УДК 621.762

Влияние легирования карбонитрида титана переходными металлами IV–VI групп на взаимодействие с расплавом никеля

© 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 20.11.13 г., доработана 23.01.14 г., подписана в печать 27.01.14 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.

Изучено влияние легирования карбонитрида титана TiC_{0,5}N_{0,5} переходными металлами IV–VI групп на механизм контактного взаимодействия с расплавом никеля. Установлено, что легирующие металлы оказывают на TiC_{0,5}N_{0,5} сильное дестабилизирующее влияние, одновременно повышая как скорость его растворения в никеле, так и степень инконгруэнтности процесса (преимущественный переход в расплав легирующего металла и углерода). Влияние легирования на фазовую стабильность карбонитрида TiC_{0,5}N_{0,5} в контакте с никелевым расплавом проявляется в его разгомогенизации или фазовом расслоении. Дестабилизирующий эффект легирующих добавок усиливается в ряду Me^{IV}–Me^V–Me^V–Me^V параллельно с уменьшением их сродства к азоту.

Ключевые слова: легированный карбонитрид титана, никель, контактное взаимодействие, реакции, микроструктура.

There was investigated influence of titanium carbonitride $TiC_{0.5}N_{0.5}$ doping by transition metals IV–VI groups on mechanism of contact interaction with nickel melt. There was established that said doping deep destabilizing influence, simultaneously increasing as velocity of dissolving in nickel both degree of process incongruence (preferred transition in melt of alloying metal and carbon). Influence of alloying metal on phase stability of carbonitride $TiC_{0.5}N_{0.5}$ in contact with nickel melt is demonstrate in its dehomogenization or phase segregation. Destabilizing effect of alloying additives is increasing in the range of Me^{iV} – Me^{V} – Me^{VI} in parallel with decreasing of its affinity to nitrogen.

Key words: alloyed titanium carbonitride, nickel, contact interaction, reactions, microstructure.

Введение

Известно, что оптимальное сочетание эксплуатационных свойств керметов на основе карбида и карбонитрида титана, в отличие от классических твердых сплавов типа WC–Co, достигается лишь в некотором промежуточном химическом, фазовом и структурном состоянии [1–3]. Поэтому знание специфических особенностей и закономерностей процессов растворения, фазо- и структурообразования, протекающих при жидкофазном спекании керметов, является необходимым условием их успешной разработки [4–7].

Цель настоящей статьи – исследование влияния легирования карбонитрида титана TiC_{0,5}N_{0,5} переходными металлами IV–VI групп на его химическую и фазовую стабильность в контакте с расплавом никеля. Какие-либо сведения по этому вопросу в литературе отсутствуют.

Исходные порошкообразные препараты Ti_{1-n}Me_nC_{0,5}N_{0,5} различного состава получали методом карботермического восстановления брикетированных смесей TiO_2 и $Me^{IV-VI}O_y$ в токе азота при температуре 1800 °С в течение 30–50 ч. Синтезированные препараты подвергали горячему прессованию в атмосфере азота при температуре 2800 °С и давлении 30 МПа. Остаточная пористость компактных образцов не превышала 3 %.

Формульный состав и параметры решетки использованных в работе образцов Ti_{1-n}Me_nC_{0,5}N_{0,5} приведены в таблице.

Методические особенности экспериментов сводились к следующему.

Горячепрессованные образцы карбонитридов Ti_{1-n}Me_nC_{0,5}N_{0,5} (Ø 10 мм, h = 5 мм) помещали в алундовый тигель на таблетку никеля с теми же формой и размерами. Изотермические отжиги проводили в вакууме 10⁻¹ Па при температуре 1450 °C в течение 1 ч. После окончания эксперимента образцы разрезали перпендикулярно контактной границе, шлифовали и полировали алмазными пастами. Химический состав фаз и структурные особенности области контактного взаимодействия изучали методами растро-

№ 4 • 2014 ПМ И ФП известия вузов

Состав фазы	Параметр решетки <i>а</i> (Δ <i>a</i> = ±0,001 Å)
TiC _{0,5} N _{0,5}	4,282
Ti _{0,95} Zr _{0,05} C _{0,5} N _{0,5}	4,288
Ti _{0,95} Zr _{0,05} C _{0,5} N _{0,4} O _{0,1}	4,286
Ti _{0,80} Zr _{0,20} C _{0,5} N _{0,5}	4,410
${\rm Ti}_{0,80}{\rm Hf}_{0,20}{\rm C}_{0,6}{\rm N}_{0,4}$	4,404
Ti _{0,95} V _{0,05} C _{0,5} N _{0,5}	4,277
Ti _{0,80} V _{0,20} C _{0,6} N _{0,4}	4,258
Ti _{0,95} Nb _{0,05} C _{0,5} N _{0,5}	4,286
Ti _{0,60} Nb _{0,40} C _{0,6} N _{0,4}	4,345
Ti _{0,60} Nb _{0,40} C _{0,5} N _{0,4} O _{0,1}	4,343
Ti _{0,95} Ta _{0,05} C _{0,5} N _{0,5}	4, 285
Ti _{0,95} Mo _{0,05} C _{0,5} N _{0,5}	4,283
Ti _{0,95} W _{0,05} C _{0,5} N _{0,5}	4,280

Формульный состав и параметры решетки карбонитридных фаз системы Ti-Me-C-N

вой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на установке JCXA-733.

Результаты исследования представлены ниже в виде схем протекания соответствующих химических процессов. Аналогичные результаты по базовой системе TiC_{0,5}N_{0,5}–Ni, опубликованные нами в статье [8], приведены здесь для сравнения.

Для наглядности и полноты описания анализируемых процессов использованы следующие условные обозначения:

- --> растворение карбонитридной фазы в расплаве;
- кристаллизация расплава на основе никеля;
- фазовое расслоение исходной карбонитридной фазы;
- фазы, совместно кристаллизующиеся из расплава;
- Ni (ℓ) расплав на основе никеля;

1. Система TiC_{0,5}N_{0,5}-Ni

Согласно результатам [8], механизм взаимодействия горячепрессованного карбонитрида титана $TiC_{0,49}N_{0,48}$ с расплавом никеля (1450 °C, 1 ч) может быть описан следующей реакционной схемой:



Рис. 1. Масс-спектр эвтектических выделений в металлической зоне образца TiC_{0.5}/Ni

$$\begin{split} {\rm TiC}_{0,49}{\rm N}_{0,48} + {\rm Ni} &\longrightarrow {\rm TiC}_{0,49-x}{\rm N}_{0,48+x} \ (x = 0,05 \div 0,07) + {\rm Ni} \ (\ell), \\ {\rm Ni} \ (\ell) &\longrightarrow {\rm Ni} \ ({\rm Ti} \sim 4,0 \ \%) + \boxdot {\rm Ni}/{\rm TiC}. \end{split}$$

Из этой схемы видно, что процесс растворения карбонитрида титана в никеле является инконгруэнтным, т. е. сопровождается изменением состава растворяющейся фазы (в расплав преимущественно переходят титан и углерод). Металлическая фаза после охлаждения системы имеет доэвтектическое строение – первичные выделения твердого раствора на основе никеля в окружении эвтектических выделений карбидной фазы. По данным лазерного микрозондового масс-спектрометрического анализа (установка ЛАММА-1000) азот в этих эвтектических выделениях практически отсутствует (рис. 1).

2. Системы Ti_{1-n} Me^{IV}C_{0,5}N_{0,5}-Ni

Легирование исходного карбонитрида титана малыми добавками циркония (Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}) увеличивает скорость его растворения и степень инконгруэнтности процесса – в расплав переходят преимущественно углерод и цирконий. В результате периферийные участки растворяющихся зерен сильно обогащаются азотом и титаном.

Металлическая зона образца после охлаждения имеет доэвтектическое строение: первичные зерна твердого раствора на основе никеля окружены выделениями двух последовательно кристаллизующихся карбидных эвтектик –



Рис. 2. Микроструктура области контактного взаимодействия в образце Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5} / Ni (1450 °C, 1 ч) *а* – общий вид контактной границы *б* – фрагмент карбидной эвтектики

двойной Ni/TiC (N < 0,1 %, Zr – отс.) и тройной Ni/(Ti,Zr)C/(Zr,Ti)C (рис. 2).

По данным PCMA механизм взаимодействия $Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$ с расплавом никеля может быть описан следующей реакционной схемой:

$$\begin{split} \mathrm{Ti}_{0,95} \mathrm{Zr}_{0,05} \mathrm{C}_{0,5} \mathrm{N}_{0,5} + \mathrm{Ni} &\longrightarrow \mathrm{"TiN"}(\mathrm{Zr} \sim 0,8\,\%,\,\mathrm{C} \sim 1,5\,\%) + \mathrm{Ni}\,(\ell), \\ \mathrm{Ni}\,\,(\ell) &\longrightarrow \mathrm{Ni}\,\,(\mathrm{Ti} \sim 4,5\,\%,\,\mathrm{Zr} \sim 0,2\,\%) + \boxdot \mathrm{Ni}/\mathrm{TiC} + \\ &\quad + \bowtie \,\mathrm{Ni}/(\mathrm{Ti},\mathrm{Zr})\mathrm{C}/(\mathrm{Zr},\mathrm{Ti})\mathrm{C}. \end{split}$$

Отметим, что преимущественный переход в расплав циркония, несмотря на его малую, по сравнению с титаном, растворимость в никеле, означает, что решающий вклад в дестабилизацию карбонитридной фазы вносит энергия упругой деформации решетки.

Замещение части азота в карбонитриде $Ti_{0.95}Zr_{0.05}C_{0.5}N_{0.5}$ на кислород ($Ti_{0.95}Zr_{0.05}C_{0.5}N_{0.4}O_{0.1}$) еще больше снижает его стабильность в контакте с никелем. В результате возрастает как скорость растворения тугоплавкой фазы в никеле, так и степень инконгруэнтности процесса. Соответственно сильнее снижается содержание циркония (от 7,2 до 0,6 %), углерода (от 9,5 до 0,5 %) и кислорода (от 2,6 до 0,4 %) в периферийных областях зерен растворяющейся фазы. Появление в металлической зоне образца после охлаждения системы отдельных выделений оксида ZrO₂ наряду с исчезновением цирконийсодержащей карбидной эвтектики свидетельствует об активном взаимодействии кислорода с углеродом и цирконием в расплаве с образованием соответственно СО и ZrO₂.

Таким образом, механизм взаимодействия титаноциркониевого оксикарбонитрида Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,4}O_{0,1} с расплавом никеля может быть описан следующей реакционной схемой:

$$Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5}N_{0,4}O_{0,1} + Ni \longrightarrow (TiN) (Zr \sim 0,6 \%, C \sim 0,5 \%, O \sim 0,4 \%) + Ni (\ell) + CO^{\dagger},$$

$$Ni (\ell) \longrightarrow Ni (Ti \sim 5,5 \%, Zr \sim 0,3 \%) + \square Ni/TiC + ZrO_{2}.$$
(3)

При достаточно большом содержании циркония в карбонитриде титана ($Ti_{0,80}Zr_{0,20}C_{0,5}N_{0,5}$) механизм его взаимодействия с никелем становится подобным тому, который реализуется в системе $Ti_{0,75}Zr_{0,25}C$ –Ni [9]:

$$\begin{split} & \text{Ti}_{0,75} Zr_{0,25} C_{0,96} + \text{Ni} \dashrightarrow \text{Ti}_{0,94} Zr_{0,06} C_{0,96-x} + \text{Ni} (\ell), \\ & \text{Ni}(\ell) \longrightarrow \text{Ti}_{0,9} Zr_{0,1} C_x || Zr_{0,8} \text{Ti}_{0,2} C_x + \bowtie \text{Ni}/(\text{Ti},Zr) C/(Zr,\text{Ti}) C. \end{split}$$

Отличие заключается только в том, что из-за меньшей скорости растворения титаноциркониевого карбонитрида, по сравнению с аналогичным карбидом, металлическая зона образца характеризуется теперь доэвтектическим строением. Согласно результатам РСМА, процесс взаимодействия может быть описан следующей реакционной схемой:

$$\begin{split} & Ti_{0,80}Zr_{0,20}C_{0,5}N_{0,5} + Ni \dashrightarrow Ti_{0,95}Zr_{0,05}C_{0,5-x}N_{0,5+z} + Ni~(\ell), \\ & Ni~(\ell) \longrightarrow Ni~(ss) + \bowtie Ni/(Ti_{0,9}Zr_{0,1})C/(Zr_{0,8}Ti_{0,2})C. \end{split}$$



Рис. 3. Микроструктура области контактного взаимодействия в образце Ti_{0,80}Hf_{0,20}C_{0,6}N_{0,4}/Ni (1450 °C, 1 ч)



Влияние гафния на процессы растворения и фазообразования в системе $Ti_{1-n}Hf_nC_xN_z$ -Ni в целом аналогично влиянию циркония (рис. 3). Характерный пример, иллюстрирующий сказанное, приведен ниже:

$$\begin{split} \mathrm{Ti}_{0,80}\mathrm{Hf}_{0,20}\mathrm{C}_{0,6}\mathrm{N}_{0,4} + \mathrm{Ni} & \dashrightarrow & \mathrm{Ti}_{0,90}\mathrm{Hf}_{0,10}\mathrm{C}_{0,6-x}\mathrm{N}_{0,4+z} + \mathrm{Ni}\ (\ell), \\ \mathrm{Ni}\ (\ell) & \longrightarrow & \mathrm{Ni}\ (\mathrm{ss}) + \bowtie \mathrm{Ni}/\mathrm{Ti}_{0,9}\mathrm{Hf}_{0,1}\mathrm{C}/\mathrm{Hf}_{0,7}\mathrm{Ti}_{0,3}\mathrm{C}. \end{split}$$

3. Системы Ti_{1-n}Me^v_nC_{0,5}N_{0,5}-Ni

Малые добавки ванадия в исходный карбонитрид титана ($Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$) также дестабилизируют образующийся твердый раствор, увеличивая скорость его растворения в никеле и степень инконгруэнтности процесса. Следствием преимущественного (по сравнению с титаном) перехода в расплав ванадия является повышенное его содержание в металлической матрице и карбидной эвтектике:

$$\begin{split} & \text{Ti}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5} + \text{Ni} \dashrightarrow \text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{C}_{0,5-x}\text{N}_{0,5+z} + \text{Ni}\ (\ell), \\ & \text{Ni}\ (\ell) \longrightarrow \text{Ni}\ (\text{Ti} \sim 6,5\ \%, \ V \sim 1,5\ \%) + \boxdot \text{Ni}\ (\text{Ti}_{0,9}\text{V}_{0,1})\text{C}. \end{split}$$

Механизм взаимодействия в рассматриваемой системе претерпевает качественное изменение при переходе к более богатому ванадием составу Ті_{0.8}V_{0.2}C_{0.6}N_{0.4}. Действительно, общая скорость растворения карбонитрида теперь не увеличивается, как можно было бы ожидать, учитывая дестабилизирующую роль малых добавок ванадия и меньшее относительное содержание азота, а заметно падает. Причиной этого обстоятельства является, по нашему мнению, тот необычный факт, что скорость диффузионного перераспределения элементов между периферией и объемом зерна становится выше скорости их перехода в расплав. Такая инверсия скоростей массопереноса результируется, в свою очередь, в расслоении зерен исходного карбонитрида на две фазы – на основе нитрида титана (сердцевина зерна) и на основе карбида ванадия (реакция (8), рис. 4 и 5):

Ti_{0,8}V_{0,2}C_{0,6}N_{0,4} + Ni --→ «TiN»
$$\leftrightarrow$$
 «VC» + Ni (ℓ),
Ni (ℓ) → Ni (Ti ~ 2,5 %, V ~ 3,0 %) + D Ni/(V_{0,6}Ti_{0,4})C. (8)

Ситуация во многом схожа с той, которая наблюдалась в карбидной системе $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,94}$ –Ni [9]. Отличие заключается лишь в том, что в присутствии азота эффект фазового расслоения твердого раствора реализуется в большей степени. В дальнейшем практически растворяется только «VC»оболочка зерен, что приводит к сильному обогащению расплава ванадием. Отсюда – очень высокое (по сравнению с титаном) его содержание в металлической матрице и карбидной эвтектике.

Малые добавки ниобия, как и ванадия, также дестабилизируют карбонитрид титана, повышая скорость его растворения в никеле и степень инконгруэнтности процесса:

$$\begin{split} & \text{Ti}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5} + \text{Ni} \dashrightarrow \text{Ti}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{C}_{0,5-x}\text{N}_{0,5+z} + \text{Ni}\ (\ell), \\ & \text{Ni}\ (\ell) \longrightarrow \text{Ni}\ (\text{Ti} \sim 5,0\ \%,\ \text{Nb} \sim 2,0\ \%) + \mathbb{D}\ \text{Ni}/(\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})\text{C}. \end{split}$$

С другой стороны, в отличие от ванадийсодержащей системы, при высоком содержании ниобия в карбонитриде ($Ti_{0,6}Nb_{0,4}C_{0,6}N_{0,4}$) не наблюдается фазового расслоения зерен. Вероятные причины этого – меньшие, по сравнению с ванадием, диффузионная подвижность атомов ниобия в твердой фазе и его межфазная активность. Как следствие, скорость перехода элементов в расплав остается более высокой, чем скорость их внутризеренного перераспределения:

$$\begin{array}{c} \text{Ti}_{0,6}\text{Nb}_{0,4}\text{C}_{0,6}\text{N}_{0,4} + \text{Ni} \dashrightarrow \text{Ti}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{C}_{0,6-x}\text{N}_{0,4+z} + \text{Ni}\ (\ell), \\ \text{Ni}\ (\ell) \longrightarrow \text{Ni}\ (\text{ss}) + \boxdot \text{Ni}/(\text{Nb}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})\text{C}. \end{array}$$
(10)

Замена части углерода в карбонитриде Ti_{0,6}Nb_{0,4}C_{0,6}N_{0,4} на кислород (Ti_{0,6}Nb_{0,4}C_{0,5}N_{0,4}O_{0,1}) практически не влияет на скорость его растворения. Однако в металлической зоне образца после его охлаждения дополнительно формируются эвтектические выделения интерметаллида Ni₃Nb, что свидетельствует о существенном обезуглероживании системы в результате протекания в расплаве реакции [C] + [O] = CO[†]:

$$Ti_{0,6}Nb_{0,4}C_{0,5}N_{0,4}O_{0,1} + Ni \longrightarrow Ti_{0,9}Nb_{0,1}C_{0,5-x}N_{0,4+z} + Ni(\ell) + CO^{\dagger},$$
Ni (ℓ) → Ni (ss) + P Ni/(Nb_{0.6}Ti_{0.4})C + P Ni/Ni₃Nb. (11)

Легирование карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ малыми добавками тантала ($Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5}$) также дестабилизирует его, повышая как скорость растворения, так и степень инконгруэнтности процесса. В этом отношении влияние тантала аналогично влиянию малых добавок ванадия и ниобия:

$$Ti_{0,95}Ta_{0,05}C_{0,5}N_{0,5} + Ni - → Ti_{0,99}Ta_{0,01}C_{0,5-x}N_{0,5+z} + Ni (\ell),$$

$$Ni (\ell) → Ni (Ti ~ 4,5 \%, Ta ~ 2,5 \%) + (12)$$

$$+ \square Ni/(Ti_{0.65}Ta_{0.35})C.$$





Рис. 4. Электронное изображение зоны контакта $Ti_{0,8}V_{0,2}C_{0,6}N_{0,4}$ с расплавом никеля (1450 °C, 1 ч)

Сравнение реакций (7), (9) и (12) позволяет выявить интересную закономерность, а именно: в ряду однотипных добавок V–Nb–Ta скорость растворения карбонитрида, оцениваемая по количеству перешедшего в расплав титана, снижается, степень обеднения его легирующим металлом практически не изменяется, но количество легирующего элемента в составе карбидной эвтектики увеличивается. При этом обнаруживается корреляция: чем выше температура кристаллизации эвтектики Ni/Me^VC (1300, 1330 и 1350±10 °C соответственно для систем VC–Ni, NbC–Ni и TaC–Ni [10]) по сравнению с эвтектикой Ni/TiC (1280 °C), тем больше легирующего металла входит в состав карбидной составляющей эвтектики и меньше его остается в металлической матрице.

4. Системы Ti_{1-n}Me^{vi}C_{0,5}N_{0,5}-Ni

Легирование карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ малыми добавками молибдена или вольфрама снижает его фазовую стабильность в контакте с никелем еще сильнее, чем металлы V группы. Так, относительная скорость растворения карбонитрида в расплаве возрастает примерно в 1,5 раза, а степень инконгруэнтности процесса (степень обеднения периферии зерен легирующим металлом) – на порядок величины (реакции (13), (14), рис. 6):



Рис. 5. Изображения зоны контакта, приведенной на рис. 4, в характеристических рентгеновских излучениях Ті $K_{\alpha}(\mathbf{a})$, V $K_{\alpha}(\mathbf{b})$, С $K_{\alpha}(\mathbf{s})$ и Ni $K_{\alpha}(\mathbf{z})$





Рис. 6. Микроструктура зерен тугоплавкой фазы в образце Ti_{0.95}Mo_{0.05}C_{0.5}N_{0.5}/Ni (1450 °C, 1 ч)

$$Ti_{0,95}Mo_{0,05}C_{0,5}N_{0,5} + Ni \longrightarrow Ti_{0,995}Mo_{0,005}C_{0,5-x}N_{0,5+z} + Ni(\ell),$$
(13)
$$Ni(\ell) \longrightarrow Ni(Ti \sim 6,5\%, Mo \sim 1,5\%) +$$

$$+ \square Ni/Ti_{0.6}Mo_{0.4}C;$$

$$\begin{split} & \text{Ti}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5} + \text{Ni} \dashrightarrow \text{Ti}_{0,995}\text{Wo}_{0,005}\text{C}_{0,5-x}\text{N}_{0,5+z} + \text{Ni}\ (\ell), \\ & \text{Ni}\ (\ell) \longrightarrow \text{Ni}\ (\text{Ti} \sim 6,0\ \%,\ W \sim 2,5\ \%) + \boxdot \text{Ni}/\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{C}. \end{split}$$

Разумно предполагать, что основной причиной такого поведения является очень низкое сродство молибдена и вольфрама к азоту, препятствующее, несмотря на их высокую межфазную активность, обогащению ими границ зерен. Напомним, что в аналогичных карбидных системах, в отличие от карбонитридных, молибден и вольфрам практически не покидают пределов карбидных зерен, концентрируясь на их периферии [9]:

$$Ti_{0,95}Mo_{0,05}C_{0,96} + Ni \longrightarrow TiC_{0,96-x} \leftrightarrow Ti_{0,85}Mo_{0,15}C_x + Ni (\ell),$$

$$Ni (\ell) \longrightarrow Ni (Ti \sim 3,5 \%; Mo \sim 0,1 \%);$$

$$Ti_{0,99}W_{0,01}C_{0,95} + Ni \longrightarrow$$
(15)

$$\xrightarrow{} \operatorname{TiC}_{0,95-x} \longleftrightarrow \operatorname{Ti}_{0,93} W_{0,07} C_x + \operatorname{Ni}(\ell),$$

$$\operatorname{Ni}(\ell) \longrightarrow \operatorname{Ni}(\operatorname{Ti} \sim 4,0 \ \%; W - \operatorname{orc.}) + \mathbb{D} \operatorname{Ni}/\operatorname{TiC}.$$

$$(16)$$

Выводы

Впервые систематически изучено влияние легирования карбонитрида $TiC_{0,5}N_{0,5}$ переходными металлами IV–VI групп на механизм контактного взаимодействия с расплавом никеля. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Легирование карбонитрида титана TiC_{0,5}N_{0,5} переходными металлами IV группы (Zr, Hf) оказывает на него дестабилизирующее влияние, одновременно повышая как скорость растворения в никеле, так и степень инконгруэнтности процесса (преимущественный переход в расплав легирующего металла и углерода). Основной причиной наблюдаемых эффектов является рост энергии упругой деформации решетки образующегося твердого раствора из-за большого различия в размерах атомов основного и легирующих металлов.

2. Легирование карбонитрида титана TiC_{0,5}N_{0,5} переходными металлами V группы (V, Nb, Ta) еще сильнее снижает его стабильность в контакте с никелем, повышая скорость его растворения в расплаве и степень инконгруэнтности процесса. Из-за более высокой диффузионной подвижности легирующих металлов V группы в решетке карбонитрида, по сравнению с металлами IV группы, разгомогенизации или даже фазовому расслоению зерен подвергается в этом случае весь их объем, а не только периферийные слои, как в Zrи Hf-содержащих системах.

3. Легирование карбонитрида титана TiC_{0,5}N_{0,5} малыми добавками переходных металлов VI группы (Mo,W) снижает его фазовую стабильность в контакте с никелем в максимальной степени. Это проявляется в практически полном переходе легирующих металлов из объема зерна в расплав в процессе растворения карбонитридной фазы.

4. Влияние легирующих металлов на дестабилизацию карбонитрида титана $TiC_{0,5}N_{0,5}$ в контакте с никелевым расплавом усиливается в ряду $Me^{IV}-Me^{V}-Me^{VI}$ параллельно с уменьшением их сродства к азоту.

Литература

- 1. Zhang S. // Key Eng. Mater. 1998. Vol. 138–140. P. 521.
- 2. Bellosi A., Calzavarini R., Faga M. G. et al. // J. Mater. Proc. Technol. 2003. Vol. 143/144. P. 527.
- 3. *Zhou S., Zhao W., Xiong W.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27, № 1. P. 26.
- 4. *Moskowitz D., Plummer H. K. //* Proc. Int. Conf. on Sci. Hard Mater. N.Y.–London, 1983. P. 299.

- 5. Wally P., Binder S., Ettmayer P., Lengauer W. // J. Alloys and Compd. 1995. Vol. 230, № 1. P. 53.
- 6. Zackrisson J., Rolander U., Andren H.-O. // Metall. Mater. Trans. 2001. Vol. 32, № 1. P. 85.
- 7. Yanaba Y., Takahashi T., Hayashi K. A. // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metall. 2004. Vol. 51, № 5. P. 374.
- 8. Жиляев В. А., Патраков Е. И. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. № 3. С. 49.
- 9. Жиляев В. А., Патраков Е. И. // Там же. № 1. С. 39.
- 10. Жиляев В.А., Патраков Е.И. // Конструкции из композ. материалов. 2006. № 4. С. 199.

УДК 669.716:621.785

Диффузионные процессы на межслойной границе сваренного взрывом трехслойного композита системы Cu–Ti

© 2014 г. В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин, Д.А. Евстропов, А.О. Таубе

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)

Статья поступила в редакцию 04.02.14 г., доработана 12.04.14 г., подписана в печать 15.04.14 г.

В.Г. Шморгун – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и композиционных материалов ВолгГТУ

(400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28). Тел.: (8442) 24-80-61. E-mail: mv@vstu.ru.

О.В. Слаутин – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: mv@vstu.ru.

Д.А. Евстропов – аспирант этой кафедры. E-mail: ar.changel@yandex.ru.

A.O. Таубе – аспирант этой кафедры. E-mail: alekstaube@yandex.ru.

Исследовано влияние длительных высокотемпературных отжигов на структуру и фазовый состав диффузионной зоны в медно-титановом композите, полученном сваркой взрывом с последующей прокаткой.

Ключевые слова: слоистый композит, интерметаллиды, фазовый состав.

There was investigated influence of long-term high temperature annealing on structure and phase composition of diffusion zone in copper-titanium composite, receiving by means of explosion welding and subsequent rolling. **Key words:** laminated composite, intermetallide, phase composition.

Введение

Как отдельный класс материалов слоистые интерметаллидные композиты (СИК) обладают рядом уникальных характеристик и свойств: хорошая высокотемпературная прочность, высокая устойчивостью к коррозии и окислению, высокая жесткость и хорошее сопротивление ползучести [1, 2].

Технология получения СИК предусматривает сварку взрывом (СВ) многослойных пакетов и их последующую прокатку на толщину, обеспечивающую после завершающей высокотемпературной термообработки (ТО) заданное объемное соотношение основных и формирующихся в результате диффузии интерметаллидных слоев [1]. Температурно-временные условия образования и роста интерметаллидных фаз в интервале температур 400–700 °С на межслойных границах сваренных взрывом слоистых композиционных материалов (СКМ) системы Ті–Си исследованы в работе [3]. Создание СИК определило необходимость углубленного изучения влияния режимов диффузионного отжига при температурах «интенсивной» диффузии ($t = 750 \div 850$ °С) на толщину и фазовый состав формирующихся интерметаллидных слоев.

Методика проведения исследований

В качестве исходных материалов использовали медь М1 и титан ВТ1-0 толщиной 1 мм. Трехслойные композиты состава М1 + ВТ1-0 + М1 были получены СВ по одновременной плоскопараллельной схеме на режиме (скорость соударения

