

УДК 622.274.442

П.В. Бурков

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА С НИКЕЛИДОМ ТИТАНА

Известно, что среди интерметаллических соединений системы никель–титан фаза NiTi отличается наиболее высокими прочностными характеристиками, а при комнатной температуре характеризуется высокой вязкостью [1-6]. Для повышения упруго-вязких свойств рекомендуется применять связующую фазу в виде никелида титана]. Получение сплавов с фазовым составом связки в виде смеси Ni и Ni₃Ti, твердость которого составляет 84 HRA, а прочность на изгиб – 800 МПа, возможно спеканием TiC с никелидом титана в графитовой пресс-форме при давлении выше 15 МПа, температуре 1623 К и выдержке при температуре спекания в течение 0,9 кс [5].

Спекание TiC-NiTi при температуре 1773 К – 1973 К в течение 3,6 – 7,2 кс в вакууме, повышает твердость до 91 – 93 HRA, а прочность на изгиб 1100 – 1700 МПа, но при этом происходит деформирование спеченного материала, а связующая фаза выходит на поверхность спеченного материала в расплавленном состоянии[5].

Механизм уплотнения сплавов в процессе нагрева изменяется в зависимости от температуры спекания и соотношения компонентов композиции. Значение равновесного угла смачивания карбида титана расплавом NiTi составляет не менее 18°, что не позволяет достигнуть хорошего уплотнения при содержании TiC в сплаве с более 60 масс. %. Уплотнение зависит от температуры спекания и времени выдержки, но для нормального хода уплотнения и формирования структуры системы с недостаточно полной смачиваемостью необходим большой

объем жидкой фазы [5-6]. В случае спекания сплава с содержанием 30 масс. % связки получить плотный сплав описанным выше способом не удается, пористость полученных образцов не удовлетворяет предъявляемым требованиям.

В системе TiC-NiTi, в условиях полного растворения интерметаллида NiTi в результате реакции с карбидом титана в расплаве NiTi протекает осаждение титана и карбида титана, что в значительной степени затрудняет получение спеченного материала с NiTi в качестве связующей фазы. Плохое смачивание интерметаллидом NiTi происходит из-за содержания свободного углерода в исходном порошке карбида титана, что приводит к изменению состава материала и образованию Ni₃Ti и Ni.

Из дифрактограмм и структур сплавов, приведенных на рис.1, 2, можно выделить три интервала с различным фазовым составом, который образуется во время спекания:

1. C/Ti = 0,96...0,7 – связующая фаза Ni₃Ti;
2. C/Ti = 0,7...0,6 – связующая фаза NiTi;
3. C/Ti = 0,6...0,5 – связующая фаза Ti₂Ni.

Рассмотрим подробнее изменение параметров решеток карбидной и связующей фаз в каждом интервале отдельно. В первом интервале титан из карбида переходит в связующую фазу, при этом в сформировавшейся фазе Ni₃Ti параметр решетки "c" превышает значения стехиометрического Ni₃Ti при C/Ti в исходном карбиде равном 0,75. Параметр решетки "a" спеченного карбида титана близок к стехиометрическому и составляет 0,4322 нм. Таким образом, при снижении C/Ti от 0,96 до

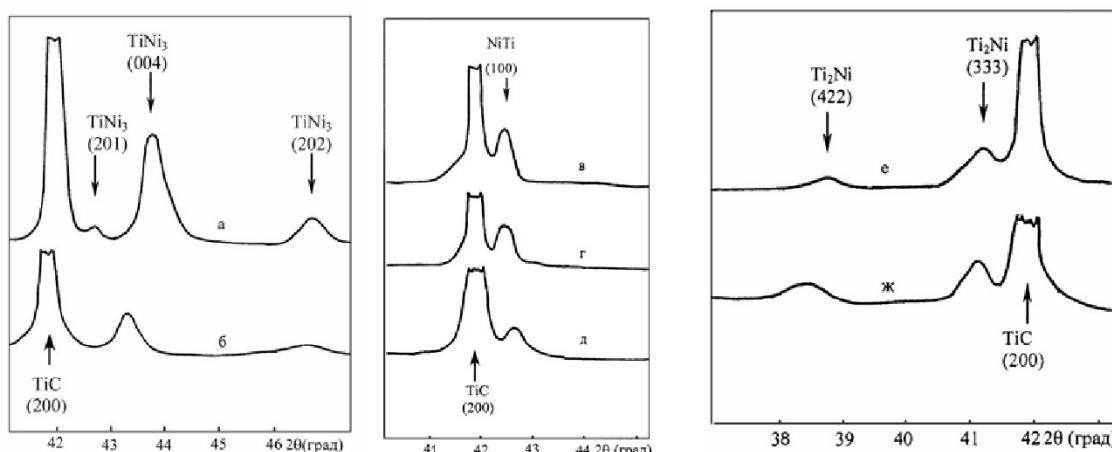


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм сплавов TiC_x – NiTi вблизи отражения (200) TiC:
a) x=0,96; б) x=0,75; в) x=0,70; г) x=0,65; д) x=0,60; е) x=0,57; ж) x=0,53

0,75 титан из карбида полностью переходит в связующую фазу, изменяя ее параметр решетки "c" в сторону увеличения, т.е. увеличивается атомное содержание титана в связующей фазе.

Во втором интервале параметр решетки "a" никелида титана изменяется от 0,3012 нм до 0,3008 нм и согласно данным, приведенным в работе [3], атомное содержание никеля в никелиде титана соответствует 51,5 – 52 %. Параметр решетки карбида титана "a" изменяется от 0,4319 нм до 0,4315 нм. Таким образом, связующая фаза находится в спеченном сплаве в виде никелида титана, что свидетельствует о термодинамической стабильности фаз в интервале соотношений C/Ti исходного карбида титана 0,6 – 0,7.

В третьем интервале параметр решетки "a" Ti₂Ni изменяется от 1,1180 нм до 1,1200 нм.

Перераспределение атомов не приводит к формированию фазы Ti₂Ni стехиометрического состава (1,1320 нм). Следовательно, в интервале 0,6...0,5 применение нестехиометрического карбида титана приводит к формированию фазы Ti₂Ni. В этом интервале параметр "a" решетки карбида титана снижается от 0,4315 нм у C/Ti = 0,57 до 0,4307 у C/Ti = 0,53. Таким образом, использование карбида титана нестехиометрического состава в этом интервале приводит к уменьшению параметра решетки карбида титана.

Рассмотренные зависимости параметров решеток исходного и спеченного карбидов титана показывают расхождения, обусловленные перераспределением атомов Ti, Ni, C при жидкофазном спекании сплава TiC_x-NiTi. Это связано с участками значений C/Ti, в которых происходит формирование различного фазового

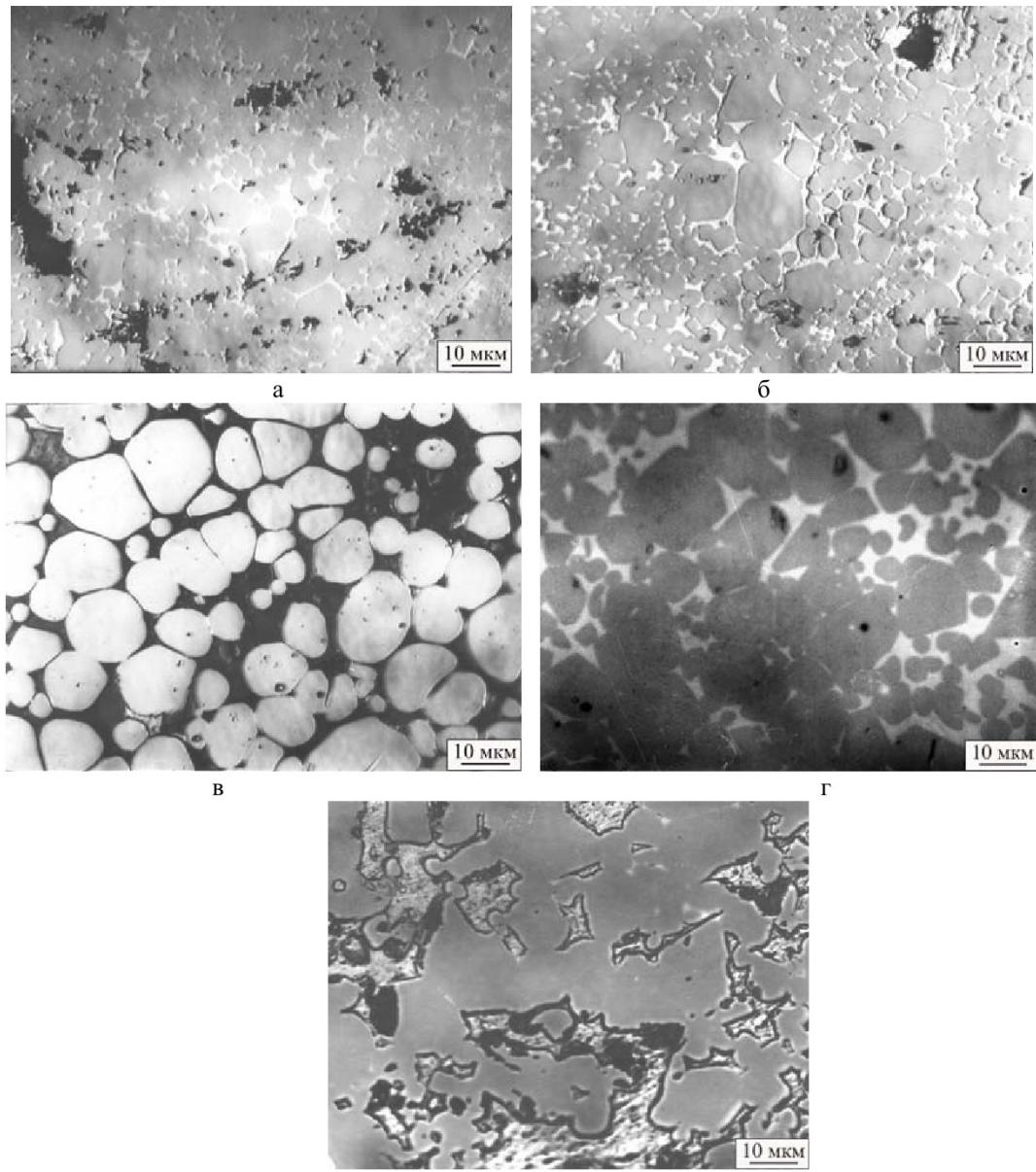


Рис. 2. Структура сплавов TiC-NiTi: а) C/Ti=0,96; б) C/Ti=0,75; в) C/Ti=0,65; г) C/Ti=0,60; д) C/Ti=0,53

состава. В исследуемых сплавах не обнаружено трехфазных областей, но при изменении содержания углерода в исходном карбиде титана с соотношением C/Ti 0,6 и 0,7 близким к граничным значениям на дифрактограммных видно уменьшение относительной интенсивности отражений связующей фазы, что свидетельствует о появлении трехфазной области, которая находится на границе двухфазных областей. Таким образом, изменения в приведенных выше интервалах связующей фазы связаны с изменениями параметров решетки карбидной фазы. Если в первом интервале происходит изменение в связующей фазе путем легирования ее титаном, то в третьем интервале у карбидной фазы снижается параметр решетки "a" до 0,4310 нм, что указывает на легирование карбида титаном. Оптимальным с точки зрения фазового состава является второй интервал, где по сути дела не меняется параметр решетки связующей фазы карбида титана.

По результатам металлографического анализа (рис. 2) видно, что в этих сплавах образуется непрерывный карбидный каркас и агрегаты зерен. Но в сплавах, у которых значение $x = 0,65$ и $x = 0,6$, карбидные зерна равномерно окружены связующей фазой. При снижении соотношения C/Ti в карбиде титана возрастает склонность к росту зерна, образованию агрегатов зерен и карбидного каркаса. Этот факт ранее был обнаружен при спекании системы TiC_x-Ni [61, 62]. При $C/Ti = 0,53$ отмечается увеличение

смачиваемости, но в то же время происходит образование карбидного каркаса. Склонность к образованию агрегатов зерен является нежелательной, используя карбид титана нестехиометрического состава и традиционные методы порошковой металлургии, невозможно избежать образования агрегатов зерен.

Проанализировав формирование структуры в зависимости от стехиометрического состава карбида, выявлены следующие закономерности: при уменьшении C/Ti от 0,96 до 0,53 происходит зарождение и образование агрегатов зерен, затем их коагуляция и формирование крупных зерен с правильной гранью; при $C/Ti = 0,53$ формируется карбидный каркас. В первом интервале начинается процесс образования агрегатов зерен карбидной фазы, путем укрупнения зерен за счет слияния мелких. В некоторых больших зернах просматривается блочная структура. Во втором интервале изменение структуры продолжается: вначале образуются крупные карбидные зерна, затем происходит их коагуляция. Сплав, соответствующий $C/Ti = 0,65$, обладает наилучшими механическими свойствами, так как карбидное зерно является наименьшим в интервале и имеет округлую форму в отличие от сплавов с $C/Ti = 0,7$ и $C/Ti = 0,6$, где зерна крупнее и в одном случае образуют агрегаты, а в другом большой размер зерна и возможные сростки зерен с образованием карбидного каркаса. В третьем интервале завершается процесс формирования карбидного каркаса. С точки зрения прочности

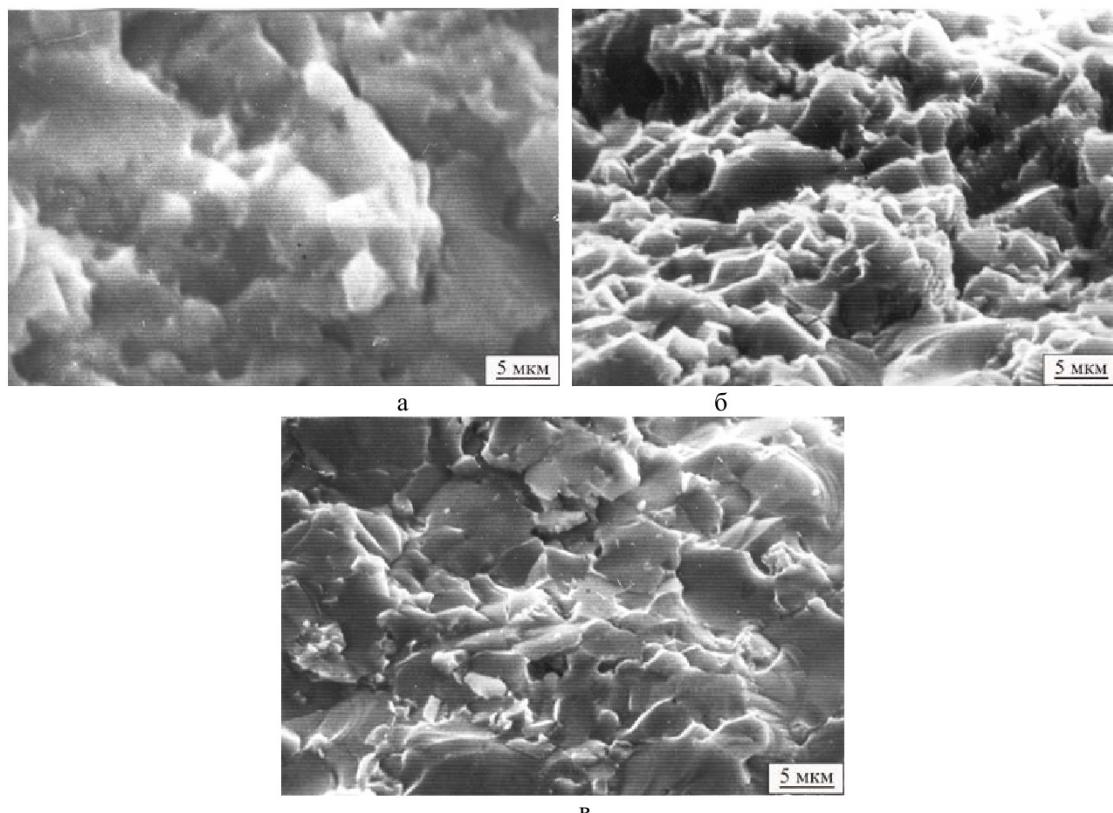


Рис. 3. Микроснимки изломов сплавов $TiC - NiTi$: а) $C/Ti = 0,96$; б) $C/Ti = 0,65$; в) $C/Ti = 0,53$

структурой, соответствующая $C/Ti = 0,53$ – наихудшая, т.к. связующая фаза, зажатая внутри карбидного каркаса, не оказывает влияния на распространение трещины. К тому же связующая фаза находится в виде фазы Ti_2Ni , которая обладает наибольшей хрупкостью.

Влияние связующей фазы на разрушение твердого сплава в различных интервалах соотношений C/Ti показано на изломах сплавов (рис.3). В первом интервале (рис. 3а) плоскость скола характеризуется наличием выступов и впадин от карбидных зерен, которые определяют хрупкость этого сплава, причем поры, попавшие на пути распространения трещины, способствуют хрупкому разрушению, а излом можно классифицировать как хрупкий транскристаллитный. Во втором интервале (рис. 3б) излом вязкий транскристаллитный. Темные пятна неправильной формы являются следами карбидов, вырванных из связующей фазы. Гребешки частично напоминают сотовую структуру. Участки связующей фазы у темных пятен – углублений от карбидов показывают, что связующая фаза – никелид титана – препятствует распространению трещины. В третьем интервале (рис. 3в) излом хрупкий транскристаллитный. На рисунке виден сросток двух крупных карбидных зерен, по которым и произошел скол. При этом и соседние карбидные зерна раскололись, также присутствуют мелкие карбидные зерна, сколовшиеся полностью. Препятствий распространению трещины связующая фаза не оказывает. Следовательно, лучшие свойства характерны только для второго интервала с соотношением $C/Ti = 0,6 – 0,7$.

На рис. 4 представлены зависимости пределов прочности при сжатии и изгибе, а также твердости и пористости сплавов из всех трех интервалов соотношений C/Ti . В первом интервале пределы прочности на сжатие и изгиб изменяются соответственно от 2678 до 2793 МПа и 781–793 МПа. Твердость имеет значения в пределах 83–84 HRA. Во втором интервале пределы прочности на сжатие и изгиб изменяются соответственно от 2850 до 2970 МПа и 1010–1020 МПа. Твердость изменяется в пределах 86–88 HRA. В третьем интервале пределы прочности на сжатие и изгиб изменяются от 2630 до 2430 МПа и 731–752 МПа соответственно. Твердость изменяется в пределах 84–85 HRA.

Изменения в фазовом составе связки от Ni_3Ti до Ti_2Ni и формировании структуры приводят к созданию на кривых зависимостей максимума в районе соотношения $C/Ti = 0,6 – 0,7$. Пористость во всех случаях определяли по шкалам ASTM и ГОСТ. При этом она составляла порядка A3 – A4 по ASTM или 0,5–0,8 % по ГОСТ 9391 – 80.

Во всех интервалах происходят изменения как параметра решетки "a" карбида титана, так и межплоскостных расстояний в связующей фазе, что объясняется перераспределением атомов Ti, Ni, C. Применение карбида титана с $C/Ti = 0,6 – 0,7$ позволяет улучшить свойства системы $TiC-NiTi$ за счет фазы $NiTi$, которая обладает улучшенными упруго-вязкими свойствами. Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют, что при спекании карбида титана, содержание углерода в котором находится внутри заданного диапазона, имеющего

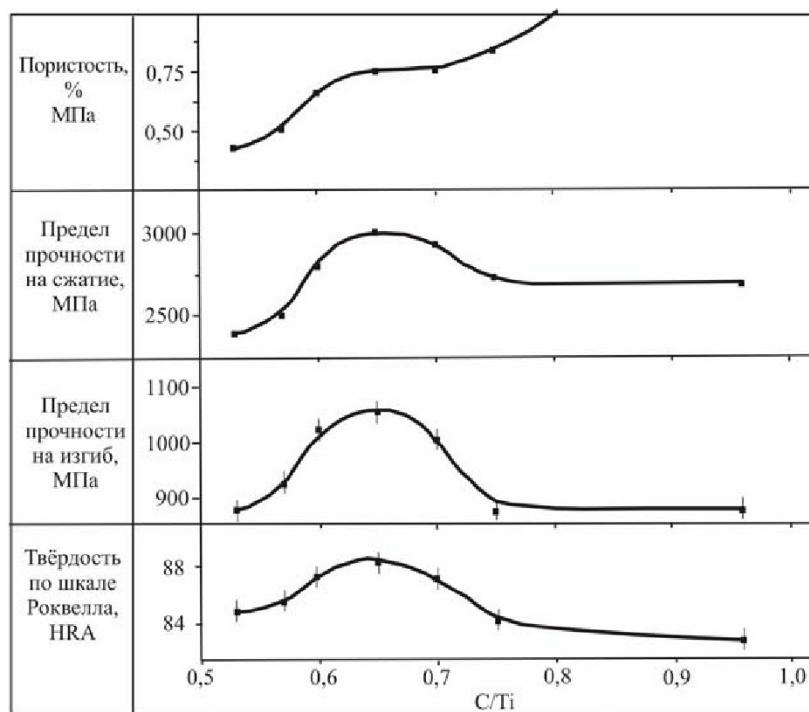


Рис. 4. Зависимости механических свойств и пористости сплава $TiC-NiTi$ от соотношения C/Ti в карбиде титана

соотношение $C/Ti = 0,6 \div 0,7$, с порошком никелида титана, связующая фаза сплава практически полностью состоит из интерметаллического соединения состава $NiTi$. При более высоком содержании углерода в исходном карбиде титана связующая фаза находится в виде интерметаллического соединения Ni_3Ti , а при более низком – основным компонентом связующей фазы становится Ti_2Ni . Для сплавов, содержащих карбид титана состава $C/Ti = 0,6 \div 0,7$, спекание проводят при температурах ниже 1673 К, чем для известных сплавов карбид титана – никель. Это означает, что в случае нагрева смешанных порошков карбида титана с низким содержанием углерода и металлического никелида титана жидккая фаза на границе раздела между карбидом титана и никелидом наблюдается при более низких температурах. В этом случае начинается диффузия в фазе карбида титана, и он концентрируется в транскристаллитных областях, при повышении температуры спекания до 1473 К постоянная решетка карбида титана в спеченном сплаве увеличивается, причем содержание углерода в спеченном материале не отличается от содержания углерода в исходном порошке до спекания.

Заключение

Проведены различные исследования, направленные на выяснение условий, при которых обеспечивается образование связующей фазы на основе интерметаллического соединения $NiTi$ в спеченном материале для сплавов, содержащих карбид титана с разной концентрацией углерода. Показано, что в случае увеличения содержания углерода в карбиде титана, образование связующей фазы, основным компонентом которой является интерметаллическое соединение состава $NiTi$, обеспечивается перераспределением атомов

Ni, Ti, C . Отмечено, что в этом случае необходимо ограничить температуру спекания в определенных пределах. Это означает, что в диапазоне температур спекания 1423 – 1673 К достигается равновесное состояние, в котором могут стабильно существовать фазы карбида титана, содержащие определенное количество углерода и интерметаллического соединения состава $NiTi$. В реальном случае, если спекание осуществляют при температурах выходящих за пределы указанного диапазона, то реализуется равновесная связь $TiC - NiTi$ в соответствии с содержанием углерода в карбиде титана. Следует отметить, что в указанном температурном диапазоне содержание углерода в фазе карбида титана, при котором она может стабильно существовать с фазой $NiTi$, составляет $C/Ti = 0,6 \div 0,7$. Для сплавов, в которых содержание углерода выходит за указанные выше концентрационные пределы, образования связующей фазы на основе интерметаллического соединения состава $NiTi$ не обеспечивается, например, в случае, когда содержание углерода в фазе карбида титана не превышает $C/Ti = 0,57$, основным компонентом связующей фазы становится Ti_2Ni . С другой стороны, связующая фаза, которая может существовать в равновесии с фазой карбида титана, содержащего углерода в соотношении более чем $C/Ti = 0,75$, при указанных температурах спекания, представляет собой интерметаллическое соединение состава Ni_3Ti , поэтому высокой прочности получаемых материалов не достигается. Применяя карбид титана нестехиометрического состава, можно получить в системе $TiC - NiTi$ сплав с никелидом титана в качестве связующей фазы. Это позволяет существенно повысить механические свойства композиционного материала, что показывает увеличение прочности и твердости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш. Физическое металловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974. – 435 с.
2. Кушталова И.П., Ускович Д.П., Ристич М.М. Роль прочности и пластичности тугоплавких соединений в создании абразивов и твердых сплавов // Гласн. хем. друштва, Белград. – 1983. – Т.43. – № 3. – С.63-69.
3. Бурков П.В. Рентгенографические исследования структурных изменений твердых сплавов $TiC - NiTi$ на разных стадиях технологического процесса // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т.307. – № 1. – С. 113-118.
4. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
5. Горбачева Т.Б. Рентгенография твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 203 с.
6. Бурков П.В. Исследование свойств безвольфрамового твердого сплава при частичной замене титана молибденом // Перспективные материалы.–2002.–№3.–С.61-66.

□ Автор статьи:

Бурков

Петр Владимирович

- канд.техн.наук., с.н.с. , зав. каф. горно-шахтного оборудования (Юргинский технологический институт- филиал ТПУ)

Email: burkovpv@mail.ru