

УДК 544.341 : 544.42/.43[546.881'21'261'82'112]

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-26-35

Механизм жидкофазного взаимодействия нанокристаллической композиции $(VC_{0,40}O_{0,53}-C)-C$ с никелидом титана

© 2022 г. Ю.А. Авдеева¹, А.Н. Ермаков¹, И.В. Лужкова¹, Л.Х. Аскарова²

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 23.08.21 г., доработана 06.12.21 г., подписана в печать 14.12.21 г.

Аннотация: Рассматривается возможность связывания в карбидную фазу свободного углерода, присутствующего в нанокристаллической композиции $VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$, полученной в ходе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме. В качестве карбидообразователя использован титан в виде его никелида TiNi, обладающего температурой плавления, равной 1310 °С. Эксперименты проводились в условиях вакуумного спекания с участием жидкой фазы при температуре 1500 °С в течение 40 мин. На основе данных рентгенографии, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа определены фазовый состав и особенности микроструктуры спеченных образцов. По результатам экспериментов было изучено жидкофазное взаимодействие нанокристаллической композиции $VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$ с никелидом титана, содержание которого изменялось от 10 до 99 мас.%. Было показано, что с увеличением доли TiNi в интервале 10–90 мас.% наблюдается уменьшение содержания $C_{своб}$ и карбида ванадия VC с одновременным повышением количества TiC. При дальнейшем росте содержания никелида титана до 99 мас.% после спекания присутствуют никелиды Ti_3Ni_4 и Ni_3Ti . Содержание свободного углерода увеличивается до 88 мас.%, а количество TiC снижается до 5 мас.%. На основе полученных данных в ходе исследования предложены различные схемы процессов, протекающих при спекании с участием жидкой фазы системы $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб})-TiNi$. В частности, спекание с участием жидкой фазы протекает в три этапа, включающих плавление TiNi, растворение тугоплавкой основы, ее переосаждение в виде карбидов TiC_x и VC_x и охлаждение полученной композиции. Следует отметить, что механизм жидкофазного взаимодействия при вакуумном спекании с участием жидкой фазы разработан на закономерностях, представленных в работе М. Гуменика.

Ключевые слова: наноконпозиции, межфазное взаимодействие, никелид титана, оксикарбид ванадия, рентгенофазовый анализ.

Авдеева Ю.А. – науч. сотр. лаборатории структурного и фазового анализа Института химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). E-mail: y-avdeeva@list.ru.

Ермаков А.Н. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН. E-mail: ermakovihim@yandex.ru.

Лужкова И.В. – науч. сотр. лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН. E-mail: key703@yandex.ru.

Аскарова Л.Х. – канд. хим. наук, доцент кафедры общей химии Уральского федерального университета (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: askaroval.x@yandex.ru.

Для цитирования: Авдеева Ю.А., Ермаков А.Н., Лужкова И.В., Аскарова Л.Х. Механизм жидкофазного взаимодействия нанокристаллической композиции $(VC_{0,40}O_{0,53}-C)-C$ с никелидом титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. No. 1. С. 26–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-26-35.

Mechanism of liquid-phase interaction between nanocrystalline composition $(VC_{0.40}O_{0.53}-C)-C$ and titanium nickelide

Yu.A. Avdeeva¹, A.N. Ermakov¹, I.V. Luzhkova¹, L.Kh. Askarova²

Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Received 23.08.2021, revised 06.12.2021, accepted for publication 14.12.2021

Abstract: The article considers the possibility of binding free carbon existing in the $VC_{0,40}O_{0,53}-C_{free}$ nanocrystalline composition to the carbide phase. This composition is obtained by plasma-chemical synthesis in a low-temperature nitrogen plasma. As a car-

bide former, titanium was used in the form of its nickelide TiNi, which has a melting point of 1310 °C. Experiments were carried out under vacuum sintering conditions involving the liquid phase at 1500 °C for 40 min. The data obtained in X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive analysis were used to determine the phase composition and microstructural features of sintered samples. Liquid-phase interaction between the VC_{0.40}O_{0.53}-C_{free} nanocrystalline composition and titanium nickelide, the content of which varied from 10 to 99 wt.%, was studied based on the results of experiments. It was shown that the content of C_{free} and VC vanadium carbide increases with the simultaneously increasing TiC content as the TiNi mass content increases in the range of 10–90 wt.%. With a further increase in the titanium nickelide content to 99 wt.%, Ti₃Ni₄ and Ni₃Ti nickelides are present after sintering. The content of free carbon increases to 88 wt.%, and the amount of TiC decreases to 5 wt.%. The data obtained in the course of the study were used to propose various schemes of processes occurring during the (VC_{0.40}O_{0.53}-C_{free})-TiNi liquid phase sintering. In particular, sintering involving the liquid phase proceeds in three stages including TiNi melting, refractory base dissolution, its reprecipitation in the form of TiC_x and VC_x carbides, and cooling of the resulting composition. It should be noted that the mechanism of liquid-phase interaction during vacuum sintering involving the liquid phase was developed on the basis of the laws presented in the paper by M. Gumenik.

Keywords: nanocompositions, liquid-phase interaction, titanium nickelide; vanadium oxycarbide, X-ray phase analysis.

Avdeeva Yu.A. – research scientist of the Laboratory of structural and phase analysis of the Institute of Solid State Chemistry UB RAS (620990, Russia, Ekaterinburg, Pervomaiskaya str., 91). E-mail: y-avdeeva@list.ru.

Ermakov A.N. – Cand. Sci. (Chem.), senior research scientist of the Laboratory of structural and phase analysis of the Institute of Solid State Chemistry UB RAS. E-mail: ermakovihim@yandex.ru.

Luzhkova I.V. – research scientist of the Laboratory of structural and phase analysis of the Institute of Solid State Chemistry UB RAS. E-mail: key703@yandex.ru.

Askarova L.Kh. – Cand. Sci. (Chem.), assistant prof. of the Department of general chemistry of the Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: askaroval.x@yandex.ru.

For citation: Avdeeva Yu.A., Ermakov A.N., Luzhkova I.V., Askarova L.Kh. Mechanism of liquid-phase interaction between nanocrystalline composition (VC_{0.40}O_{0.53}-C)-C and titanium nickelide. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 1. P. 26–35 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-26-35.

Введение

Формирование свободного углерода в процессе синтеза карбидных соединений [1–3], в том числе и нанокристаллических материалов, представляет собой значительную проблему [4–6]. Как правило, ее решение сводится к термической обработке полученных композиций при температурах не выше 700 °C. Предполагается, что в таких условиях углерод окисляется и переходит в газовую фазу. Однако при этом нанокристаллические материалы могут потерять свои свойства, присущие высокодисперсным порошковым средам.

Одним из способов решения проблемы присутствия свободного углерода в нанокристаллических материалах можно назвать его связывание в процессе компактирования, например, в карбидные фазы при помощи металлов-карбидообразователей, к которым относятся элементы IV–VIA подгруппы Периодической системы. В ранее опубликованных работах [7, 8] были проведены эксперименты по спеканию нанопорошков (VC_{0.40}O_{0.53}-C) с металлическим никелем и гидридом титана Ti(H₂). По результатам экспериментов со спеканием при участии жидкой фазы, никель не способствовал процессам, направленным

на связывание свободного углерода в карбидную фазу, как это было показано в [7]. С другой стороны, применение порошкового Ti(H₂) позволило в условиях твердофазного синтеза перевести свободный углерод в карбидную фазу в виде оксикарбидов TiC_xO_z и Ti_{1-n}V_nC_xO_z, что отмечено в [8].

Для ускорения процессов карбидизации в условиях жидкофазного спекания предложено провести эксперименты с использованием никелида титана в качестве жидкофазного реагента, обеспечивающего механизм растворения—пересадения, разработанный М. Гумеником [9], при термической обработке. Предполагается, что в условиях этого механизма свободный углерод будет активнее переходить в карбидные и оксикарбидные составляющие с участием титана и ванадия.

В Институте химии твердого тела УрО РАН ранее были проведены исследования жидкофазного взаимодействия в условиях высокотемпературного вакуумного спекания системы TiC_{0,5}N_{0,5}-TiNi [10], легированной различными элементами и соединениями. На основе полученных результатов было установлено, что в ходе спекания реализуется механизм растворения—пересадения, описан-

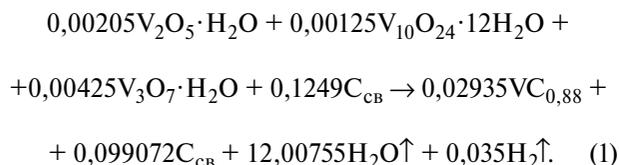
ный в работах [9, 11, 12], который способствует образованию жесткого каркаса тугоплавкой основы, пропитанной металлоидной связкой.

В работах [13, 14] никелид титана применялся в виде связующей фазы в композитах TiC—TiNi в условиях горячего прессования и при легировании Fe. Использование технологии горячего прессования позволило улучшить механические свойства композиции TiC—TiNi. Введение Fe, не изменяя стехиометрического состава карбида титана, приводит к образованию соединений Fe₂Ti, Fe₂C, Fe₃C. При этом отмечены повышение предела прочности, одновременный рост деформации до разрушения и понижение модуля упругости при увеличении содержания вводимого в каркас железа.

Целью настоящей работы являлось изучение механизма жидкофазного взаимодействия в системе (VC_{0,40}O_{0,53}—C_{своб})—TiNi в условиях высокотемпературного вакуумного спекания, направленного на формирование карбидных фаз титана и ванадия с участием свободного углерода.

Методика исследований

Нанокристаллическая композиция VC_{0,40}O_{0,53}—C_{своб} получена методом плазменной переконденсации в низкотемпературной (4000—6000 °C) азотной плазме механической смеси, состоящей из разложившегося оксида V₂O₃ и углерода в виде газовой сажи. Средний размер частиц смеси не превышал 30 нм [15]. Состав (мас.%) разложившейся смеси был следующий: 13,67% V₂O₅·H₂O; 46,24% V₁₀O₂₄·12H₂O; 40,08% V₃O₇·H₂O. Смесь кристаллогидратов перемешивалась с углеродом в виде газовой сажи в массовом соотношении 1 : 1 с целью реализации реакции



Порошковая смесь кристаллогидратов и углерода подвергалась процедуре плазмохимического синтеза в низкотемпературной (4000—6000 °C) азотной плазме [16—18]. Переконденсация осуществлялась в закалочной камере на выходе из плазмотрона во вращающемся цилиндре газообразного азота для предотвращения взаимодействия атомизированных элементов со стенка-

ми закалочной камеры и загрязнения конечных продуктов посторонними примесями. Переконденсированная смесь пневмотранспортом на основе газообразного азота перемешалась для сепарирования. Неиспаренные остатки и достаточно крупные частицы кристаллогидратов и углерода отсеивались в бункер. В циклоне вихревого типа производился отбор ультрадисперсной фракции продуктов синтеза, а нанокристаллическая фракция оседала на фильтре рукавного типа. Переконденсированные порошки подвергались капсулированию в смеси паров бензина и органической составляющей для понижения пирофорности и длительного хранения в нормальных условиях.

В качестве исходных компонентов при проведении работы применялись оксид ванадия (III) V₂O₃ (Ч, ТУ 6-09-4252-76, Уральский завод химреактивов), углерод технический марки Т-900 (ГОСТ 7885-86, ООО «Омск Карбон Групп») [19] и TiNi марки ПН55Т45 (ТУ 14-1-3282-81, ПАО «Тулacherмет», ОАО «Полема»). Химический состав используемого никелида титана Ti_{0,45}Ni_{0,55} марки ПН55Т45, мас. %:

Ti.....	44,80	Ca.....	0,3
C _{общ} , C _{своб}	0,04	N ₂	0,09
Ni.....	54,65	Fe.....	0,12

Полученную композицию VC_{0,40}O_{0,53}—C_{своб} смешивали в агатовой ступке с порошковым никелидом титана. Количество TiNi изменялось от 10 до 99 мас.%. В итоге пропорции (VC_{0,40}O_{0,53}—C_{своб}) : TiNi (мас.%) составляли 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40, 50 : 50, 40 : 60, 30 : 70, 20 : 80, 10 : 90, 5 : 95, 1 : 99. Общая масса механических смесей в каждом случае равнялась 1 г.

Механические смеси прессовали в таблетки и спекали в шахтной вакуумной (10—3 Па) печи СШВЛ 0,2/25 (ООО «НПП «НИТТИН», г. Белгород) при $t = 1380$ °C в течение 40 мин. После жидкофазного спекания таблетированные порошковые смеси перетирались в агатовой ступке, а спеченные таблетки шлифовались, полировались и подвергались рентгенофазовому анализу на автоматизированном рентгеновском дифрактометре XRD 7000 (CuK_α) (Shimadzu, Япония) в интервале углов $2\theta = 5 \div 80^\circ$ с шагом съемки 0,05° и временем экспозиции 2 с на точку. Данные рентгенографии обрабатывались с помощью ПО WinXPow и PowderCell 2.3 с применением соответствующих картотек баз данных ICDD и ICSD. Электронно-микро-

скопические исследования термообработанных образцов проводились на растровом электронном микроскопе JSM-6390 (W-катод) (Jeol, Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2100.

Результаты и их обсуждение

Одним из традиционных способов получения карбидов ванадия можно назвать карботермические реакции с участием оксидов ванадия V_2O_3 и V_2O_5 , как это представлено в работах [20–23].

В настоящей работе в ходе плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме была сформирована нанокристаллическая структура «ядро—оболочка», в состав которой вошли тугоплавкий оксикарбид ванадия $VC_{0,40}O_{0,53}$ в виде тугоплавкого ядра и $C_{своб}$ в качестве оболочки. Предложенная трактовка формирования радиально-слоевой структуры подтверждается как теоретическими выкладками на основе теории Б. Чалмерса [24], так и практическим получением нанокристаллических структур, описанных в работе [25]. Исходя из того, что в наноконпозиции $VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$ присутствует большое количество свободного углерода, было предложено связать его титаном в кубический карбид TiC_x в процессе растворения—пересадки, происходящем при высокотемпературном вакуумном спекании с участием расплавленного никелида титана $TiNi$.

По результатам рентгенографических исследований спеченных композиций при 10–90 мас.% $TiNi$ (табл. 1) в ходе жидкофазного спекания получены спеченные порошки состава TiC_x , VC_x , Ni и $C_{своб}$ (табл. 1, опыты 1–9). С увеличением количества никелида титана массовое содержание карбида ванадия и свободного углерода понижается, а количество карбида титана и металлического никеля заметно возрастает, что отмечено в табл. 1 и на рис. 1). При дальнейшем повышении содержания $TiNi$ до 95 и 99 мас.% (табл. 1, опыты 10, 11) в процессе спекания механическая порошковая смесь превращается в таблетированные каркасные образцы, пропитанные связующим — интерметаллидными соединениями Ni_3Ti и Ti_3Ni_4 (табл. 1, опыты 10, 11), но при этом в составе фиксируется наличие ромбэдрического углерода (пространственная группа $R-3m$). Содержание Ni_3Ti и Ti_3Ni_4 уменьшается с увеличением доли никелида титана в исходной смеси. В качестве тугоплавкой основы

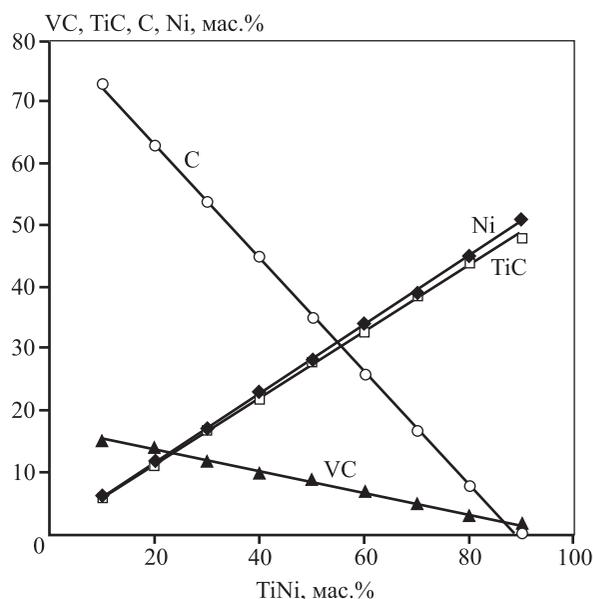


Рис. 1. Содержание VC_x , TiC_x , $C_{своб}$ и Ni в спеченных порошковых композициях $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб})-(10\div 90\%TiNi)$ по данным полуколичественного рентгеновского анализа

Fig. 1. VC_x , TiC_x , C_{free} and Ni content in sintered powder compositions $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{free})-(10\div 90\%TiNi)$ according to semi-quantitative X-ray diffraction analysis data

таблетированных образцов выступают карбиды титана TiC_x с кубической структурой типа NaCl [26] (табл. 1, опыты 10, 11), в состав которых могут также входить ванадий, кислород и азот (табл. 2).

Традиционная электронно-микроскопическая картина наблюдается в образцах, где содержание $TiNi$ составляет 95 мас.% (рис. 2, а, б). В этом случае тугоплавкий каркас, в состав которого входит карбид титана, перемежается интерметаллидными связующими системы $Ti-Ni$. Характерной особенностью этих образцов является наличие ограниченных частиц (рис. 2, а, б), состав которых, по данным энергодисперсионного анализа (см. табл. 2, опыт 1), соответствует карбиду титана с небольшим содержанием ванадия, азота и кислорода практически во всех экспериментальных точках. Сканирование по линиям LG1, LG2, LG3 (рис. 2, в—д) показало, что изменение составов происходит фактически только на границах «тугоплавкая основа — связующая фаза». Для полноты описания структурно-морфологической картины спеченного сплава из механической смеси $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб})-95\%TiNi$ необходимо рассмотреть результаты карт распределения элементов участка

Таблица 1. Фазовый состав и параметры решеток компонентов спеченных образцов $(VC_x + C) - TiNi$
 Table 1. Phase composition and lattice parameters of components of $(VC_x + C) - TiNi$ sintered samples

№ п/п	Состав механической смеси, мас.%		Фазовый состав		Параметр кристаллической решетки, Å ($\pm 0,0001$ Å)	
	$VC_{0,40}O_{0,53} - C$	TiN	Фаза (пр. гр.)	Доля, мас.%	<i>a</i>	<i>c</i>
1	90	10	VC (<i>Fm-3m</i>)	15	4,1699	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	6	3,5483	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	73	2,4343	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	6	4,3166	
2	80	20	VC (<i>Fm-3m</i>)	14	4,1749	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	12	3,5417	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	63	2,4835	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	11	4,3237	
3	70	30	VC (<i>Fm-3m</i>)	12	4,1731	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	17	3,5409	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	54	2,4791	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	17	4,3224	
4	60	40	VC (<i>Fm-3m</i>)	10	4,1685	6,9358
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	23	3,5411	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	45	2,4255	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	22	4,3191	
5	50	50	VC (<i>Fm-3m</i>)	9	4,1730	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	28	3,5408	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	35	2,4768	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	28	4,3231	
6	40	60	VC (<i>Fm-3m</i>)	7	4,1715	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	34	3,5394	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	26	2,4744	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	33	4,3216	
7	30	70	VC (<i>Fm-3m</i>)	5	4,1691	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	39	3,5368	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	17	2,4693	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	39	4,3178	
8	20	80	VC (<i>Fm-3m</i>)	3	4,1701	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	45	3,5379	
			C (<i>P6₃/mmc</i>)	8	2,4717	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	44	4,3192	
9	10	90	VC (<i>Fm-3m</i>)	1	4,1710	6,8240
			Ni (<i>Fm-3m</i>)	51	3,5368	
			C – следы	–	–	
			TiC (<i>Fm-3m</i>)	48	4,3182	
10	5	95	C (<i>R-3m</i>)	71	2,4593	10,0733
			Ti ₃ Ni ₄ (<i>R-3</i>)	11	11,1051	5,0572
			Ni ₃ Ti (<i>P6₃/mmc</i>)	3	5,1494	8,2040
			TiC _x (<i>Fm-3m</i>)	15	4,3170	
11	1	99	C (<i>R-3m</i>)	88	2,4870	10,0940
			Ti ₃ Ni ₄ (<i>R-3</i>)	1	11,2403	5,0553
			Ni ₃ Ti (<i>P6₃/mmc</i>)	5	5,1133	8,3184
			TiC _x (<i>Fm-3m</i>)	5	4,3156	

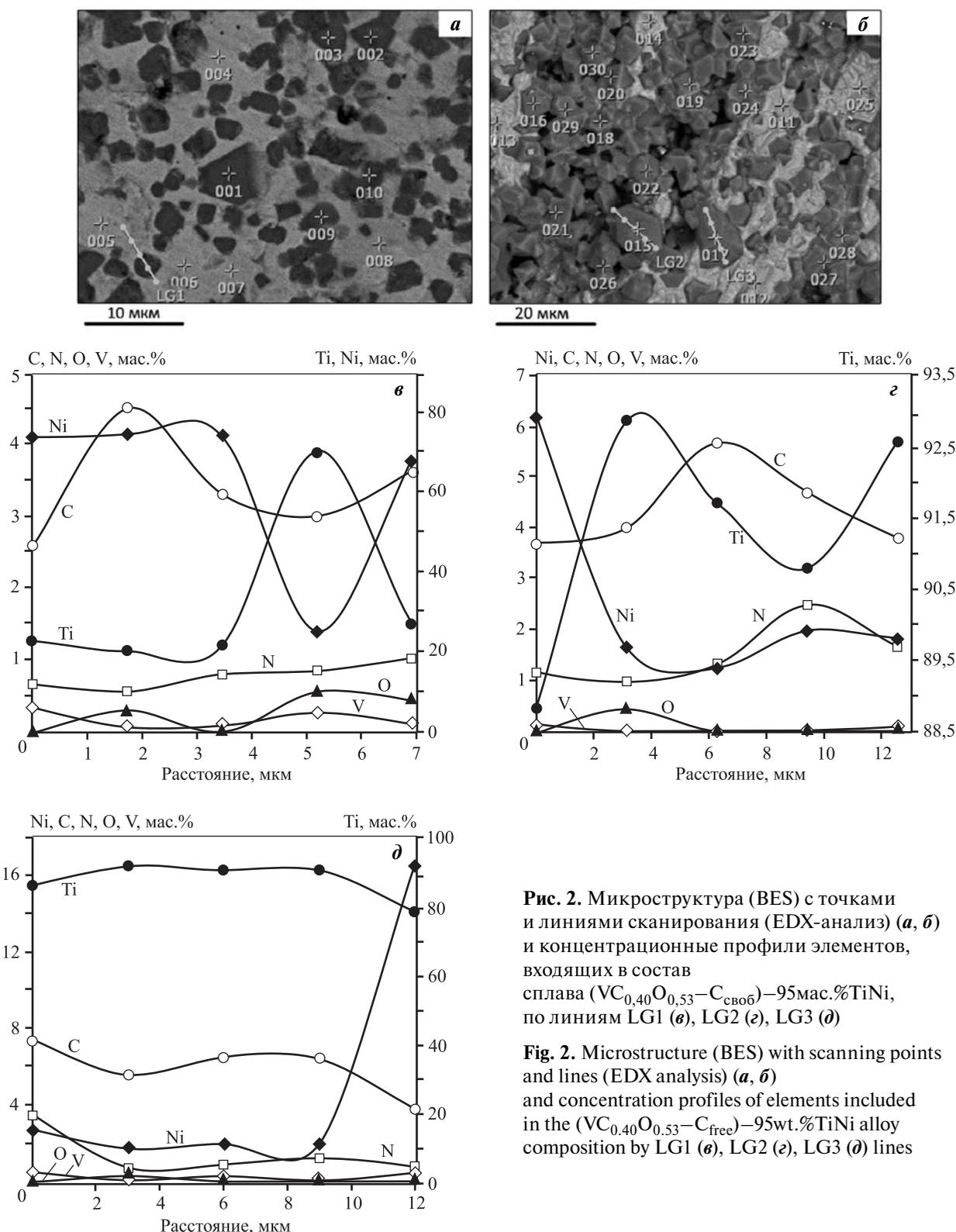


Рис. 2. Микроструктура (BES) с точками и линиями сканирования (EDX-анализ) (а, б) и концентрационные профили элементов, входящих в состав сплава ($VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$)–95мас.%TiNi, по линиям LG1 (в), LG2 (г), LG3 (д)

Fig. 2. Microstructure (BES) with scanning points and lines (EDX analysis) (a, б) and concentration profiles of elements included in the ($VC_{0,40}O_{0,53}-C_{free}$)–95wt.%TiNi alloy composition by LG1 (в), LG2 (г), LG3 (д) lines

шлифа сплава, представленные на рис. 2, б. Так, например, карта распределения элементарного титана показывает, что его наибольшее количество расположено в тех областях, где присутствуют

спекенные частицы, форма которых близка к октаэдрической (рис. 2, б). Составляющая никеля (рис. 2, а, б), наоборот, преимущественно расположена вокруг октаэдрических частиц, т.е. в областях

Таблица 2. Химический состав спеченных образцов $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб})-TiNi$ по данным EDX-анализа (рис. 2, а, б)

Table 2. Chemical composition of $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{free})-TiNi$ sintered samples according to EDX analysis data (Fig. 2, a, б)

№ п/п	Точка	Химический состав образца, мас.% ($\pm 2\%$)					
		Ti	Ni	C	N	O	V
$80(VC_{0,40}O_{0,53}-C)-20TiNi$							
1	2	7,70	3,73	67,21	—	—	21,36
2	3	92,76	4,06	2,21	—	—	0,97
3	4	6,80	5,84	66,97	—	—	20,39
$10(VC_{0,40}O_{0,53}-C)-90TiNi$							
4	4	67,02	21,38	7,38	2,23	2,00	—
5	5	36,51	54,07	7,03	1,47	—	0,94
6	10	59,09	36,96	2,25	0,54	0,70	0,46
$5(VC_{0,40}O_{0,53}-C)-95TiNi$							
7	5	19,99	75,12	3,76	0,41	0,59	0,13
8	8	38,66	56,52	1,65	0,99	0,57	1,60
9	10	65,73	28,65	2,31	1,15	1,91	0,25

с высоким контрастом, соответствующим интерметаллидным фазам Ni_3Ti и Ti_3Ni_4 , что видно по изменению концентрационных профилей LG1—LG3 (рис. 2, в—д). Наличие незначительного количества азота в спеченных образцах может быть связано с использованием низкотемпературной азотной плазмы при формировании нанокompозита $VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$.

Основываясь на изложенных выше результатах, можно описать некоторые закономерности жидкофазного взаимодействия в системе $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб})-TiNi$. На первом этапе, еще до появления жидкого металлического расплава, в интервале температур до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ протекает реакция

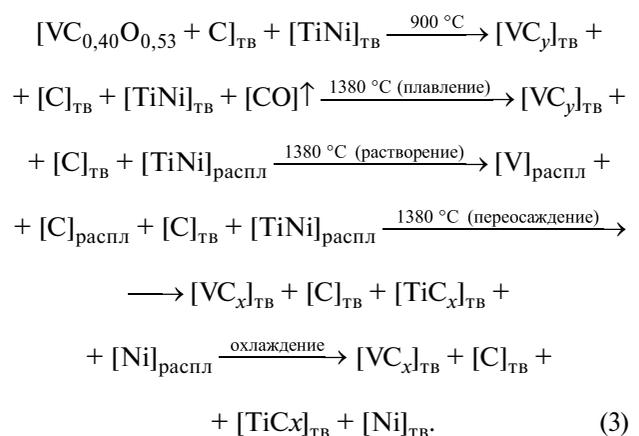


В результате химического взаимодействия в системе формируется карбид ванадия VC_y .

После плавления никелида титана при $t = 1380\text{ }^\circ\text{C}$ происходит перегруппировка частиц, сопровождаемая усадкой образцов. На этой стадии карбид ванадия и свободный углерод растворяются в расплаве никелида титана. При условии достижения концентраций элементов, соответствующих произведению растворимости кубических фаз, из расплава кристаллизуются легированные по обеим подрешеткам карбиды ванадия и титана. В процессе охлаждения образцов выделяется

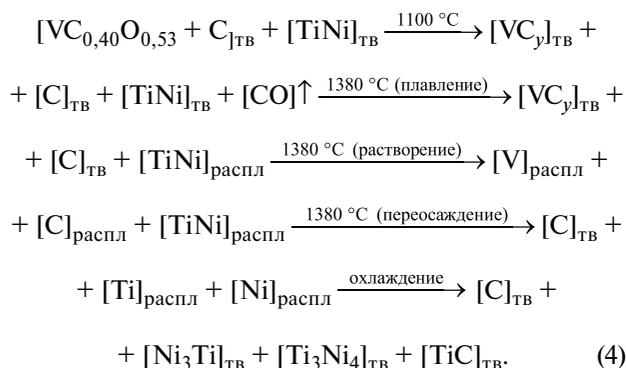
твердый раствор на основе никеля. В композициях, содержащих до 90 % никелида титана, образующийся металлический никель распределяется по объему таблетки, но, как правило, его количества недостаточно для формирования упрочняющего каркаса, и в конечном итоге после спекания даже при фактическом отсутствии свободного углерода формируются спеченные порошковые образцы.

Совокупность описанных процессов фазообразования для систем $(VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб})-(10\div 90\% TiNi)$ в общем виде можно представить схемой



В то же время схема процессов фазообразования, протекающих при спекании образца

(VC_{0,40}O_{0,53}—C_{своб})—99%TiNi, несколько отличается от приведенной выше и в общем виде представлена следующим образом:



Исходя из схем фазообразования можно сказать, что если содержание свободного углерода в исходных смесях достаточно для полного связывания титана из никелида с образованием карбида титана, то образуются композиции, содержащие карбиды титана и ванадия и никель (табл. 1, опыты I—9, схема (3)). В противном случае в состав спеченных образцов входят углерод ромбоэдрической модификации и интерметаллиды системы Ni—Ti (табл. 1, опыты 10, 11, схема (4)).

Заключение

В процессе выполнения работы при жидкофазном вакуумном спекании в вакууме удалось осуществить перевод свободного углерода из нанокристаллической композиции VC_{0,40}O_{0,53}—C_{своб} с никелидом титана в карбиды титана и ванадия. Следует отметить, что при $t = 1380\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 мин получены порошковые и таблетированные образцы различного состава. Результаты РФА, РЭМ и EDX-анализа образцов показали, что при спекании механических смесей, содержащих до 90 мас.% никелида, образуются композиции, содержащие легированные карбиды титана и ванадия и твердый раствор ванадия, титана и углерода в никеле. При увеличении содержания никелида титана в механической смеси до 95 и 99 % формируются системы, в состав которых входят кубические карбиды титана или титана-ванадия, а также интерметаллиды TiNi₃, Ti₃Ni₄, TiNi. На основании полученных данных приведены схемы фазообразования, которые описывают процессы, происходящие при высокотемпературном вакуумном спекании с участием жидкой фазы исследованных систем.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № 0397-2019-0003 «Новые функциональные материалы для перспективных технологий: синтез, свойства, спектроскопия и компьютерное моделирование»).

Acknowledgments: The research was conducted in accordance with the government task of the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Topic № 0397-2019-0003 «New functional materials for promising technologies: synthesis, properties, spectroscopy and computer modeling»).

Литература/ References

1. Wu K.-H., Jiang Y., Jiao S., Chou K.-C., Zhang G.-H. Synthesis of high purity nano-sized transition-metal carbides. *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9. P. 11778—11790. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.053>.
2. Kornaus K., Rączka M., Gubernat A., Zientara D. Pressureless sintering of binderless tungsten carbide. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. P. 4567—4576. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.008>.
3. Ha D., Kim J., Han J., Kang S. Synthesis and properties of (Hf_{1-x}Ta_x)C solid solution carbides. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 19247—19253. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.149>.
4. Liu B., Ke S., Shao Y., Jia D., Fan C., Zhang F., Fan R. Formation mechanism for oxidation synthesis of carbon nanomaterials and detonation process for core-shell structure. *Carbon.* 2018. Vol. 127. P. 21—30. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.081>.
5. Xie Z., Deng Y., Yang Y., Su H., Zhou D., Liua C., Yang W. Preparation of nano-sized titanium carbide particles via a vacuum carbothermal reduction approach coupled with purification under hydrogen/argon mixed gas. *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 9037—9044. <https://doi.org/10.1039/C6RA28264D>.
6. Kimmelab Y.C., Espositoab D.V., Birkmireb R.W., Chen J.G. Effect of surface carbon on the hydrogen evolution reactivity of tungsten carbide (WC) and Pt-modified WC electrocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37. P. 3019—3024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.079>.
7. Авдеева Ю.А., Ермаков А.Н., Лужкова И.В., Аскар ова Л.Х., Добринский Э.К., Зайнулин Ю.Г. Механизм жидкофазного взаимодействия нанокристаллической композиции (VC_{0,40}O_{0,53}—C) с никелем. *Росс. нанотехнологии.* 2018. Т. 13. No. 5—6. С. 48—53. Avdeeva Yu.A., Ermakov A.N., Luzhkova I.V., Askarova L.Kh., Dobrinskii E.K., Zainulin Yu.G. Mechanism of liquid-phase interaction of nanocrystalline composition

- (VC_{0.40}O_{0.53}—C) with nickel. *Nanotechnologies in Russia*. 2018. Vol. 13. No. 5—6. P. 261—267. <https://doi.org/10.1134/S1995078018030035>.
8. Авдеева Ю.А., Ермаков А.Н., Лужкова И.В., Аскарова Л.Х., Добринский Э.К., Зайнулин Ю.Г. Твердофазное взаимодействие переконденсированной тонкодисперсной смеси (VC_{0.40}O_{0.53}—C) с гидридом титана. *Журн. прикл. химии*. 2020. Т. 93. No. 11. С. 106—115.
Avdeeva Yu.A., Ermakov A.N., Luzhkova I.V., Askarova L.Kh., Dobrinskii E.K., Zainulin Yu.G. Solid phase interaction of the recondensed finely dispersed mixture (VC_{0.40}O_{0.53}—C) with titanium hydride. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. Vol. 93. No. 11. P. 1696—1704. <https://doi.org/10.1134/S1070427220110105>.
 9. Гуменик М., Уэйлен Т.Дж. Керметы. Под ред. Дж.Р. Тинккло, У.Б. Крэндалла. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 18—81.
Gumenik M., Waylen T.J. Cermets. Ed. J.R. Tinklepaugh, W.B. Crandall. N.Y.: Reinhold Publ. Corp.; London: Chapman and Hall, Ltd., 1960.
 10. Аскарова Л.Х., Щипачев Е.В., Ермаков А.Н., Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. Влияние ванадия и ниобия на фазовый состав керметов на основе карбида — нитрида титана с титан-никелевой связкой. *Неорганические материалы*. 2001. Т. 37. No. 2. С. 207—210.
Askarova L.Kh., Shchipachev E.V., Ermakov A.N., Grigorov I.G., Zainulin Yu.G. Effects of vanadium and niobium on the phase composition of titanium-carbonitride-base cermets with titanium—nickel binder. *Inorg. Mater.* 2001. Vol. 37. No. 2. P. 157—160. <https://doi.org/10.1023/A:1004161727907>.
 11. Yin Z., Yan S., Xu W., Yuan J. Microwave sintering of Ti(C, N)-based cermet cutting tool material. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 1034—1040. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.041>.
 12. Zhao Z., Qi Q., Ma M., Han R., Shang Q., Yao S. The formation mechanism of TiC/Ni composites fabricated by pressureless reactive sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. Vol. 97. Paper 105524. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105524>.
 13. Кульков С.Н., Рудай В.В. Микроструктура композиционного материала TiC—TiNi с микроградиентной структурно-неустойчивой матрицей. *Известия вузов. Физика*. 2012. Т. 55. No. 5—2. С. 166—169.
Kulkov S.N., Rudai V.V. Microstructure of TiC—TiNi composite material with microgradient structurally unstable matrix. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2012. Vol. 55. No. 5—2. P. 166—169 (In Russ.).
 14. Сивоха В.П., Миронов Ю.П., Рудай В.В., Кульков С.Н. Структура и свойства композиционных материалов TiC—NiTi, легированных железом. *Журн. техн. физики*. 2004. Т. 74. Вып. 1. С. 53—57.
Sivokha V.P., Mironov Y.P., Rudai V.V., Kulkov S.N. Structure and properties of TiC—TiNi composites alloyed with iron. *Tech. Phys.* 2004. Vol. 49. P. 52—56. <https://doi.org/10.1134/1.1642678>.
 15. Григоров И.В., Ермакова О.Н., Ермаков А.Н., Мишарина И.В., Зайнулин Ю.Г., Малашин С.И., Добринский Э.К. Структурно-морфологические превращения никелида титана, обработанного в азотной плазме. *Металлы*. 2010. No. 1. С. 84—89.
Grigorov I.G., Ermakova O.N., Ermakov A.N., Misharina I.V., Zainulin Y.G., Malashin S.I., Dobrinskii E.K. Structural-morphological transformation in titanium nickellide treated in a nitrogen plasma. *Russ. Metall.* 2010. Vol. 2010. No. 1. P. 71—75. <https://doi.org/10.1134/S0036029510010143>.
 16. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения. *Росс. нанотехнологии*. 2009. No. 1—2. С. 27—39.
Storozhenko P.A., Guseinov Sh.L., Malashin S.I. Nanodispersed powders: synthesis methods and practical applications. *Nanotechnologies in Russia*. 2009. Vol. 4. No. 5. P. 262—274. <https://doi.org/10.1134/S1995078009050024>.
 17. Zalite I., Grabis J., Palcevskis E., Herrmann M. Plasma processed nanosized-powders of refractory compounds for obtaining fine-grained advanced ceramics. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2011. Vol. 18. Paper 062024. DOI: 10.1088/1757-899X/18/6/062024.
 18. Filkov M., Kolesnikov A. Plasmachemical synthesis of nanopowders in the system Ti(O,C,N) for material structure modification. *J. Nanosci.* 2016. Vol. 2016. Paper 1361436. <https://doi.org/10.1155/2016/1361436>.
 19. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины. Технические условия. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.
GOST 7885-86. Technical carbon for rubber production. Technical conditions. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov, 2002 (In Russ.).
 20. Крутский Ю.Л., Крутская Т.М., Гудыма Т.С., Герасимов К.В., Хабиров Р.Р., Масс А.В. Карботермическое восстановление оксидов некоторых переходных металлов. *MATEC Web Conf.* 2021. Vol. 340. Paper 01040. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001040>.
 21. Zhao Z., Liu Y., Cao H., Gao S., Tu M. Synthesis of vanadium carbide nanopowders by thermal processing and their characterization. *Powder Technol.* 2008. Vol. 181. P. 31—35. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.06.011>.
 22. Zhou Y., Wang Y., Chou K., Zhang G. Synthesis of high-quality ferrovandium nitride by carbothermal re-

- duction nitridation method. *J. Iron Steel Res. Int.* 2021. Vol. 28. P. 255–262. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001040>.
23. Zaki Z.I., El-Sadek M.H., Ali H.H., Ahmed H. Synthesis of vanadium carbide by mechanical activation assisted carbothermic reduction. *Materials*. 2020. Vol. 13. Paper 4408. <https://doi.org/10.3390/ma13194408>.
24. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. С. 82–88.
Chalmers B. Principles of solidification. N.Y., London, Sidney: John Wiley & Sons, Inc., 1964. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1854-5_5.
25. Жуков М.Ф., Черский И.Н., Черепанов А.Н., Коваленко Н.А., Сабуров В.П., Галевский Г.В., Андрианова О.А., Крушенко Г.Г. Упрочнение металлических полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза. Новосибирск: Наука. Сиб. изд. фирма РАН, 1999.
Zhukov M.F., Cherskii I.N., Cherepanov A.N., Kovalenko N.A., Saburov V.P., Galevskii G.V., Andrianova O.A., Krushenko G.G. Strengthening of metallic polymer and elastomeric materials with ultrafine powders of plasma-chemical synthesis. Novosibirsk: Nauka. Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN, 1999 (In Russ.).
26. Швейкин Г.П., Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Гусев А.И., Губанов В.А., Курмаев Э.З. Соединения переменного состава и их твердые растворы. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984.
Shveikin G.P., Alyamovskii S.I., Zainulin Yu.G., Gusev A.I., Gubanov V.A., Kurmaev E.Z. Compounds of variable composition and their solid solutions. Sverdlovsk: UNTs AN SSSR, 1984 (In Russ.).