

УДК 621.762

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ КАРБОНИТРИДОВ И ОКСИКАРБИДОВ ТИТАНА С НИКЕЛЕМ

© 2014 г. **В. А. Жиляев, Е. И. Патраков**

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Институт физики металлов (ИФМ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 14.08.13 г., доработана 24.10.13 г., подписана в печать 11.11.13 г.

**В. А. Жиляев** – докт. техн. наук, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). Тел.: (343) 362-35-24. E-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru.

**Е. И. Патраков** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИФМ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: eug.patrakov@ya.ru.

Проанализированы специфические особенности и закономерности реакций карбида титана, легированного по подрешетке неметаллов (N, O), с расплавом никеля. Установлено, что частичная замена углерода в TiC на азот снижает скорость его растворения в никеле и увеличивает степень инконгруэнтности процесса (преимущественный, по сравнению с титаном, переход в расплав углерода). Концентрационная зависимость скорости растворения  $TiC_xN_z$  в никеле меняет свой знак на противоположный с приближением системы к равновесию. Карбонитрид титана как единая фаза не перекристаллизуется через никелевый расплав, перекристаллизации подвергается в основном его карбидная составляющая. Выявлено, что частичная замена углерода в TiC на кислород увеличивает скорость его растворения в никеле. Процесс растворения оксикарида  $TiC_{0,6}O_{0,4}$  в никеле сопровождается постепенной потерей им углерода, вплоть до образования монооксида титана, и дальнейшим его диспропорционированием. Своеобразие механизма взаимодействия оксикаридов титана с расплавом никеля определяется протекающей в жидкой фазе реакцией  $[C] + [O] = CO\uparrow$ .

**Ключевые слова:** карбонитриды и оксикариды титана, никель, взаимодействие, реакции, микроструктура.

Made analysis of special peculiarities and regularities of reactions of titanium carbide, alloyed on metalloid sub lattice (N, O) with nickel melt. There was established that partial replacement of carbon in TiC on nitrogen decreases velocity of it dissolution in nickel, and increases degree of incongruence of process (preemptive, in comparison with titanium, transition into carbon melt). Concentration dependence of dissolution rate  $TiC_xN_z$  in nickel changes their sign on opposite with approximation of system to equilibrium. Carbonitride of titanium as single phase is not recrystallized through nickel melt, dominantly has place recrystallization of its carbide constituent. There was elucidated that partial replacement of carbon in TiC on oxygen increases velocity of its dissolution in nickel. Process of dissolution of oxycarbide  $TiC_{0,6}O_{0,4}$  in nickel is accompanied by graduate loss of it carbon, up to formation of titanium mono oxide, and further its disproportionation. Peculiarity of interaction mechanism of titanium oxycarbide with nickel melt is determined by reaction in liquid phase  $[C] + [O] = CO\uparrow$ .

**Key words:** carbonitrides and oxy carbides of titanium, nickel, interaction, reaction, microstructure.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди кубических (типа NaCl) тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) – карбидов, нитридов и монооксидов переходных металлов IV и V групп – особое место занимает карбид титана [1]. Он является, в частности, родоначальником семейства современных TiC- и TiCN-керметов со связующей фазой на основе никеля [2–4]. Поскольку оптимальное сочетание служебных свойств таких материалов, в отличие от классических твердых сплавов типа WC–Co, достигается лишь в некотором промежуточном химическом и фазовом состоянии [5, 6], необходимым условием их успешной разработки является знание закономерностей процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при спекании.

В предыдущей работе [7] мы впервые исследовали влияние легирования карбида титана по подрешетке металла на кинетику и механизм взаимо-

действия с расплавом никеля. Установлено, что взаимодействие двойных карбидов с никелем характеризуется преимущественным растворением в нем углерода и легирующего металла. Показано, что скорость инконгруэнтного растворения карбида титана в никеле зависит от соотношения размеров атомов основного ( $R_{Ti}$ ) и легирующего ( $R_{Me}$ ) металлов: если  $R_{Me} > R_{Ti}$  ( $Me = Zr, Hf$ ), то она растёт, а если  $R_{Me} \leq R_{Ti}$  ( $Me = V, Nb, Mo, W$ ) – снижается. Обнаружено, что одновременное легирование карбида титана ванадием и вольфрамом (в отличие от раздельного) вызывает обратный эффект – резкое увеличение скорости растворения карбидной фазы в никеле. Предложено объяснение наблюдаемых эффектов.

В настоящей работе впервые анализируются эффекты легирования карбида титана по подрешетке неметалла (азот, кислород) на кинетические особенности и механизм взаимодействия с твердым и жидким никелем.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные препараты  $TiC_xN_z$  и  $TiC_xO_y$  различного состава синтезировали методом твердофазного спекания брикетированных смесей  $TiC_{0,96} + TiN_{0,95}$  и  $TiC_{0,96} + TiO_{1,03}$  в среде азота и монооксида углерода соответственно при температурах 1600–1800 °С в течение 30–50 ч. В полученных образцах  $TiC_xN_z$  и  $TiC_xO_y$  методами химического анализа определяли концентрации основных компонентов, а спектральным анализом – содержание примесей (основная из них во всех случаях – кремний ( $\leq 0,1\%$ )).

Компактирование порошков осуществляли методом горячего прессования в атмосфере азота или аргона при температурах 2500–2800 °С и давлениях 20–40 МПа. Остаточная пористость образцов не превышала 3 %.

Химический состав и параметры решетки использованных в работе  $TiC_xN_z$  и  $TiC_xO_y$ , включая граничные фазы, приведены в таблице.

### Химический состав и параметры решетки С-, N-, O-содержащих фаз титана

Фаза	Химический состав, мас.%					$a, \text{Å}$ $\Delta a = \pm 0,001 \text{ Å}$
	Ti	C <sub>общ</sub>	C <sub>своб</sub>	N	O	
$TiC_{0,96}$	80,0	19,6	0,2	–	0,1	4,326
$TiN_{0,95}$	78,1	0,1	–	21,6	0,2	4,240
$TiO_{1,03}$	74,2	–	–	0,1	25,8	4,178
$TiC_{0,67}N_{0,26}$	80,3	13,5	Отс.	5,9	0,1	4,302
$TiC_{0,49}N_{0,48}$	79,1	9,7	–	11,1	0,1	4,282
$TiC_{0,28}N_{0,67}$	78,8	5,5	–	15,4	0,2	4,264
$TiC_{0,74}O_{0,23}$	78,8	14,6	Отс.	–	6,0	4,316
$TiC_{0,60}O_{0,40}$	77,8	11,6	–	–	10,3	4,309
$TiC_{0,48}O_{0,51}$	77,1	9,3	–	–	13,1	4,295

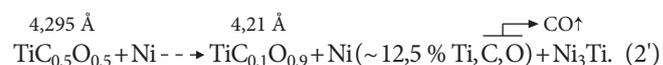
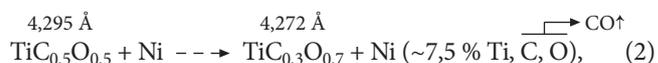
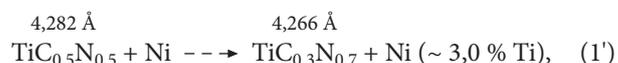
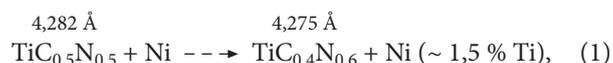
## ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОНИТРИДОВ И ОКСИКАРБИДОВ ТИТАНА С НИКЕЛЕМ

Известно [8, 9], что карбонитриды титана  $TiC_{0,7}N_{0,3}$  и  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  являются основой подавляющего большинства современных керметов инструментального назначения. Попытки использовать в этом качестве близкие по составу

и физико-механическим свойствам оксикариды титана не увенчались успехом [10]. С целью выяснения причин этих неудач мы провели сравнительное исследование механизма взаимодействия порошкообразных (фракция 50–63 мкм) образцов  $TiC_{0,49}N_{0,48}$  ( $TiC_{0,5}N_{0,5}$ ) и  $TiC_{0,48}O_{0,51}$  ( $TiC_{0,5}O_{0,5}$ ) с карбонильным никелем марки ПНК-1ЛБ ( $d_{cp} \sim 3$  мкм).

Особенности методики экспериментов заключались в следующем. Брикетированные смеси исходных компонентов, содержащие 20, 50 и 80 % никеля, отжигали в атмосфере особо чистого аргона при 1200 °С в течение 10 и 30 ч. Продукты взаимодействия анализировали методами рентгеновской дифрактометрии (установки типа ДРОН), растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (JСХА-733). Для уточнения промежуточных составов и параметров решетки ТФВ проводили процедуру фазового разделения реагентов. Она заключалась в отделении ТФВ от металлической фазы (последняя избирательно растворялась в горячей соляной кислоте) с последующими ее химическим и рентгенофазовым анализами.

Схемы механизма взаимодействия, составленные на основании результатов этого исследования, приведены ниже. Поскольку результаты всех экспериментов оказались качественно однотипными, мы приводим их здесь лишь для смесей, содержащих 50 % Ni, термообработанных в течение 10 ч (реакции (1) и (2)) и 30 ч ((1') и (2')):



Из этих данных следует:

– процесс растворения карбонитрида и оксикарида титана в никеле является односторонним (ТФВ  $\dashrightarrow$  Ni) и инконгруэнтным по характеру, т. е. сопровождается изменением их химического состава. Соответственно, изменяются и параметры решетки ТФВ (они приведены над формульным обозначением каждой фазы);

– ТФВ в ходе растворения обогащаются тем элементом внедрения, растворимость которого в никеле, по сравнению со вторым, ниже (для справки, растворимость элементов внедрения в твердом никеле уменьшается в ряду  $C \gg O > N$  [11]);

– относительная скорость растворения  $Ti_{0,5}N_{0,5}$  в никеле, оцениваемая по количеству перешедшего в него титана, примерно в 4 раза ниже, чем  $Ti_{0,5}O_{0,5}$ , при прочих равных условиях;

– система  $Ti_{0,5}N_{0,5}/Ni$  после термообработки остается двухфазной, заметного изменения массы образцов не обнаружено. По данным растровой электронной микроскопии спеченные композиции характеризуются равномерным распределением округлых зерен тугоплавкой фазы в металлической матрице и отсутствием пор на межфазных границах;

– термообработка образцов  $Ti_{0,5}O_{0,5}/Ni$  сопровождается убылью массы системы (из-за выделения  $CO$ ) и появлением интерметаллида  $Ni_3Ti$ . Результирующий эффект – повышенная пористость и хрупкость спеченных композиций.

Таким образом, первопричиной неудачных попыток использовать в качестве основы керметов оксикарбиды титана (вместо соответствующих карбонитридов) является химическая несовместимость углерода и кислорода в связующей фазе на основе никеля.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ КОМПАКТНЫХ С-, N-, O-СОДЕРЖАЩИХ ФАЗ ТИТАНА С РАСПЛАВОМ НИКЕЛЯ

С целью уточнения деталей анализируемых процессов и выявления общих закономерностей их протекания мы изучили механизм контактного взаимодействия горячепрессованных образцов  $TiC_xN_z$  и  $TiC_xO_y$  различного состава с расплавом никеля.

Экспериментально полученные данные представлены ниже в виде соответствующих химических уравнений и концентрационных зависимостей. Аналогичные результаты по базовой системе  $TiC-Ni$ , опубликованные в статье [12], приведены здесь для сравнения.

Для наглядности и полноты описания, удобства анализа изучаемых процессов использованы следующие условные обозначения:

--- → растворение тугоплавкой фазы в расплаве никеля;

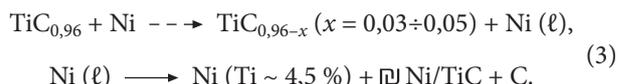
→ кристаллизация расплава при охлаждении системы;

$Ni(\ell)$  – расплав на основе никеля;

$\square$  – эвтектика.

### Система $TiC-Ni$

Согласно [12] начальная стадия взаимодействия карбида титана с никелем может быть описана следующей реакционной схемой (1450 °C, 0,5 ч, аргон):



Видно, что процесс растворения  $TiC_{0,96}$  в никеле является инконгруэнтным (в расплав преимущественно, по сравнению с титаном, переходит углерод). В металлической зоне образца присутствуют выделения свободного углерода (рис. 1, а).

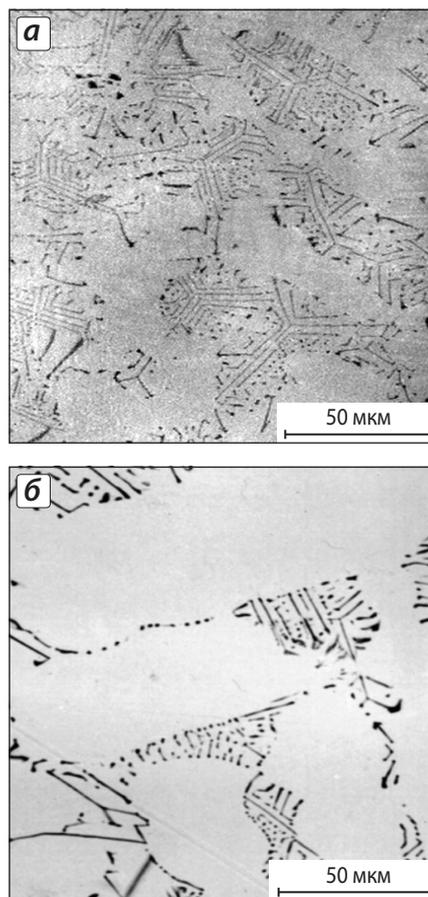
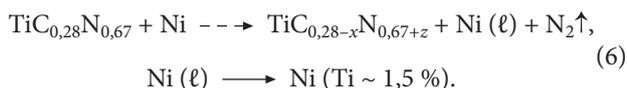
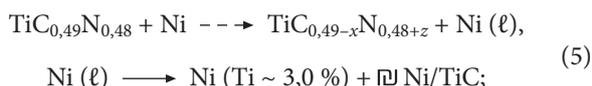
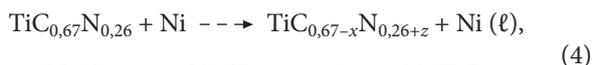


Рис. 1. Микроструктура металлической зоны образцов в системах  $TiC_{0,96}-Ni$  (а) и  $TiC_{0,49}N_{0,48}-Ni$  (б)  
 $t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 0,5\text{ ч}$ , газ – аргон

Неквазибинарность системы  $TiC_x (x \rightarrow 1) - Ni$  и инконгруэнтный характер растворения карбида титана в никеле хорошо согласуются с твердорастворной природой тугоплавких фаз внедрения [13].

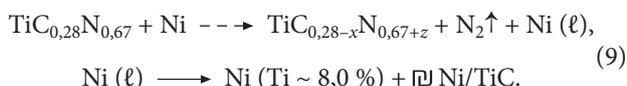
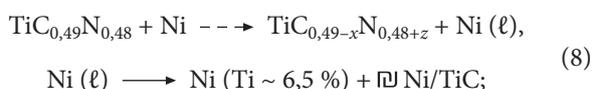
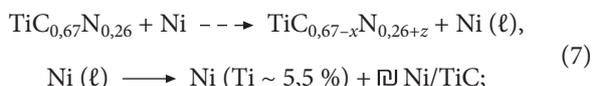
### Система $TiC_xN_z-Ni$

Легирование карбида титана азотом снижает скорость его растворения в никеле, оцениваемую по количеству перешедшего в расплав титана (1450 °С, 0,5 ч, аргон):



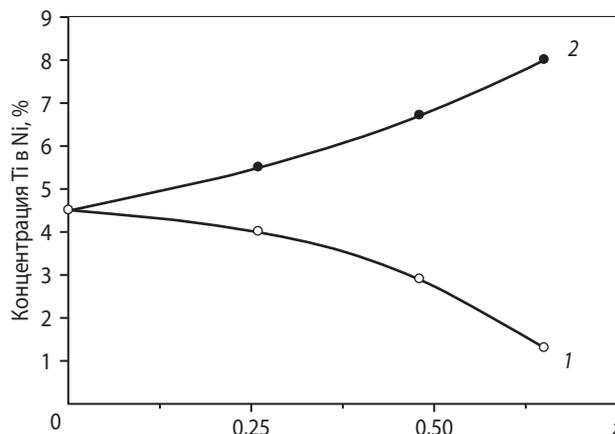
Этот эффект легко объясняется, если принять во внимание очень низкую, по сравнению с углеродом, растворимость азота в никеле (соответственно 2,5 и  $10^{-3}$  % при 1500 °С [14, 15]) и его более высокое сродство к титану. Тогда естественно, что с ростом содержания азота в  $TiC_xN_z$  скорость его растворения снижается.

На поздних стадиях взаимодействия, когда система приближается к равновесию (1500 °С, 2 ч), характер концентрационной зависимости скорости растворения  $TiC_xN_z$  в никеле изменяется на противоположный (реакции (7)–(9), рис. 2).



Увеличение содержания титана в никеле с ростом  $z$  в  $TiC_xN_z$  обусловлено теперь снижением количества углерода, переходящего в расплав, так как концентрации Ti и C в твердом растворе на основе никеля связаны между собой обратной зависимостью [16].

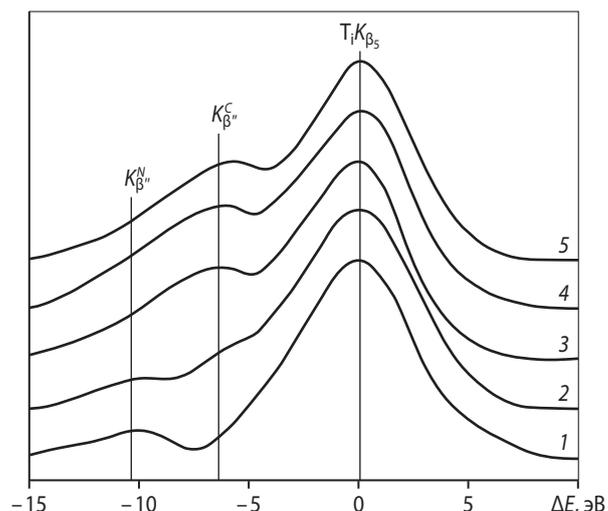
По данным лазерного микронзондового масс-спектрометрического анализа (установ-



**Рис. 2.** Зависимость содержания титана в никеле от исходного состава карбонитрида ( $z$  в  $TiC_xN_z$ )  
1 -  $t = 1450$  °С,  $\tau = 0,5$  ч; 2 - 1500 °С, 2 ч

ка ЛАММА-1000) содержание азота в эвтектических выделениях карбидной фазы (реакции (7)–(9)) не превышает 0,1 %. Это означает, что карбонитрид титана как единая фаза не перекристаллизуется через расплав, перекристаллизации подвергается только его карбидная составляющая.

Аналогичный вывод следует из результатов изучения состава тугоплавкой составляющей эвтектики, образующейся в системе  $TiC_{0,49}N_{0,48}-Ni$  (см. рис. 1, б), методом рентгеновской К-эмиссионной спектроскопии на микроанализаторе JСХА-733 [17], согласно которым в ней содержится в основном углерод (рис. 3).

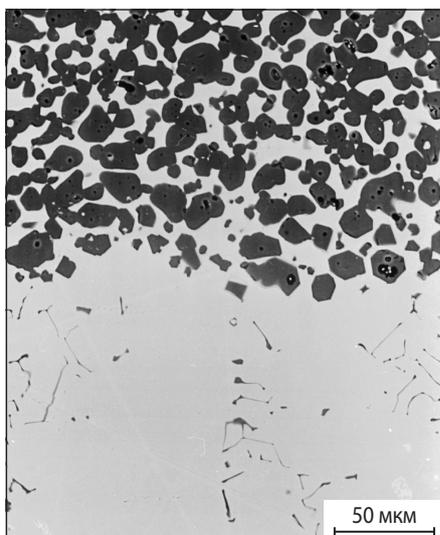
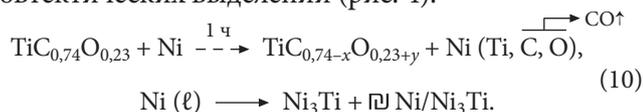


**Рис. 3.** Рентгеновские эмиссионные  $TiK_{\beta_5}$ -спектры эталонных образцов ТФВ (1–3) и ТФВ в составе эвтектических выделений (4, 5)  
1 -  $TiN_{0,95}$ , 2 -  $TiC_{0,49}N_{0,48}$ , 3 -  $TiC_{0,96}$ , 4 -  $TiC_{0,96}/Ni$ , 5 -  $TiC_{0,49}N_{0,48}/Ni$

Действительно, как видно из рис. 3,  $K_{\beta}$ -спектры эталонных порошкообразных образцов ТФВ (кр. 1–3) демонстрируют закономерное изменение в ряду  $TiN-TiC_{0,5}N_{0,5}-TiC$  в области энергий 7 и 11 эВ. Спектры эвтектических выделений карбонитрида  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  в твердом растворе на основе никеля (кр. 5), карбида  $TiC_{0,96}$  в никеле (кр. 4) и эталонного карбида титана (кр. 3) схожи: в них отсутствует пик  $K_{\beta}$  (–11 эВ), свидетельствующий о наличии азота.

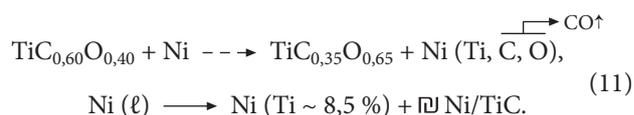
### Система $TiC_xO_y-Ni$

При частичной замене углерода в карбиде титана на кислород ( $TiC_{0,74}O_{0,23}$ ) инконгруэнтный характер его растворения в никеле сохраняется (в расплав преимущественно переходит углерод). Однако механизм взаимодействия при этом качественно изменяется. Поскольку, как уже отмечалось выше, углерод и кислород химически не совместимы друг с другом, то при переходе в расплав они взаимодействуют с образованием  $CO$  и удаляются в газовую фазу. Прогрессирующее обеднение расплава по углероду сопровождается соответствующим ростом концентрации в нем титана. В результате при затвердевании расплава из него кристаллизуется интерметаллид  $Ni_3Ti$  в окружении своих эвтектических выделений (рис. 4):

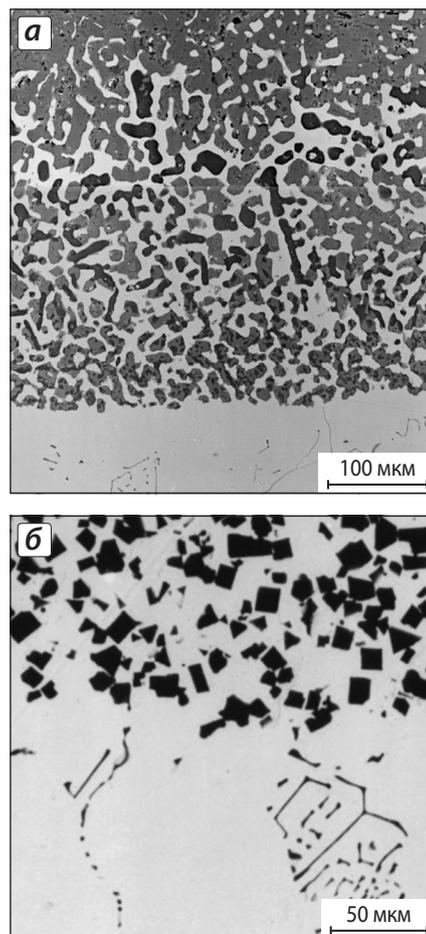


**Рис. 4.** Микроструктура области контактного взаимодействия в системе  $TiC_{0,74}O_{0,23}-Ni$   $t = 1450^\circ C, \tau = 1 \text{ ч}$

С повышением содержания кислорода в оксикарбиде титана ( $TiC_{0,60}O_{0,40}$ ) степень инконгруэнтности процесса растворения (преимущественный, по сравнению с кислородом, переход в расплав углерода) возрастает. Как следствие, при охлаждении расплава из него кристаллизуются первичный твердый раствор на основе никеля и карбидная эвтектика:

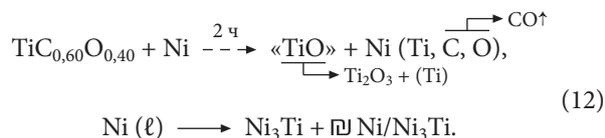


С увеличением длительности экспозиции (2 ч) состав  $TiC_{0,60}O_{0,40}$  приближается к  $TiO_y$  (остаточное содержание в нем углерода не превышает 1 %) и диспропорционирует на  $Ti_2O_3$  и  $Ti$ . Этот процесс сопровождается превращением округлых зерен монооксида титана в плоскогранные (ср. рис. 5, а и б).



**Рис. 5.** Микроструктура области контактного взаимодействия в системе  $TiC_{0,60}O_{0,40}-Ni$  **а** –  $t = 1450^\circ C, \tau = 1 \text{ ч}$ ; **б** –  $1450^\circ C, \tau = 2 \text{ ч}$

Следствием поступления в расплав дополнительного титана является кристаллизация из него при охлаждении системы интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  в окружении своих эвтектических выделений:



## Выводы

Изучены эффекты легирования карбида титана по подрешетке неметалла (N, O) на кинетику и механизм взаимодействия с никелем. Установлено следующее.

1. Частичная замена углерода в TiC на азот снижает скорость его растворения в никеле и увеличивает степень инконгруэнтности процесса (преимущественный, по сравнению с титаном, переход в расплав углерода);

2. Концентрационная зависимость скорости растворения  $\text{TiC}_x\text{N}_z$  в никеле меняет свой знак на противоположный с ростом температуры и/или продолжительности взаимодействия;

3. Карбонитрид титана  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  как единая фаза не перекристаллизуется через Ni-расплав, перекристаллизации подвергается в основном его карбидная составляющая;

4. Частичная замена углерода в TiC на кислород увеличивает скорость его растворения в никеле. Процесс растворения оксикарбида титана в никеле сопровождается постепенной потерей им углерода, вплоть до образования монооксида титана, и дальнейшим его диспропорционированием на  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и металлический титан. Своеобразие механизма взаимодействия  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  с расплавом никеля определяется протекающей в жидкой фазе реакцией  $[\text{C}] + [\text{O}] = \text{CO}\uparrow$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Купарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
2. Lengauer W., Eder A. Carbides: Transition Metal Solid-state Chemistry. Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.
3. Durlu N. // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. Vol. 19. P. 2415.
4. Bellosi A., Calzavarini R., Faga M. G. et al. // J. Mater. Proc. Technol. 2003. Vol. 143–144. P. 527.
5. Chun D. I., Kim D. Y., Eun K. Y. // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76, № 8. P. 2049.
6. Yanaba Y., Takahashi T., Hayashi K. A. // J. Jap. Soc. Powder & Powder Metallurgy. 2004. Vol. 51, № 5. P. 374.
7. Жильев В. А., Патраков Е. И. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. № 1. С. 39.
8. Zhang S. // Key Eng. Mater. 1998. Vol. 138–140. P. 521.
9. Zhou S., Zhao W., Xiong W. // Int. J. Refract. Mater. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 26.
10. Крушинский А. Н., Турцевич И. В., Андросов В. Н., Проконьев В. П. // Физико-механические и эксплуатационные свойства инструментальных и конструкционных материалов. Красноярск: КрПИ, 1976. Вып. 5. С. 51.
11. Фромм Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. Под ред. Б. В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980.
12. Жильев В. А. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. № 2. С. 31.
13. Жильев В. А. // Материаловедение. 2012. № 3. С. 3.
14. Металлохимические свойства элементов Периодической системы: Справочник / Под ред. И. И. Корнилова. М.: Наука, 1966.
15. Kowanda C., Speidel M. O. // Scripta Mater. 2003. Vol. 48. P. 1073.
16. Niki E., Masato K. // J. Jap. Inst. Met. 1970. Vol. 34, № 9. P. 879.
17. Патраков Е. И. Контактное взаимодействие легированного карбида титана с расплавами на основе никеля: Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2009.