

Валерій Лазарюк

ОСОБЛИВОСТІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕННЯ ТВЕРДОГО СПЛАВУ (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al

Проведено комплексне дослідження та аналіз закономірностей високотемпературного окислення твердих сплавів (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al у інтервалі температур 1173 – 1393 К на повітрі з метою виявлення взаємозв'язків між кінетичними характеристиками приросту маси та структурою, морфологією, фазовим та хімічним складом окалини. Пошаровим рентгенофазовим аналізом у зовнішньому шарі окалини на зразках найбільш жаростійкого сплаву із 24 (мас.%) Ni-Cr виявлено, крім основної фази рутилу TiO_2 , також оксиди хрому Cr_2O_3 та ніобію Nb_2O_5 . Підшар окалини із оксидами титану, хрому та ніобію характеризувався високою щільністю та низькою пористістю. Виявлено, що утворення оксидів хрому та ніобію у окалинні приводить до інтенсифікації спікання рутильної окалини та уповільнення процесу утворення оксикарбідної фази $Ti(C_xO_y)$ у внутрішньому окисленому шарі, що суттєво зменшує швидкість окислення сплавів.

Ключові слова: карбід титану, твердий сплав на основі карбіду титану, високотемпературне окислення, окалина, дифузія.

Вступ. Тверді сплави на основі карбіду титану переважають стандартні тверді сплави WC-Co та WC-TiC-Co за жаростійкістю, що робить їх перспективними матеріалами для виготовлення різального інструменту для обробки металів із високою швидкістю різання, конструкційних деталей вузлів тертя, деталей твердооксидних паливних елементів, плазмових металокерамічних покриттів та інструментів зварювання тертям [1-4]. Жаростійкість твердих сплавів на основі карбіду титану підвищують легуванням карбідної складової та металевої зв'язки. З

цією метою в сплави вводять карбіди металів V-ої групи періодичної таблиці, а також хром, кремній та алюміній [5-7].

У даній роботі з метою виявлення особливостей високотемпературного окислення сплавів (Ti,Nb)C-Ni-Cr-Al проведено комплексне дослідження закономірностей зміни структури, морфології, фазового та хімічного складу окалини.

Матеріали та методи дослідження

Для дослідження використано сплави із постійним вмістом легуючої добавки карбіду ніобію і дисперсної добавки нітриду алюмінію та різним вмістом нікель-хромової зв'язки 10, 18, 24 мас.% при постійному співвідношенні Ni : Cr = 3 : 1 [5].

Зразки для дослідження отримували за технологією порошкової металургії, що включала мокре розмелювання протягом 72 годин, холодне пресування та спікання у вакуумі. Для досліджень використовували шліфовані циліндричні зразки висотою 10 мм та діаметром 8 мм.

У вихідному стані мікроструктура сплавів дрібнозерниста із середнім розміром зерен 0,7-1,0 мкм. Металографічним та мікрорентгеноспектральним методами аналізу встановлено наявність кільцевої структури карбідних зерен. В центрі зерен розміщений карбід титану, а по периферії - твердий розчин карбідів титану, ніобію та хрому. Металічна зв'язка є твердим розчином титану, хрому та ніобію на основі нікелю. Рентгенівським аналізом в структурі сплаву виявлені наступні фази (Ti, Nb)C, Ni, Cr₇C₃ [5].

Дослідження жаростійкості сплавів проведено за приростом маси зразків, які досліджували методом термогравіметричного аналізу на приладі "Деріватограф-1500Q" в ізотермічних умовах на повітрі при температурах 1173K, 1223 K, 1273 K, 1393 K протягом шести годин.

Структуру окалини досліджували на поперечних та "косих" шліфах, а також на її зламах. Рентгенофазовий аналіз окремих шарів окалини проводили на дифрактометрі "ДРОН-4" в монохроматичному Cu-K_α випромінюванні. Дослідження структури окалини та фактографічний аналіз її зламу проводили на оптичному мікроскопі МИМ-10, мікроскопі

мікротвердоміра ПМТ-3 та растрових електронних мікроскопах “Camscan 4DV” та РЕМ-106И. На скануючих електронних мікроскопах виконували також мікрорентгеноспектральний аналіз окалини. Вимірювання мікротвердості проводили на приладі ПМТ-3 при навантаженні на індентор 50 та 100 г.

Кінетика окислення

Кінетичні криві окислення сплавів показані на рисунку 1.

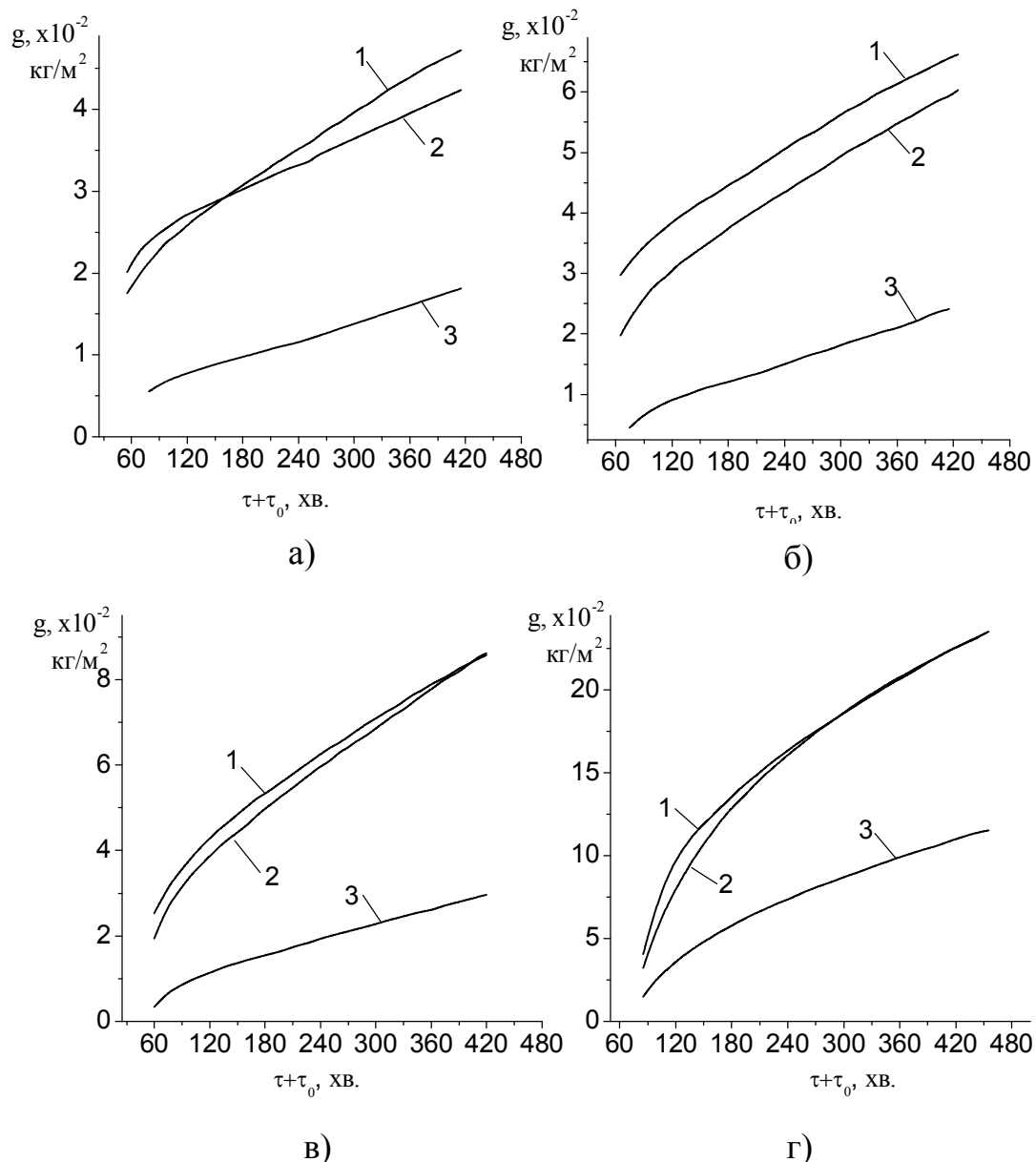


Рисунок 1. Залежність питомого приросту маси g сплавів (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al із вмістом Ni-Cr зв'язки 1 - 10, 2 - 18; 3 - 24 мас.% від тривалості нагріву $\tau + \tau_0$ при температурах 1073 К (а), 1173 К (б), 1273 К (в) та 1393 К (г).

Питомий приріст маси окислених зразків g (10^{-2} kg/m^2) при

температурах 1173-1393 К найменший у сплаву з 24 % Ni-Cr зв'язки і не перевищує при температурах 1273 К та 1393 К за шість годин відповідно $2,97 \cdot 10^{-2}$ кг/м² та $11,4 \cdot 10^{-2}$ кг/м². Для порівняння, питомий приріст маси компактних зразків карбіду титану та сплаву марки ТН-20 за шість годин [4, 8] становив відповідно при температурі 1273 К – $3,7 \cdot 10^{-2}$ кг/м² та $8,0 \cdot 10^{-2}$ кг/м², а при температурі 1393 К – $11 \cdot 10^{-2}$ кг/м² та $22 \cdot 10^{-2}$ кг/м². Отримані результати показали вищу стійкість до високотемпературного окислення досліджуваного сплаву за промисловий аналог – сплав ТН-20 (TiC-Ni-Mo).

Кінетика окислення протягом перших 1,5-2 годин добре описується логарифмічним рівнянням, а далі лінійним. Після 3 годин окислення для опису залежностей також було використано параболічне рівняння [9].

Таблиця 1.

Константа швидкості окислення (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al сплавів k_3 , мг²·хв²/см⁴

Вміст Ni-Cr зв'язки, % (мас.)	Температура окислення, К			
	1173	1223	1273	1393
10	0,0393	0,0962	0,2076	1,347
18	0,0567	0,0923	0,2307	1,392
24	0,0133	0,0193	0,0267	0,349

Порівняння констант швидкості окислення сплавів із різним вмістом Ni-Cr зв'язки показує відмінність швидкості окислення сплавів із 10 та 18 % Ni-Cr зв'язки та сплаву із 24 % Ni-Cr (таблиця 1). Швидкість окислення сплаву із 24 % Ni-Cr зменшується при 1273 К та 1393 К, у 8,21 та 3,92 рази [5].

Позірна енергія активації у температурному інтервалі 1173 – 1273 К дорівнює 218, 174 та 86 кДж/моль, відповідно для сплавів із 10, 18 та 24 %(мас.) Ni-Cr зв'язки [9]. В температурному інтервалі 1273-1393 К значення енергії активації становили 218, 220 та 316 кДж/моль, відповідно для сплавів із 10, 18 та 24 %(мас.) Ni-Cr зв'язки [9]. Позірна енергія активації при температурі 1393 К для сплаву із 24 %(мас.) Ni-Cr зв'язки на

відміну від сплаву із 10 %(мас.) Ni-Cr зв'язки збільшується у порівнянні із температурним інтервалом 1173-1273 К в 3,6 рази, що вказує на зміну механізму процесу окислення.

Структура, склад та морфологія окислених шарів

Оцінка жаростійкості сплавів на основі карбідів металів тільки за величиною питомого приросту маси зразків не показує реальну картину процесу окислення, оскільки крім збільшення маси зразка, що обумовлено утворенням оксидів, відбувається зменшення його маси за рахунок видалення газоподібних продуктів окислення. Тому важливим є дослідження зміни товщини окалини та її структури.

Металографічними дослідженнями поперечних та косих зрізів зразків виявлено [5], що структура окалини на даних сплавах складається з зовнішнього *I* та внутрішнього *III* окислених шарів, див. рис. 2. Така структура є типовою для високотемпературного окислення карбіду титану. При тривалій витримці у окалині за ознаками кольору, пористості, мікротвердості, фазового та хімічного складу також виділено проміжний шар *II* (рис.2).

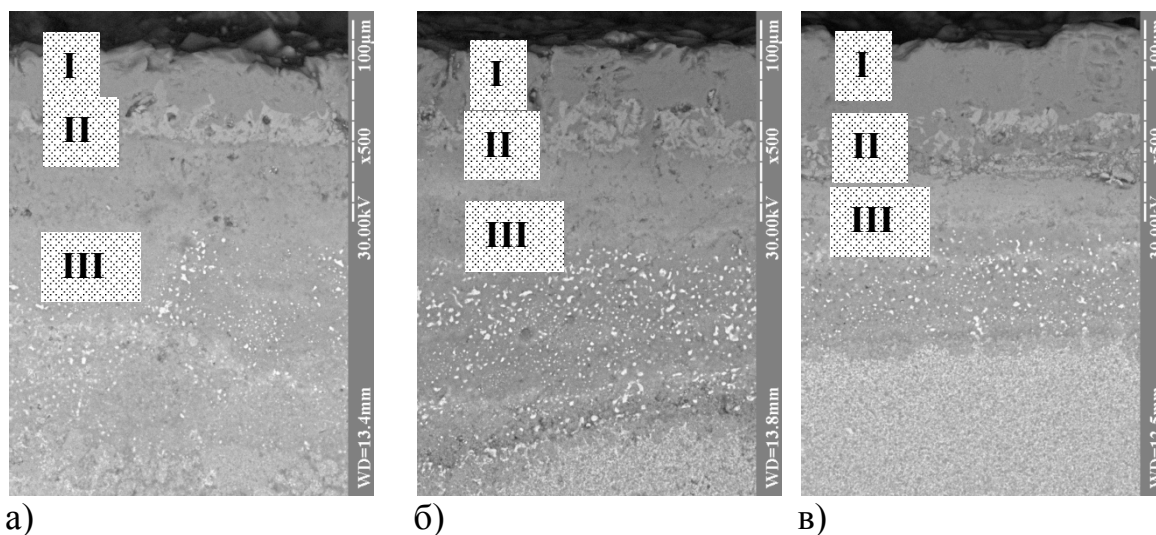


Рисунок 2. Поперечний зріз окалини на сплавах (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al з 10 (а), 18 (б) та 24 (в) %(мас.) Ni-Cr. Температура окислення 1393 К, тривалість окислення 6 годин.

Основною складовою окислених шарів є діоксид титану TiO_2 (рутил). Особливістю внутрішнього шару є наявність фаз перехідного складу TiO_{2-x} та твердого розчину на основі нікелю. З метою дослідження фазового складу поверхні сплаву окисленого при 1393 К було проведено пошаровий

рентгенівський аналіз, таблиця 2.

Виявлено, що зовнішній окислений шар утворює також складний оксид титану та нікелю NiTiO_3 , а проміжний підшар є багатофазною оксидною системою з наступними фазами: TiO_2 , Ti_2O_3 , NiTiO_3 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3 . Із збільшенням вмісту Ni-Cr зв'язки до 18-24 мас.% у окаліні з'являється оксид хрому Cr_2O_3 .

Вимірювання мікротвердості показали вищі середні значення зовнішнього окисленого шару, ніж внутрішнього, відповідно 8,4–10,8 ГПа та 5,2–7,9 ГПа, що відповідає мікротвердості рутилу у окаліні [11]. На окремих точкових ділянках мікротвердість підвищується до 12,1-13,5 ГПа, що близько до мікротвердості компактного діоксиду титану 12-16 ГПа [12].

Таблиця 2.

Фазовий склад окислених шарів (температура 1393 К, тривалість 6 годин)

Окислений шар	Вміст Ni-Cr зв'язки, мас. %		
	10	18	24
Зовнішній (поверхня)	TiO_2 , NiTiO_3	TiO_2 , NiTiO_3	TiO_2 , NiTiO_3
Проміжний підшар	TiO_2 , Ti_2O_3 , Nb_2O_5 , NiTiO_3	TiO_2 , Ti_2O_3 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3	TiO_2 , Nb_2O_5 , Ti_2O_3 , Cr_2O_3
Внутрішній (межа з проміжним підшаром)	TiO_{2-x} , Ni , TiO	TiO_{2-x} , Cr_2O_3 , Ni , Nb_2O_5 ,	TiO_{2-x} , Cr_2O_3 , TiC , Ni , Ti_2O_3 , Nb_2O_5
Основа зразка	$(\text{Ti}, \text{Nb})\text{C}$, Ni , Cr_7C_3	$(\text{Ti}, \text{Nb})\text{C}$, Ni , Cr_7C_3	$(\text{Ti}, \text{Nb})\text{C}$, Ni , Cr_7C_3

Найвищу мікротвердість 10-12 ГПа у всіх сплавів виявлено у проміжного шару, у ньому також немає металоподібних виділень та у його фазовому складі спостерігаються оксиди Nb_2O_5 , Cr_2O_3 . Даний шар формується після 2-4 годин окислення.

На рис. 3 показано залежність структури та товщини окислених шарів від вмісту нікель–хромової зв'язки та температури окислення при тривалості

витримки 6 год. З підвищенням температури загальна товщина окалини на всіх сплавах зростає, і при 1273 К складає 85 мкм для сплаву з 10%(мас.) Ni-Cr, 45 мкм для сплаву з 18 % Ni-Cr та 35 мкм для сплаву з 24 % Ni-Cr, відповідно при 1393 К: 210, 170 та 155 мкм. З підвищенням вмісту нікель-хромової зв'язки у сплаві з 10 % до 24 % загальна товщина окалини зменшується при усіх досліджених температурах окислення, при цьому значно зменшується товщина внутрішнього окисленого шару при 1273 К у 1,3–1,8 рази, а при 1393 К у 1,7–2 рази. Структура зовнішнього окисленого шару усіх сплавів є подібною, проте його товщина з підвищенням вмісту зв'язки збільшується, що свідчить про зростання ролі дифузії іонів металів до окислюючої атмосфери. Основною відмінністю окалини на різних сплавах є товщина внутрішнього окисленого шару.

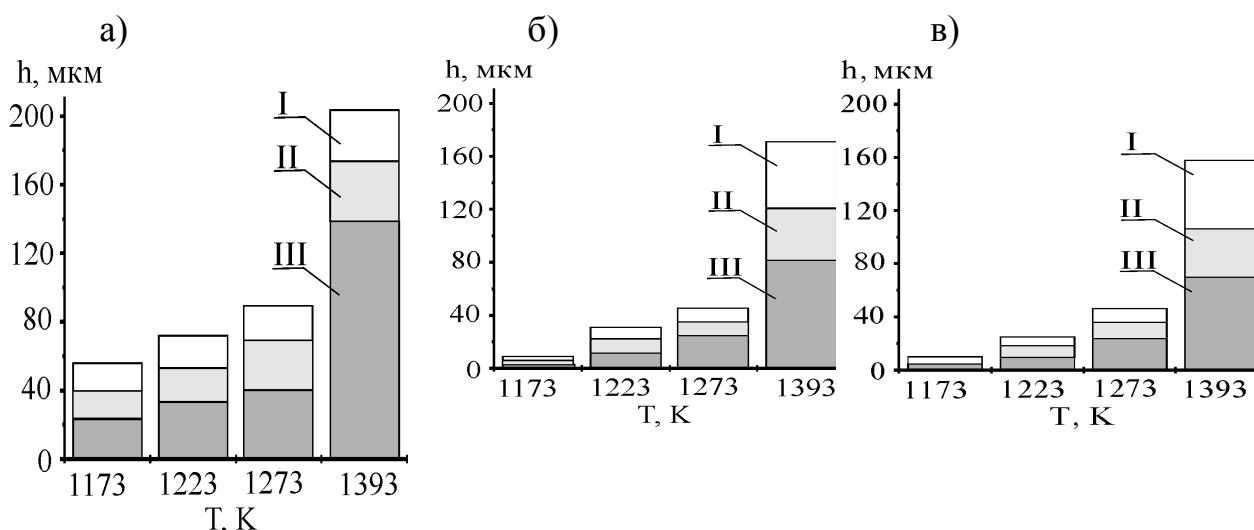


Рисунок 3. Будова та товщина окалини на сплавах (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al із вмістом Ni-Cr зв'язки, (мас. %): а) 10; б) 18; в) 24. Тривалість окислення – 6 год.

I, II – зовнішній шар, II – проміжний підшар, III – внутрішній шар.

У внутрішньому окисленому шару спостерігається структура оксикарбідного каркасу, яка за ознаками фазового контрасту серцевини окислених карбідних зерен нагадує вихідну структуру карбідної основи. Особливістю виявленої структури на межі розділу окалина - сплав є окислені карбідні зерна титану та ніобію (див табл.2, рис.3, табл. 3) або їх конгломерати, що оточені оксидами компонентів сплаву та округлими металоподібними включеннями на основі Ni, Ti та Nb (див. табл.1, рис. 3, табл. 3). Характер структури внутрішнього окисленого шару також

показує особливості розподілу металічної зв'язки між карбідними зернами та їх конгломератами, рис. 2.

У внутрішньому шарі нікель присутній у металоподібних округлих включеннях (рис. 2, табл. 3). Дослідження границі розділу окалини-сплав підтверджує те, що окислення починається в першу чергу з металів зв'язки, оксиди яких на границі розділу окалини – сплав розміром 4-8 мкм, оточують неокислені карбідні зерна (рис.4).

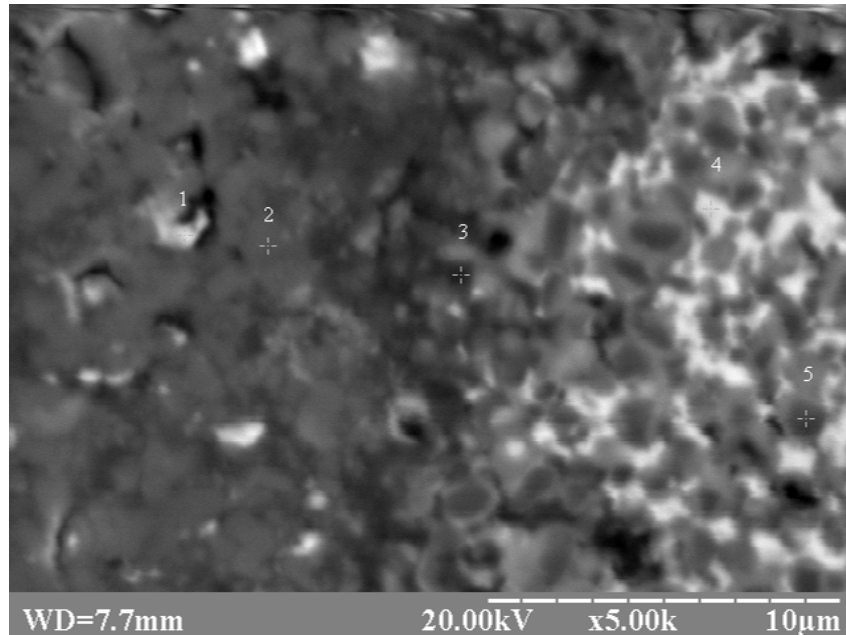


Рисунок 4. Границя розділу окалини–сплав (у структурі сплаву: біла фаза – металічна зв'язка, темна та сіра фаза – карбідні зерна) на сплаві (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al з 18 мас.% Ni-Cr. Температура окислення 1393 К, тривалість 6 годин.

Особливістю окислення металокерамічних сплавів є різні механізми окислення їх тугоплавкої та металічної фаз та формування окалини. Окислення металічної фази, що є твердим розчином компонентів сплаву на основі нікелю, починається з температур близько 500 °С. Окислення карбіду титану значно інтенсифікується вище 800-900 °С [2, 6]. В результаті дифузії іонів титану та металів зв'язки у перші години окислення утворюється більше 50% зовнішнього шару окалини над вихідною поверхнею [7].

Таблиця 3.

Результати МРСА в окремих фазах сплаву на границі розділу окалини–сплав на рис. 4

	1 - мет. включ.	2 - сіра фаза, ок.	3 - темна фаза, ок.	4 - звязка, біла фаза	5 - зерно, темна фаза
Ti	11,17	21,79	30,62	24,92	41,90
Nb	8,52	13,48	5,45	9,99	3,54
W	8,80	1,81	3,21	6,16	3,71
Ni	34,02	1,64	1,52	41,17	6,78
Cr	0,66	0,90	1,10	1,59	0,71
Al	0,12	0,24	0,91	0,22	0,33
Fe	1,07	0,11	0,03	1,07	0,17
O	33,82	53,81	54,19	12,02	33,21
C	1,82	0,22	2,99	2,86	3,66

Особливості механізму окислення (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al сплавів

Окислення карбіду титану відбувається через розчинення кисню в його кристалічній ґратці та утворення оксикарбідних фаз $Ti(C_xO_y)$, кількість яких збільшується з ростом температури [8, 13]. При подальшому окисленні карбідів титану та ніобію спостерігається виділення CO [15]. Головними компонентами окислених шарів досліджуваних сплавів є діоксид титану та оксикарбідні фази титану (табл.2).

Окислення карбідів хрому відбувається за механізмом, у якому відсутня стадія утворення оксикарбідних фаз. Спочатку відбувається розчинення кисню в карбіді хрому, а далі окислення проходить за найбільш імовірними реакціями з виділенням металічного хрому та оксидів вуглецю [6].

Виділення газів CO та CO₂ приводить до руйнування суцільних окислених шарів та утворенні пористості, що є причиною зменшення жаростійкості металокерамічних сплавів на основі карбідів. З іншого боку утворення пористості також є характерною особливістю окислення титану та його сплавів внаслідок переважаючої дифузії титану до зовнішньої поверхні [7, 15].

Мікрорентгеноспектральний аналіз, проведений на межі розділу шарів, що виявлені на зламі зразку сплаву з 24 мас.% нікель-хромової зв'язки (рис. 5), дозволив виявити характер міжфазової взаємодії у окислених шарах (табл. 4). На межі розділу внутрішній окислений шар – сплав виявлено підвищену концентрацію хрому. Виявлена підвищена концентрація хрому 19,56 ат.% (табл. 4) у внутрішньому окисленому шарі сплаву з 24 мас.% зв'язки у 3 рази більша, ніж у основі сплаву, та у 2-2,5 рази більша, ніж концентрація хрому у такому ж шарі сплавів з 10 та 18 мас.% зв'язки. Це добре узгоджується з результатами робіт по дослідженню жаростійкості бінарних сплавів титану та хрому. У таких сплавах порогове значення концентрації хрому, що різко підвищує їх жаростійкість, становить 18% [2].



Рисунок 5. Злам окалини на сплаві (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al з 24 мас.% Ni-Cr. Температура окислення 1393 К, тривалість шість годин.

Згідно існуючих уявлень про механізм окислення металів у бінарних сплавах, компонент з великим спорідненням до кисню окислюється по внутрішньому фронту зони окислення ще в металічній фазі [7, 16]. Підвищення концентрації металу з великим спорідненням до кисню сприяє переходу його оксиду розподіленого в матричному металі у компактний та суцільний шар. Так, при підвищенні концентрації хрому до 11-20 % у Ni-Cr сплавах швидкість окислення різко зменшується, а окалина утворюється з паралельних шарів оксидів NiCr_2O_4 та Cr_2O_3 .

Таблиця 4.

Розподіл елементів Ti, Nb, Ni, Cr, Al в поверхневому шарі сплаву з 24 мас.% нікель-хромової зв'язки після шести годин окислення при 1393 К (точки аналізу згідно рис. 5).

Області аналізу	Концентрація елементів, ат.%				
	Ti	Nb	Ni	Cr	Al
Зовнішній окислений шар, т.4	94,11	0,32	2,12	0,38	3,07
Внутрішній окислений шар, т.3	81,02	0,19	9,17	6,84	2,78
Внутрішній окислений шар, т.2	69,75	8,46	0,55	19,56	1,68
Основа сплаву, т.1	52,48	7,16	32,82	6,86	0,69

Відомо, що при введенні 2-6 мас.% хрому до карбіду титану, приріст маси зразків в температурному інтервалі 650-1400 °С зменшується [2, с.265], а максимальна стійкість до високотемпературного окислення карбіду титану спостерігається при вмісті 5% Cr [2, с.261]. При цьому показано, що збільшення вмісту хрому приводить до зменшення товщини внутрішнього шару та сприяє покращенню зчеплення його з основою. Даний результат підтверджено у роботі [3], у якій показано, що при введенні 5-20 мас.% Cr₃C₂ у сплав TiC-Co швидкість його окислення зменшується. У роботі [17] виявлено, що окислення покриттів (Ti,Cr)N на початкових стадіях при 900 °С контролюється дифузією титану та кисню через щільний шар оксиду хрому. Утворення складних оксидів хрому та титану у внутрішній частині окалини виявлено також авторами робіт з дослідження високотемпературного окислення сплавів Ti(C,N)-Ni-Cr [18]. Утворення оксиду хрому також виявлено в окаліні досліджуваних сплавів [19].

Відомо [20], що катіони з валентністю 3 і вище дифундують в рутилі по міжвузловому механізму, що включає одночасний рух міжвузлового катіону титану Ti⁴⁺ (Ti³⁺) та катіону домішки. Катіони хрому Cr³⁺ збільшують кількість міжвузлових катіонів Ti⁴⁺ титану в TiO₂ [21]. При цьому підвищується кількість кисневих вакансій [20], дифузія яких є лімітуючою стадією при спіканні рутилу [6, 7]. Таким чином, збільшується швидкість спікання зовнішнього шару рутилу та формується

спечений проміжний шар на основі оксидів титану, хрому та ніобію. При цьому експериментальні кінетичні дані після трьох годин окислення описуються параболічним законом (рис.1, табл.1). Енергія активації, розрахована з параболічних констант швидкості окислення, збільшується до 316 кДж/моль, що близько до енергії активації дифузії кисню або титану в рутилі [22].

Формування у окалині досліджуваного сплаву щільного спеченого шару на основі оксидів титану, хрому та ніобію зменшує дифузію титану та кисню, що уповільнює утворення, головним чином, внутрішнього окисленого шару. Зменшення парціального тиску кисню у внутрішньому окисленому шарі приводить до зміни термодинамічної рівноваги та швидкості реакцій на межі окалини із основою сплаву та до зменшення швидкості утворення оксикарбідних фаз титану.

Отже, підвищення жаростійкості досліджуваних сплавів на основі карбіду титану при збільшенні у ньому вмісту нікель-хромової зв'язки відбувається в результаті інтенсифікації спікання окалини, формування дифузійного бар'єрного шару з оксидів титану, хрому та ніобію та зменшення швидкості утворення оксикарбідних фаз на границі розділу окалина-сплав.

Література

1. Самсонов Г.В., Воронкин М.А., Линников А.П., Локтионов В.А. Безвольфрамовые твердые сплавы на основе двойных карбидов. II. Исследование физико-механических свойств сплавов // Порошковая металлургия. – 1976. – №12. – С.37-41.
2. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. – К:Изд. АН УССР, 1960. – 500с.
3. Hinnuber J., Rüdiger O. und Kinna W. Über die Oxidation von Karbidlegierungen für Hochtemperaturzwecke // Plansee Seminar "De Re Metallica", 1955, P.142-163.
4. Пугач Э.А., Лавриненко Л.Н., Филипченко С.И. Окисление сплавов на основе карбида титана // Порошковая металлургия. – 1990. – N5. – С.63-68.
5. Лазарюк В.В. Розробка та дослідження жаростійких безвольфрамових твердих сплавів (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al: Автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.16.06. – НТУУ "КПІ", – Київ, 2004. – 20 с.

6. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. – К: Наук. думка, 1981.–192с.
7. Войтович Р.Ф., Головкин Э.И. Високотемпературное окисление титана и его сплавов – К: Наук. думка. – 1984. – 256с.
8. Жилиев В.А., Любимов В.Д., Швейкин Г.П. Механизм фазовых превращений при окислении TiC на воздухе // Неорганические материалы. –1974. – №10. – С.47-52.
9. Бодров В.П., Бодрова Л.Г., Лазарюк В.В. Залежність кінетичних характеристик керметів на основі карбідів титану та ніобію від вмісту нікель-хромової зв'язки // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. – 2000. – Вип.4. – С.30-34.
10. Lavrenko V.A., Glebov L.A., Pomitkin A.P., Protsenko T.G. High-temperature oxidation of titanium carbide in oxygen. Oxidation of Metals. – 1975. –№9(2). – P.171-179.
11. Чуприна В. Г. Изучение процесса окисления никелида титана II. Фазовый состав окарины // Порошковая металлургия. – 1989. – №6. – С.57-61.
12. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. – М.: Металлургиздат, 1978. –478с.
13. Belucci A., Gozzi D., Latini A. Overview of the TiC/TiO₂ (rutile) interface // Solid State Ionics. – No 172. – 2004. – P. 369-375.
14. Аскарлова Л.Х., Жилиев В.А. Високотемпературное окисление карбидов ванадия и ниобия при пониженных давлениях воздуха // Журнал неорганической химии. –1994. –Том 39, №7. –С.1105-1108.
15. Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов. – М.:Металлургия, 1970. – 320с.
16. Окисление металлов. Т.1. Теоретические основы. Под ред. Ж.Бенара. – М: Металургия, 1967. – 499с.
17. Lee K.H., Jung S.J., Lee J.J., Park C. High-temperature oxidation behaviors of (Ti_{1-x}Cr_x)N coatings // J. Mat. Sci. Lett. – 2002. Vol. 21. – P.423-425.
18. Qingqing Yang, Weihao Xiong
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838810017317> - cor0005.
19. Shiqi Li et al. Early high temperature oxidation behaviour of Ti(C,N)-based cermets in air // Corrosion Science . – 2010. – Vol. 52, Issue 10. – P.

3205-3211.

20. Hoshino K., Peterson N.L., Wiley C.L. A study of oxygen self-diffusion on the c-direction of rutile using a nuclear technique // J.Phys.Chem. Solids. –1981. –N46. – P.1397-1411.

21. Baumard J.F., Tani E. Electrical properties and defect structure of rutile slightly doped with Cr and Ta // J. Solid State Chem. –1980. –32, №1.– P.105–113.

22. Sasaki J., Peterson N.L. Hoshino K. Tracer impurity diffusion in single crystal rutile (TiO_{2-x}) // J. Phys. Chem. Solids. – 1985. – No 46. – P.1267-1284.

Valeriy Lazaryuk

**PECULIARITIES OF HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF
(Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al CERMET**

The paper presents the research of high temperature oxidation (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al cermets carried out at temperatures of 1173 to 1393 K in air. The interrelations between the weight gain, structure, morphology and phase composition of scale and oxidation mechanism were shown. The layered XRD analysis of scale for the most heat resistive cermet with the 24 (wt.%) Ni-Cr has revealed the presence of the chromium oxide Cr_2O_3 and niobium oxide Nb_2O_5 , in addition to base rutile phase TiO_2 , in sublayer of outer layer scale. The sublayer of scale was characterised by the high density and low porosity. It have been observed that the apperance of the chromium and niobium oxides between outer and inner scale layers leads to the intensification of sintering of rutile and decreases the rate of oxycarbide phase $\text{Ti}(\text{C}_x\text{O}_y)$ formation in inner oxidised layer, that results in the decreased oxidation rate of cermet.

Key words: *titanium carbide, TiC-based cermet, high temperature oxidation, scale, diffusion.*