

УДК 621.763 : 669.295

DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-12-18

## Структура и свойства дисперсионно-твердеющего материала Ti–Nb–C со связкой

© 2015 г. **О.С. Манакова, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Научно-учебный центр (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 30.05.14 г., доработана 22.08.14 г., подписана в печать 29.08.14 г.

**Манакова О.С.** – инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: manakova\_ol@mail.ru.

**Курбаткина В.В.** – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: vvkurb@mail.ru.

**Левашов Е.А.** – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Проведено исследование влияния металлической связки на основе никеля на структуру и свойства керамического материала (Ti, Nb)C. Образцы изготавливали по технологии силового СВС-компактирования, после чего проводили термообработку в вакуумной печи при температуре 850 °C в течение 1 ч. Состав и структуру полученных образцов изучали методами РФА, СЭМ, ЕДС. В результате отжига происходит распад пересыщенных твердых растворов на основе карбида (Ti, Nb)C с образованием в связке наноразмерных фаз NbCo<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>NbAl и Ni<sub>2</sub>NbAl. При малом содержании связки (5 %) дисперсной фазой является твердый раствор β-(Ti, Nb), при 20 % – (Cr, Al). Определены свойства полученных материалов: плотность, пористость, твердость, прочность и жаростойкость. Связка уменьшает пористость материала с 9 до 2 %, что повышает механические свойства и жаростойкость. Дисперсионно-твердеющий материал системы Ti–Nb–C с 20 и 30 % связки рекомендован для применения в качестве конструкционной и функциональной керамики.

**Ключевые слова:** дисперсионно-твердеющие керамические материалы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), фазовый состав, структура, прочность, жаростойкость.

The influence of a metallic nickel-based binder on the structure and properties of the (Ti, Nb)C ceramic material is investigated. The samples are fabricated by technology of SHS forced compaction with the subsequent thermal treatment in a vacuum furnace at 850 °C for 1 h. The composition and structure of fabricated samples are investigated by XPA, SEM, and EDS. Supersaturated solid solutions based on carbide (Ti, Nb)C decompose after annealing with the formation of nanodimensional phases NbCo<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>NbAl, and Ni<sub>2</sub>NbAl in a binder. The β-(Ti, Nb) solid solution is a dispersed phase at a low binder content (5 %), and the (Cr, Al) solid solution—at 20 %. Properties of fabricated materials such as density, porosity, hardness, strength, and heat resistance are determined. A binder decreases the material porosity from 9 to 2 %, which increases the mechanical properties and heat resistance. The dispersion-hardened material of the Ti–Nb–C system with binder contents of 20 and 30 % is recommended for the application as a constructive and functional ceramics.

**Keywords:** dispersion-hardening ceramic materials, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), phase composition, structure, strength, heat resistance.

### Введение

Композиционные керамические материалы и покрытия из них перспективны для использования в авиа- и машиностроении, металлургии и других отраслях промышленности благодаря высоким показателям жаростойкости, твердости, износостойкости, сравнительно низкой стоимости. Особый интерес в качестве электродных материалов представляют дисперсионно-твердеющие керамические материалы с эффектом одновременного дисперсного упрочнения карбидных зерен и металлической связки за счет выделения нанодисперсных избыточных фаз в пересыщенных

твердых растворах. Жаростойкая упрочненная связка позволяет не только повысить эрозионную способность электродов, тем самым улучшив массоперенос при легировании, но и получить жаро- и износостойкие покрытия с высокими прочностными характеристиками за счет активного взаимодействия с подложкой.

Настоящая работа является продолжением ранее проведенных исследований состава, структуры и свойств СВС-материалов на основе TiC, легированных переходными металлами IV–VI групп (Zr, Nb, Ta, Mo) [1–9].

В работе [7] показано, что материалы системы Ti—Nb—C состоят из карбидной фазы (Ti, Nb)C и твердого раствора  $\beta$ -(Ti, Nb). После отжига наблюдаются нанодисперсные выделения  $\beta$ -(Ti, Nb) как в карбидном зерне, так и в твердом растворе, что свидетельствует об образовании пересыщенных твердых растворов в процессе СВС и возможности реализации дисперсионного твердения в данной системе. Разработанные ранее материалы, обладая твердостью на уровне 12—14 ГПа [7], имели недостаточные жаростойкость и прочность, что связано с высокой (~9 %) остаточной пористостью материалов.

Показано [8], что введение 20—30 % металлической связки в состав материалов Ti—Zr—C позволило почти в 8 раз снизить пористость образцов и тем самым повысить твердость в 2 раза, предел прочности на 100 МПа и жаростойкость в 1,2 раза. Таким образом, добавление металлической связки в керамические материалы на основе Ti—Nb—C должно улучшить их эксплуатационные характеристики. В качестве связки был выбран хорошо зарекомендовавший себя сплав на основе никеля, используемый при получении композиционного керамического материала СТИМ-5 [10]. Данная связка характеризуется хорошим смачиванием карбидов титана и ниобия, высокой жаропрочностью и износостойкостью благодаря образованию дисперсных выделений упрочняющей ( $\gamma'$ ) фазы [6, 11, 12].

Целью данной работы являлось исследование влияния металлической связки на структуру и свойства СВС-керамического материала на основе двойного титанониобиевого карбида (Ti, Nb)C.

## Методика исследований

Для приготовления образцов брали порошки титана марки ПТС (<60 мкм), ниобия — НБП (<40 мкм), никеля — ПНК (<71 мкм), кобальта — ПК-1 (<71 мкм), алюминия — АСД-1 (<20 мкм), хрома — ПХ-1С (<63 мкм) и сажи — П804Т (с удельной поверхностью 15 м<sup>2</sup>/г).

Состав экзотермической шихты рассчитывали следующим образом:

$$(100 - Y)\%X + Y\%\text{Me}, \quad (1)$$

где  $X$  — состав реакционной смеси в системе Ti—

Nb—C (58,1 % Ti + 32,6 % Nb + 9,3 % C);  $Y$  — количество Ме-связки в шихте.

Состав металлической связки, %: 64,0Ni + 24,6Co + 6,4Al + 5,0Cr.

Исследуемые составы шихтовых смесей приведены в табл. 1.

Смеси готовили в планетарной мельнице марки МПП-1. Брикетирование проводили в цилиндрических пресс-формах диаметром 78 мм до относительной плотности 55—60 %, после чего осуществляли СВС-компактирование в песчаных реакционных пресс-формах [10] с последующим охлаждением в песке. Адиабатическую температуру горения ( $t_{ад}$ ) рассчитывали по программе ТЕРМО [10]. Экспериментальные значения температуры горения ( $t_r$ ) получали микротермопарным методом с помощью вольфраморениевой термопары (ГОСТ Р.8.585-2001). Скорость горения ( $U_r$ ) определяли по данным видеосъемки. Отжиг синтезированных образцов проводили при температуре 850 °С в течение 1 ч в вакуумной печи.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) исходной шихты, продуктов горения, а также образцов после отжига и испытаний на жаростойкость выполняли на дифрактометре ДРОН-3.0 с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением. Ошибка измерения параметров решеток составляла  $5 \cdot 10^{-5}$  нм. Содержание различных фаз оценивали количественно методом измерения отношений интенсивностей аналитических линий [13].

Микроструктуру изучали методами оптической (НЕОФОТ-31) и сканирующей электронной (Hitachi S-3400N) микроскопии с системой микроанализа (МРСА) элементного состава — рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. В зависимости от содержания фазы (С) относительная ошибка ( $\delta$ ) при проведении количественного анализа составляла:

C, % .....	20—100	5—20	1—5	0,2—1,0
$\delta$ , % .....	2	4	10—20	50—100

Таблица 1. Составы смесей

№ состава	Формула состава
1	95 % X + 5 % Ме
2	80 % X + 20 % Ме
3	70 % X + 30 % Ме

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 25281). За истинную плотность сложных карбидов брали результаты, полученные с помощью гелиевого пикнометра «АссуРус II 1340». Твердость по Виккерсу (ГОСТ 2999-75) измеряли на установке HVS-50. В испытаниях на трехточечный изгиб (ГОСТ 20019-74) использовалась универсальная испытательная сервогидравлическая машина марки LF-100 kN. Модуль упругости определяли графическим способом (ГОСТ 1497-84).

Жаростойкость оценивали по привесу окисленных на воздухе образцов при температуре 900 °С (ГОСТ 6130-71). Продолжительность эксперимента составляла 30 ч. Изменение массы образцов фиксировали с точностью  $10^{-4}$  г.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты расчета адиабатической температуры горения смесей системы Ti—Nb—C с различным содержанием Ме-связки, а также экспериментальные значения температуры и скорости горения приведены в табл. 2. Как видно из представленных в ней данных, увеличение количества связки приводит к уменьшению температуры

и скорости горения, что связано с потерей части энергии на ее прогрев и расплавление. Введение связки в количестве более 30 % нецелесообразно, так как происходит значительное снижение температуры горения, что затрудняет процесс СВС и переводит горение в нестационарный режим.

По данным металлографического анализа структура полученных сплавов Ti—Nb—C со связкой (рис. 1) представляет собой округлые зерна титанониобиевого карбида, окруженные прослойкой металлической связки. С повышением содержания связки в исходной смеси от 5 до 30 % размер карбидных зерен уменьшается от 13,0 мкм (состав 1) до 1,0 мкм (состав 3). Толщина прослойки связки снижается с 5,3 до 1,0 мкм.

Исследование состава и кристаллической структуры фаз образцов Ti—Nb—C со связкой при варьировании ее количества показало, что основной фазой является двойной титанониобиевый карбид (Ti, Nb)C. С возрастанием доли связки в образцах период решетки (Ti, Nb)C увеличивается с 0,4335 до 0,4348 нм (табл. 3), что обусловлено известным эффектом снижения дефектности нестехиометрического карбида титана за счет перехода атомов титана в связку [14, 15] и повышением концентрации Nb в карбидной фазе. Состав связки в продуктах синтеза также зависит от ее количества в исходной реакционной смеси.

Во всех образцах присутствует твердый раствор на основе TiNi с частичным замещением никеля кобальтом: Ti(Ni, Co) (см. табл. 3) [16]. Кроме того, в образце состава 1 с содержанием связки 5 % имеется твердый раствор  $\beta$ -(Ti, Nb), как и в материалах Ti—Nb—C без связки [7]. В продуктах синтеза состава 3, помимо карбидной фазы и твердого раствора на основе TiNi, обнаружен твердый раствор на основе (Ni, Co, Al), что связано с большей долей этих элементов в смеси по отношению

Таблица 2. Температура и скорость горения смесей Ti—Nb—C со связкой

Содержание связки в смеси, %	$t_{ад}$ , °С	$t_r$ , °С	$U_r$ , см/с
0	1994	—	—
5	1981	1902	0,56
20	1922	1766	0,51
30	1877	1727	0,48

Таблица 3. Фазовый состав продуктов синтеза системы Ti—Nb—C со связкой

Фаза	Структ. тип	Состав 1		Состав 2		Состав 3	
		Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм
(Ti,Nb)C	cF8/2	93	0,4335	87	0,4347	74	0,4348
Тв. р-р $\beta$ -(Ti, Nb)	cI2/1	5	0,3281	—	—	—	—
Ti(Ni, Co)	cP2/1	2	0,3007	13	0,3005	19	0,2957
Тв. р-р (Ni, Co, Al)	cF4/1	—	—	—	—	7	0,3658

Таблица 4. Фазовый состав продуктов синтеза системы Ti–Nb–C со связкой после отжига

Фаза	Структ. тип	Образец 1		Образец 2		Образец 3	
		Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм
(Ti, Nb)C	cF8/2	93	0,4327	87	0,4344	74	0,4344
Тв. р-р $\beta$ -(Ti, Nb)	cI2/1	5	0,3275	—	—	—	—
Ti(Ni, Co)	cP2/1	2	0,3003	10	0,3002	4	0,2991
ОЦК тв. р-р (Cr, Al)	cI2/1	—	—	3	0,2959	—	—
NbCo <sub>2</sub>	hP12/1	—	—	—	—	5	$a = 0,4834$ $c = 0,7873$
Ni <sub>3</sub> NbAl	hP13/1	—	—	—	—	8	$a = 0,5121$ $c = 0,8342$
Ni <sub>2</sub> NbAl	cF16/3	—	—	—	—	9	0,5907

к титану. Концентрация титана недостаточна для полного взаимодействия с элементами связки (Ni, Co, Al) (см. табл. 3), что и приводит к образованию твердого раствора кобальта и алюминия в никеле.

Исследования отожженных образцов показали (табл. 4), что за исключением состава 1 продукты

синтеза составов 2 и 3 претерпевают изменения и в связке формируются новые фазы.

Во всех образцах после отжига параметр решетки карбидной фазы уменьшается, что, по-видимому, связано с понижением в ней концентрации ниобия [14, 15], диффундирующего в связку с образованием интерметаллидных соединений (см. табл. 4).

После отжига продуктов синтеза параметр ре-

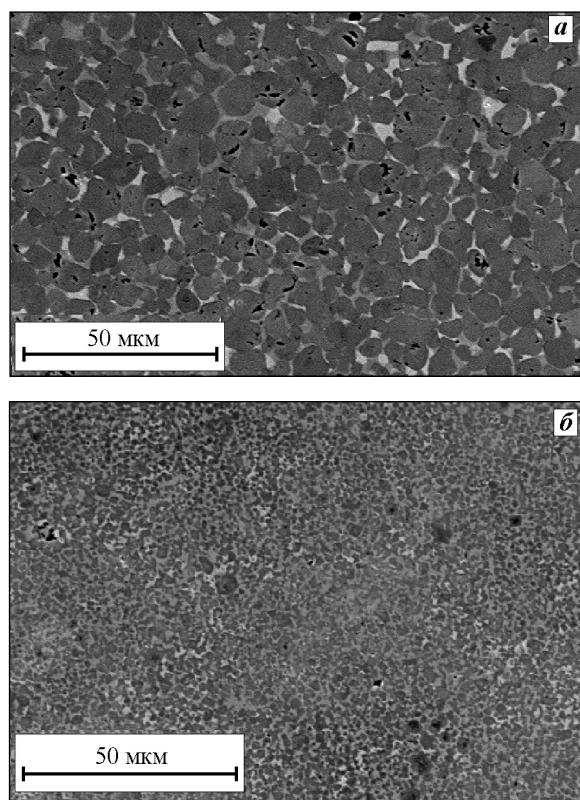


Рис. 1. Микроструктура компактных продуктов синтеза  
а – состав 1; б – состав 3

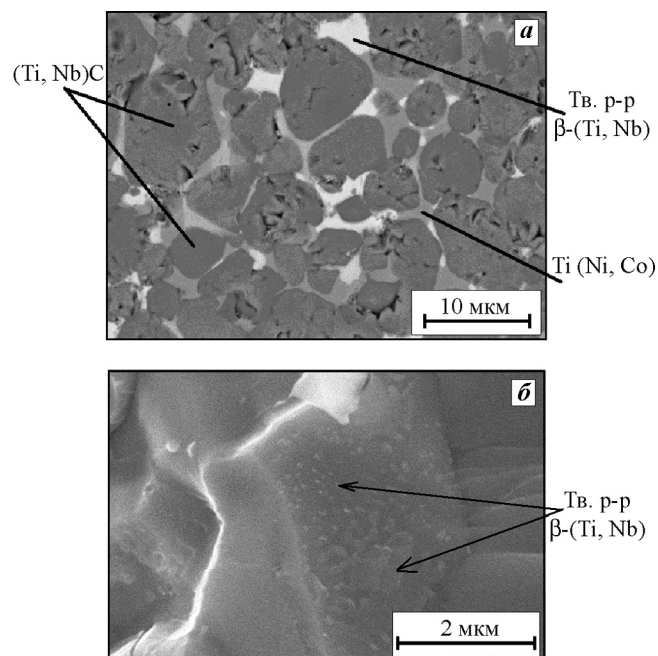


Рис. 2. Микроструктура продукта состава 1 после отжига

а – микроструктура шлифа

б – выделения  $\beta$ -(Ti, Nb) между карбидными зёрнами (излом)



шетки фазы  $\text{Ti}(\text{Ni}, \text{Co})$  несколько уменьшается в случае составов 1 и 2, а в составе 3 увеличивается с 0,2957 до 0,2991 нм.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено наличие нанодисперсных выделений фазы  $\beta\text{-(Ti, Nb)}$  в образце состава 1 (рис. 2).

В результате отжига в образце 2 отмечено образование ОЦК твердого раствора ( $\text{Cr}, \text{Al}$ ) (сравни табл. 3 и 4). По данным РФА (см. табл. 4) и СЭМ с энергодисперсионным анализом (рис. 3), в связке продуктов синтеза состава 3 после отжига наблюдаются выделения наноразмерных (50–70 нм) избыточных фаз  $\text{NbCo}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{NbAl}$  и  $\text{Ni}_2\text{NbAl}$ , приводящие к эффекту дисперсионного твердения.

Кроме того, для образца 3 характерной является внутризеренная неоднородность — кольцевая микроструктура карбидного зерна (см. рис. 3, б), когда присутствует большое количество карбидных зерен с темным центром (сердцевиной) и более светлыми краями. Подобная картина, в частности, наблюдается для систем  $\text{Ti—C—Ni—Mo}$  и  $\text{Ti—W—C—Mo}$  [6, 17–19]. По результатам энергодисперсионного анализа (см. рис. 3, б), концентрация титана в центральной темно-серой области больше (в 1,2 раза), чем в светлой, а ниобия — больше (в 1,3 раза) на периферии. Кольцевая структура карбидных зерен служит подтверждением того, что первоначально в волне горения формируется карбид титана [20]. Затем в зоне догорания происходит диффузия Nb в зерна  $\text{TiC}_x$  с образованием двойного карбида  $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{C}$ , кристаллизуется интерметаллидная связка. Избыточно растворенный в карбиде титана ниобий (при  $t_r$ ) при отжиге диффундирует в связку с формированием наноразмерных интерметаллидных фаз. Градиент концентрации Nb и Ti в карбидном зерне усиливается.

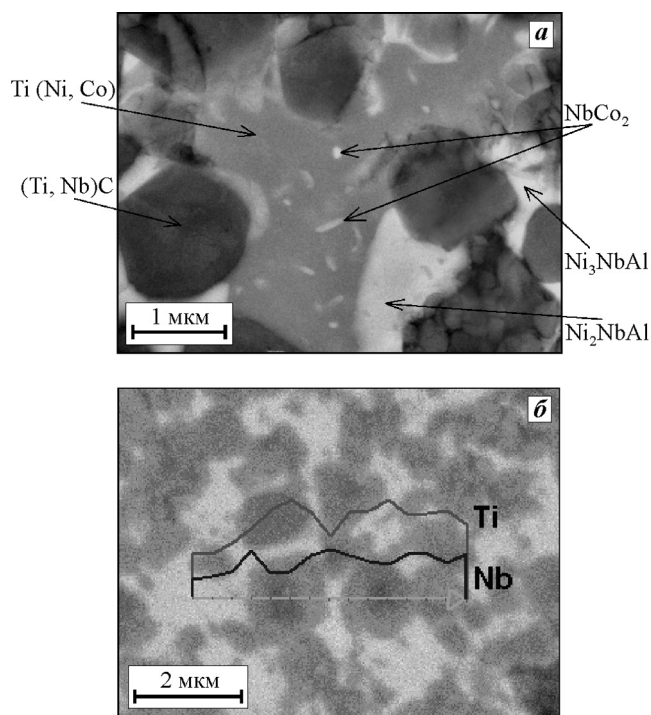


Рис. 3. Микроструктура продукта состава 3 после отжига

а — наноразмерные выделения в связке

б — распределение Nb и Ti в карбидном зерне

По технологии СВС-компактирования были получены образцы для измерения свойств: плотности ( $\rho_{\text{гидр}}$ ), остаточной пористости ( $P$ ), твердости ( $HV$ ), предела прочности на изгиб ( $\sigma^{\text{изг}}$ ) и модуля упругости ( $E$ ). Результаты испытаний приведены в табл. 5. Видно, что с ростом доли связки плотность увеличивается. Пористость материалов с 20 и 30 % связки находится на уровне ~1 %. В случае состава 1 пористость на 1 % выше, так как 5 % связки недостаточно для заполнения всех пор карбидного каркаса. Оптимальное содержание связки, при котором обеспечиваются наилучшие значения прочности, составляет 20 %.

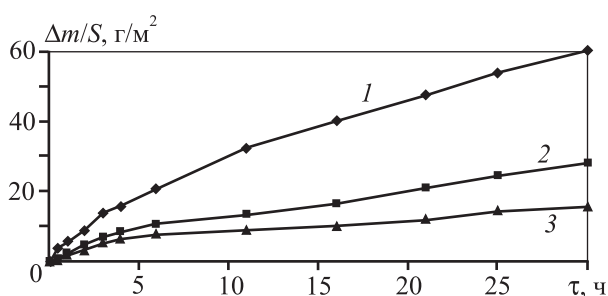
В работе также выполнены исследования жаростойкости продуктов синтеза в системе  $\text{Ti—}$

Таблица 5. Свойства компактных продуктов синтеза системы  $\text{Ti—Nb—C}$  со связкой

Состав	Содержание связки в смеси, %	$\rho_{\text{гидр}}$ , г/см <sup>3</sup>	$P$ , %	$HV$ , ГПа	$\sigma^{\text{изг}}$ , МПа	$E$ , ГПа
1	5	5,4	2	16	506	563
2	20	5,6	1	19	814	607
3	30	5,9	1	19	645	572

Таблица 6. Уравнения кинетики окисления сплавов Ti–Nb–C со связкой

Состав	Термообработка	Уравнение	Ошибка аппроксимации, %	Скорость окисления, $10^{-5}$ г/(м <sup>2</sup> ·с)
1	–	$\Delta m/S = 5,29\tau^{0,705}$	1,2	19
	+	$\Delta m/S = 7,32\tau^{0,634}$	0,8	19
2	–	$\Delta m/S = 4,42\tau^{0,567}$	1,1	18
	+	$\Delta m/S = 2,89\tau^{0,676}$	1,6	20
3	–	$\Delta m/S = 2,28\tau^{0,579}$	0,7	16
	+	$\Delta m/S = 2,23\tau^{0,56}$	0,7	19

Рис. 4. Кинетика окисления компактных продуктов синтеза Ti–Nb–C со связкой при  $t = 900$  °C

1–3 — номера составов

Nb–C со связкой. Лучший результат имеет сплав с 30 % связки: скорость окисления составляет  $0,00016$  г/(м<sup>2</sup>·с). Это объясняется наибольшим содержанием жаростойких элементов, способных образовывать прочные оксидные пленки, препятствующие диффузии кислорода. Кинетические зависимости окисления образцов со связкой описываются параболическими уравнениями, что соответствует диффузионному механизму окисления (рис. 4 и табл. 6).

Сравнение с наиболее жаростойким материалом системы Ti–Zr–C с 20 % связки (привес за 2 ч окисления при 900 °C составил  $45$  г/м<sup>2</sup> [8]) показало, что продукты синтеза в системе Ti–Nb–C со связкой обладают повышенной стойкостью к высокотемпературному окислению (привес за 2 ч окисления при 900 °C для образца с 30 % связки составил  $3$  г/м<sup>2</sup> (см. рис. 4)).

Таким образом, синтезируемые в системе Ti–Nb–C с 20 и 30 % связки дисперсионно-твердеющие материалы обладают удовлетворительными твердостью и жаростойкостью, а также малой пористостью, что позволяет рекомендовать их для

применения в качестве конструкционной и функциональной керамики, например, в качестве электродов для нанесения защитных износостойких покрытий на ответственные детали и узлы, работающие при повышенных температурах.

## Выводы

1. В процессе отжига происходит распад пересыщенных твердых растворов на основе карбида (Ti, Nb)C с образованием в связке наноразмерных фаз NbCo<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>NbAl и Ni<sub>2</sub>NbAl. При малом содержании связки (5 %) дисперсной фазой является твердый раствор на основе β-(Ti, Nb). Выделения твердого раствора на основе (Cr, Al) обнаружены в сплаве состава 2 с 20 % связки.

2. Продукты синтеза состоят из зерен карбида (Ti, Nb)C, окруженных прослойкой связки. С ростом содержания связки от 5 до 30 % размер зерен уменьшается с 13 до 1 мкм, а толщина прослойки — с 5,3 до 1,0 мкм.

3. Оптимальное количество связки, при котором достигается наилучшее сочетание твердости и прочности, составляет 20 %, а наименьшую скорость окисления  $0,00016$  г/(м<sup>2</sup>·с) при 900 °C имеет сплав с 30 % связки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг. (проект № К2-2014-012) в части исследования кинетики окисления, а также в рамках проектной части государственного задания № 11.233.2014/К в сфере научной деятельности — исследования особенностей горения и твердофазных превращений при структурообразовании продуктов синтеза.*

## Литература

1. Nowotny H., Rogl P., Schuster J.C. // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 44, № 1. P. 126.
2. Xiaobo Zhang, Ning Liu, Chunlan Rong, Jun Zhou // Ceram. Int. 2009. Vol. 35, № 3. P. 1187.
3. Christiané Heiligers, Johannes H. Neethling // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 453, № 1—2. P. 222.
4. Xiaobo Zhang, Ning Liu // Mater. Sci. Eng. A. 2013. Vol. 561. P. 270.
5. Won Tae Kwon, June Seuk Park, Shinhoo Kang // J. Mater. Process. Technol. 2005. Vol. 166, № 1. P. 9.
6. Левашов Е.А., Штанский Д.В., Вьюшков Б.В., Штанская Е.В. // Физика металлов и металловедение. 1994. Т. 78, № 4. P. 147.
7. Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Подгорный Д.А. // Цв. металлы. 2006. № 2. С. 60.
8. Манакова О.С., Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Кочетов Н.А. // Пробл. чер. металлургии и материаловедения. 2012. № 3. С. 38.
9. Young Kwan Kim, Jae-Hyeok Shim, Young Whan Cho et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2004. Vol. 22, № 4—5. P. 193.
10. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В. и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
11. Moskowitz D., Terner L.L. // Mater. Sci. Eng. A. 1988. Vol. 105/106. P. 265.
12. Moskowitz D., Humenik M. // Modern Developments in Powder Metallurgy. N.-Y.: Plenum Press, 1981. Vol. 14. P. 307—320.
13. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977.
14. Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р., Додурова Т.А. // Порошк. металлургия. 1986. № 2. С. 50.
15. Pearson W.A. Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys. Oxford: Pergamon Press, 1964.
16. Интерметаллические соединения / Пер. с англ. Под ред. И.И. Корнилова. М.: Металлургия, 1970.
17. Guopeng Zhang, Weihao Xiong, Qingqing Yang et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. Vol. 43, № 4—5. P. 77.
18. La Salvia J.C., Kim D.K., Meyers M.A. // Mater. Sci. Eng. A. 1996. Vol. 206, № 1. P. 71.
19. Ettmayer P. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1989. Vol. 19. P. 145.
20. Рогачев А.С., Мукасян А.С., Мержанов А.Г. // ДАН СССР. 1987. Т. 297, № 6. С. 1425.