

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «КАРБИД ТИТАНА – СВЯЗКА Р6М5», ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА»

A.V. БАРАНОВСКИЙ¹, М.Г. КРИНИЦЫН¹, Г.А. ПРИБИТКОВ², В.В. КОРЖОВА²

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: avb47@tpu.ru

AN INVESTIGATION OF COMPOSITE POWDERS «TITANIUM CARBIDE – HIGH SPEED STEEL BINDER" PREPARED BY SPS »

A.V.BARANOVSKIY¹, M.G.KRINICYN¹, G.A.PRIBYTKOV², V.V.KORZHOVA²

¹Tomsk Polytechnic University

²Institute of Strength Physics and Materials Science

E-mail: avb47@tpu.ru

***Annotation.** The investigation of titanium carbide- HSS binder powders obtained by laminar burning self-propagating high-temperature synthesis is presented. The phase composition, microstructure and morphology of the powders obtained by crushing and size grinding of SPS sinter were discussed. It is shown, that phase composition of powder changes depending on the amount of metal binder in sinter. The grain size of carbide phase decreases with increase in metal binder value.*

Введение. Инструментальная быстрорежущая сталь Р6М5 находит широкое применение в металлообработке, являясь основной легированной сталью при изготовлении режущего инструмента, сохраняющего работоспособность до 600 °С. Другое применение стали Р6М5 - нанесение покрытий методами порошкового напыления и наплавки. Наиболее подробно исследованы свойства покрытий, наплавленных порошками Р6М5 с применением сканирующего электронного луча [1]. Показано [2,3], что при многопроходной электроннолучевой наплавке порошком Р6М5 можно получить покрытие толщиной несколько миллиметров, структура, фазовый состав, твердость и износостойкость которого регулируется вариацией режимов наплавки и последующей термообработкой.

Сталь Р6М5 является также широко применяемой связкой в металломатричных композитах на основе карбида титана. Спеченные композиты такого типа называются карбидостаялями [4] и обладают значительно более высокой твердостью и износостойкостью по сравнению, как со стальным прокатом, так и с покрытиями, нанесенными с применением стальных порошков. В связи с этим предпринимаются попытки напыления и наплавки покрытий, имеющих структуру карбидосталей, состоящих из дисперсных частиц карбида титана, равномерно распределенных в стальной связке. Наиболее широко используют лазерную наплавку металломатричных композиционных покрытий на основе карбида титана [5-7]. В подавляющем большинстве случаев наплавливали механические смеси порошка карбида титана с порошками чистых металлов или сплавов в пропорциях, обеспечивающих при расплавлении и последующей кристаллизации необходимый элементный состав металлической связки.

Перспективным представляется замена механических смесей стального и карбидного порошка композиционными порошками, гранулы которого состоят из частиц карбида титана заданной дисперсности в металлической связке необходимо-

го элементного состава. В этом случае исключается опасность сегрегации порошковых компонентов при нанесении порошкового слоя для последующего оплавления или при подаче порошковой смеси в зону наплавки. Наиболее экономичным и высокопроизводительным методом получения композиционных порошков с карбидной упрочняющей фазой следует признать методы, основанные на явлении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Физико-химические основы СВС и многочисленные примеры его применения для получения новых материалов описано в монографии [8]. Этим методом из порошковых смесей титана, углерода и инертных в тепловом отношении металлических добавок были синтезированы и исследованы композиты на основе карбида титана с различными металлическими связками: меди [9], алюминия [10], железа [11], никеля [12]. При этом были обнаружены две характерные особенности синтезированных композитов: образование нестехиометрического, дефицитного по углероду карбида титана и появление в структуре интерметаллических соединений титана с металлом связки в случаях избытка титана в реакционных смесях по сравнению с количеством, требуемым для образования эквивалентного карбида титана.

Температура горения при синтезе металломатричных композитов на основе карбида титана обычно превышает температуру плавления большинства металлических компонентов реакционной смеси, включая титан. Высокие температуры на фронте реакции и существование раствора – расплава способствуют интенсивному массообмену компонентов реакционной смеси между карбидом и связкой. Конечный фазовый и элементный состав карбида и связки определяется совокупностью термодинамических (теплота образования соединений) и кинетических факторов (коэффициенты диффузии, скорости охлаждения). В случае применения в качестве металлической связки многокомпонентных сплавов проблема получения заранее заданного элементного состава связки металломатричного композита становится еще более сложной, чем при использовании в качестве инертных добавок чистых металлов [9 -12].

В настоящей работе проведено исследование продуктов СВ-синтеза в режиме послойного горения в порошковых реакционных смесях титана, углерода и стали Р6М5. Исследован фазовый состав, микроструктура и морфология композиционных порошков, полученных дроблением и рассевом на фракции СВС спеков.

Материалы и методы. Пористые спеки СВС продукта с расчетным содержанием связки от 20 до 50 об. % были получены послойным горением цилиндрических прессовок диаметром 20 и 35 мм. из порошковых смесей титана (< 190 мкм), сажи П-803 (8 мкм) и стали ПР-10Р6М5 (< 90 мкм.). Порошок титана марки ТПП-8 содержал не менее 99,4 % основного компонента и основные примеси: железа – 0,33 %; хлора – 0,12%; кислорода – менее 0,1%. Стальной порошок содержал углерод в количестве 1%, легирующие элементы (Cr-4%; W-6,5%; Mo – 5%; V – 2%) и примеси (Si – 0,5 %; Mn – 0,55%; Ni – 0,4%). Смеси готовили сухим смешиванием порошковых навесок в течение 4 часов. Пористость прессовок составляла около 40%. Получить большую пористость не удалось по причине недостаточной прочности прессовок. Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением около 0,5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спирали.

Поверхностный слой пористых спеков СВС продукта толщиной 1 - 2 мм. удаляли, а очищенный спек дробили с рассевом на фракции. Полученные композиционные порошки были исследованы на оборудовании Центра коллективного поль-

зования «Нанотех» ИФПМ СО РАН методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-7, Буревестник, Россия), оптической металлографии (AXIOVERT-200MAT, Zeiss, Germany) и растровой электронной микроскопии (EVO 50, Zeiss, Germany).

Результаты и обсуждение

Фазовый состав продуктов синтеза. Рентгенограммы с продуктов синтеза приведены на рисунке 1. Объектом съемки были порошки дисперсностью менее 56 мкм. Режим съемки: $\text{Cu K}\alpha$ – излучение, шаг 0.05° , время экспозиции 5 сек. Идентификация фаз была проведена с использованием картотеки рентгеновских данных ASTM. Содержание фаз в СВС-композитах (таблица 1) оценивали по площади под пиками.

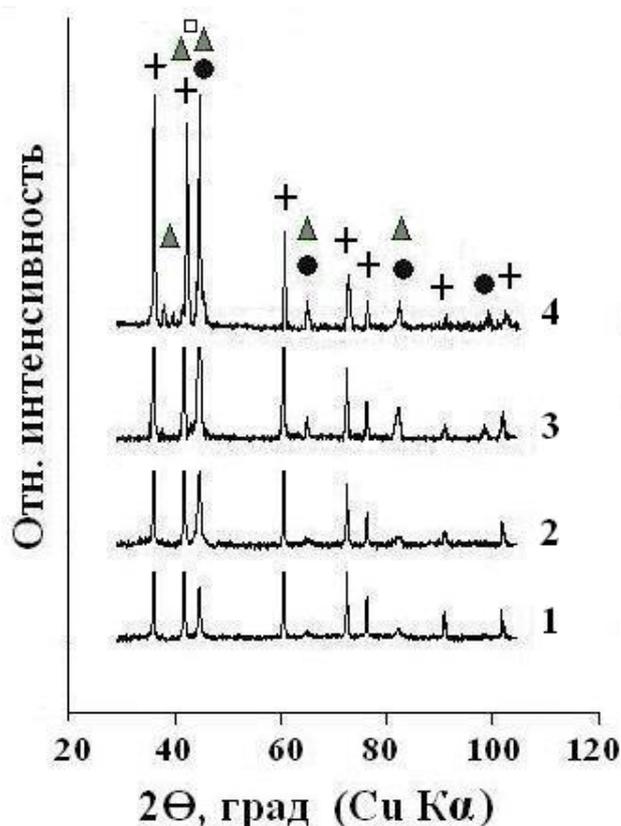


Рисунок 1 - Рентгенограммы СВС композиционных порошков $\text{TiC} + (20 \div 50)$ об. % Р6М5. Расчетное содержание связки в композитах (об. %): 1 - 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50. Обозначения: \oplus - TiC ; \bullet - $\alpha\text{-Fe}$; \square - $\gamma\text{-Fe}$; \blacktriangle - Cr_7C_3

Карбид титана во всех исследованных СВС композитах имеет параметр решетки $a = 0,4322$ нм. Это значение меньше, чем известное $a = 0,4328$ нм для карбида эквиатомного состава и может служить признаком нестехиометричности карбида титана в СВС продуктах. В таблице 1 приведен также фазовый состав исходного стального порошка. Видим, что по мере увеличения содержания стального порошка в реакционных смесях уменьшается содержание карбида в СВС продукте. При этом фазовый состав стальной связки в СВС композитах отличается от фазового состава исходного стального порошка. Связка состоит исключительно или в основном (для состава с расчетным содержанием 50%) из α -фазы. При наших условиях съемки нам

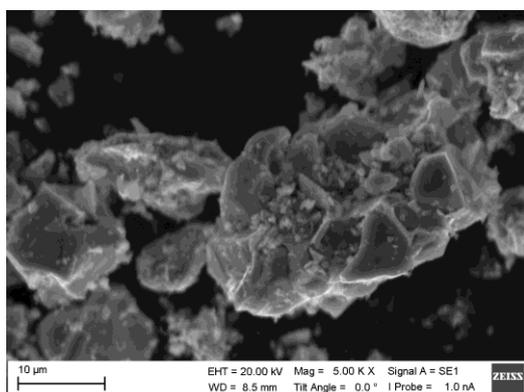
не удалось достоверно выяснить, является α -фаза ферритом или мартенситом. Мартенситного дублета или несимметричности линий α -фазы на рентгенограммах не наблюдается.

Таблица 1 - Относительное содержание (%) и параметры решеток фаз

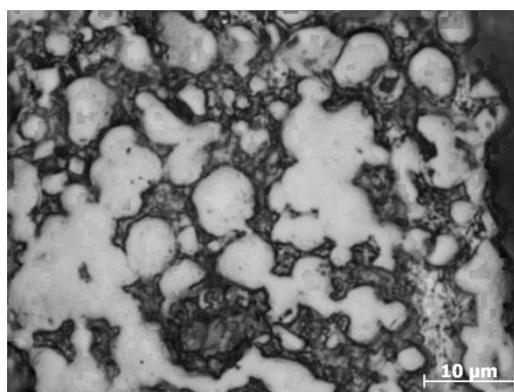
Порошки	TiC		α -Fe		γ -Fe		Cr ₇ C ₃
	%	a, нм.	%	a, нм.		a, нм.	%
СВС TiC+20%P6M5	86.0	0.4323	4.0	0.2872	-	-	
СВС TiC+30%P6M5	76.6	0.4322	3.4	0.2872	-	-	
СВС TiC+40%P6M5	61.8	0.4322	8.2	0.2873	-	-	
СВС TiC+50%P6M5	52.0	0,4322	6.7	0,2880	6.8	0,3585	4.5
ПР-10P6M5	-		71,3	0,2884	17,2	0,3640	11,4

γ - фаза (аустенит) и карбид Cr₇C₃, которые в значительном количестве присутствуют в исходном стальном порошке (таблица 1), выявлены только в СВС продукте с 50 об% стальной связки. Изменение фазового состава стальной связки, по видимому, является следствием перераспределения компонентов между карбидом титана и связкой. Отсутствие аустенита в СВС продуктах с меньшим, чем 50% содержанием связки можно объяснить легированием стальной связки титаном, который согласно двойной диаграмме железо - титан [13] сильно сужает аустенитную область.

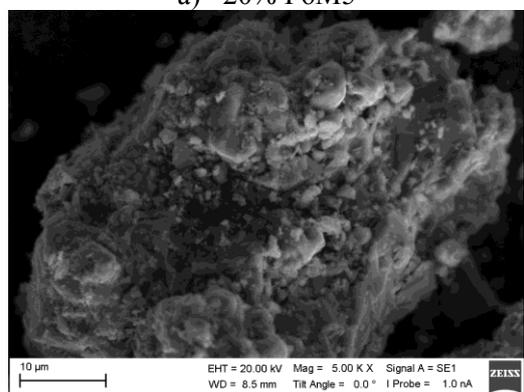
Морфология и структура продуктов синтеза. Морфология гранул композиционного порошка и их внутренняя структура приведены на рис. 2.



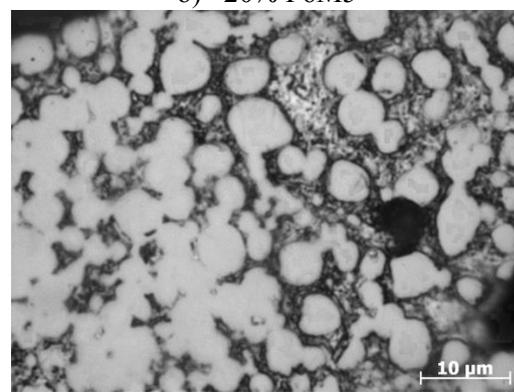
а) 20% P6M5



б) 20% P6M5



в) 30% P6M5



г) 30% P6M5

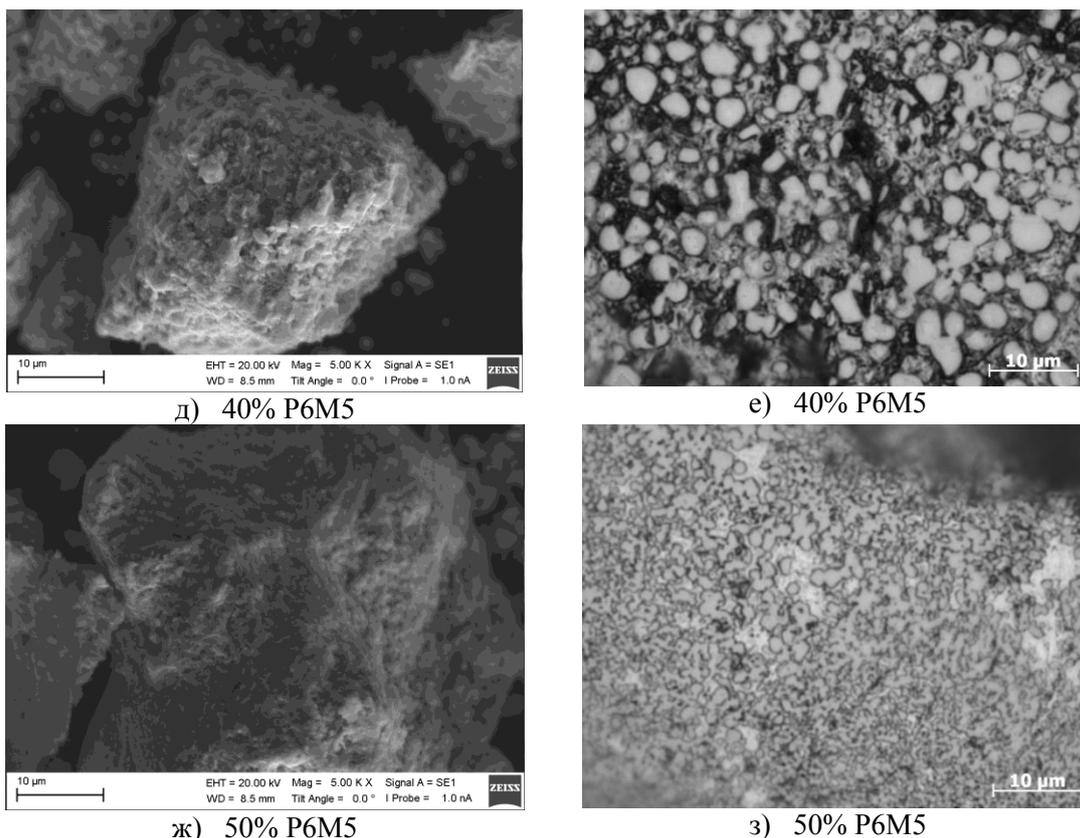


Рисунок 2 - Морфология (а, в, д, ж) и внутренняя структура (б, г, е, з) гранул композиционного порошка с объемным содержанием связки: 20 % (а,б); 30 % (в,г); 40 % (д,е); 50 % (ж,з)

На оптических фотографиях с протравленных металлографических шлифов порошков, залитых в эпоксидную смолу (рисунок 2 б, г, е,з), видим, что включения карбида титана имеют округлую форму и представлены в структуре композита либо в виде изолированных частиц, либо образуют сростки из смежных частиц. Дисперсность карбидной фазы монотонно уменьшается с увеличением содержания стального порошка в реакционных смесях от $5,3 \pm 2,0$ в композите с 20 % связки до $1,3 \pm 0,4$ % при 50 %. (рисунок 3). По мере увеличения среднего размера частиц увеличивается разброс в размерах. Этот разброс особенно велик в композите с 20% связки. Фактически в этом композите карбидная фаза имеет бимодальное распределение по размерам.

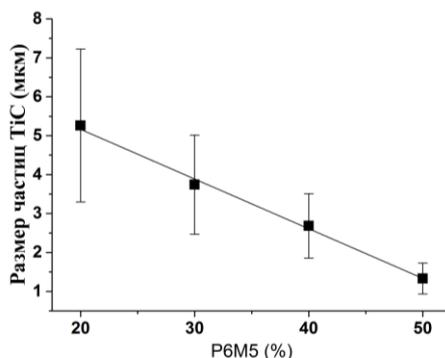


Рисунок 3 - Зависимость среднего размера карбидных частиц от расчетного объемного содержания стальной связки

Список литературы

1. Панин В.Е., Белюк С.И., Дураков В.Г., Прибытков Г.А., Ремпе Н.Г. // Сварочное производство.-2000. № 2. С 34-38.
2. Гнусов С.Ф., Игнатов А.А., Дураков В.Г. // Письма в ЖТФ. 2010. Т 36, вып. 16. С. 19-26.
3. Гнусов С.Ф. // Физическая мезомеханика
4. Гуревич Ю.Г., Нарва В.К., Фраге Н.В. Карбидостали. М.: Metallurgy, 1988.
5. Novichenko D., Marants A., Thivillon L., Bertrant Ph., Smurov I. Physics Procedia. 2011. Vol. 12. P. 296-302.
6. Wang X.H., Zhang M., Liu X.M., Qu S.Y., Zou Z.D. // Surf. and Coat. Technol.2008. Vol. 202. P. 3600-3606.
7. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 11. С. 38-44.
8. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М. Физматлит, 2013.
9. Zarrinfar N., Shipway P.H., Kennedy A.R., Saidi A.. Carbide stoichiometry in TiC_x and $Cu - TiC_x$ produced by self-propagating high-temperature synthesis.- Scripta Materialia. 2002. Vol.46. P. 121-126.
10. Li Y. X, Hu J. D, Wang H.Y, Guo Z.X., and Chumakov A.N. Thermodynamic and Lattice Parameter Calculation of TiC_x Produced from Al-Ti-C Powders by Laser Igniting Self-Propagating High-Temperature Synthesis Mater. Sci. Eng. A. 2007. Vol. 458, [1-2]/ P. 235-239.
11. Saidi A., Crysanthou A., and Wood J.V. Preparation of Fe-TiC Composites by the Thermal Explosion Mode of Combustion Synthesis Ceram. Int. 1997.- Vol. 23 P. 185-189.
12. Han J.C, Zhang X.H., Wood J.V. In-Situ Combustion Synthesis and Densification of $TiC-xNi$ Cermets Mater. Sci. Eng. A 2000. -Vol.280.-P. 328-333.
13. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник //М.: Машиностроение. – 1997. – С. 586.