

05;12

Структура и свойства композиционных материалов TiC–NiTi, легированных железом

© В.П. Сивоха, Ю.П. Мионов, В.В. Рудай, С.Н. Кульков

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021 Томск, Россия
e-mail: kulkov@ms.tsc.ru

(Поступило в Редакцию 8 мая 2003 г.)

Исследовано структурно-фазовое состояние и механические свойства композиционных материалов TiC–TiNi, легированных железом. Установлено, что при спекании каркаса карбида титана с железом и последующей пропитке никелидом титана атомы железа диффундируют в матрицу, образуя градиентную по химическому составу и свойствам *B2* структуру с различными температурами мартенситного превращения, что проявляется в расширении и смещении в область низких температур гистерезиса мартенситных превращений при увеличении концентрации железа. Показано, что при комнатной температуре прочностные свойства композиционных материалов TiC–TiNi с радиентной матрицей возрастают при увеличении концентрации железа.

Введение

В работах [1–3] исследован механизм повышения пластичности матрицы композиционных материалов за счет реализации в ней структурного перехода мартенситного типа. При стесненности пластического сдвига в малых объемах тонких межчастичных прослоек матрицы этот механизм эффективно релаксирует пиковые напряжения, возникающие при нагружении композиционных материалов, а деформация никелида титана в процессе потери кристаллической решеткой сдвиговой устойчивости сопровождается изменением его структурного состояния.

Однако такой механизм релаксации концентраторов напряжений в композиционном материале проявляется только в узком температурном интервале вблизи температур фазового перехода при строго определенных напряжениях. Расширить диапазон температур и напряжений, при которых возможно осуществление структурного превращения в матрице композиционного материала под воздействием внешней нагрузки, можно, создав градиентную по химическому составу матрицу, в которой микрообъемы могли бы испытывать структурный переход при различных температурах и напряжениях. Как известно [4,5], управлять параметрами мартенситного превращения (МП) в никелиде титана можно посредством легирования. Так введение железа или кобальта вместо никеля приводит к понижению температуры превращения исходной *B2*-структуры в мартенситную фазу *B19'* и смене последовательности превращений с образованием промежуточной *R*-фазы, которая под действием внешних напряжений или при понижении температуры также превращается в мертенсит *B19'* [4,5]. Легирование никелида титана палладием, платиной, золотом или цирконием наоборот приводит к повышению температур МП [5]. Поэтому введением в локальные области матрицы никелида титана этих элементов можно создавать градиентную по составу матрицу композита и таким образом формировать в

ней микрообъемы с различными температурными и силовыми параметрами МП.

Однако на данный момент практически нет исследований, посвященных изучению реализации механизма структурной неустойчивости в градиентной по химическому составу матрице композиционного материала. Целью настоящей работы является исследование структуры и свойств композиционного материала с градиентной структурно-неустойчивой матрицей на основе никелида титана.

Материалы и методика эксперимента

Композиционный материал готовили методом порошковой металлургии, включающим спекание каркаса из порошка карбида титана состава Ti–15 wt%С (TiC_{0.7}) с последующей пропиткой никелидом титана эквивалентного состава. В качестве элемента создающего градиентность выбрано железо, поскольку в сравнении с другими элементами увеличение концентрации железа в никелиде титана приводит к значительному снижению температур и смене последовательности МП [4,5], что позволяет эффективно воздействовать на термосиловые параметры МП при превращении *B2* фазы в мартенситную уже при малом количестве легирующего элемента.

Порошок железа марки ПЖР в количестве 1, 3, 5 и 6 wt% добавляли в порошок карбида титана, проводили перемешивание в шаровой мельнице, затем навески этой смеси подвергали прессованию с давлением 150 МПа. Заготовки спекали в вакууме не ниже 10^{–2} Па при температуре 1550°C в течение 3 h. При таких режимах спекания пористость каркасов карбида титана составляла 31–32 объемных процента независимо от количества железа в каркасе. В вакууме не ниже 10^{–2} Па при температуре 1350°C в течение 10 min проводили пропитку каркасов никелидом титана. После пропитки соотношение весовых долей каркаса TiC и матрицы из

TiNi составило 60:40. Образцы для испытаний вырезали из полученных заготовок электроэрозионным способом и проводили окончательную полировку алмазной пастой.

Структурный фазовый анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ1 (излучение $\text{CuK}\alpha$) при комнатной температуре. Температурные интервалы мартенситных превращений в матрице композиционного материала определяли по закономерностям температурной зависимости электросопротивления. Прочностные свойства композиционного материала определяли по величине критического напряжения разрушения при нагружении образцов по схеме трехточечного изгиба на испытательной машине „INSTRON-1185“.

Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурные исследования показали, что спеченные каркасы TiC имеют кубическую гранцентрированную решетку с параметром 0.43146 ± 0.00003 nm. Параметр решетки (рис. 1, *a*) и полуширины рентгеновских дифракционных пиков практически не меняются при увеличении количества вводимого железа. На дифрактограмме образца TiC wt% Fe (рис. 2, *a*) дополнительно наблюдаются слабые дифракционные пики, кото-

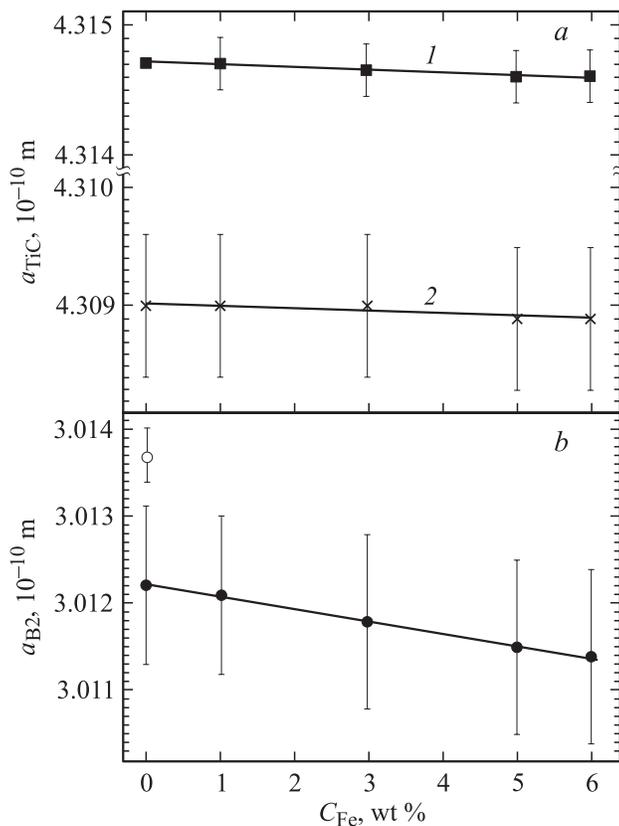


Рис. 1. Зависимости параметров элементарных ячеек карбида титана (*a*) и никелида титана (*b*) в спеченных каркасах TiC + Fe (1) и композиционных материалах (TiC–TiNi) + Fe (2) от концентрации железа.

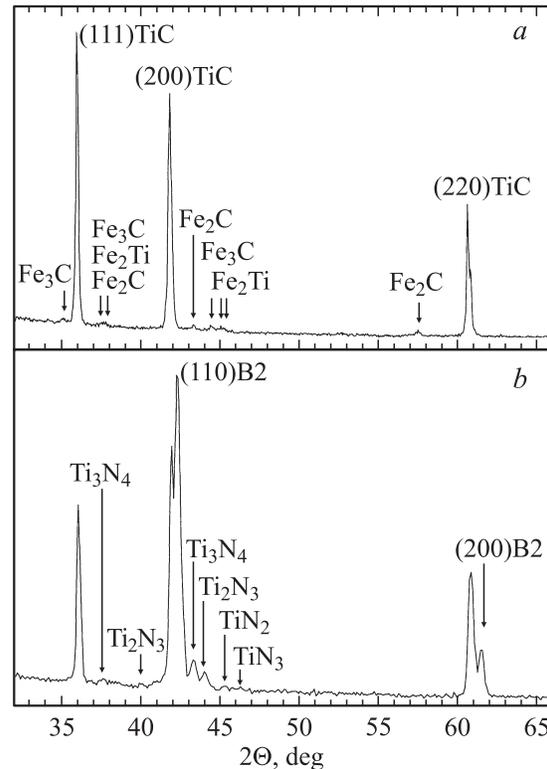


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм спеченного каркаса TiC + 6 вес.% Fe (*a*) и композиционного материала TiC–TiNi + 6 вес.% Fe (*b*).

рые могут принадлежать фазам на основе железа: Fe_2Ti , Fe_2C и Fe_3C . Эти фазы образуются при химическом взаимодействии железа с карбидом титана при спекании каркаса, и их объемная доля не превышает 5%.

После пропитки каркасов, наряду с рефлексами основных фаз TiC и TiNi со структурой B2, наблюдали дифракционные рефлексы, принадлежащие интерметаллидам с избыточным содержанием никеля (рис. 2, *b*): Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 , Ni_3Ti . Суммарная объемная доля этих фаз составляет около 8%. Соединения железа, имеющиеся в каркасе до пропитки, здесь не обнаружены, что скорее всего обусловлено их растворением в связке композиционного материала.

При охлаждении матрица испытывает мартенситное превращение. Об этом свидетельствуют результаты измерения удельного электросопротивления сплавов, представленные на рис. 3. Немонотонное изменение хода кривой $\rho(T)$ при охлаждении и нагреве материала и образование петли гистерезиса свидетельствуют о реализации в данном температурном интервале мартенситного превращения [4,5]. По мере увеличения содержания железа наблюдается расширение петли гистерезиса кривой $\rho(T)$ и смещение ее в область низких температур (рис. 3). Такое поведение температурных зависимостей электросопротивления можно объяснить образованием микрообъемов матрицы с температурами мартенситного превращения ниже, чем в основном объеме матрицы.

Образование таких микрообъемов с различными температурами мартенситных превращений становится возможным в результате растворения железа в локальных объемах матрицы, и она становится градиентной по химическому составу, а, следовательно и по свойствам относительно температур мартенситных превращений.

Во всех полученных твердых сплавах после пропитки каркаса TiC никелидом титана наблюдается увеличение полуширин дифракционных рефлексов карбида титана (в среднем в 2 раза по отношению к полуширине дифракционных рефлексов TiC до пропитки) (рис. 4, *a*) и их смещение в сторону больших углов дифракции. Значение параметра a_{TiC} понижается до 0.4309 nm и практически не зависит от содержания в нем железа (рис. 1, *a*). Так как в карбиде титана имеется существенная зависимость параметра решетки от соотношения титана и углерода [6], то скорее всего уширение рефлексов обусловлено вариацией химического состава TiC_x в локальных микрообъемах, а уменьшение параметра решетки свидетельствует об уменьшении средней величины X с 0.7 до 0.6. Таким образом, в процессе пропитки каркаса TiC никелидом титана происходит диффузия углерода из карбида титана в матрицу и образование карбидных частиц отличного от исходного состава $TiC_{0.7}$ при его взаимодействии с титаном матрицы. При этом последняя в свою очередь отклоняется от исходного стехиометрического состава в сторону обогащения никелем, что приводит к понижению температур мартенситного превращения в ней (рис. 3) и уменьшению параметра элементарной ячейки $B2$ -фазы (рис. 1, *b*). Увеличение содержания железа в композиционном материале приводит к незначительному уменьшению параметра элементарной ячейки $B2$ -фазы (рис. 1, *b*). При этом происходит существенное уширение дифракционных рефлексов $B2$ -фазы с большими суммами индексов плоскостей, а полуширины рефлексов плоскостей с малыми суммами индексов остаются неизменными (рис. 4, *b*). Используя методику анализа и разделения вкладов в физическое

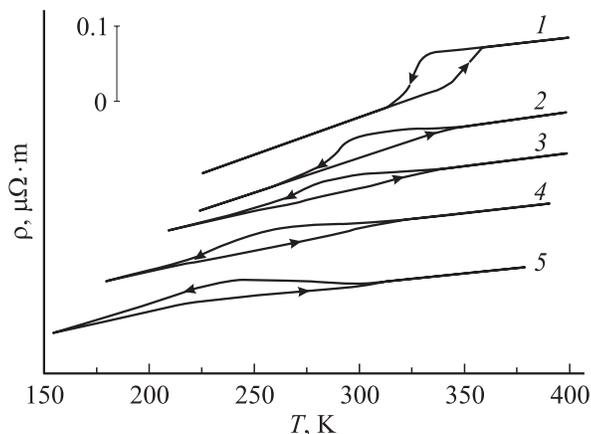


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления при охлаждении и нагреве Ti–50.0 at.% Ni (1) и композиционных материалов TiC–TiNi (2), TiC–TiNi + 1 вес.% Fe (3), TiC–TiNi + 3 wt.% Fe (4), TiC–TiNi + 6 wt.% Fe (5).

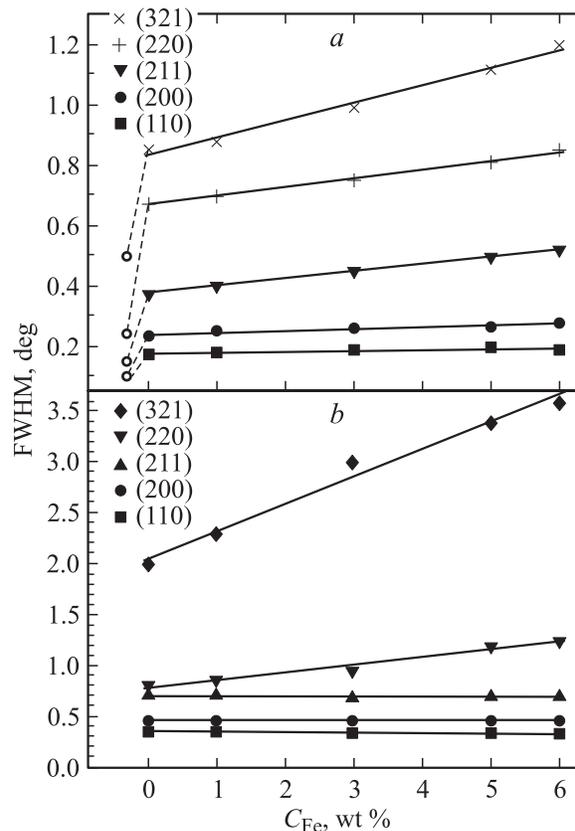


Рис. 4. Зависимости полуширин рентгеновских дифракционных рефлексов карбида титана (*a*) и никелида титана (*b*) в композиционных материалах (TiC–TiNi) + Fe от концентрации железа (○ — значения для спеченного каркаса TiC).

уширение дифракционных рефлексов, обусловленное микроискажениями и кристалличностью [7], основанную на построении интерполяционных графиков в координатах $[(\beta \cos \theta)/\lambda]^2 - [(\sin \theta)/\lambda]^2$, где β — полуширина рефлекса в радианах, получили, что как в TiC, так и в TiNi уширение рефлексов после пропитки обусловлено в основном наличием микроискажений кристаллических решеток. Квадратичная зависимость интерполяционных графиков выбрана потому, что форма дифракционных рефлексов как в карбидной, так и в $B2$ -фазах ближе к гауссовой, чем к лоренцевой. На рис. 5 показана зависимость величины микроискажений кристаллических решеток TiC и TiNi от содержания вводимого в карбидный каркас железа. Можно видеть, что в полученных образцах без добавки железа значение $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ составляет $1.1 \cdot 10^{-3}$ для фазы $B2$ и $0.9 \cdot 10^{-3}$ для карбида титана. При увеличении содержания железа в композиционном материале величины микроискажений возрастают как в TiC, так и в TiNi, причем в никелиде титана более значительно.

Возможны две основные причины, проводящие к наличию широких дифракционных пиков и появлению микроискажений. Первая из них связана с возникновением термических напряжений при охлаждении компози-

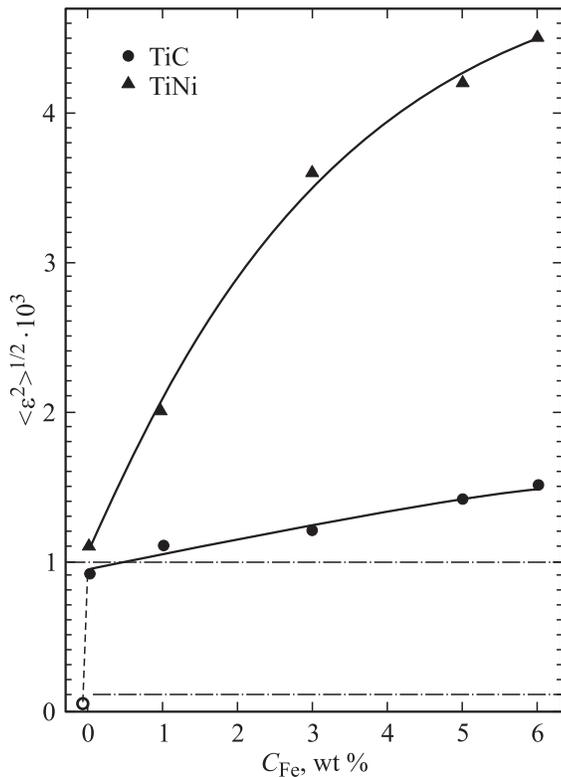


Рис. 5. Зависимость величины микроискажений в TiC и TiNi фазах композиционного материала (TiC–TiNi) + Fe от концентрации железа (о — значение для спеченного каркаса TiC).

онного материала от температуры отжига, вторая — с градиентностью химического состава TiC и TiNi фаз.

Для оценки возможного вклада первой из причин использовали метод расчета термических напряжений возникающих вследствие различного коэффициента термического расширения (КТР) основных фаз композиционного материала, описанный в [8]. Для оценки уровня напряжений параметры взяты из литературы [6,9]. Расчетная величина термических напряжений на границе карбид–связка при охлаждении от температуры отжига 400°С до комнатной составляет 100–160 МПа, и тогда средняя величина микродеформации равна 10^{-3} в связующей фазе и $0.1 \cdot 10^{-3}$ в карбиде титана (штрихпунктир на рис. 5). Поскольку вводимое в малом количестве железо может дать лишь незначительное изменение КТР матрицы, то этот фактор не может быть причиной существенных термических напряжений в обеих фазах.

Сравнивая экспериментальные значения микроискажений (ε_1) с расчетными величинами термических микроискажений (ε_2), полученными выше (штрихпунктир на рис. 5), видим, что для фазы B2 образца, не содержащего железа $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2$, а для карбида титана $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2$, т.е. в TiNi со структурой B2 термические микронапряжения могут играть основную роль в искажении решетки, в то время, как для карбида большая ширина рентгеновских линий обусловлена его градиентностью при образовании частиц с различным содержанием углерода; т.е. с учетом

существенной диффузии углерода из карбида титана в матрицу во время пропитки, можно считать, что ε_1 в карбиде титана является результатом вариации параметра решетки a_{TiC} . Таким образом, микроискажения в решетке TiC прежде всего могут быть связаны с формированием микроградиентных областей карбида титана различного компонентного состава и в меньшей степени со статическими искажениями решетки.

Увеличение концентрации железа (рис. 5) не оказывает существенного влияния на величину микродеформации в карбиде титана, в то время как для матрицы наблюдается заметный рост величины $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (почти в 4 раза). Поэтому можно считать, что в B2-фазе микроискажения могут быть обусловлены как термическими напряжениями, так и формированием микроградиентных областей различного компонентного состава, причем в большей степени. Наблюдаемое незначительное уменьшение параметра элементарной ячейки B2 (рис. 1, b), которое также наблюдается при легировании никелида титана железом [4], свидетельствует о растворении железа в матрице, а наблюдаемое при этом расширение температурного интервала МП в область низких температур (рис. 3) служит подтверждением его неравномерного распределения и образования градиентной B2-структуры, что в конечном итоге и приводит к заметному росту величины микроискажений матрицы композиционного материала с увеличением концентрации железа в ней.

Механические свойства таких градиентных композиционных материалов должны отражать эти изменения

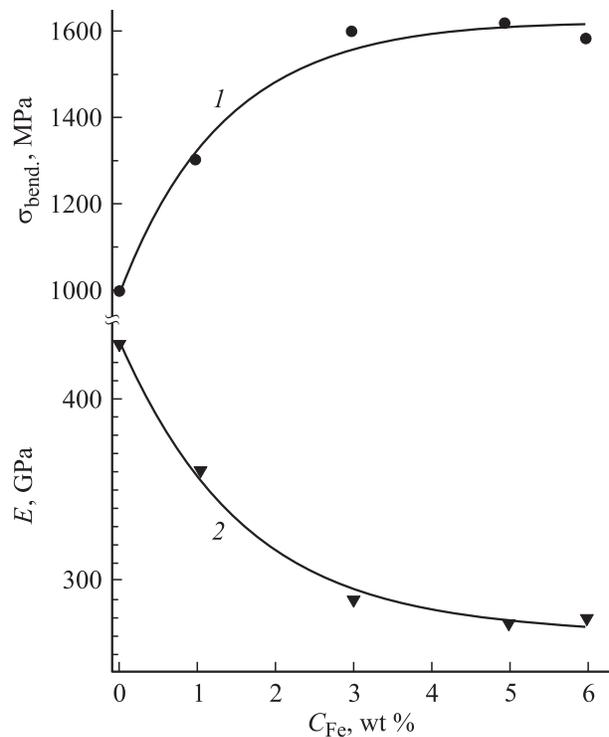


Рис. 6. Зависимость предела прочности при изгибе (1) и модуля упругости (2) от концентрации железа в композиционных материалах (TiC–TiNi) + Fe.

в структуре материала. Следует ожидать, в частности, что при комнатной температуре прочностные свойства композиционных материалов, легированных железом, будут выше, чем в исходном TiC–TiNi вследствие образования градиентной матрицы B2 с широким диапазоном температур мартенситного превращения и с большой вариацией напряжений мартенситного сдвига. Действительно, как видно из рис. 6, напряжение разрушения при изгибе композиционных материалов увеличивается с ростом концентрации железа, при этом величина модуля упругости уменьшается. Повышение прочности до разрушения может быть объяснено тем, что рост концентрации железа в матрице приводит к формированию градиентных микрообъемов в ней, которые обладают широким спектром напряжений релаксации пиковых нагрузок возникающих в композиционном материале при деформировании.

Заключение

Вводимое при спекании карбидного каркаса железо не изменяет стехиометрический состав карбида титана, а лишь приводит к образованию соединений Fe₂Ti, Fe₂C, Fe₃C.

Пропитка карбидных каркасов сопровождается интенсивной диффузией углерода с образованием дополнительных частиц TiC. При этом карбид титана неравномерно обедняется по углероду, а в связке формируются интерметаллиды Ni_mTi_n с избыточным содержанием никеля.

Легирование композиционного материала железом приводит к росту микроискажений в структуре B2 в 4 раза, что может быть связано с формированием градиентной по составу матрицы тройной системы Ti–Ni–Fe.

Рост предела прочности и одновременный рост деформации до разрушения и понижение модуля упругости, при увеличении содержания вводимого в каркас железа обусловлены образованием в матрице композиционного материала градиентных микрообластей с B2-структурой, способных к эффективной релаксации пиковых напряжений при нагружении композиционного материала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-17755), Минатома РФ (проект № 3.10-44), CRDF (проект PRNEGRANT REC-016).

Список литературы

- [1] Кульков С.Н., Полетика Т.М., Чухломин А.Ю. и др. // Порошковая металлургия. 1984. № 8. С. 88–92.
- [2] Кульков С.Н., Полетика Т.М., Панин В.Е. // Порошковая металлургия. 1983. № 7. С. 54–59.
- [3] Mari D., Dunand D.C. // Metall. and Materials Trans. 1995. Vol. 26A. P. 2833–2847.
- [4] Саввинов А.С., Хачин В.Н., Сивоха В.П. // Изв. вузов. Физика. 1983. № 7. С. 34–38.

- [5] Хачин В.Н., Пушкин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- [6] Кипарисов С.С., Уманский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 216 с.
- [7] Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 366 с.
- [8] Gurland J. // Trans. ASM. 1958. Vol. 50. N 4. P. 1063–1071.
- [9] Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. // Никелид титана и другие сплавы с эффектом „памяти“. М.: Наука, 1977. 180 с.