	5±0,5	TiCN+TiNi
3	30,00 TiNi	40	1500±10	9,9	86±1	5±0,5	TiCN+TiNi
4		80	1500±10	9,9	86±1	5±0,5	TiCN+TiNi
5		120	1430±10	9,5	87±1	5±0,5	TiCN+TiNi
6	48,93 TiC _{0,5} N _{0,5}	10	1220±10	8,1	83±1	5±0,5	TiCN+TiNi
7	14,84Ti 6,23 TaC	40	1350±10	8,9	84±1	5±0,5	TiCN+TiNi
8	30,00 TiNi	80	1000±10	6,6	84±1	5±0,5	TiCN+TiNi
9	52,62 TiC _{0,5} N _{0,5} 15,63 Ti 30,00 TiNi 1,75 VC _{0,88}	10	1400±10	9,3	84±1	5±0,5	TiCN+TiNi Ni ₂ V ₃
10	51,12 TiC _{0,5} N _{0,5} 15,88 Ti 30,00 TiNi 3,00 MgO	40	1050±10	6,9	83±1	3,4±0,5	TiCN+TiNi
11	48,12 TiC _{0,5} N _{0,5} 15,88 Ti 30,00 TiNi 6,00 MgO	40	543±10	3,6	83±1	3,4±0,5	TiCN+TiNi
12	51,7TiC _{0,5} N _{0,5} 17,60 Ti 30,00 TiNi 0,70 Al ₂ O ₃ (седим)	40	1200±10	7,9	85±1	4,5±0,5	TiCN+TiNi, Ti ₃ Al
13	51,70 TiC _{0,5} N _{0,5} 17,60 Ti 30,00 TiNi 0,70Al ₂ O ₃ (несед)	40	1460±10	9,7	85±1	4,3±0,5	TiCN+TiNi, Ti ₃ Al
14	51,70 TiC _{0,5} N _{0,5} 17,60 Ti 30,00 TiNi 0,70AlMgO _x	40	1520±10	10	85±1	4,2±0,5	TiCN+TiNi
15	50,40 TiC _{0,5} N _{0,5} 17,60 Ti 30,00 TiNi + 2,00 Al ₂ O ₃ (седим)	40	764±10	5	85±1	3,6±0,5	TiCN+TiNi, Ti ₃ Al

Продолжение табл 3

1	2	3	4	5	6	7	8
16	50,40 TiC _{0,5} N _{0,5} 17,60 Ti 2,00 Al ₂ O ₃ (несед) 30,00 TiNi	40	694±10	4,6	86±1	3,9±0,5	TiCN+TiNi, Ti ₃ Al
17	50,40TiC _{0,5} N _{0,5} 17,60 Ti 2,00 AlMgO _x 30,00 TiNi	40	606±10	4,0	86±1	3,0±0,5	TiCN+ TiNi

При добавлении в шихту наноразмерного сложного алюминий-магниевого оксида AlMgO_x AM-1 также происходит торможение рекристаллизационных процессов. В частности, при добавлении в шихту 0,7 масс % оксида AlMgO_x (см табл 3 №14) предел прочности при поперечном изгибе возрастает до ~ 1520 МПа, твердость имеет значение ~ 85 ед.HRA, а средний размер агломерата, состоящего из ультрадисперсных частиц карбонитрида титана, принимает значение ~ 4,19 мкм. Увеличение содержания этого же сложного оксида до 2 масс.% (табл 3 №17) значительно снижает прочность (606 МПа), хотя твердость составляет ~ 85 ед HRA, а средний размер агломерата составляет ~ 3,08 мкм.

Исходя из изложенного следует, что введение малых количеств (~0,7 масс %) наноразмерных порошков оксидов алюминия и алюминия-магния благоприятно влияет на физико-механические характеристики композита и одновременно с этим приводит к некоторому уменьшению среднего размера агломератов тугоплавкой основы.

ВЫВОДЫ.

1. Методом растрово-электронной, просвечивающей, туннельной микроскопии, рентгенофазового и химического анализов изучены условия образования, особенности микроструктуры, а также твердость и прочностные характеристики сплавов в системе ультрадисперсный карбонитрид титана – никелид титана.
2. Методом плазменной перегонки синтезированы порошки карбонитрида титана с минимальным размером частиц 0,44 мкм. Для всех фракций методом математической морфологии построены гистограммы распределения частиц по размерам.
3. Показано, что процесс спекания керметов включает три основные стадии: на первой осуществляется перегруппировка частиц тугоплавкой фазы в результате вязкого течения расплавленного металла (жидкое течение), на второй – рекристаллизация этой фазы через металлический расплав (растворение - осаждение); на третьей – спекание тугоплавкой составляющей с образованием жесткого скелета.

- 4 Установлено, что при спекании смесей карбонитрид титана - никелид титана происходит выделение наноразмерных частиц Ti_3Ni_4 (20 – 30 нм), а закалка обеспечивает переход В2 – фазы никелида $TiNi$ в фазу обогащенную никелем, с реализацией зонного распада и выделением изоморфных В2 – фазе частиц размером 2 – 5 нм. Микроструктура связующей фазы после спекания подобна никелиду $Ti_{49}Ni_{51}$, что снижает твердость и предел прочности при поперечном изгибе.
- 5 При легировании сплавов порошками ванадия, карбида $VC_{0,88}$ и бора, в процессе спекания происходит образование интерметаллида V_3Ni и диборида TiB_2 , охрупчивающих сплав. Легирование карбидом тантала и наноразмерными порошками оксидов алюминия (23-50 нм) и алюминия-магния (50 нм) позволяет частично затормозить рост зерна тугоплавкой основы.
- 6 При помощи метода магнитно-импульсного прессования и жидкофазного спекания был получен ряд образцов, характеристики которых несколько превышают свойства аналогичных образцов, полученных при помощи статического прессования. Твердость по Роквеллу в этом случае достигает 88 ед HRA, а размер зерна тугоплавкой основы – карбонитрида титана не превышает 3,55 мкм.
- 7 Найдено, что изученные сплавы являются микрокристаллическими двухфазными композитами, связующая интерметаллидная фаза которых способна к дисперсионному твердению, а также термоупругим мартенситным превращениям.
- 8 Методом жидкофазного спекания из ультрадисперсного карбонитрида титана получены сплавы с твердостью 86 ед HRA и значением предела прочности при поперечном изгибе 1500 МПа при среднем размере агломерата тугоплавкой основы 5 мкм. Был рассчитан коэффициент трещиностойкости K_{IC} , значения которого для данных сплавов изменяются в пределах 3,5 – 10 МПа м^{-1/2}.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1 А.Н. Ермаков, Л.Х. Аскарова, И.Г. Григоров, Ю.Г. Зайнулин, С.И. Малашин, К.Э. Добринский, Е.А. Красюков. Возможность получения ультрадисперсного карбонитрида титана методом плазменной переконденсации. Физикохимия ультрадисперсных систем. Сборник научных трудов IV Всероссийской конференции. М. МИФИ, 1999. 336 с.

2 Л.Х. Аскарова, Е.В. Щипачев, А.Н. Ермаков, И.Г. Григоров, Ю.Г. Зайнулин. Влияние ванадия и ниобия на фазовый состав керметов на основе карбида – нитрида титана с титан-никелевой связкой // Неорганические материалы, 2001, т. 37, №2, с. 207-210.

3 А.Н. Ермаков, И.Г. Григоров, В.Г. Пушин, Ю.Г. Зайнулин. Исследование микроструктуры и некоторых свойств керметов на основе

№ - 8226

РНБ Русский фонд

2005-4
5516