

Список литературы

1. С. Р. Liang, Н. R. Gong. Fundamental influence of hydrogen on various properties of α -titanium. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010). P.3812-3816.
2. А.А. Пупышев. Тлеющий разряд по Гримму. Физические основы, исследование. Аналитика и контроль. Т. 11 (2007). С.74-130.
3. V.N. Kudiiarov, L.V. Gulidova, N.S. Pushilina, A.M. Lider Application of Automated Complex Gas Reaction Controller for Hydrogen Storage Materials Investigation. Advanced Materials Research. Vol. 740(2013). P. 690-693.
4. П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. Водород и несовершенства структуры металла. Metallurgia. 1979.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ИНИЦИИРУЕМОСТЬ СВС-ПРОЦЕССА В ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ «КАРБИД ТИТАНА-ТИТАН»

М.Г. КРИНИЦЫН^{1,2}

¹ Томский политехнический университет

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: krinmax@gmail.com

INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON INITIATION OF SHS PROCESS IN "TITANIUM CARBIDE - TITANIUM" SYSTEM

M.G. KRINITSYN^{1,2}

¹ Tomsk Polytechnic University

² Institute of Strength Physics and Materials Science

E-mail: krinmax@gmail.com

Annotation. The possibility of expanding the concentration range of titanium content during SHS process in powder mixtures "titanium - carbon" was investigated. SHS modes such as stratified combustion and thermal explosion were considerate.

Введение. Проблема порошков металлов и сплавов, пригодных для использования в аддитивных технологиях, является в настоящее время ключевой, в особенности для Российской промышленности. Собственные производства товарных металлических порошковых материалов, адаптированных для применения в аддитивных технологиях, в России отсутствуют, а товарные порошки зарубежных фирм практически недоступны из-за высокой стоимости либо использование их в производстве экономически нецелесообразно. Большой практический интерес представляют износостойкие покрытия на титановые сплавы, широко применяемые в авиакосмической технике. Цель нанесения покрытий – предотвращение схватывания, которое часто наблюдается в контактных парах титана практически со всеми металлическими материалами [1]. Для получения качественных износостойких покрытий на титан и его сплавы широко используется порошковая наплавка.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет получать металлические порошки в промышленных масштабах. Порошки,

полученные этим способом, обладают высоким качеством при низкой себестоимости. Однако композиций порошков, которые возможно синтезировать с помощью СВС, не так много, а концентрационный интервал содержания компонентов в этих композициях достаточно узкий. Для расширения концентрационного интервала может быть использована предварительная механическая активация (МА) порошковых смесей.

Материалы и методики. В работе использовался порошок титана, полученный дроблением титановой губки – ТПП-8 (ТУ 1791-449-05785388-99, частицы <160 мкм), а также углеродная сажа марки П-803 (ГОСТ 7827-74, размер частиц <0,1 мкм). Композиционный порошок с расчетным (в предположении образования стехиометрического карбида титана) содержанием связки от 30 до 60 об.% был получен послойным горением на воздухе прессовок из не подвергнутой предварительной механоактивации порошковой смеси титана и сажи. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. Сразу после прохождения фронта горения, полученный спек СВС продукта охлаждали в воде. Для четырех составов, на которых реализуется СВС без предварительной МА реакционных смесей (30, 40, 50 и 60 об.% Ti), были измерены максимальные температуры T_2 и скорости движения фронта реакции v (скорости горения).

Механическая активация реакционной смеси из титана и сажи проводилась в планетарной шаровой мельнице АГО – 2 с водяным охлаждением [2]. Активировались порошковые смеси с расчетным содержанием связки 60 – 90 об.% Ti. Продолжительность процесса МА составляла 5 с. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см³. Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 грамм, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 400 м с⁻² (40 g). Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами заполнялись аргоном. После МА образцы выгружались из барабанов в боксе с аргоновой атмосферой.

Продукты синтеза были исследованы на оборудовании центра коллективного пользования ИФПМ СО РАН: проводили рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-7, Со K_α излучение) и исследование металлографических шлифов методом оптической металлографии (AXIOVERT-200MAT Zeiss, Германия).

Результаты и обсуждение. Рентгенофазовый анализ полученных СВС продуктов показал, что в образцах с расчетным содержанием связки 30 и 40 об.% связка отсутствует полностью, при этом параметр решетки карбида титана в этих образцах ниже табличного значения для карбида титана TiC, что говорит о том, что в образцах образуется нестехиометрический карбид титана. Карбид титана TiC_x имеет широкую область гомогенности. Содержание углерода в карбиде при температурах в окрестности температуры плавления титана на двойной равновесной диаграмме изменяется от эквиатомного состава (стехиометрический коэффициент $X = 1$) до $X = 0,5$. Так как все исследованные нами реакционные смеси имеют избыток титана, то карбид титана во всех случаях должен иметь нестехиометрический состав в соответствии с равновесной диаграммой.

Характер зависимости максимальной температуры и скорости горения прессовок из не активированных смесей титана и сажи от расчетного содержания титановой связки в СВС композите приведен на рис. 1. Очевидно, что с увеличением содержания инертной связки скорость горения и максимальная температура горения уменьшаются. Следует отметить, что максимальная температура горения для образцов с расчетным содержанием связки 60 об.% близка к минимально возможной тем-

пературе запуска СВС-процесса. Используя линейную зависимость максимальной температуры горения от содержания титановой связки, полученную эмпирически (рис. 1), можно вычислить, что минимальная температура, допустимая для инициации СВС-процесса, достигается в образцах с 63 об.% содержания связки. Таким образом, при расчетном содержании связки 63 об.% и выше, инициирование процесса послыонного горения порошковых смесей без дополнительной обработки невозможно.

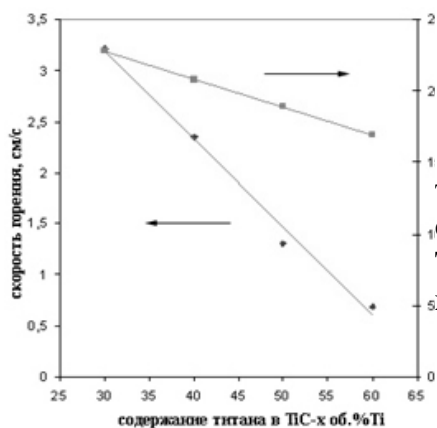


Рисунок 1 - Зависимость максимальной температуры и скорости горения Тi-С смесей от расчетного содержания Тi связки в ТiС+Тi композите (в предположении стехиометричности ТiС)

Уже при проведении синтеза образцов с расчетным содержанием связки 60 об.% наблюдалась нестабильность в инициации процесса – не всегда удавалось запустить волну горения. Поскольку содержание связки в этом случае близко к критически допустимому, то даже небольшие неоднородности порошковых смесей могут приводить к локальному превышению допустимого содержания титана и, соответственно, к невозможности протекания послыонного горения. При проведении СВ-синтеза образцов того же состава, но предварительно активированных, послыонное горение проходит стабильно. При этом максимальная температура горения смесей выше зафиксированной температуры для не активированной смеси.

В ходе активации из исходных частиц порошка образуются композитные агломераты, превосходящие исходные частицы по размеру и состоящие из чередующихся слоев исходных компонентов, вследствие чего повышается общая плотность смеси и увеличивается площадь контакта титана и углерода. Также в процессе МА повышается поверхностная энергия активируемых порошков [3, 4], что повышает их химическую активность и способствует протеканию реакции синтеза.

Таким образом, благодаря МА удалось расширить концентрационный интервал содержания титановой связки вплоть до расчетного значения 75 об.%. При дальнейшем увеличении титановой связки, не смотря на предварительную механическую активацию порошков, не удалось инициировать процесс СВС.

Синтез порошков с расчетным содержанием связки более 75 об.% был произведен в режиме теплового взрыва (ТВ) предварительно активированной и разогретой порошковой смеси. В данном режиме удалось синтезировать порошковые смеси с содержанием титановой связки вплоть до расчетного значения 90 об.%. Структура синтезированных порошков с 60 и 90 об.% титановой связки приведена на рис. 2. В образцах с 60 об.% связки четко видны светлые карбидные зерна, тогда как в образцах с 90 об.% связки выделить карбидные зерна гораздо сложнее, однако в структуре композита не наблюдается структурных элементов, характерных для чистого титана.

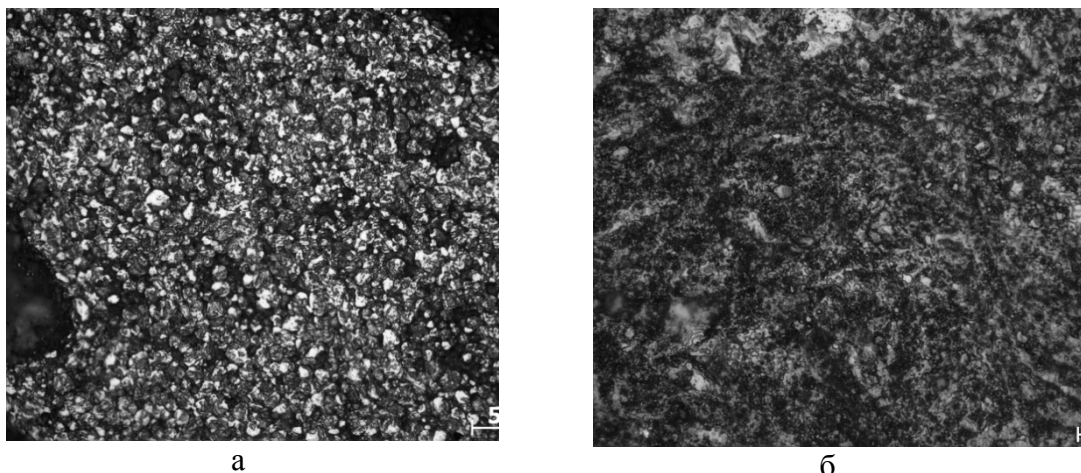


Рисунок 2 - Структура СВС композиционных порошков с расчетным содержанием титановой связки 60 об.% (а) и 90 об.% (б)

Таким образом, нами было установлено, что синтез композиционных порошков «TiC – Ti» возможен в интервале от 30 до 90 об.% связки. Схематически возможные способы синтеза приведены на рис. 3. Дальнейшее увеличение содержания титановой связки нецелесообразно, поскольку получающиеся композиты «TiC – Ti» содержат мало карбидных частиц и по своим физическим свойствам практически не отличаются от чистого титана.

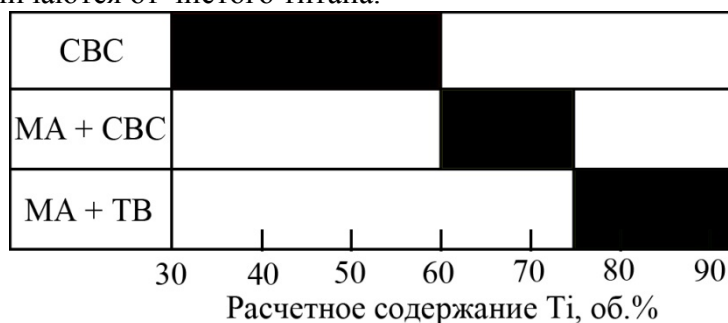


Рисунок 3 - Способы синтеза порошковых композитов «TiC – Ti»

Выводы. СВС в режиме послойного горения без предварительной МА реакционных смесей «титан – углерод» может быть инициирован при содержании титановой связки в полученном композите вплоть до 60 об.%. С помощью МА реакционных смесей «титан – углерод» возможно инициировать СВС вплоть до 75 об.% содержания связки. Для механически активированных смесей с содержанием инертной связки выше 75 об.% СВ-синтез также возможен, но в режиме теплового взрыва.

Список литературы

1. Чечулин Б.Б., Ушков С.С., Разуваева И.И., Гольдфайн В.Н. Титановые сплавы в промышленности. Л. «Машиностроение» (Ленинградское отделение). 1977. 248с.
2. А.с. №975068 (СССР). Аввакумов Е.Г., Поткин А.Р., Самарин О.И.. Планетарная мельница. Бюллетень изобретений, 1982. №43.

3. М. А. Корчагин, Н. З. Ляхов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез механически активированных смесей // Химическая физика, 2008, т.27, №1, с. 73-78.
4. Криницын М.Г., Прибытков Г.А., Корчагин М.А. СВС композиционные порошки «TiC – титановая связка» для наплавки и напыления // Инновационные технологии и экономика в машиностроении : сборник трудов VI Международной научно-практической конференции, Юргинский технологический институт. – Томск: ТПУ, 2015 – С. 90-94.