

**СЕКЦИЯ 4. МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ В
МАШИНОСТРОЕНИИ**

**МЕХАНОАКТИВАЦИЯ СВС СИНТЕЗА В ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ
ФЕРРОТИТАНА И УГЛЕРОДА**

*А.В. Барановский, технолог, Прибытков Г.А., д.т.н, г.н.с., В.В. Коржова, к.т.н., с.н.с.,
М.Г Креницын, технолог, В.В. Хомяков, магистр, Г.О. Данковцев, магистр
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, г. Томск, просп.
Академический, 2/4,
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел. +7(999)-178-2742
E-mail: nigalisha@gmail.com*

Введение. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой высокопроизводительный и экономичный метод синтеза тугоплавких соединений, основанный на тепловыделении при протекании химической реакции. Среди многочисленных практических приложений СВС можно выделить получение металломатричных композитов «дисперсная упрочняющая фаза – металлическая связка» [1-3]. В качестве упрочняющей фазы в металломатричных композитах обычно используют карбиды или бориды переходных металлов, так как эти соединения имеют большую отрицательную теплоту образования. Благодаря этому реакция синтеза тугоплавкого соединения в волновом режиме становится возможной при добавлении в реакционную смесь инертного в тепловом отношении порошка металла или сплава, который не участвует в реакции, а образует металлическую связку, скрепляющую дисперсные частицы упрочняющей фазы.

В качестве дисперсной упрочняющей фазы в СВС металломатричных композитах чаще всего используют кубический карбид титана, который образует равноосные включения, равномерно распределенные в металлической матрице. Существенным ограничением широкого практического применения СВС для получения металломатричных композиционных порошков на основе карбида титана является высокая стоимость титанового порошка, что сводит на нет экономические и технологические преимущества СВС перед печными способами. Поэтому замена титанового порошка в реакционных смесях более дешевым титансодержащим сырьем или полуфабрикатами имела бы большой экономический эффект.

Среди такого титансодержащего сырья особого внимания заслуживает ферротитан, который производится в виде слитков. Благодаря крупнотоннажному производству и дешевому сырью цена ферротитана примерно в 15 раз меньше, чем цена товарных титановых порошков, используемых в СВС технологии. Ферротитан разных марок содержит от 25 до 70 % титана, остальное железо и в небольшом количестве примеси алюминия и кремния. Для применения ферротитана в качестве замены титана в реакционных порошковых смесях необходимо, прежде всего, получить из слитков достаточно мелкий порошок, затем смешать порошки ферротитана и углерода и отработать режимы механоактивации реакционной смеси, обеспечивающие волновой режим горения с максимальным выходом целевых продуктов синтеза: карбида титана и связки на основе железа. СВС порошки подобного состава были получены ранее синтезом в реакционных смесях титана, углерода (сажи) и порошка сплава на основе железа, образующего металлическую связку. В частности, синтезированы и исследованы порошки

на основе карбида титана со связкой из высокохромистого чугуна ПГ-С27 [4] и быстрорежущей стали Р6М5 [5, 6].

Целями настоящей работы было: определить фазовый состав и исследовать микроструктуру ферросплава в состоянии поставки, а также исследовать фракционный, фазовый состав и морфологию порошка, полученного дроблением и механопомолом при различных режимах обработки.

Материалы и методы

В качестве исходного материала в работе использован ферротитан марки ФТи35С5 в виде кусков различного размера и формы. Химический состав ферротитана, согласно сертификату поставщика, приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав ферротитана ФТи35С5
(согласно сертификату поставщика)

Химический состав, %										
Ti	Al	Si	C	P	S	Cu	V	Mo	Zr	Sn
32,45	9,75	4,65	0,18	0,035	0,029	0,85	0,88	0,35	0,15	0,02

Куски ферротитана дробили под прессом, а полученный грубодисперсный порошок (< 315 мкм.) мололи на планетарной мельнице «Активатор-2С с двумя барабанами объемом по 250 мл. каждый. Полученную фракцию порошка <56 мкм. смешивали с порошком технического углерода (сажа марки П-803). Содержание сажи в реакционной смеси (7,5 масс. %) было рассчитано в предположении, что весь титан, содержащийся в ферротитане, прореагирует с углеродом с образованием карбида титана эквивалентного состава. Полученную смесь подвергали механоактивации с вариацией длительности обработки. Интенсивность помола порошка ферротитана и последующей механоактивации порошковой смеси регулировали изменением скорости вращения барабанов и отношением массы шаров $M_{ш}$ к массе порошковой загрузки $M_{п}$. Реакционную смесь насыпали в цилиндрические бумажные стаканчики, склеенные из кальки, и слегка уплотняли. Полученная при этом пористость составляла около 60%. Сверху реакционной смеси насыпали поджигающую смесь из порошков состава $Ti+Si \rightarrow Ti_5Si_3$, зажигание которой производили спиралью из молибденовой проволоки, через которую пропускали электрический ток.

Структурные исследования проводили на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН методами рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-7, Буревестник, Россия), оптической металлографии (AXIOVERT-200MAT, Zeiss, Germany) и растровой электронной микроскопии (EVO 50, Zeiss, Germany) с определением элементного состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Идентификацию фаз по результатам рентгеноструктурного анализа проводили с применением базы рентгеновских данных ASTM, а обработку данных – с использованием программы PDWIN

Результаты и обсуждение

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (рис. 1) исходный ферротитан содержит две фазы: $Ti(Fe_{0,875}Al_{0,125})_2$ - твердый раствор алюминия в интерметаллиде $TiFe_2$ и $Ti_{5,21}Fe_{0,02}Si_{2,7}$ - твердый раствор железа в силициде титана Ti_5Si_3 . Растворение дополнительных элементов в этих тугоплавких соединениях неудивительно, так как интерметаллид $TiFe_2$ и силицид Ti_5Si_3 на двойных диаграммах [7] имеют широкие области

гомогенности. Фаза на основе интерметаллида является основной (84-89 масс. %), а содержание фазы на основе силицида – 16-11 %.

Для приготовления реакционных смесей использовали сухое смешивание в течение 4 часов порошка ферротитана (<56 мкм) с порошком сажи. СВС в полученной реакционной смеси не удалось инициировать, поэтому смесь подвергали механоактивации при интенсивном режиме (960 об/мин; ш/см =10) с вариацией длительности обработки.

Механоактивированные смеси были использованы для СВС. Было установлено, что минимальное время МА при интенсивном режиме (960 об/мин; ш/см = 20), необходимое для иницирования волнового режима синтеза составляет 5 минут. Зависимость температуры горения T_2 от длительности механоактивации имеет экстремальный характер (рисунок 2); максимум T_2 находится в интервале 5-10 минут. Максимальные температуры при волновом режиме синтеза изменяются от 900 до 1015 °С в зависимости от длительности МА. Этот интервал находится значительно ниже температур эвтектического плавления в двойных системах титана, железа и углерода. Содержание алюминия и кремния в ферротитане, по-видимому, недостаточно, чтобы заметно повлиять на температуру появления жидкой фазы в реакционной смеси. Поэтому можно предполагать, что мы имеем твердофазный режим синтеза в условиях нашего эксперимента.

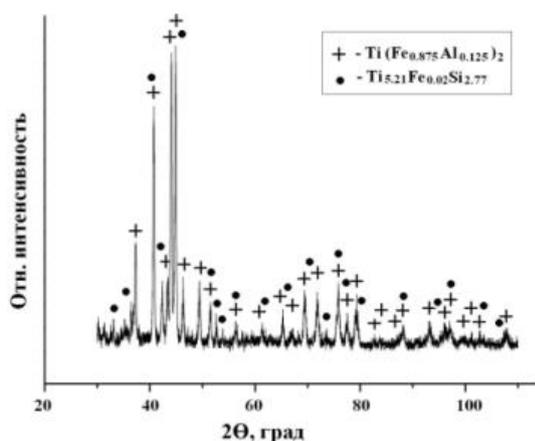


Рис. 1. Рентгенограммы порошка ферротитана ФТи35С5

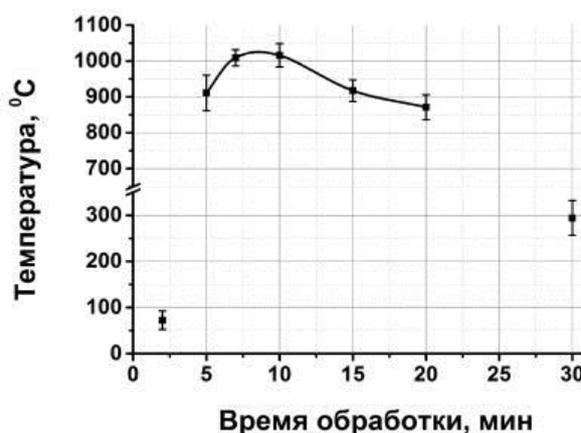


Рис. 2. Зависимость температуры горения в волновом режиме от времени МО ФТи35С5+С

Далее был проведен рентгенофазовый анализ продуктов синтеза в реакционных смесях подвергнутых МА. Соответствующие рентгенограммы приведены на рис. 3, а результаты их расшифровки – в таблице 2.

В отличие от рентгенограмм с механоактивированных порошковых смесей (рис. 2), на которых наблюдается сильное уширение линий, на рентгенограммах с СВС продуктов видим острые пики, кроме рентгенограммы с продуктов синтеза в смеси с длительностью МА 30 минут. Уширение линий на этой рентгенограмме связано с большим содержанием непрореагировавших исходных фазы для всех линии Фазовый состав продуктов СВС приведен в таблице 3.

Таблица 2. Фазовый состав продуктов СВС в МА порошковых смесях «ФТ+С»

Время МА (мин.)	Относительное содержание фаз в СВС продуктах, вес. %			
	Ti(Fe _{0.875} Al _{0.125}) ₂	Ti _{5.21} Fe _{0.02} Si _{2.77}	TiC	α-Fe (Al,Si)

Исходный ФТ (< 56 мкм)	84	16	0	0
5 мин	15	3	36	46
10 мин	4	2	42	52
15 мин	7	2	41	50
20 мин	17	5	42	36
30 мин	45	26	11	18

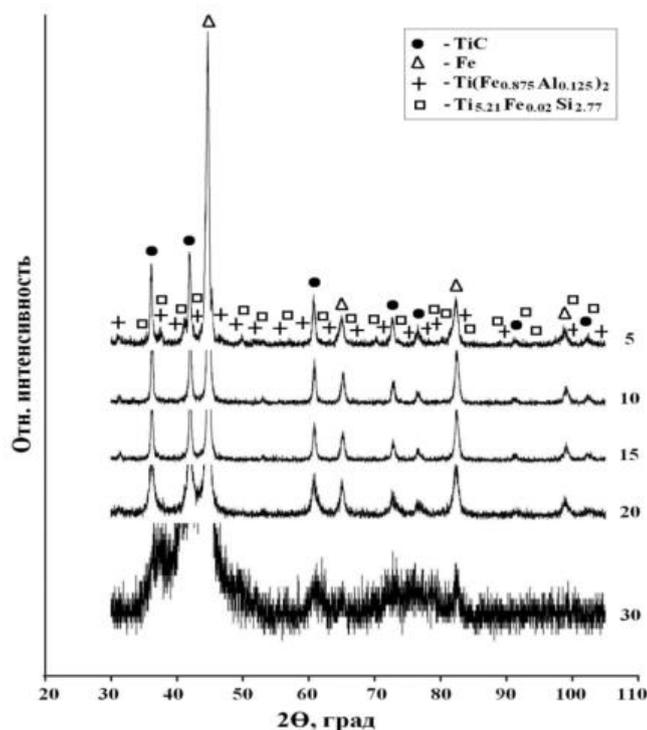


Рис. 3. Рентгенограммы СВС продуктов в реакционных смесях ферротитана и сажи, подвергнутых МА в планетарной мельнице при интенсивном режиме (960 об/мин; ш/см. =20). Числа около кривых – время МА в минутах

Сопоставляя данные таблицы с рис 3, видим вполне понятную корреляцию содержания карбида титана – фазы, обеспечивающей тепловыделение при синтезе с температурой горения. В СВС продукте, образующемся после 10 минут МА, содержится максимум TiC и минимум непрореагировавших исходных фаз ферротитана. Однако и в этом случае наблюдается недореагирование, хотя присутствие непрореагировавших фаз минимально. Монотонное уменьшение T_2 с увеличением длительности МА в интервале 10-20 минут можно объяснить началом механосинтеза в процессе механоактивации с образованием на поверхности титана тонкой пленки карбида титана, разделяющей реагенты. В реакционных смесях, подвергнутых МА в течение 30 минут, содержание продуктов механосинтеза оказывается достаточным для полного блокирования волнового режима горения. Содержание карбида титана, как продукта синтеза, ответственного за тепловыделение, в этом случае составляет всего 11%. (табл. 2). Зафиксированный подъем температуры образца до 300 С может быть связан с нагревом тепловым импульсом от поджигающей смеси.

Пористые спеки – продукты синтеза легко рассыпаются в мелкий порошок, поэтому дробления спеков под прессом не требуется. В полученном порошке содержание фракции меньше 25 мкм составляет около 85 %. СВС композиционный порошок состоит из

отдельных частиц размером 1 мкм и менее (рис. 4а) и рыхлых конгломератов из этих частиц (рис. 4б).

Выводы

1. В волновом режиме горения механоактивированных порошковых смесей ферротитана ФТi35С и углерода (сажи) синтезированы металломатричные композиты «карбид титана – связка из легированного феррита».
2. Установлены режимы механоактивации, обеспечивающие максимальный выход целевых продуктов синтеза.
3. Согласно результатам измерения максимальной температуры на фронте реакции в механоактивированных реакционных смесях реализуется твердофазный режим горения.
4. Продукты синтеза состоят из отдельных частиц металломатричного композита размером 1 мкм и менее и конгломератов из этих частиц.

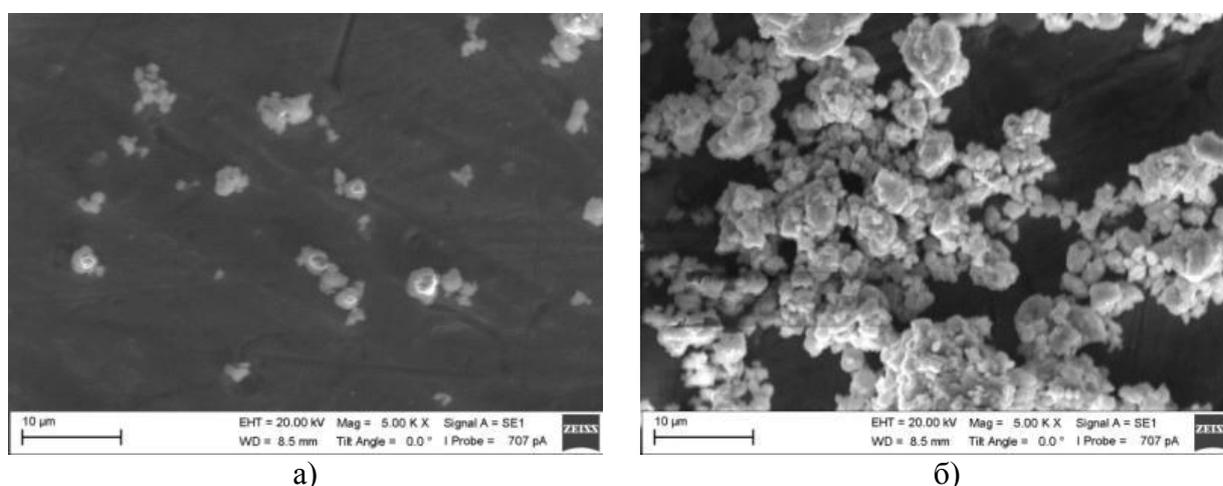


Рис. 4. Морфология конгломератов (а) и отдельных частиц порошка (б) в СВС продукте, синтезированном из механоактивированных в течение 10 минут порошковых смесей ФТ+С. Режим МА: 960 об/мин; ш/см =20

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, направление III.23. при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-32-00330).

Список литературы:

1. И.П. Боровинская, Г.А., Вишнякова, В.М. Маслов, А.Г Мержанов. О возможности получения композиционных материалов в режиме горения // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. АГ Мержанова. Черногловка: ОИХФ АН СССР. – 1975. – С.141-149.
2. А.С. Рогачев, Ю.А. Гальченко, З.Г. Асламазашвили, А.Н. Питюлин. Микронзондовое исследование композиционных материалов, получаемых при горении порошков Ti, Cr, C и одного из металлов группы Fe // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1986. – т. 22. – №11. – С.1842-1844.
3. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику // М.: Физматлит. – 2012. – 400 с.
4. Е.Н. Коростелева, Г.А. Прибытков, С.С. Каламбаева, В.В. Коржова, В.Е. Стрельницкий. «СВС композиционные порошки «TiC – чугунная связка» для наплавки и напыления, синтезированные на воздухе». // Известия вузов. Физика. – 2015. – т. 58. – №6/2. – С.152–157.

5. E. N. Korosteleva, G. A. Pribytkov, M. G. Krinitcyn, A. V. Baranovskii, V. V. Kor-zhova, V. E. Strel'nitskij, "Fabrication of «TiC-HSS Steel Binder» Composite Powders by Self-Propagating High Temperature Synthesis" // Key Engineering Materials. – 2016. – vol. 712. – pp. 195-199.

6. Г.А. Прибытков, В.В. Коржова, А.В. Барановский, М.Г. Криницын. Фазовый состав и структура композиционных порошков карбида титана со связкой из стали Р6М5, полученных методом СВС // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2017. – № 2, С. 64-71.

7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т./ под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – т.2. – 1023с.