

5. Исследование возможностей эффективного использования минеральных зернистых концентратов в качестве опорных элементов в рабочем слое алмазных кругов. / В. И. Лавриненко, В. Ю. Солод, Б. В. Сытник и др. // Сверхтвердые материалы. – 2012. – № 1. – С. 75–83.

Поступила 20.05.19

### References

1. Klein, C., Hurlbut (Jr.), C. S. (1985). *Manual of Mineralogy. 20th ed.* New York: Wiley.
2. DuPont. (2013). *www2.dupont.com*. Retrieved from [http://www2.dupont.com/Directories/en\\_CA/Products\\_Services\\_Index/Building\\_Construction\\_Materials\\_Maintenance\\_Supplies/Sandblasting\\_Materials.html](http://www2.dupont.com/Directories/en_CA/Products_Services_Index/Building_Construction_Materials_Maintenance_Supplies/Sandblasting_Materials.html).
3. Marco Abrasives: Staurolite. (2018). *www.marco.us*. Retrieved from <http://www.marco.us/abrasives/staurolite>.
4. Texan Stone: Staurolite. (2018). *www.texanstone.com*. Retrieved from <https://www.texanstone.com/products##staurolite>.
5. Lavrinenko, V. I., Solod, V. Yu., Sytnik, B. V., et al. (2012). Issledovanie vozmozhnosteieffektivnohoispolzovaniia mineralnykh zernistykh kontsentratov v kachestve opornykh elementov v rabochem sloealmaznykh kruhov [The study of possibility of efficient use of mineral grain concentrates as bearing elements in diamond wheel working layer]. *Sverkhtverdye materialy – Journal of Superhard Materials*, 34, 1, 56–62 [in Russian].

УДК 621.762; 546.261

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-455-461

**О. М. Кайдаш**, д-р техн. наук

*Институт надтвердых материалов им. В. М. Бакуля НАН Украины, вул. Автозаводська, 2,  
04074, м. Київ, E-mail: ivv@ism.kiev.ua*

### ВПЛИВ КИСНЮ НА РІДКОФАЗНЕ СПІКАННЯ КЕРМЕТІВ З НАНОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ TiN–Ni

*Вивчено вплив дисперсності тугоплавкої складової, температури та атмосфери спікання на структуру і фазовий склад керметів TiN–Ni. Встановлено, що підвищення вмісту кисню у нанокмпозиціях помітно погіршує процес ущільнення керметів та приводить до зниження твердості і тріщиностійкості виготовлених матеріалів.*

**Ключові слова:** кермет, нанокмпозиція TiN–Ni, рідкофазне спікання, твердість за Віккерсом HV, тріщиностійкість  $K_{Ic}$

Нітрид титану широко відомий як твердий, тугоплавкий, корозійностійкий і зносостійкий матеріал [1–3]. Нітрид титану відноситься до класу металоподобних з'єднань з кубічною ґраткою типу NaCl і областю гомогенності по азоту (37,5–50,0)% (атомних). Період ґратки пов'язаний зі стехіометрією сполуки і змінюється від 0,4212 до 0,4242 нм. Твердість по Віккерсу HV сполуки TiN в області гомогенності при підвищенні вмісту азоту зростає з 17 ГПа до 21 ГПа [2].

Для створення керметів придатні метали, що не утворюють стійких нітридів, наприклад нікель. Важливим є добре змочування тугоплавкої сполуки розплавом металу. Однак розплавлений нікель не змочує нітрид титану стехіометричного складу – кут змочування  $\Theta$  в цій системі дорівнює  $100^\circ$  [4]. При створенні кермета до металічної зв'язки, окрім хорошого змочування, висувають вимогу мінімальної взаємодії між металічною зв'язкою і

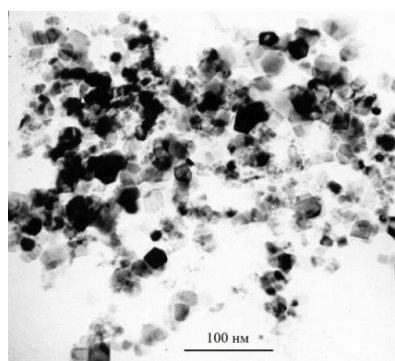
неметалічною тугоплавкою фазою на рівні утворення твердих розчинів, оскільки утворення нових сполук зазвичай приводить до підвищення крихкості матеріалу.

Нанодисперсним порошкам притаманна велика площа поверхні, що поряд з нерівноважністю кристалічної ґратки тугоплавкої сполуки призводить до підвищеної здатності до окислення. Відомо, що присутність кисню навіть у малих кількостях значно погіршує процес спікання керметів TiC–Ni [5]. Тому метою дослідження було вивчення процесу спікання у присутності рідкої фази керметів системи TiN–Ni з різним вмістом адсорбованого кисню та рівень фізико–механічних властивостей одержаних матеріалів.

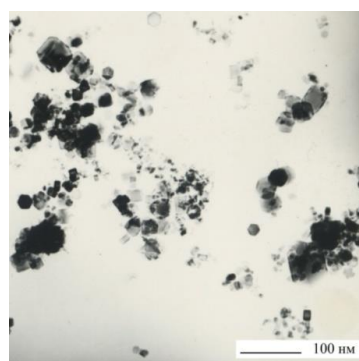
Нанодисперсні суміші системи TiN–Ni виготовили спільним азотуванням порошку титану і нікелю в азотній плазмі в установці ВЧ–розряду у АО «Неомат» (м. Рига, Латвія). Питома поверхня порошоків складала 10,2 м<sup>2</sup>/г. Хімічний склад композицій наведений у табл. 1. Нанодисперсні суміші склалися з характерних для нітриду титану кубічних частинок (рис. 1, а), на гранях яких у вигляді куполоподібних острівців (шарових сегментів) осаджувався нікель (рис. 1, б), а також з більш крупних сферичних частинок, що є частинками нікелю або титану, покритого шаром нікелю.

Таблиця 1. Хімічний склад порошкових наноконпозицій TiN–Ni

| Склад композиції, % (за масою) (№) | Масова частка компонента, % |      |      |      |
|------------------------------------|-----------------------------|------|------|------|
|                                    | Ti                          | N    | Ni   | O    |
| TiN <sub>0,90</sub>                | 74,8                        | 22,8 | –    | 3,0  |
| TiN <sub>0,95</sub> –25% Ni        | 56,2                        | 12,9 | 26,6 | 3,0  |
| TiN–35% Ni (5)                     | 47,9                        | 11,3 | 35,0 | 3,1  |
| TiN–35% Ni (4)                     | 49,5                        | 11,4 | 34,1 | 5,0  |
| TiN–35% Ni (3)                     | 49,2                        | 10,1 | 33,3 | 7,5  |
| TiN–35% Ni (2)                     | 48,3                        | 10,2 | 35,1 | 8,1  |
| TiN–35% Ni (1)                     | 45,3                        | 7,0  | 35,1 | 11,8 |



а



б

Рис. 1. Мікрофотографії частинок нанодисперсних порошоків нітриду титану (а) та наноконпозиції нітрид титану–нікель (б)

Кінетика усадки пресовок з нанодисперсної композиції TiN–25% Ni в умовах безперервного нагрівання з постійною швидкістю в азоті і у вакуумі показана на рис. 2. Для порівняння наведені криві усадки керметів такого ж складу, одержаних з мікродисперсних порошоків. Варто зауважити, що у цьому випадку для виготовлення щільних керметів використаний нітрид титану складу TiN<sub>0,83</sub> [6], який забезпечує прийнятну усадку в такій системі внаслідок покращення змочування нестехіометричної сполуки внаслідок ослаблення зв'язків Me–Me.

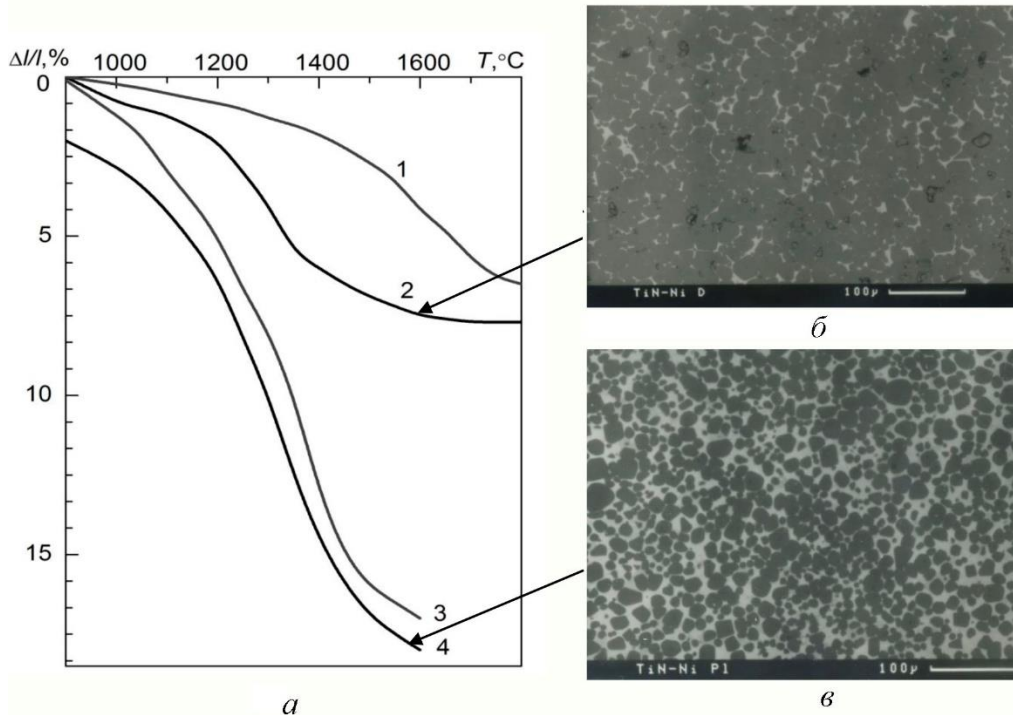


Рис. 2. Усадка керметів TiN–25%Ni (а), виготовлених з мікродисперсних (1, 2) і нанодисперсних (3, 4) композицій при спіканні в середовищі азоту (1, 3) та у вакуумі (2, 4) і зображення шліфів керметів, спечених з мікродисперсних (б) та нанодисперсних (в) вихідних порошків

Ущільнення мікродисперсних композицій починається за температури 950 °С і в основному завершується за появи рідкої фази (рис. 2) [6]. Залишкова пористість досягає 10% і пов'язана з неповним змочуванням нітриду титану розплавленим нікелем. Нанодисперсні порошки у вакуумі починають ущільнюватися на 200°–300° раніше, ніж мікродисперсні, швидкість їх усадки суттєво вища і залишкова пористість не перевищує 1%–3% (рис. 2, в).

При спіканні в азоті швидкість усадки уповільнюється (див. криві 1 та 3 на рис. 2), що пояснюється погіршенням умов розтікання нікелю внаслідок збільшення крайового кута змочування у азоті в порівнянні з вакуумом в наближенні складу нітриду титану до стехіометричного, який, як відомо, практично не змочується металічним розплавом.

Встановлено, що в процесі рідкофазного спікання нанокомпозиції за температури 1400 °С протягом 90 хв. розмір зерна нітриду титану не перевищує 1,2 мкм (рис. 3). Підвищення температури спікання до 1600 °С призводить до значного росту зерна, його розмір збільшується на порядок і стає співрозмірним з розміром зерна керметів, виготовлених з мікродисперсних порошків. Мікроструктура кермету з нанодисперсних композицій відрізняється більш рівномірним розподілом металічної зв'язки по об'єму і відсутністю пор, що, очевидно, пов'язано з покращенням змочування. Зерна нітриду титану мають округлу

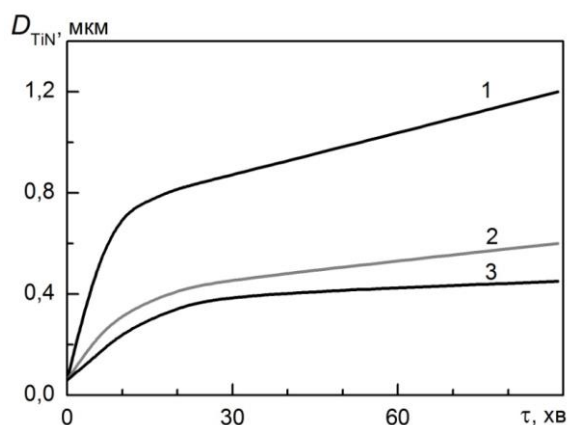


Рис. 3. Ріст зерна TiN в нанодисперсній композиції TiN–25% Ni за температури спікання: 1 – 1400 °C, 2 – 1200 °C, 3 – 1100 °C

форму, що вказує на процес розчинення–переосадження, який відбувається у присутності рідкої фази, якщо компонентам притаманна деяка взаємна розчинність.

Із зростанням температури спікання у вакуумі для обох систем змінюється і склад зв'язки (металічної фази) – спостерігається спочатку утворення твердого розчину Ni–Ti, а потім починаючи з 1200 °C – інтерметаліду TiNi<sub>3</sub> (табл. 2). Утворення інтерметаліду призводить до підвищення крихкості керметів і погіршує його механічні властивості.

Таблиця 2. Зміна складу зв'язки при спіканні у вакуумі керметів TiN–Ni, виготовлених з композицій мікронного і нанодисперсного розміру

| T <sub>сп</sub> , °C | Склад зв'язки кермету TiN–25% Ni, виготовленого з: |                                  |
|----------------------|--|----------------------------------|
|                      | мікронної композиції                               | нанодисперсної композиції        |
| вихідний             | Ni   | Ni, Ti*                          |
| 900                  | Ni   | Ni, Ti*                          |
| 1200                 | Ni(Ti), TiNi <sub>3</sub> *                        | Ni(Ti), Ti*, TiNi <sub>3</sub> * |
| 1400                 | Ni(Ti), TiNi <sub>3</sub>                          | Ni(Ti), TiNi <sub>3</sub>        |
| 1600                 | TiNi <sub>3</sub> , Ni(Ti)*                        | TiNi <sub>3</sub> , Ni(Ti)*      |

\* сліди фази

Склад зв'язки у керметах значною мірою впливає на властивості матеріалу. Спікання в вакуумі приводить до розчинення у нікелевій зв'язці до 22,8% титану (табл. 3).

Таблиця 3. Склад зв'язки при рідкофазному спіканні кермету TiN–25% Ni в залежності від атмосфери спікання за 1600 °C

| Атмосфера спікання | Склад зв'язки               | Вміст елементів, % (за масою) |            |
|--------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------|
|                    |                             | Ni                            | Ti         |
| Вакуум             | TiNi <sub>3</sub> , Ni(Ti)* | 77,2 ± 0,6                    | 22,8 ± 0,3 |
| Азот               | Ni(Ti)                      | 90,7 ± 0,7                    | 9,3 ± 0,2  |
| Комбінована        | Ni(Ti), TiNi <sub>3</sub>   | 93,7 ± 0,8                    | 6,3 ± 0,2  |

\* сліди фази

Спікання в атмосфері азоту дозволяє зберегти зв'язку металічною (в'язкою), а у випадку комбінованого спікання – відпал у вакуумі до 1100 °C з подальшим спіканням у азоті – розчинення титану у нікелевій зв'язці вдається мінімізувати. Одночасно атмосфера спікання може уповільнити ріст зерна у керметі (рис. 4). Внаслідок цього в таких матеріалах вдається підвищити границю міцності під час згинання з 609 МПа до 677 МПа.

Зроблені висновки підтверджуються результатами роботи [7] де показано, що внаслідок різної усадки і температури утворення рідкої фази у керметах з різною стехіометрією  $\text{TiC}_{0,95}\text{-Ni}$

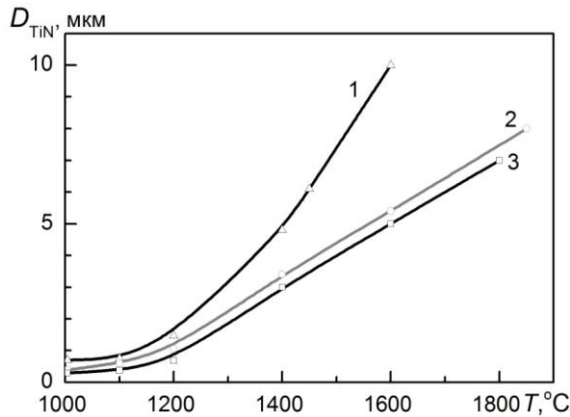


Рис. 4. Ріст зерна  $\text{TiN}$  в нанодисперсній композиції  $\text{TiN-25\% Ni}$  в залежності від температури і середовища спікання: 1 – вакуум  $5 \times 10^{-3}$  Па, 2 – комбінована (вакуум до  $1100$  °С, далі – спікання у азоті), 3 – атмосфера азоту

твердість за Віккерсом  $HV$ , і тріщиностійкість  $K_{Ic}$  (рис. 6).

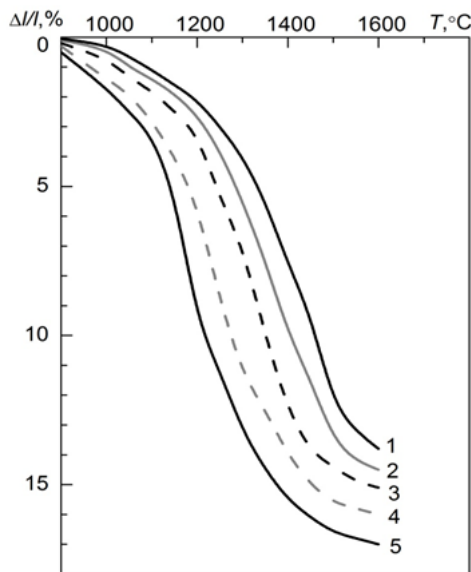


Рис. 5. Усадка керметів  $\text{TiN-35\% Ni}$  при спіканні в середовищі азоту в залежності від вмісту кисню у вихідних нанодисперсних композиціях: 11,8% (1); 8,1% (2); 7,5% (3); 5,0% (4); 3,1% (5). % (за масою)

$\text{Ni}$  і  $\text{TiC}_{0,7}\text{-NiTi}$  можливо одержати відмінну мікроструктуру. Зокрема, зміна крихкої  $\text{Ni}$  зв'язки у  $\text{TiC}_{0,95}\text{-Ni}$  на пластичну  $\text{Ni-Ti}$  зв'язку у  $\text{TiC}_{0,7}\text{-(Ni, Ti)}$  забезпечила значне підвищення в'язкості руйнування та границі міцності під час згинання для кермету  $\text{TiC}_{0,7}\text{-NiTi}$  при одночасному зниженні твердості та модуля пружності  $E$ .

Нами встановлено, що присутність кисню у вихідних нанодисперсних композиціях помітно погіршує як процес ущільнення керметів (рис. 5), так і негативно впливає на рівень фізико-механічних властивостей спечених матеріалів – зі збільшенням вмісту кисню одночасно знижується і

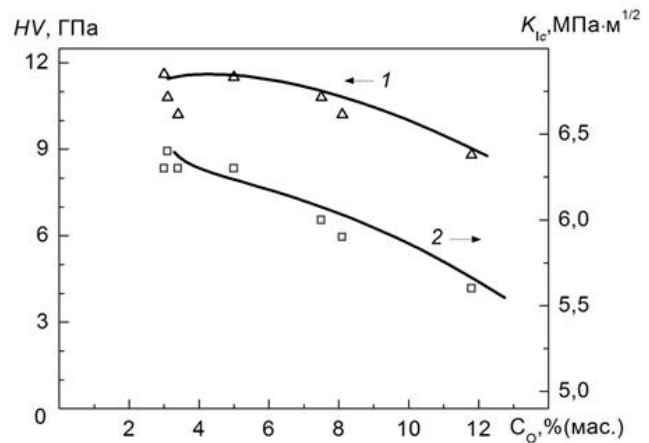


Рис. 6. Вплив вмісту кисню у вихідних нанодисперсних композиціях  $\text{TiN-Ni}$  на рівень фізико-механічних властивостей спечених керметів: твердості за Віккерсом  $HV$  (1) та тріщиностійкості  $K_{Ic}$  (2)

Твердість за Віккерсом  $HV$  отриманих матеріалів менша 12 ГПа і нижча твердості гарячепресованих матеріалів з мікродисперсних порошків. В'язкість руйнування (тріщиностійкість)  $K_{Ic}$  не перевищує  $6,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Зниження твердості і в'язкості руйнування матеріалів, виготовлених з нанопорошків з підвищеним вмістом кисню, пов'язане з уповільненням усадки внаслідок погіршення процесу змочування, зростанням залишкової пористості, істотним збільшенням розміру зерна та присутністю збагачених киснем фаз на міжзернових границях, що знижують їх чистоту і міцність. Таким чином, найкращим із вивчених є склад кермету з найменшим вмістом кисню (3%).

### Висновки

1. Показана принципова можливість отримання керметів на основі нітриду титану. Встановлено, що рідкофазне спікання керметів  $\text{TiN-Ni}$  можна активувати внаслідок покращення змочування шляхом зменшення дисперсності тугоплавкої складової до нанорозмірного діапазону за рахунок зниження поверхневої енергії сполуки внаслідок напруженого стану ґратки. Вивчений вплив дисперсності тугоплавкої складової, температури та атмосфери спікання на структуру і фазовий склад керметів  $\text{TiN-Ni}$ .

2. Границя міцності під час згинання виготовлених керметів складає  $609 \text{ МПа} - 677 \text{ МПа}$ . Твердість за Віккерсом отриманих матеріалів менша 12 ГПа і нижча твердості гарячепресованих матеріалів з мікродисперсних порошків. Тріщиностійкість  $K_{Ic}$  керметів не перевищує  $6,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Зниження твердості і тріщиностійкості матеріалів, виготовлених з наноконпозицій з підвищеним вмістом кисню, пов'язане з істотним збільшенням розміру зерна, зростанням залишкової пористості та присутністю на міжзернових границях збагачених киснем фаз, що знижують їх чистоту і міцність.

*Изучено влияние дисперсности тугоплавкой составляющей, температуры и атмосферы спекания на структуру и фазовый состав керметов  $\text{TiN-Ni}$ . Установлено, что повышение содержания кислорода в наноконпозициях заметно ухудшает процесс уплотнения керметов и приводит к снижению твердости и трещиностойкости изготовленных материалов.*

**Ключевые слова:** кермет, наноконпозиция  $\text{TiN-Ni}$ , жидкофазное спекание, твердость по Виккерсу  $HV$ , трещиностойкость  $K_{Ic}$

### O. M. KAIHASH

*Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine*

#### **EFFECT OF OXYGEN ON LIQUID-PHASE SINTERING CERMETS FROM NANODISPERSED SYSTEMS $\text{TiN-Ni}$**

*The effect of the refractory component dispersion, the sintering temperature and atmosphere on the structure and phase composition of  $\text{TiN-Ni}$  cermets has been studied. It has been established that an increase of the oxygen content in nanocompositions considerably deteriorates the compaction of cermets and this leads to a decrease in hardness and fracture toughness of the produced materials.*

**Key words:** cermet,  $\text{TiN-Ni}$  nanocomposition, liquid phase sintering, Vickers hardness  $HV$ , fracture toughness  $K_{Ic}$

### Література

1. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. – Imprint: William Andrew, Noyes publication, 1996. – 362 p.
2. Lengauer W. Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides // Hand-book of Ceramic Hard Materials, Ed. R. Riedel. – V. 1. Weinheim ; New York: Wiley-VCH, 2000. – P. 202–252.

3. Kaidash O. N., Marinich M. A., Kuzenkova M. A., Manzhelev I. V. Corrosion resistance of cermets based on titanium nitride // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1991. – V. 30. – N 1. – P. 69–73.
4. Fukuhara M., Mitani H. On the sintering of the  $TiN_x$ -Ni binary mixed powder compacts // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metall.* – 1979. – V. 26. – P. 143–148.
5. Tahtinen D. K., Tikkanen M. H. On the Wetting Problems in Sintering of TiC Based Hard Metall // *Powder Met. Int.* – 1979. – V. 11. – N 2. – P. 80.
6. Kaidash O. N. Activated sintering and interaction in the titanium nitride – nickel system // *Ceramics International*. – 1998. – V. 24. – N 2. – P. 157–162.
7. Liu B., Huang Sh., Humbeeck J. V., Vleugels J. Pressureless liquid–phase sintered  $TiC_x$ -NiTi/Ni cermets // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – N 12. – P. 9512–9521.

Надійшла 05.02.19

### References

1. Pierson, H. O. (1996). *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications*. Imprint: William Andrew, Noyes publication.
2. Lengauer, W. (2000). Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides. *Hand–book of Ceramic Hard Materials*. V. 1. Ed. R. Riedel. Weinheim; New York: Wiley–VCH.
3. Kaidash, O. N., Marinich, M. A., Kuzenkova, M. A., et al. (1991). Corrosion resistance of cermets based on titanium nitride. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 30, 1, 69–73.
4. Fukuhara, M., & Mitani, H. (1979). On the sintering of the  $TiN_x$ -Ni binary mixed powder compacts. *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metall.*, 26, 143–148.
5. Tahtinen, D. K., & Tikkanen, M. H. (1979). On the Wetting Problems in Sintering of TiC Based Hard Metall. *Powder Met. Int.*, 11, 2, 80.
6. Kaidash, O. N. (1998). Activated sintering and interaction in the titanium nitride–nickel system. *Ceram. Intern.*, 24, 2, 157–162.
7. Liu, B., Huang, Sh., Humbeeck, J. V., et al. (2017). Pressureless liquid–phase sintered  $TiC_x$ -NiTi/Ni cermets. *Ceramics Intern.*, 43, 12, 9512–9521.