

СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «ТИТАН – КАРБИД ТИТАНА», ПРИМЕНИМЫХ В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

М.Г. Кринуцын, аспирант

Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)-12-34-56

E-mail: krinmax@gmail.com

Композиционные материалы и покрытия со структурой из дисперсных твердых частиц, заключенных в металлическую матрицу (связку), обладают уникальным сочетанием твердости, прочности, пластичности и износостойкости при абразивном износе и в контактных парах. Характерным примером таких материалов являются инструментальные твердые сплавы, получаемые спеканием порошковых смесей из дисперсных карбидов и металлической связки. Хорошо известно, что физико-механические и триботехнические свойства композиционных материалов и покрытий помимо свойств дисперсных включений и металлической связки во многом определяются структурой (объемная доля, дисперсность и морфология упрочняющей фазы).

Известно, что титан и его сплавы обладают низкой износостойкостью из-за склонности к схватыванию в контактных парах практически со всеми металлическими материалами [1]. Для повышения износостойкости деталей, подвергающихся интенсивному износу, широко применяются покрытия, наносимые на изнашиваемые поверхности наплавкой или напылением. Для получения «толстых» износостойких покрытий на титан и его сплавы используется порошковая наплавка, причем состав порошковой присадки подбирают таким образом, чтобы получить композиционное покрытие, имеющее структуру матричного композита с дисперсными включениями частиц тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов) в титановой матрице. Наибольший интерес в качестве твердой и тугоплавкой упрочняющей фазы в металломатричных композитах на основе титана представляет карбид титана. Для наплавки композиционных покрытий «TiC-Ti» обычно используются механические смеси порошков титана, карбида титана и графита в различных сочетаниях [2-5]. Однако, это не всегда позволяет достичь необходимой однородности смеси. Кроме того, в процессе наплавки образуется ванна расплава, что, в случае использования механической смеси порошков, приводит к образованию неоднородной структуры.

В настоящей работе исследована структура и фазовый состав композиционных порошков, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) в порошковых смесях титан – углерод. Данные порошки также пригодны для применения в трехмерной печати изделий, но только после дополнительных обработок.

На рис. 1 приведены рентгенограммы с порошков, синтезированных в аргоне и на воздухе, а в таблицах 1 и 2 – результаты расшифровки рентгенограмм. Рентгенофазовый анализ показал, что фактическое содержание титановой связки, рассчитанное по сумме интенсивностей рентгеновских линий, во всех СВС продуктах значительно меньше значений, рассчитанных в предположении образования карбида титана эквимолярного состава (табл.1,2). Кроме этого было установлено, что во всех случаях параметр решетки карбида титана значительно меньше, чем известное значение 0,4327 нм для карбида эквимолярного состава [6].

Для композитов, синтезированных в аргоне, наиболее вероятной причиной этого отличия параметра решетки является образование нестехиометрического карбида. Согласно равновесной диаграмме двойной системы титан – углерод карбид титана TiC_x имеет широкую область гомогенности. Содержание углерода в карбиде при температурах, близких температуре плавления титана на двойной равновесной диаграмме изменяется в интервале значений X от 1 до 0,5.



Рис. 1. Рентгенограммы СВС-порошков $TiC_x + Ti$, синтезированных в аргоне (а) и на воздухе (б). Расчетное (при $X=1$) содержание титановой связки: 1 - 30об.%, 2 - 40об.% 3 - 50об.%, 4 - 60об.%.

Таблица 1

Содержание фаз в СВС продуктах, синтезированных в аргоне, параметр решетки а карбида титана TiC_x и значение стехиометрического коэффициента X, рассчитанное по параметру решетки

Расчетный фазовый состав СВС порошков	Фактическое содержание фаз, %		a, nm	X [6]
	TiC_x	Ti		
$TiC+30 \text{ об\% Ti}$	100	-	0,4320	0.71
$TiC+40 \text{ об\% Ti}$	95,5	4,5	0,4310	0.58
$TiC+50 \text{ об\% Ti}$	93,5	6,5	0,4302	< 0.53
$TiC+60 \text{ об\% Ti}$	75,4	24,6	0,4299	< 0.53

На рис. 2 представлена морфология композиционных порошков, синтезированных в аргоне из реакционных смесей с различным содержанием титана. Порошковый продукт синтеза, не содержащий титановой связки (рис. 2а), представляет собой сростки карбидных зерен или отдельные крупные частицы. Структура СВС продуктов, содержащих титановую связку (рис. 2б, 2в, 2г), более дисперсная, причем дисперсность зависит от фактического содержания связки.

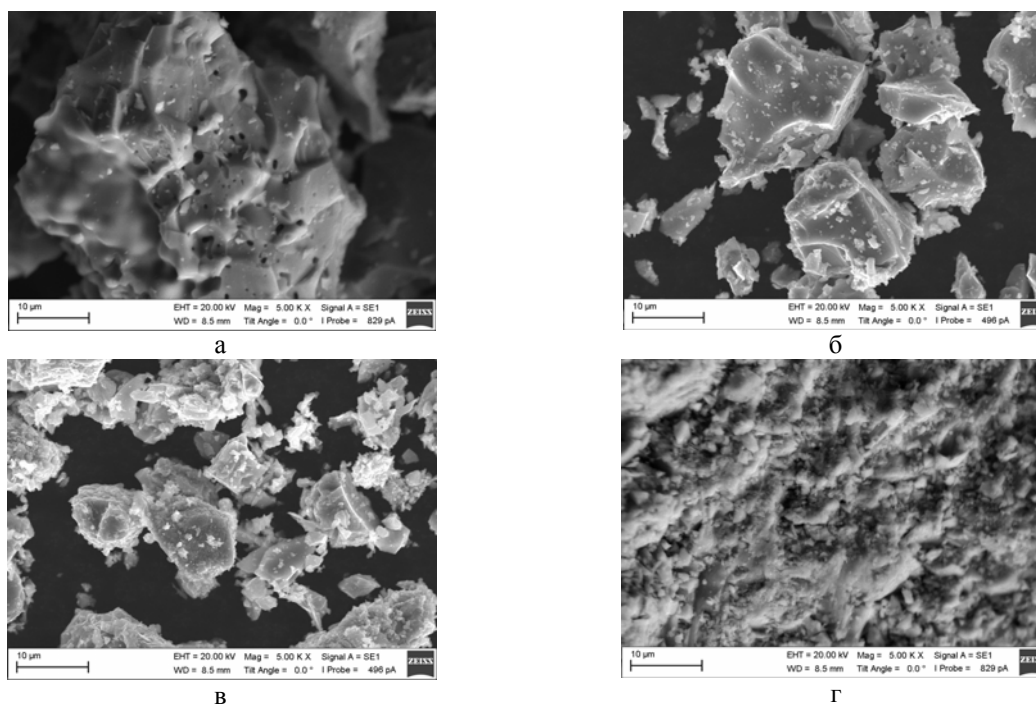


Рис. 2. Морфология СВС продуктов, синтезированных в аргоне, с различным расчетным (фактическим) содержанием титановой связки (об%): а) – 30 (0); б) – 40 (4,5); 50 (6,5); 60 (24,6).

Ранее, на спеченных порошковых материалах «титан – карбид титана», было показано [7], что при спекании в системе «титан-углерод» наблюдается усадка. В результате усадки снижается пористость материалов, причем, чем больше углерода, тем ниже пористость. В данном случае порошок получается дроблением СВС-спеков, при этом, чем больше углерода в составе смесей, тем крупнее получается СВС-порошок, что коррелирует с предыдущими результатами.

Морфология изменяется от угловатой к более округлой с увеличением содержания связки. Это обусловлено тем, что в образцах с малым расчетным содержанием связки, в результате СВС образуются порошки, совсем не имеющие связки и, соответственно, полностью состоящие из карбида титана. Это связано с тем, что карбид титана имеет широкую область гомогенности и находится в стабильном состоянии при составах от эквимоного TiC до $TiC_{0,5}$. При избытке титана, термодинамически более выгодным является состояние с меньшим объемом, что в данном случае соответствует образованию не-

стехиометрического карбида титана. Металлографические шлифы удовлетворительного качества удалось получить только на порошках, содержащих титановую связку (рис. 3). Из сравнения изображений на рис. 3 можно сделать вывод о том, что скорость охлаждения после завершения синтеза не влияет на структуру продуктов синтеза. По-видимому, формирование структуры (рост карбидных зародышей и срастание смежных частиц) происходит только в жидкой фазе во фронте реакции и в узкой зоне позади фронта и завершается в момент кристаллизации. Последующие диффузионные процессы в твердой фазе уже не влияют на структуру даже при относительно медленном охлаждении продуктов синтеза.

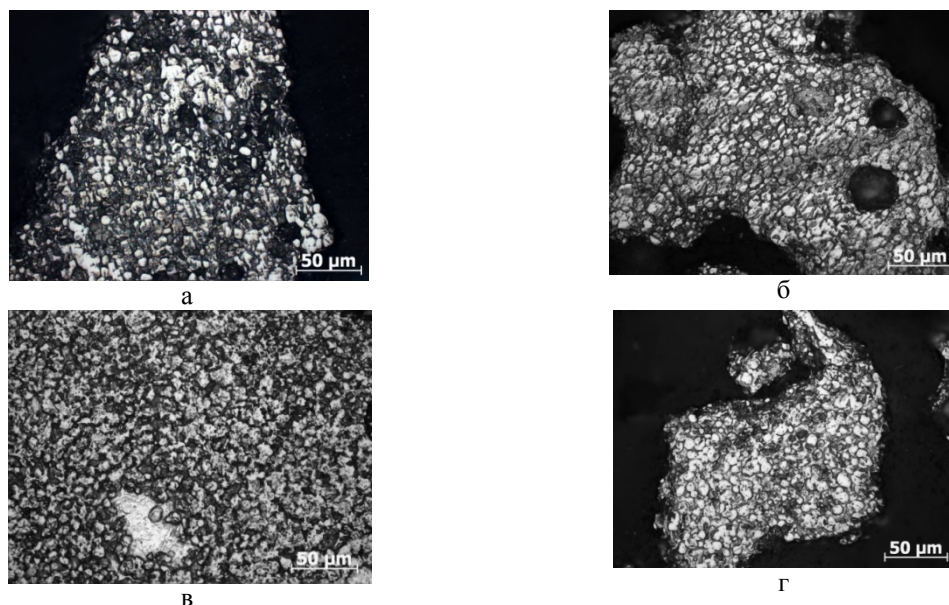


Рис. 3. Структура СВС композиционных порошков TiC+Ti, синтезированных в аргоне (а,в) и на воздухе с закалкой в воду (б,г). Расчетное (фактическое) содержание титановой связки (об. %): (а,б) – 50 (6,5); (в,г) – 60 (24,6).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при расчете состава смеси титана и углерода для проведения СВС, необходимо учитывать, что в условиях избыточного содержания титана будет образовываться карбид нестехиометрического состава, что, в свою очередь, приведет к уменьшению фактического содержания связки в образцах, по сравнению с расчетным.

Структура продуктов синтеза не зависит от скорости их охлаждения после процесса синтеза. Это говорит о том, что структура порошков формируется в жидкой фазе во фронте горения и в узкой области за фронтом. Синтез при этом целесообразнее проводить в аргоне, с целью предотвращения образования оксидов в материале.

Литература.

1. Zwickler Ulrich. Titan und Titanlegierungen. 1974. Springer-Verlag, 717 p.
2. Hamedy M.J., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J.. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment. Optics and lasers in engineering. 2011, vol. 49, pp 557-563.
3. ZHANG Ke-min, ZOU Jian-xin, LI Jun, YU Zhi-shui, WANG Hui-ping. Surface modification of TC4 alloy by laser cladding with TiC+Ti powders. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010, vol. 20, pp 2192-2197.
4. Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovski M.G., Krivizhenko D.S., Losinskaya A.A., Lenivtseva O.G. Structure of surface layers obtained by atmospheric electron beam cladding of graphite-titanium powder mixture on to titanium surface. Applied Surface Science. 2013, vol. 284, pp 472-481.
5. Weiping Liu, J.N. DuPont. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by Laser Engineering Net Shaping. Scripta Materialia. 2003, vol. 48, iss. 9, pp 1337-1342.
6. Современные инструментальные материалы на основе тугоплавких соединений. Сб. трудов ВНИИТС. – М.:Мет-гия, 1985, 128с.
7. Коростелева Е. Н. , Прибытков Г. А. , Стрельницкий В. Е. , Криницын М. Г. , Лучанинов А. А. , Васильев В. В. Объемные изменения и эволюция структуры при нагреве порошковых прессовок «титан – карбид титана» // Известия вузов. Физика. - 2014 - Т. 57 - №. 9/3. - С. 102-107