

УДК 621.762.2

С.А. КОВАЛЁВА, канд. техн. наук, доц.

ведущий научный сотрудник лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов НТЦ «Технологии машиностроения и технологическое оборудование»¹

E-mail: svetakov2021@gmail.com

В.И. ЖОРНИК, д-р техн. наук, проф.

начальник отделения технологий машиностроения и металлургии – заведующий лабораторией наноструктурных и сверхтвердых материалов НТЦ «Технологии машиностроения и технологическое оборудование»¹

E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

П.А. ВИТЯЗЬ, акад. НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф.

главный научный сотрудник лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов НТЦ «Технологии машиностроения и технологическое оборудование»¹

E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by

Т.Ф. ГРИГОРЬЕВА, д-р хим. наук

ведущий научный сотрудник лаборатории химического материаловедения²

E-mail: grig@solid.nsc.ru

Д.В. ДУДИНА, д-р техн. наук

старший научный сотрудник лаборатории химического материаловедения²

ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза композиционных материалов³

E-mail: dina1807@gmail.com

А.В. УХИНА, канд. хим. наук

старший научный сотрудник лаборатории ионики твердого тела²

E-mail: auhina181@gmail.com

Т.М. ВИДЮК, канд. хим. наук

научный сотрудник лаборатории химического материаловедения²

младший научный сотрудник лаборатории физики многофазных сред⁴

E-mail: vidyuk@itam.nsc.ru

С.В. ВОСМЕРИКОВ

научный сотрудник лаборатории химического материаловедения²

E-mail: vosmerikov@solid.nsc.ru

Е.Т. ДЕВЯТКИНА

научный сотрудник лаборатории химического материаловедения²

E-mail: devyatkina@solid.nsc.ru

Н.З. ЛЯХОВ, акад. РАН, д-р хим. наук, проф.

научный руководитель института, заведующий лабораторией химического материаловедения²

E-mail: lyakhov@solid.nsc.ru

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

³Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

⁴Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

Поступила в редакцию 31.10.2023.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ Ni-TiC

В работе рассмотрено механохимическое получение композитов TiC-Ni в реакционных смесях порошков Ti-C-Ni и формирование структуры материалов при их спекании под давлением. Синтез проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с длительностью обработки смеси 12 и 20 мин, их последующее спекание осуществляли при температуре 950 °С и давлении 130 МПа. Приведе-

ны результаты дифракционных исследований структурно-фазовых превращений в смесях титана и углерода эквимольного состава в зависимости от содержания никеля в диапазоне 50–70 масс.%. Установлено, что увеличение концентрации Ni приводит к уменьшению размеров формируемых кристаллитов TiC_x от 29 ± 1 до 16 ± 1 нм. В составах Ti-C-(50 и 60 %)Ni образуется карбид с высоким содержанием углерода $TiC_{0,88-0,98}$, а при 70 % Ni — нестехиометрический карбид $TiC_{0,62-0,78}$. При спекании механокомпозитов TiC/(50–60 %) Ni формируется микроструктура дисперсно-упрочненных зерен твердого раствора на основе никеля. Включения карбида титана имеют сферическую форму и размер 60–100 нм. При спекании TiC/70%Ni обедненный углеродом карбид титана имеет зернограничное распределение с образованием крупных (~400 нм) агломератов. Микротвердость спеченных материалов находится в диапазоне 850–900 HV.

Ключевые слова: карбид титана, никель, механохимический синтез, механостимулированные реакции, механокомпозиты, металломатричный композит, дисперсно-упрочненная структура

DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2024-1-66-71-79>

Введение. За последние десятилетия металломатричные композиты (ММК) на основе никеля с карбидами переходных металлов получили широкое распространение для получения износ-, коррозионно- и жаростойких материалов и покрытий благодаря исключительному сочетанию физико-механических свойств, таких как высокий удельный модуль упругости, усталостная прочность, высокая температура плавления, низкий коэффициент теплового расширения, высокая теплопроводность, износостойкость [1–4]. Никель является мягким металлом (120 HV), но его расплав хорошо смачивает большинство твердых материалов, что обеспечивает отличную адгезию на межфазных границах и к подложке. Это делает его идеальным кандидатом в качестве основного материала для ММС и покрытий. Для повышения прочностных свойств материалов могут быть использованы упрочняющие частицы тугоплавких керамик TiC, TiN, SiC. Среди них карбид титана привлекает внимание как материал с очень высокой твердостью (2859–3200 HV) [5] и термостойкостью. Однако в чистом виде карбид титана очень хрупкий и склонен к растрескиванию при термическом или механическом ударе. Введение TiC в никелевую матрицу позволяет сочетать высокую прочность и твердость TiC с пластичностью и ударной вязкостью никеля. Такие композиты демонстрируют превосходную устойчивость к растрескиванию и износу. Высокое содержание карбида в композите и его низкая плотность позволяют использовать материал в аэрокосмической, автомобильной и оборонной промышленности.

Традиционные способы получения порошков с металломатричной структурой включают как минимум две стадии: получение тугоплавких карбидов и их введение в металл. Преимуществом гетерофазных металломатричных порошков является их повышенная технологичность, позволяющая обеспечить равномерное распределение карбидных включений в металле и высокую плотность компактных материалов при широком спектре

технологических методов формования изделий. Тем не менее, из-за разницы в теплофизических свойствах металлической матрицы и керамической фазы при высоком объемном содержании частиц при консолидации в условиях высоких температур, таких как лазерная наплавка, напыление, другие получаемые материалы чувствительны к растрескиванию. Оптимальное содержание карбидов может быть повышено до 15 масс.%TiC в нанокристаллической матрице никеля при использовании методов импульсного электроосаждения [6, 7], обеспечивающего микротвердость на уровне 475–740 HV. Перспективным и многообещающим способом, обеспечивающим наноструктурное строение и равномерность введения частиц карбида в металл, является обработка смеси никеля и карбида в высокоэнергетических мельницах. Так количество карбида титана в композите может быть увеличено до 50 %, при этом температуры их спекания повышаются с 900 до 1200 °C [8]. Значения микротвердости получаемых материалов для композитов Ni-50TiC достигают 900 HV. Однако высокодисперсные порошки карбида титана обладают высокой стоимостью.

В то же время высокоэнергетическая обработка в планетарных шаровых мельницах позволяет реализовать и химическое взаимодействие веществ в реакционных составах [9–12]. Согласно литературным данным, механостимулированные экзотермические реакции синтеза в смеси титана и сажи протекают по цепному механизму горения в течение долей секунды с образованием карбида титана [9]. В планетарной шаровой мельнице АГО-2 механосинтез ультрадисперсного TiC завершается за 8 мин механоактивации. Представляет интерес получение металломатричных порошков в реакционных составах в присутствии металла-разбавителя [13]. Такой подход позволяет реализовать синтез ММК в одну стадию. С учетом того, что в условиях ударно-сдвигового нагружения определяющую роль в формировании структуры играют зернограничные процессы массопе-

реноса [14], скорость образования композита и его структура будут определяться концентрационным соотношением компонентов, их локальным распределением и длительностью синтеза. В таких условиях в реакционных смесях Ti-C-Ni протекание реакций будет определяться концентрацией никеля.

Целью данной работы является изучение структуры и свойств спеченных материалов на основе механосинтезированных металломатричных композиций, образующихся в реакциях механохимического синтеза тугоплавких карбидов в смесях Ti-C-Ni с концентрацией никеля 50–70 масс. %.

Материалы и методы исследований. Используются тройные смеси порошков Ti-C-Ni, содержащие титан марки ПТОМ 1 размером частиц 45 мкм, углерод в виде ламповой сажи ПМ-15, никель марки ПНК УТ-1 с размером частиц 20 мкм. Составы смесей приведены в таблице 1. Далее по тексту, если не оговорено дополнительно, используется массовое содержание компонентов.

Механохимический синтез проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в атмосфере аргона (диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин). Длительность обработки составляла 12 и 20 мин.

Полученные порошки после 12 и 20 мин обработки консолидировали быстрым спеканием на прессовой установке ДО 138 Б в аппаратах высокого давления типа «лунка с наковальней» в графитовых нагревателях размером 10×10 мм. Режимы спекания: давление $P_{\text{сн}} = 130 \pm 20$ МПа, температура $T_{\text{сн}} = 950 \pm 30$ °С, время выдержки при температуре спекания $t_{\text{сн}} = 60$ с.

Рентгенодифракционные исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance AXS (Германия) с использованием CuK_α -излучения. Рентгенофазовый анализ проведен с использованием базы данных PDF-2. Рентгеноструктурный анализ (РСА) с расчетом и уточнением профильных и структурных параметров выполнен по методу наименьших квадратов полнопрофильных дифрактограмм. Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов L , нм) проведены с использованием double-Voigt-методологии. Полуколичественный анализ $S-Q$ выполнен с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio).

Для исследования микроструктуры полученных образцов использовался сканирующий элект-

ронный микроскоп (СЭМ) высокого разрешения MIRA/TESCAN с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Диаметр электронного зонда составлял 5,2 нм, область возбуждения — 100 нм. Получены изображения в прямых и обратно рассеянных электронах, что позволило исследовать распределение химических элементов по поверхности.

Измерение микротвердости по Виккерсу проводили при нагрузке 1,96 Н на микротвердомере ПМТ-3М.

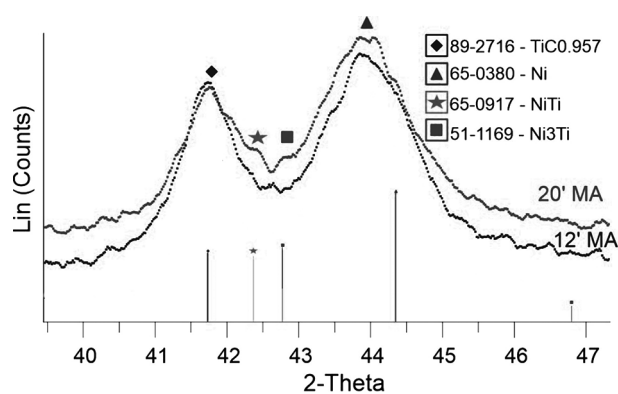
Результаты и обсуждение. Система Ti-C является высокоэнергетической, стандартная энтальпия образования $\Delta H_{298\text{K}}^0(\text{TiC}) = -209$ кДж/моль [15]. Растворимость титана в никеле Ni(Ti) при 1304 °С достигает 15 ат. % Ti. В системе Ti-Ni имеют место три эвтектические точки ($T_{16,5 \text{ ат. \% Ti}} = 1304$ °С; $T_{39 \text{ ат. \% Ti}} = 1118$ °С; $T_{76 \text{ ат. \% Ti}} = 942$ °С) [16]. Предполагается, что при температуре ниже 630 °С фаза TiNi эвтектоидно распадается на смесь двух фаз $\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{TiNi}_3$. Диаграмма состояния системы Ni-C имеет простой эвтектический вид. Температура эвтектики — 1326 °С при концентрации 10 ат. % C. Максимальная растворимость углерода в твердом никеле при 1319 °С равна 2,7 ат. % C. В системе Ni-C существует метастабильный карбид Ni_3C (прототип Fe_3C). Стандартная энтальпия образования карбида Ni_3C $\Delta H = -38,49$ Дж/моль, что значительно меньше, чем для TiC. Никель практически не растворяется в углероде. В метастабильном твердом растворе никеля максимальное содержание углерода может достигать 7,4 ат. % [16], во время как механохимическим методом оно может быть повышено до 10,2 ат. % [17]. Пересыщенные твердые растворы испытывают частичный распад с выделением карбида Ni_3C при нагреве до температуры 300 °С, но при $T_{\text{н}} = 464,8$ °С происходит его распад.

При механической активации (МА) составов Ti-C-xNi ($x = 50\text{--}70$ %) в течение 12 и 20 мин (рисунки 1 и таблица 2) фазовый состав композитов идентичен и представлен карбидом титана (PDF-2 #89-2716) и никелем (PDF-2 #65-0380). На дифрактограммах отсутствуют рефлексы исходных веществ, но определяются следы интерметаллических соединений NiTi и Ni_3Ti , что может указывать на достижение эвтектических точек с появлением жидкой фазы.

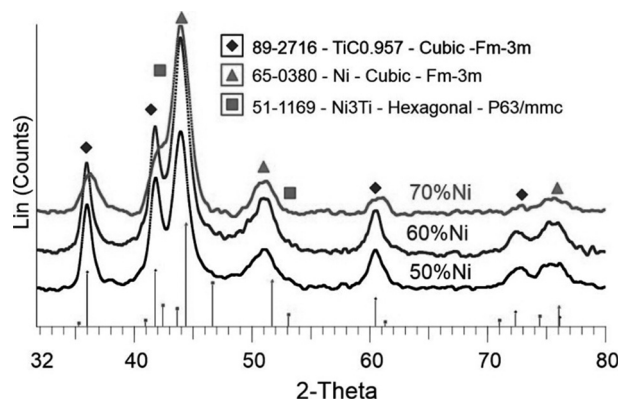
Небольшая интенсивность рефлексов интерметаллических соединений и наложение их на рефлексы основных фаз затрудняют оценку структурных и количественных параметров. В механосинтезированных порошках параметр решетки никеля увеличивается до 0,3565–0,3572 нм по сравнению с исходным Ni ($a = 0,3535$ нм), что может быть связано с растворением титана в никеле до 13 ат. % или с растворением TiC. Размер кристаллитов никеля незначительно изменяется $L = 6,4 \pm 1,8$ нм.

Таблица 1 — Составы реакционных смесей порошков Ti-C-Ni
Table 1 — Compositions of reaction mixtures of powders Ti-C-Ni

Ti:C:Ni вес. %	Ti:C:Ni ат. %
40:10:50	33:33:34
32:8:60	28:29:43
24:6:70	23:23:54



a



b

Рисунок 1 — Дифрактограммы продуктов механохимического синтеза в смесях Ti-C-xNi: а — $x = 50\%$, после 12 и 20 мин механической активации; б — $x = 50, 60$ и 70% , после 20 мин механической активации

Figure 1 — XRD patterns of mechanochemical synthesis products in Ti-C-xNi mixtures: а — $x = 50\%$, after 12 and 20 min of mechanical activation; б — $x = 50, 60$ and 70% , after 20 min of mechanical activation

Увеличение содержания никеля до 70% приводит к снижению размера кристаллитов карбида титана L_{TiC} от 29 до 16 нм. При $50\text{--}60\%$ Ni образуется карбид с высоким содержанием углерода $TiC_{0,88\text{--}0,98}$. При 70% Ni содержание углерода в карбиде титана снижается и формируется обедненный углеродом карбид $TiC_{0,62}$.

Рентгенографически в механоактивированных смесях определяется в среднем никеля на 15% меньше, чем в исходной смеси, что может быть обусловлено и морфологическими особенностями порошков композитов. Так, можно предположить, что поверхность частиц композитов обогащена карбидами титана вследствие различия плотностей (плотность никеля $8,9\text{ г/см}^3$, плотность карбида титана $4,93\text{ г/см}^3$).

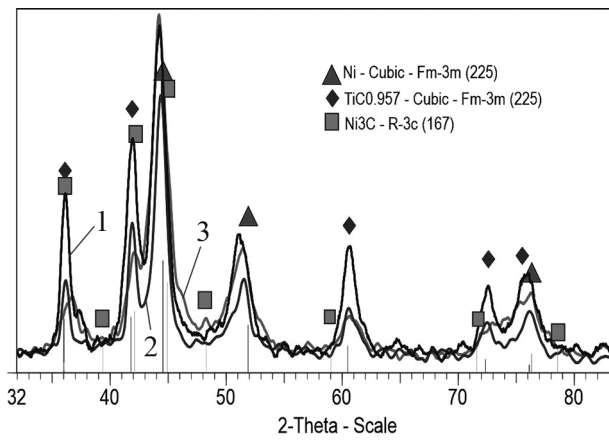
Таким образом, в реакционных смесях Ti-C-Ni при содержании никеля 50 и 60% формируется композит (Ni)/TiC с карбидом практически стехиометрического состава $TiC_{0,88\text{--}0,98}$, а при увеличении содержания Ni до 70% — с карбидом $TiC_{0,62}$. Увеличение длительности МА с 12 до 20 мин не приводит к значительным структурным изменениям, тем не менее может оказывать влияние на характер распределения карбидов в композите.

При спекании механосинтезированных композитов составов Ti-C-xNi ($x = 50\text{--}70\%$) с длительностью обработки 12 и 20 мин фазовый состав сохраняется (карбид титана и никель) (рисунок 2 и таблица 3).

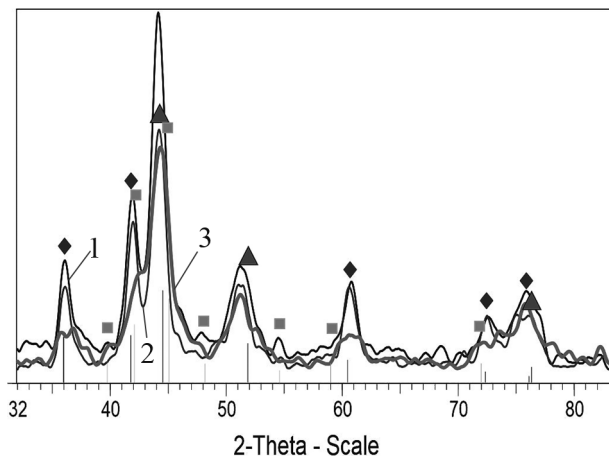
Параметры решетки карбида титана при спекании снижаются, что указывает на снижение концентрации углерода до $x = 0,6$. Снижается и размер кристаллитов TiC до 5 нм при 70% Ni. Это может быть связано с растворением углерода в никеле и образованием карбида никеля, следы которого обнаруживаются на дифрактограммах спеченных материалов. Параметр решетки твердого раствора на основе никеля в составах 50 и 60% Ni сохраняется или незначительно увеличивается при спекании $0,3571\text{--}0,3574$ нм, а при спекании образца с 70% Ni — снижается (см. таблицы 1 и 2), что может указывать на выделение карбида титана из твердого раствора. Известно, что при снижении углерода в карбиде возрастает его склонность к образованию агрегатов или карбидного каркаса [18]. При низком содержании $x = 0,52$ смачиваемость карбидов улучшается, но образование

Таблица 2 — Данные рентгеноструктурного анализа фаз механосинтезированных порошков реакционных смесей Ti-C-xNi
Table 2 — XRD data of phases of mechanically synthesized powders of reaction mixtures Ti-C-xNi

x, масс. %	Длительность МА, мин	TiC _x			Ni		
		S-Q, масс. %	$a \pm 0,0001$, нм; x	$L \pm 0,5$, нм	S-Q, масс. %	$a \pm 0,0001$ нм	$L \pm 0,2$, нм
50	12	66	0,4327; $x = 0,96$	24	34	0,3567	6,8
	20	62	0,4323; $x = 0,90$	29	38	0,3571	6,3
60	12	55	0,4328; $x = 0,98$	63	45	0,3569	8,3
	20	57	0,4327; $x = 0,96$	23	43	0,3569	7,0
70	12	47	0,4307; $x = 0,63$	13	53	0,3572	4,6
	20	51	0,4306; $x = 0,62$	16	49	0,3569	4,7



a



b

Рисунок 2 — Дифрактограммы спеченных механокомпозитов TiC/xNi, x = 50 (1), 60 (2) и 70 % (3):
 a — после 12 мин механической активации;
 b — после 20 мин механической активации
Figure 2 — XRD of sintered mechanocomposites of TiC/xNi, x = 50 (1), 60 (2) and 70 % (3):
 a — after 12 min of mechanical activation;
 b — after 20 min of mechanical activation

агрегатов зерен является нежелательным. По литературным данным, оптимальным содержанием углерода является $x = 0,65$, при котором зерно карбида минимально и имеет округлую форму.

При спекании механосинтезированных композитов TiC/xNi формируется зеренная микроструктура сплава (рисунок 3).

При спекании механокомпозитов с 50%Ni после 20 мин МА формируются зерна с дисперсно-упрочненной карбидами титана структурой (см. рисунок 3). Их размер варьируется в диапазонах 2–4 и 7–19 мкм, форма неправильная, близкая к округлой. Включения карбида титана имеют сферическую форму, размер 60–100 нм и равномерно распределяются по объему зерна. Единичные крупные включения могут достигать ~400 нм.

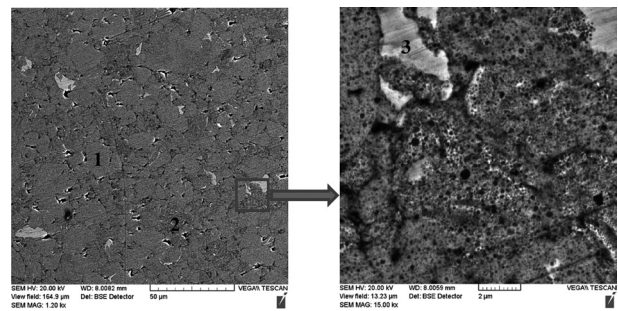


Рисунок 3 — СЭМ-изображения микроструктуры спеченного сплава механокомпозитов TiC/50Ni в обратно рассеянных электронах: светло-серые зерна — дисперсно-упрочненные зерна твердого раствора; черные точки — TiC; белые точки — металлические включения; 1 — зерно твердого раствора на основе никеля; 2 — пластически деформированные прослойки со структурой эвтектики; 3 — отдельные металлические включения соединений никеля с железом
Figure 3 — SEM images in backscattered electrons of the microstructure of a sintered alloy of TiC/50Ni mechanocomposites: light-gray grains — dispersion-hardened grains of a solid solution; black dots — TiC; white dots — metal inclusions; 1 — a grain of a nickel-based solid solution; 2 — plastically deformed interlayers with eutectic structure; 3 — separate metallic inclusions of nickel-iron compounds

Таблица 3 — Данные рентгеноструктурного анализа фаз спеченных материалов на основе механосинтезированных порошков реакционных смесей Ti-C-xNi
Table 3 — XRD data of phases of sintered materials based on mechano-synthesized powders of reaction mixtures Ti-C-xNi

x, мас.%	Длительность МА, мин	TiC _x			Ni		
		S-Q, масс.%	a ± 0,0001, нм; x	L ± 0,5, нм	S-Q, масс.%	a ± 0,0001, нм	L ± 0,5, нм
50	12	49	0,4315; x = 0,6	17	51	0,3573	7
	20	49	0,4315; x = 0,6	15	51	0,3571	7
60	12	42	0,4315; x = 0,6	19	58	0,3574	12
	20	40	0,4313; x = 0,6	16	60	0,3573	9
70	12	39	0,4294; x = 0,52	12	61	0,3558	6
	20	39	0,4277; x = 0,5	5	61	0,3560	15

Пластичные прослойки также имеют металломатричное строение с включениями карбида титана, но высокая их пластичность может указывать на матрицу чистого никеля, а не твердого раствора. Толщина прослоек не превышает 500–800 нм. Размер отдельных металлических включений Ni-Fe — 1–9 мкм (см. рисунок 3, белые точки). Их количество не превышает 4 %. Структура содержит поры размером 0,5–3,0 мкм в количестве до 5 об.%. Форма пор (несплошностей) указывает на недостаточную температуру спекания.

С увеличением концентрации никеля в механокомпозите до 70 % пористость сохраняется, но размер и количество пор снижаются до 0,5–1,2 мкм и 1,6 об.% соответственно (рисунок 4). Микроструктура также характеризуется бимодальным распределением по размеру зерен в диапазонах 5–13 и 0,89–3,00 мкм. Включения карбида титана в зерне носят единичный характер, и их размер колеблется в диапазоне 60–200 нм. Остальная часть карбидов распределяется по границам зерен. Количество крупных включений размером 400 нм увеличивается. Наличие отдельных металлических включений соединений никеля и железа не наблюдается. Можно предположить, что формирование металлических включений на основе никель-железа обусловлено намолотом и более высокой абразивной способностью механокомпозитов, получаемых из Ti-C-(50–60)Ni.

Несмотря на структурные различия, микротвердость спеченных материалов при содержании никеля 50–70 % находится в узком интервале значений 817–900 HV (рисунок 5). Изменение длительности активации с 12 до 20 мин существенного влияния также не оказывает. Верхние значения микротвердости близки к литературным, полученным для материалов на основе механообработанной смеси Ni + 50 масс.%TiC [8]. Однако при одновременном синтезе в реакционной смеси Ti-C-Ni могут быть получены материалы

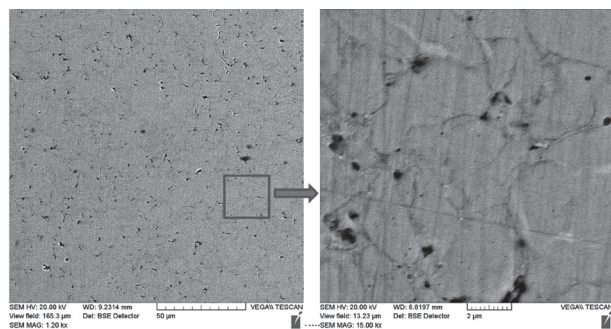


Рисунок 4 — СЭМ-изображения микроструктуры спеченного сплава механокомпозитов TiC/70Ni в обратно рассеянных электронах: 1 — зерна твердого раствора на основе никеля; 2 — зернограничные прослойки и включения — сетка обедненного карбида титана и его агломераты; 3 — поры

Figure 4 — SEM images in backscattered electrons of the microstructure of a sintered alloy of TiC/70Ni mechanocomposites: 1 — grains of a nickel-based solid solution, 2 — grain-boundary layers and inclusions — a network of depleted titanium carbide and its agglomerates; 3 — pores

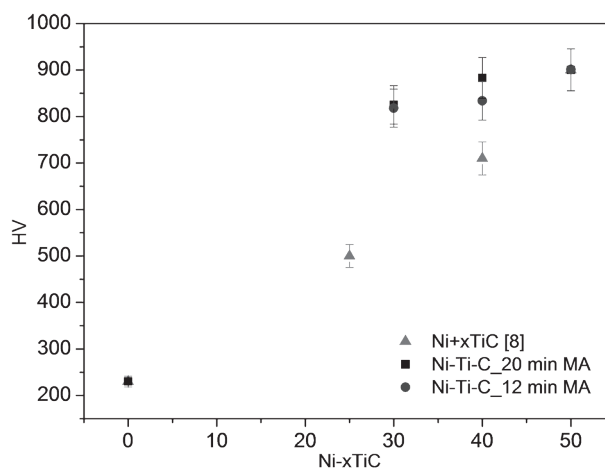
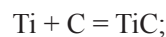
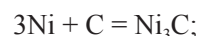


Рисунок 5 — Микротвердость материалов, полученных быстрым спеканием под давлением композитов, механосинтезированных в реакционных смесях Ti-C-xNi (x = 50–70 %), и искровым плазменным спеканием механоактивированных смесей Ni+xTiC [8]

Figure 5 — Microhardness of materials obtained by fast sintering under pressure of composites via mechanochemical synthesis in reaction mixtures Ti-C-xNi (x = 50–70 %) and by spark plasma sintering of mechanically processed Ni+xTiC mixtures [8]

с более высокими значениями микротвердости при более низких концентрациях карбида. Можно предположить, что такое поведение сплавов обусловлено комплексными механизмами упрочнения материала: твердорастворного и дисперсного.

Рассматривая возможные реакции взаимодействия в тройной системе, можно выделить следующие схемы взаимодействия:



Механохимические реакции взаимодействия титана с углеродом, характеризующиеся высокими энтальпиями образования карбидов, проходят с участием жидкой металлической фазы, поскольку температуры плавления металлов оказываются ниже адиабатических. Предполагается [19, 20], что механохимическое взаимодействие в реакционных смесях C-Ti также происходит с участием расплавов титана, а присутствие никеля снижает адиабатическую температуру горения смеси относительно бинарного состава. В работах [20, 21] показано, что химическое взаимодействие происходит одновременно с появлением металлического расплава; реализуется инфильтрация расплава в слой высокодисперсного углерода. Введение никеля, который образует жидкие эвтектики с титаном в реакциях, будет также способствовать формированию карбидов в расплаве. С учетом того, что энтальпия образования карбидов выше, чем твердых растворов, в первую очередь следует ожидать образования именно карбидов с последующим их взаимодействием с расплавом никеля. По данным [22], взаимодействие карбида титана

с расплавом никеля зависит от состава TiC_x . Если состав карбида титана близок к стехиометрическому, в расплав преимущественно переходит углерод, а если состав значительно отличается от стехиометрического, то титан. Так, карбид $TiC_{0,85}$ растворяется в никеле конгруэнтно, т. е. без заметного изменения состава. Минимальной скоростью растворения обладает $TiC_{0,96}$, несмотря на преимущественное растворение свободного углерода в расплаве. Таким образом, преимущественное растворение титана в никеле для карбида нестехиометрического состава будет способствовать формированию твердого раствора $Ni(Ti)$ и карбида стехиометрического состава. Увеличение концентрации никеля в составе реакционной смеси до 70 % приводит к обеднению карбида углеродом до $TiC_{0,62-0,78}$. Увеличение параметра решетки никеля дает основание предположить возможность растворения дефектных границ карбида за счет твердого раствора $Ni(C, Ti)$.

Заключение. Установлено, что высокоэнергетической механической обработкой реакционных смесей $Ti-C-Ni$ с содержанием никеля 50–70 % могут быть получены композиты состава TiC/Ni . При 12 и 20 мин обработки в планетарной шаровой мельнице АГО-2 образуются нанокристаллические композиты с карбидом стехиометрического состава $TiC_{0,88-0,98}$ при содержании 50 и 60 % Ni и с обедненным по углероду карбидом $TiC_{0,62}$ при увеличении концентрации до 70 % Ni . При быстром спекании под давлением 130 МПа и температуре 950 °С механокомпозитов составов $TiC/50\%Ni$ и $TiC/60\%Ni$ образуется матричная структура дисперсно-упрочненных TiC зерен твердого раствора никеля. При спекании $TiC/70\%Ni$ обедненный углеродом карбид титана имеет преимущественно зернограничное распределение с образованием крупных (~400 нм) агломератов. Микротвердость спеченных материалов находится в диапазоне 850–900 HV, что обусловлено комплексным механизмом дисперсного и твердорастворного упрочнения.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Т23КИТГ-001) и Минобрнауки России (рег. № 121032500062-4).

Список литературы

- Excellent strength-ductility combination in nickel-graphite nanoplatelet (GNP/Ni) nanocomposites / T. Borkar [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Vol. 646. — Pp. 135–144. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.013>.
- Гращенко, Д.В. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений / Д.В. Гращенко, И.Ю. Ефимочкин, А.Н. Большакова // *Авиационные материалы и технологии*. — 2017. — С. 318–328. — DOI: <http://dx.doi.org/10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328>.
- Yang, S. TiC particulate composite coating produced in situ by laser cladding / S. Yang, M. Zhong, W. Liu // *Materials Science and Engineering: A*. — 2003. — Vol. 343, iss. 1-2. — Pp. 57–62. — DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00361-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00361-1).
- Enhancing the hardness and wear resistance of a $TiC-Ni$ composite coating on grade 2 pure titanium by electron beam melting / H. Wu [et al.] // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. — 2023. — Vol. 129, iss. 5. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06593-2>.
- Application of spark plasma sintering (SPS) for the fabrication of in situ $Ni-TiC$ nanocomposite clad layer / S. Zohari [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Vol. 633. — Pp. 479–483. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.276>.
- Ni/TiC composite electrodeposition on the surface of Ni-based superalloy / T. Mo [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. — 2021. — Vol. 424. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127611>.
- Microstructure and properties of Ni-nano TiC composite coating prepared by different electrodeposition methods / X. Ren [et al.] // *Acta Materialia Composita Sinica*. — 2022. — Vol. 39, no. 8. — Pp. 4093–4101. — DOI: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211018.003>.
- Mechanical and tribological behavior of mechanically alloyed ni-tic composites processed via spark plasma sintering / G. Walunj [et al.] // *Materials*. — 2020. — Vol. 13, iss. 22. — DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13225306>.
- Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders / M.B. Rahaei [et al.] // *Powder technology*. — 2012. — Vol. 217. — Pp. 369–376. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.050>.
- Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides / N. Lyakhov [et al.] // *J. Mater. Sci.* — 2018. — Vol. 53, iss. 19. — Pp. 13 584–13 591. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2450-x>.
- Механохимически стимулированные реакции получения карбида титана / Т.Ф. Григорьева [и др.] // *Расплавы*. — 2016. — № 6. — С. 467–475.
- Ghiasi, H. Synthesis of $Ni-TiC$ composite by ball milling and heat treatment of $NiO/TiO_2/C$ Powder Mixture / H. Ghiasi, S. Raygan // *Trans Indian Inst Met.* — 2020. — Vol. 73, iss. 1. — Pp. 81–92. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s12666-019-01805-x>.
- Structural features of tantalum carbide-copper composites obtained by liquid phase-assisted spark plasma sintering / D.V. Dudina [et al.] // *Ceramics International*. — 2022. — Vol. 48, iss. 21. — Pp. 32 556–32 560. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.322>.
- Исследования термической стабильности микроструктуры титана, сформированной воздействием интенсивной пластической деформации / Ю.Р. Колобов [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Физика*. — 2011. — № 8. — С. 77–95.
- Подергин, В.А. Металлотермические системы / В.А. Подергин. — М.: Металлургия, 1992. — 271 с.
- Диаграммы состояния двойных металллических систем: справ.: в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — 992 с.
- Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of $Ni-C$ mixtures / V.K. Portnoi [et al.] // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2010. — Vol. 109, iss. 2. — Pp. 153–161. — DOI: <https://doi.org/10.1134/S0031918X10020079>.
- Бурков, П.В. Исследование твердых сплавов на основе карбида титана с никелидом титана / П.В. Бурков // *Вестн. Кузбасского гос. технич. ун-та*. — 2008. — № 6. — С. 40–44.
- Deidda, C. In situ characterization of mechanically-induced self-propagating reactions / C. Deidda, F. Delogu, G. Cocco // *J. Mater. Sci.* — 2004. — Vol. 39, iss. 16–17. — Pp. 5315–5318. — DOI: <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000039236.48464.8f>.
- A direct view of self combustion behaviour of the tic system under milling / C. Deidda [et al.] // *J. Metast. Nanocryst. Mater.* — 2003. — Vol. 15–16. — Pp. 215–220. — DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMN.15-16.215>.
- Шкиро, В.М. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом / В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // *Физика горения и взрыва*. — 1976. — № 6. — С. 945–948.
- Жиляев, В.А. Химические основы жидкофазного спекания TiC - и $Ti(C,N)$ -керметов. Часть 1. Закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования в системах $TiC-Ni$ и $TiC-Ni/Mo$ / В.А. Жиляев, Е.И. Патраков, В.В. Федоренко // *Вестн. Пермского нац. исслед. политехнич. ун-та*. — 2012. — Т. 14, № 1. — С. 32–40.

KOVALIOVA Svetlana A., Ph. D. in Eng., Assoc. Prof.

Leading Researcher of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials of the R&D Center “Mechanical Engineering Technologies and Processing Equipment”¹

E-mail: svetakov2021@gmail.com

ZHORNIK Viktor I., D. Sc. in Eng., Prof.

Head of the Department of Mechanical Engineering and Metallurgy of the R&D Center “Mechanical Engineering Technologies and Processing Equipment” – Head of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials¹

E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

VITYAZ Pyotr A., Academician of the NAS of Belarus, D. Sc. in Eng., Prof.

Chief Researcher of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials of the R&D Center “Mechanical Engineering Technologies and Processing Equipment”¹

E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by

GRIGOREVA Tatiana F., D. Sc. in Chem.

Leading Researcher of the Laboratory of Chemical Materials Science²

E-mail: grig@solid.nsc.ru

DUDINA Dina V., D. Sc. in Eng.

Senior Researcher of the Laboratory of Chemical Materials Science²

Leading Researcher of the Laboratory for the Synthesis of Composite Materials³

E-mail:

UKHINA Arina V., Ph. D. in Chem.

Senior Researcher of the Laboratory of Solid State Ionics²

E-mail:

VIDYUK Tomila M., Ph. D. in Chem.

Researcher of the Laboratory of Chemical Materials Science²

Junior Researcher of the Laboratory of Physics of Multiphase Media⁴

E-mail:

VOSMERIKOV Sergey V.

Researcher of the Laboratory of Chemical Materials Science²

E-mail:

DEVYATKINA Evgeniya T.

Researcher of the Laboratory of Chemical Materials Science²

E-mail:

LYAKHOV Nikolay Z., Academician of the RAS, D. Sc. in Chem., Prof.

Scientific Director of the Institute, Head of the Laboratory of Chemical Materials Science²

E-mail: lyakhov@solid.nsc.ru

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation

³M.A. Lavrentiev Institute of Hydrodynamics of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation

⁴Khrstianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation

Received 31 October 2023.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POWDER MATERIALS BASED ON MECHANOSYNTHESIZED METAL MATRIX COMPOSITES Ni-TiC

The article considers the mechanochemical preparation of TiC-Ni composites in reaction mixtures of Ti-C-Ni powders and the formation of the structure of materials during their sintering under pressure. The synthesis was carried out in an AGO-2 planetary ball mill with a mixture processing time of 12 and 20 min; their subsequent sintering was performed at a temperature of 950 °C and a pressure of 130 MPa. The results of diffraction studies are presented for structural-phase transformations in mixtures of equimolar composition of titanium and carbon depending on the nickel content in the range of 50–70 wt.%. It is established that an increase in the Ni concentration leads to a decrease in the size of the formed TiC_x crystallites from 29 ± 1 to

16 ± 1 nm. A high carbon content $\text{TiC}_{0.88-0.98}$ carbide is formed in Ti-C-(50 and 60 %)Ni compositions and non-stoichiometric $\text{TiC}_{0.62-0.78}$ at 70 % Ni. The microstructure of dispersion-strengthened grains of the nickel solid solution is formed during sintering of TiC/(50–60 %)Ni mechanocomposites. Titanium carbide inclusions have a spherical shape and a diameter of 60–100 nm. When sintering TiC/70%Ni, depleted titanium carbide has a grain boundary distribution with the formation of large (~400 nm) agglomerates. The microhardness of sintered materials is in the range of 850–900 HV.

Keywords: mechanocomposites, titanium carbide, nickel, mechanochemical synthesis, mechanostimulated reactions, metal matrix composite, dispersion-hardened structure

DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2024-1-66-71-79>

References

- Borkar T., et al. Excellent strength-ductility combination in nickel-graphite nanoplatelet (GNP/Ni) nanocomposites. *Journal of alloys and compounds*, 2015, vol. 646, pp. 135–144. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.013>.
- Grashchenkov D.V., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. Vysokotemperaturnye metallomatrixnye kompozitsionnye materialy, armirovannyye chastitsami i voloknami tugoplavkikh soedineniy [High-temperature metal-matrix composite materials reinforced with particles and fibers of refractory compounds]. *Aviation materials and technologies*, 2017, pp. 318–328. DOI: <http://dx.doi.org/10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328> (in Russ.).
- Yang S., Zhong M., Liu W. TiC particulate composite coating produced in situ by laser cladding. *Materials science and engineering: A*, 2003, vol. 343, iss. 1–2, pp. 57–62. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00361-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00361-1).
- Wu H., Wu Z., Li Y., Cao J., Zhang C., Hong J., Li X. Enhancing the hardness and wear resistance of a TiC-Ni composite coating on grade 2 pure titanium by electron beam remelting. *Applied physics A: Materials science & processing*, 2023, vol. 129, iss. 5. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06593-2>.
- Zohari S., Sadeghian Z., Lotfi B., Broeckmann C. Application of spark plasma sintering (SPS) for the fabrication of in situ Ni–TiC nanocomposite clad layer. *Journal of alloys and compounds*, 2015, vol. 633, pp. 479–483. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.276>.
- Mo T., Chen J., Bai W., Wu Y., Zhang P., Zheng B. Ni/TiC composite electrodeposition on the surface of Ni-based superalloy. *Surface and coatings technology*, 2021, vol. 424. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127611>.
- Ren X., Zhang Y., Tian J., Wang H., Chai B., Meng C. Microstructure and properties of Ni-nano TiC composite coating prepared by different electrodeposition methods. *Acta materiae compositae sinica*, 2022, vol. 39, no. 8, pp. 4093–4101. DOI: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211018.003> (in Chinese).
- Walunj G., et al. Mechanical and tribological behavior of mechanically alloyed Ni–TiC composites processed via spark plasma sintering. *Materials*, 2020, vol. 13, iss. 22. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13225306>.
- Rahaei M.B., Yazdani-Rad R., Kazemzadeh A., Ebadzadeh T. Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders. *Powder technology*, 2012, vol. 217, pp. 369–376. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.050>.
- Lyakhov N., et al. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides. *Journal of materials science*, 2018, vol. 53, iss. 19, pp. 13584–13591. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2450-x>.
- Grigoreva T.F., et al. Mekhanokhimicheski stimulirovannyye reaktsii polucheniya karbida titana [Mechanochemically induced reactions concerning the titanium carbide obtainment]. *Melts*, 2016, no. 6, pp. 467–475 (in Russ.).
- Ghiasi H., Raygan S. Synthesis of Ni–TiC composite by ball milling and heat treatment of NiO/TiO₂/C Powder Mixture. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2020, vol. 73, iss. 1, pp. 81–92. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12666-019-01805-x>.
- Dudina D.V., et al. Structural features of tantalum carbide-copper composites obtained by liquid phase-assisted spark plasma sintering. *Ceramics international*, 2022, vol. 48, iss. 21, pp. 32556–32560. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.322>.
- Kolobov Yu.R., et al. Issledovaniya termicheskoy stabilnosti mikrostruktury titana, sformirovannoy vozdeystviem intensivnoy plasticheskoy deformatsii [Studies of the thermal stability of titanium microstructure formed by the action of intense plastic deformation]. *Izvestiya vuzov. Fizika*, 2011, no. 8, pp. 77–95 (in Russ.).
- Podergin V.A. *Metallotermicheskie sistemy* [Metallothermic systems]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1992. 271 p. (in Russ.).
- Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskih sistem* [Diagrams of the state of double metal systems]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996. 992 p. (in Russ.).
- Portnoi V.K., Leonov A.V., Mudretsova S.N., Fedotov S.A. Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni–C mixtures. *The physics of metals and metallography*, 2010, vol. 109, iss. 2, pp. 153–161. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0031918X10020079>.
- Burkov P.V. Issledovanie tverdykh splavov na osnove karbida titana s nikelidom titana [Investigation of hard alloys based on titanium carbide with titanium nickelide]. *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*, 2008, no. 6, pp. 40–44 (in Russ.).
- Deidda C., Delogu F., Cocco G. In situ characterization of mechanically-induced self-propagating reactions. *Journal of materials science*, 2004, vol. 39, iss. 16–17, pp. 5315–5318. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000039236.48464.8f>.
- Deidda C., Doppiu S., Monagheddu M., Cocco G. A direct view of self combustion behaviour of the TiC system under milling. *Journal of metastable and nanocrystalline materials*, 2003, vol. 15–16, pp. 215–220. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.15-16.215>.
- Shkiro V.M., Borovinskaya I.P. Kapillyarnoe rastekanie zhidkogo metalla pri gorenii smesi titana s uglerodom [Capillary spreading of liquid metal during combustion of mixtures of titanium and carbon.]. *Fizika gorennya i vzryva*, 1976, no. 6, pp. 945–948 (in Russ.).
- Zhilyaev V.A., Patrakov E.I., Fedorenko V.V. Khimicheskie osnovy zhidkofaznogo spekaniya TiC- i Ti(C,N)-kermetov. Chast 1. Zakonomernosti protsessov rastvoreniya, fazo- i strukturoobrazovaniya v sistemakh TiC-Ni i TiC-Ni/Mo [Chemical basis of liquid phase sintering of TiC- and Ti(C,N)-cermets. Part 1. Regularities of processes of dissolution, phase- and structure formation in systems TiC-Ni and TiC-Ni/Mo]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta*, 2012, vol. 14, no. 1, pp. 32–40 (in Russ.).