

УДК 621.762: 621.777 + 620.178.15 + 544.45
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-38-46

Влияние механической активации смесей титана с углеродом на параметры СВС-прессования и микроструктуру консолидированного карбида титана

© 2021 г. Ю.В. Богатов, В.А. Щербаков, И.Д. Ковалев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
г. Черноголовка, Россия

Статья поступила в редакцию 29.04.20 г., доработана 08.08.20 г., подписана в печать 11.08.20 г.

Аннотация: Изучено влияние режимов механической активации (МА) при смешении стехиометрической смеси порошков титана и сажи в шаровой мельнице на характеристики смесей, параметры горения, относительную плотность и микроструктуру консолидированных образцов из карбида титана, полученных методом СВС-прессования. Определены условия МА реакционных смесей Ti + C в шаровой мельнице. Увеличение массы размольных тел включает механизм МА. Показано, что наибольший эффект от МА получали при двухстадийной подготовке смесей: сначала отдельно активировали титановый порошок, затем осуществляли совместное смешение компонентов, в ходе которого происходило не только их перемешивание, но и активация порошка сажи. Установлено, что на характеристики горения оказывает влияние активация не только титана, но и сажи. После МА обоих компонентов на прессованных образцах обнаружен аномальный рост скорости горения (более 100 см/с). При насыпной плотности влияние МА на процесс горения смесей отсутствовало, поскольку в этом случае скорость горения всех смесей находилась в интервале 1,5–2,5 см/с. Выявлено, что МА реагентов для прессованных образцов приводит к повышению температуры горения, увеличению относительной плотности консолидированного тугоплавкого продукта до 93–95 % и уменьшению среднего размера зерен TiC. Снижение остаточной пористости консолидированного TiC обусловлено ростом температуры горячего прессования и пластичности продукта, синтезированного при горении реакционной смеси после МА. Основная причина – увеличение скорости экзотермического взаимодействия. Показано, что МА при смешении реагентов позволяет управлять параметрами горения, микроструктурой консолидированных продуктов и открывает новые возможности для получения методом СВС-прессования тугоплавких материалов с уникальной структурой и свойствами.

Ключевые слова: механическая активация, шаровая мельница, СВС-прессование, скорость и температура горения, тугоплавкое соединение, консолидированный TiC.

Богатов Ю.В. – канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8).
E-mail: xxbrodody@gmail.com.

Щербаков В.А. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН. E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

Ковалев И.Д. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН.
E-mail: i2212@yandex.ru.

Для цитирования: Богатов Ю.В., Щербаков В.А., Ковалев И.Д. Влияние механической активации смесей титана с углеродом на параметры СВС-прессования и микроструктуру консолидированного карбида титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 1. С. 38–46.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-38-46.

The effect of titanium-carbon mixture mechanical activation on SHS pressing parameters and consolidated titanium carbide microstructure

Yu.V. Bogatov, V.A. Shcherbakov, I.D. Kovalev

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN),
Chernogolovka, Russia

Received 29.04.2020, revised 08.08.2020, accepted for publication 11.08.2020

Abstract: The paper studies the effect of mechanical activation (MA) modes when stirring a stoichiometric mixture of titanium and soot powders in a ball mill on the properties of mixtures, combustion parameters, relative density, and the microstructure of

consolidated titanium carbide samples obtained by SHS. MA conditions for Ti + C reaction mixtures in a ball mill were determined. An increase in the mass of grinding bodies activates the MA mechanism. It was shown that the greatest effect from MA was obtained with a two-stage preparation of mixtures: firstly, the titanium powder was activated separately, then the components were mixed together, and this process included not only their mixing, but also soot powder activation. It was found that combustion behavior is affected by the activation of not only titanium, but also soot. After MA of both components, an anomalous increase in the burning rate (more than 100 cm/s) was found on pressed samples. At the bulk density, there was no effect of MA on the mixture combustion process, since in this case the burning rate of all mixtures was in the range of 1.5–2.5 cm/s. It was revealed that MA of reagents for pressed samples leads to an increase in the combustion temperature, an increase in the relative density of the consolidated refractory product to 93–95 %, and a decrease in the average size of TiC grains. A decrease in the residual porosity of consolidated TiC is due to an increase in the hot pressing temperature and plasticity of the product synthesized during the reaction mixture combustion after MA. The main reason is an increase in the exothermic interaction rate. It was shown that MA when mixing reagents makes it possible to control combustion parameters, the microstructure of consolidated products and opens up new opportunities for obtaining refractory materials featuring a unique structure and properties by SHS pressing.

Keywords: mechanical activation, ball mill, SHS pressing, burning rate and temperature, refractory compound, consolidated TiC.

Bogatov Yu.V. – Cand. Sci. (Eng.), researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Noginsk district, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8).
Email: xbroddy@gmail.com.

Shcherbakov V.A. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), head of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, ISMAN. E-mail: vladimir@ism.ac.ru

Kovalev I.D. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), researcher of the Laboratory of X-ray structural studies of ISMAN.
E-mail: i2212@yandex.ru.

For citation: Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A., Kovalev I.D. The effect of titanium-carbon mixture mechanical activation on SHS pressing parameters and consolidated titanium carbide microstructure. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 38–46 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-38-46.

Введение

Развитие современных технологий машиностроения, металлообработки, атомной энергетики, авиационно-космической техники определяется созданием керамических композитов. Среди них одним из перспективных материалов является карбид титана. Он обладает высокой тугоплавкостью (температура плавления 3200 °С), твердостью и износостойкостью, химической и термической стабильностью [1, 2]. Высокая электропроводность позволяет обрабатывать изделия из TiC электроэрозионными методами. Благодаря этим свойствам TiC используют для изготовления изделий, сохраняющих работоспособность в агрессивных средах при высоких температурах в условиях абразивного износа и ударных воздействий.

Изделия из TiC изготавливают методами печного синтеза, горячего прессования, электроискрового спекания порошка TiC [1–6], при этом получают плотный TiC с ультрадисперсной и нанокристаллической микроструктурой и высокими физико-механическими характеристиками. К их недостаткам относятся высокие затраты электроэнергии, многостадийность и длительность технологический стадий. Создание консолидированных тугоплавких материалов методами

порошковой металлургии затруднено из-за высоких затрат электроэнергии, сложности технологического оборудования и низкой производительности.

Актуальной задачей современного материаловедения является разработка эффективных методов получения консолидированного TiC. Привлекательным способом его получения является СВС-прессование [7–9]. Способ включает подготовку смесей реагентов, экзотермический синтез и прессование горячего целевого продукта. Он отличается от известного в порошковой металлургии горячего прессования тем, что керамический композит нагревается за счет тепла, выделяющегося в ходе экзотермического синтеза тугоплавких соединений. В наибольшей степени эффективность метода проявляется при синтезе керамических композитов многокомпонентного состава и получении крупногабаритных изделий [10, 11].

Несмотря на указанные достоинства, метод СВС-прессования имеет недостатки, связанные со скоротечностью экзотермической реакции синтеза и быстрым остыванием конечного продукта. Это затрудняет консолидацию синтезированного продукта. Другим минусом является формирова-

ние в ходе реакции грубодисперсной микроструктуры композита. Устранить указанные недостатки возможно повышением температуры горения реакционной смеси. Это осуществляется с помощью дополнительного нагрева [12, 13] или механической активации реакционной смеси, не приводящей к образованию конечных продуктов.

Механическое активирование (МА) реакционных порошковых смесей в планетарных мельницах оказывает значительное влияние на параметры экзотермического синтеза тугоплавких соединений. Оно обеспечивает повышение скорости реакции, расширяет концентрационные пределы горения, понижает температуру воспламенения и изменяет дисперсность структуры металлокерамического композита [14–17]. Нами обнаружено, что процесс МА также возможно осуществить не только в планетарных, но и в шаровых мельницах при увеличении массы размольных тел. До настоящего времени влияние МА, протекающего одновременно с процессом смешивания порошковых компонентов в шаровых мельницах, на закономерности СВС-прессования и характеристики консолидированных тугоплавких соединений не изучали.

Цель настоящей работы — исследование влияния режимов механического активирования, со-

путствующего смешению порошков титана и сажи стехиометрического состава в шаровой мельнице, на характеристики смесей, закономерности горения, формирование структуры и плотности конечного продукта.

1. Методика эксперимента

Реакционные смеси готовили из порошков титана и сажи. Типичная форма частиц титана и сажи представлена на рис. 1, а характеристики порошков — в табл. 1. Для краткости описания использованные в экспериментах реакционные смеси обозначены номерами 1, 2 и 3. Смесь 1 была приготовлена смешиванием исходных порошков титана и сажи (Ti + C) при соотношении масс шихты и шаров $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 3$ в течение 20 ч. Смесь 2 получена при смешивании предварительно активированного титана с исходной сажой ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$) при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 3$, а смесь 3 ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$) — при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 12$ также в течение 20 ч. Механоактивацию порошка титана проводили в шаровой мельнице отдельно от порошка сажи при соотношении $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 15$ в течение 40 ч. МА порошка сажи протекает одновременно с процессом смешения с титановым порошком при увеличении

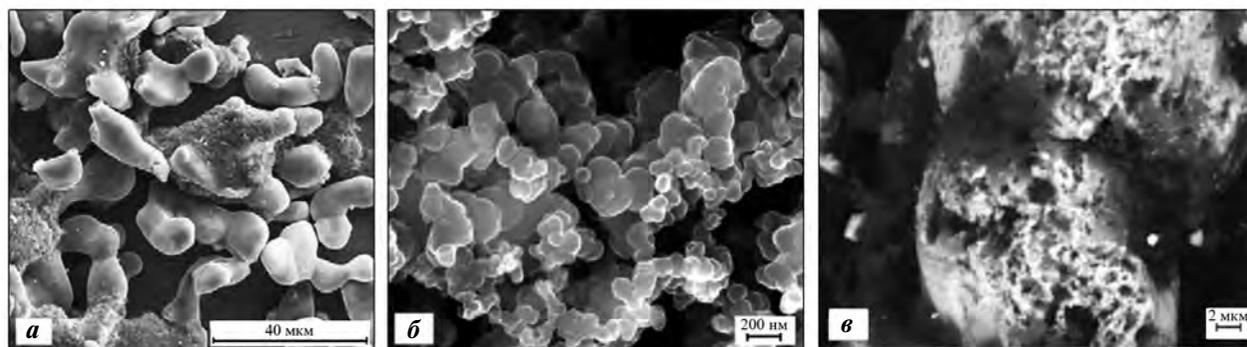


Рис. 1. Типичная форма исходных частиц титана (а), частиц сажи (б) и активированных частиц титана (в)
 Fig. 1. Typical shape of initial titanium particles (a), soot particles (b) and activated titanium particles (c)

Таблица 1. Характеристики порошков титана и сажи

Table 1. Properties of titanium and soot powders

| Реагент | Марка | ТУ | C, % | S, м ² /г | D, мкм | Θ ₀ |
|-------------|-------|--------------|------|----------------------|--------|----------------|
| Титан (Ti) | ПТМ | 14-1-3086-80 | 97,3 | 0,03 | < 50 | 0,22 |
| Углерод (C) | П804Т | 38-1154-88 | 99,5 | 15 | < 0,2 | 0,07 |

Примечание. C — содержание, S — удельная поверхность, D — дисперсность, Θ₀ — относительная насыпная плотность.

массы шаров ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 12$). Поэтому смесь 1 состояла из порошков титана и сажи без МА ($\text{Ti} + \text{C}$ — тестовая смесь), смесь 2 — из предварительно активированного титана с сажей без МА ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$), а в смеси 3 оба реагента активированы ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}_{\text{МА}}$).

Температуру (t_r) и скорость (u_r) горения изменяли термодинамическим способом по методике, описанной в работе [18]. В экспериментах использовали вольфраморениевые термодинамические пары диаметром 200 мкм. Температуру горения определяли на шихтовых образцах диаметром 58 мм, помещенных в пресс-форму в среде дисперсного теплоизолятора (SiO_2). Параметры горения усредняли по результатам не менее трех измерений. Ошибка измерений не превышала 3 %.

Компактные образцы TiC диаметром 30 мм получали методом СВС-прессования [7] в «песчаной пресс-форме» с внутренним диаметром 105 мм. Реакцию горения инициировали вольфрамовой спиралью, раскаленной электрическим током. Горячий продукт синтеза уплотняли с помощью гидравлического пресса усилием 160 т. Давление прессования 100 МПа прикладывали к образцу через 1 с после инициирования реакции горения и выдерживали в течение 3,0 с.

Насыпную плотность порошков определяли в соответствии с ГОСТ 19440-94, плотность утряски — согласно ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85). Полученные значения усредняли по результатам 3—5 проб. Относительную плотность исходных образцов рассчитывали, используя значения плотностей титана ($4,5 \text{ г/см}^3$) и сажи ($1,8 \text{ г/см}^3$). Расчетная теоретическая плотность смеси $\text{Ti} + \text{C}$ — $3,46 \text{ г/см}^3$.

Механическое активирование порошков титана и сажи, взятых в стехиометрическом соотношении, проводили в шаровой мельнице объемом 2 л при скорости вращения барабана 60 об/мин. Материал шаров — сталь ШХ15, диаметр — 20 мм. В экспериментах варьировали массовое соотношение шихты и шаров ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}}$) и время смешения.

Плотность компактных образцов карбида титана определяли методом гидростатического взвешивания. Микроструктуру и фазовый состав образцов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения «Ultra Plus» (Carl Zeiss, Германия) и дифрактометра ДРОН-3 (НПО «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Идентификацию фазового состава выполняли с помощью

компьютерной программы «Crystallographica Search Match» и базы дифракционных данных «Power Diffraction File» (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011). Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микронапряжений проводили на основе профильного анализа рентгеновских линий в специализированном программном пакете «Size & Strain» методом вторых моментов [19].

Микрофотографии структур исследовали с помощью методик количественной металлографии [20] по выборке не менее 150 зерен. Измерения среднего размера зерен ($R_{\text{ср}}$) проводили методом хорд. Величину удельной контактной поверхности между зернами TiC по отношению ко всему объему (S_v , $\text{мм}^2/\text{мм}^3$) рассчитывали в соответствии со вторым основным стереометрическим соотношением [20]: $S_v = 2n/L$ с использованием метода случайных секущих, где n — количество пересечений секущей с границами зерен, L — длина секущей, мм.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Режимы смешения и характеристики реакционных смесей

Предварительные эксперименты по механической активации смеси порошков титана и сажи в шаровой мельнице показали, что характеристики титана, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа, практически не отличаются от аналогичных характеристик исходного порошка титана. Низкая эффективность воздействия размольных тел на частицы титана в ходе смешивания связана с демпфирующим действием сажи. В расчете на стехиометрическое соотношение загрузочный объем сажи в шаровой мельнице в 2,5 раза превышает объем титана. Поэтому окружающая частицы титана сажа, как мягкая оболочка, уменьшает интенсивность действия размольных тел.

С учетом полученного результата МА порошков титана и сажи проводили в две стадии. На первой стадии порошок титана смешивали с небольшой частью сажи (10—20 % от загрузочного объема титана), чтобы предотвратить налипание частиц титана на мелющие тела и стенки шаровой мельницы, при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 15$. На второй стадии добавляли вторую часть сажи и смешивали для получения смеси стехиометрического состава при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 3; 1 : 8; 1 : 12$.

Таблица 2. Характеристики активированного порошка титана

Table 2. Properties of activated titanium powder

| № | τ , ч | ОКР, Å | δ , МПа | h , град | I , имп. |
|---|------------|--------|----------------|------------|------------|
| 1 | 0 | 630 | 0 | 0,203 | 1270 |
| 2 | 10 | 600 | 0 | 0,289 | 900 |
| 3 | 24 | 520 | 300 | 0,400 | 720 |
| 4 | 48 | 380 | 350 | 0,440 | 670 |
| 5 | 72 | 480 | 420 | 0,480 | 630 |

Эффективность активации порошка титана определяли по результатам рентгенофазового анализа (РФА).

В табл. 2 представлены некоторые структурные характеристики частиц титана в зависимости от времени МА. Видно, что при увеличении времени обработки (τ) область когерентного рассеяния (ОКР) уменьшается, микронапряжения (δ) растут, полуширина 100 % дифракционной линии (h) увеличивается, а ее интенсивность (I) падает. Указанные изменения связаны с уменьшением размера кристаллитов, повышением концентрации дефектов и микронапряжений в частицах титана при их обработке размольными телами в шаровой мельнице.

Формирование активированных частиц титана подтверждается данными микроструктурного анализа. На рис. 1, в представлена микрофотография частиц титана после МА в шаровой мельнице. Видно, что в процессе взаимодействия с размольными телами частицы титана деформируются и приобретают округлую форму.

Важными параметрами реакционных смесей являются насыпная плотность и плотность утряски, связанные с межчастичным трением, которые зависят от формы, размеров и шероховатости частиц [21]. На рис. 2 приведены зависимости относительной насыпной плотности (Θ_0) и изменения плотности после утряски ($\Delta\Theta_{\text{утр}}$) от времени смешения на примере смеси 2 ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$). Здесь $\Delta\Theta_{\text{утр}} = (\Delta\Theta_{\text{утр}} - \Theta_0)/\Theta_0$. Для смеси $\text{Ti} + \text{C}$ без предварительной активации титана зависимости технологических характеристик от времени смешения мало отличаются от представленных на рис. 2. Это обусловлено определяющей ролью частиц сажи, занимающей большую долю объема смесей. Видно, что зависимости имеют вид экстремальных кривых, однако при более интенсивной обработке ($M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 12$) максимальное значение Θ_0 до-

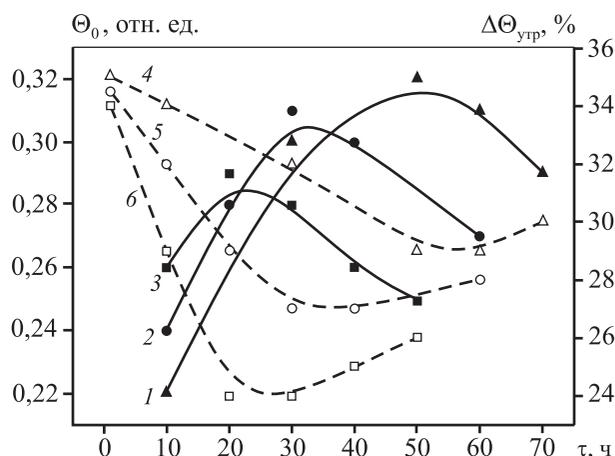


Рис. 2. Зависимости насыпной плотности (Θ_0) (1–3) и изменения плотности после утряски ($\Delta\Theta_{\text{утр}}$) (4–6) смесей ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$) от времени смешения при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 3$ (1, 4), $1 : 8$ (2, 5) и $1 : 12$ (3, 6)

Fig. 2. Dependences of bulk density (Θ_0) (1–3) and tap density changes ($\Delta\Theta_{\text{утр}}$) (4–6) of mixtures ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$) on stirring time at $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 3$ (1, 4), $1 : 8$ (2, 5) and $1 : 12$ (3, 6)

стигается раньше, но в абсолютных цифрах оно ниже. Максимумы Θ_0 наблюдаются при $\tau = 20 \pm 50$ ч. Дальнейшее увеличение времени смешения приводит к уменьшению насыпной плотности. На основании полученных результатов для исследуемых смесей 1–3 длительность смешения выбрана $\tau = 20$ ч.

Поскольку большую часть объема смесей $\text{Ti} + \text{C}$ занимает сажа, то именно изменения с ее частицами в процессе взаимодействия с размольными телами в большей мере определяют изменения технологических характеристик смесей, показанных на рис. 2. Метод РФА не позволяет определить изменение кристаллической структуры сажи, поскольку она является рентгеноаморфным веществом. Влияние МА сажи на свойства эластомерных материалов изучали в работах [22–24], в которых при описании сложной структуры сажи (технического углерода) были использованы термины «агломерат», «агрегат» и «частица». Агломераты (1,0–1,5 мкм) образуются при соединении агрегатов (300–500 нм) технического углерода между собой за счет слабых химических и физических связей. Агрегаты, в свою очередь, состоят из сросшихся частиц углерода (40–100 нм) и имеют гроздевидную форму. Можно предположить, что при взаимодействии с размольными телами в шаровой мельнице происходит разрушение агло-

мератов, образованных частицами сажи. Предположение основано на экспериментальных данных [22], показывающих, что после МА агломераты сажи размером 1,0–1,5 мкм уменьшаются до 300–500 нм. В нашем случае увеличение насыпной плотности и снижение $\Delta\Theta_{\text{утр}}$ (см. рис. 2) для смесей $\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$ мы также связываем с измельчением структурных составляющих сажи и разрушением агломератов, препятствующих уплотнению порошковых смесей, под действием собственного веса за счет арочного эффекта. Разрушение арок, образованных агломератами из частиц сажи, легко достигается в результате виброуплотнения в процессе утряски смесей. Максимальные значения $\Delta\Theta_{\text{утр}}$ соответствуют условиям, при которых частицы сажи близки к исходному состоянию при минимальном разрушении агломератов. При увеличении времени и интенсивности обработки размольными телами величина $\Delta\Theta_{\text{утр}}$ снижается, что связано с разрушением агломератов, уменьшением масштаба структурных составляющих, повышением удельной поверхности и, соответственно, реакционной способности сажи.

2.2. Закономерности горения реакционных смесей

Наиболее сильное влияние режимы смешения и МА оказывают на параметры горения прессованных образцов. На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости температуры и скорости горения смесей титана и сажи от их плотности. Видно, что они имеют экстремальный характер. Максимальные значения $t_{\text{г}}$ и $u_{\text{г}}$ достигаются в интервале плотностей $\Theta_0 = 0,5 \pm 0,55$, а их величина зависит от условий смешения (МА). Наиболее высокие значения температуры (~3100 °C) и скорости (~110 см/с) горения наблюдаются при горении смеси 3, представляющей из себя смесь активированных порошков титана и сажи. Средние значения температуры (~3050 °C) и скорости (~50 см/с) горения отмечаются при горении смеси 2, которую готовили с использованием порошков активированного титана и исходной сажи и смешивали при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 3$. Минимальные значения $t_{\text{г}} \approx 2750$ °C и $u_{\text{г}} \approx 15$ см/с фиксируются у смеси 1 — ее получали из исходных порошков титана и сажи при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 3$ и минимальном воздействии размольных тел, т.е. без МА-компонентов.

Полученные результаты показали, что увеличение длительности и интенсивности МА обоих реагентов приводит к аномальному росту скорости и

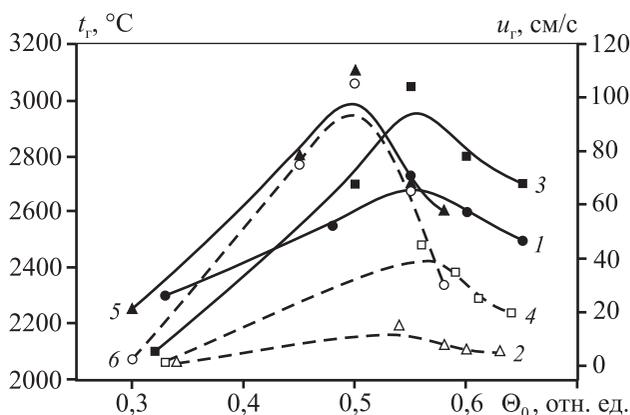


Рис. 3. Зависимости температуры (1, 3, 5 – сплошные линии) и скорости горения (2, 4, 6 – штриховые) от относительной плотности образцов

1, 2 – смесь 1; 3, 4 – смесь 2; 5, 6 – смесь 3

Fig. 3. Dependences of temperature (1, 3, 5 – solid lines) and burning rate (2, 4, 6 – dashed lines) on relative density of samples

1, 2 – mixture 1; 3, 4 – mixture 2; 5, 6 – mixture 3

повышению температуры горения прессованных реакционных смесей. Это обусловлено увеличением концентрации дефектов в частицах титана, измельчением структуры сажи, повышением контактной поверхности между реагентами и их реакционной способности.

Таким образом, повышение температуры и скорости горения можно связать с ростом удельной поверхности частиц реагентов и площади контакта между ними при увеличении плотности до 0,5–0,55. При относительной плотности более 0,5–0,55 происходит уменьшение $t_{\text{г}}$ и $u_{\text{г}}$. Это обусловлено увеличением площади контактной поверхности между частицами титана из-за их деформации и ростом теплопроводности исходного образца. Скорости и температуры горения для всех смесей при насыпной плотности практически не отличаются и находятся в интервалах 1,5–2,5 см/с и 2100–2300 °C соответственно, что свидетельствует о незначительном влиянии МА на горение смесей без предварительного уплотнения.

2.3. Характеристики консолидированных образцов TiC

Шихтовые прессовки диаметром 30 мм и массой 25 г, спрессованные из реакционных смесей 1–3 с максимальной температурой горения, использовали для получения образцов TiC методом СВС-прессования, режим которого указан в опи-

Таблица 3. Параметры горения реакционных смесей и характеристики TiC

Table 3. Combustion parameters of reaction mixtures and TiC properties

| № | Смесь | Θ_0 | u_T , см/с | t_T , °C | R_{cp} , мкм | S_v , мм ² /мм ³ | Θ_{TiC} , % |
|---|------------------------------------|------------|--------------|------------|----------------|--|--------------------|
| 1 | Ti + C | 0,55 | 15 | 2750 | 6,7 | 195 | 82 |
| 2 | Ti _{MA} + C | 0,55 | 50 | 3050 | 3,9 | 300 | 93 |
| 3 | Ti _{MA} + C _{MA} | 0,50 | 110 | 3200 | 3,5 | 380 | 95 |

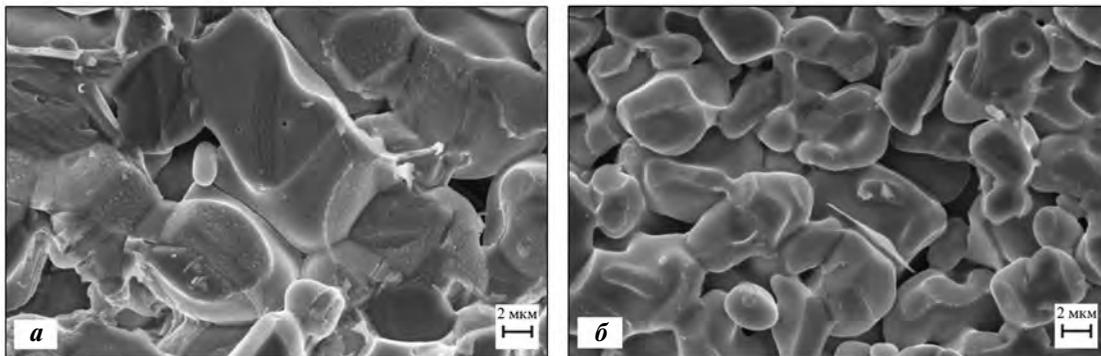


Рис. 4. Микроструктуры изломов образцов TiC, полученных при горении смесей 1 (а) и 3 (б)

Fig. 4. Fracture microstructures of TiC samples obtained in mixture 1 (a) and mixture 3 (b) combustion

сании методики эксперимента. По данным РФА конечный продукт — карбид титана стехиометрического состава (TiC_{0,98+1,0}).

В табл. 3 представлены параметры горения и характеристики полученных образцов из TiC. Видно, что наибольшими значениями относительной плотности ($\Theta_{TiC} = 95\%$) и удельной контактной поверхности между зернами ($S_v = 380$ мм²/мм³) обладает образец, полученный из смеси 3. Средние значения ($\Theta_{TiC} = 93\%$ и $S_v = 300$ мм²/мм³) имеет образец из смеси 2, а минимальные ($\Theta_{TiC} = 82\%$ и $S_v = 195$ мм²/мм³) — из смеси 1. При этом минимальным средним размером зерен ($R_{cp} = 3,5$ мкм) обладают образцы, полученные с использованием смеси 3 (максимальные t_T и u_T), а максимальным ($R_{cp} = 6,7$ мкм) — из смеси 1 (минимальные t_T и u_T на рис. 3). Результаты экспериментов показали, что увеличение температуры и скорости горения приводит к повышению плотности консолидированного TiC.

3. Обсуждение результатов

При получении методом СВС-прессования консолидированных материалов с высокими физико-механическими характеристиками необходимо выполнить следующие условия: во-первых,

синтезировать целевой продукт заданного химического и фазового составов; во-вторых, консолидировать синтезированный продукт до минимальной остаточной пористости; а в третьих — в ходе экзотермического синтеза и консолидации сформировать микроструктуру синтезированного продукта с минимальным размером частиц (в идеале — с субмикронной или нанокристаллической микроструктурой).

Первое условие выполняется в большинстве случаев, так как при горении сильноэкзотермических СВС-составов формируется равновесный конечный продукт заданных химического и фазового составов. Удовлетворение второго условия связано с температурой горения, определяющей пластичность горячего продукта синтеза. При прессовании синтезированный продукт быстро остывает и утрачивает способность к пластической деформации, так как она проявляется в интервале 0,8–0,9 от температуры плавления тугоплавкого соединения [25]. Уменьшение остаточной пористости консолидированного TiC обусловлено повышением температуры и пластичности продукта, синтезированного при горении механоактивированной реакционной смеси. Основная причина — увеличение скорости экзотермического взаимодействия.

Выполнение третьего условия также зависит

от температуры горения. Результаты экспериментов, полученные в настоящей работе, показали нетипичное для горячего прессования влияние температуры горения на формирование микроstructures конечного продукта: увеличение t_r приводит к уменьшению размера частиц TiC. Аналогичный результат — уменьшение размера частиц при экзотермическом синтезе TiC — получен в работе [8], где показано, что повышение температуры горения обуславливает измельчение структуры TiC стехиометрического состава. В отличие от СВС-прессования, при горячем прессовании химически инертного порошка увеличение температуры приводит к росту размера частиц. Аномальное влияние температуры связано с протеканием химической реакции и образованием новой фазы.

При механоактивированном смешении агломераты сажи разрушаются, а в частицах титана образуются дефекты, нарушающие кристаллическую решетку. Сформировавшаяся при этом развитая межкристаллитная граница обеспечивает высокую скорость диффузионного насыщения частицы титана углеродом. Образовавшиеся частицы карбида титана можно рассматривать в качестве центров роста частиц, которые будут формироваться в ходе экзотермического взаимодействия. Увеличение продолжительности и интенсивности МА реакционной смеси приводит к росту концентрации центров кристаллизации новой фазы и уменьшению размера частиц TiC в конечном продукте.

Заключение

Изучено влияние режимов МА при смешении в шаровой мельнице стехиометрической смеси Ti + C на ее характеристики, параметры горения, относительную плотность и микроstructure консолидированных образцов TiC. Определены условия МА порошков титана и сажи в шаровой мельнице. Показано, что МА реагентов приводит к аномальному росту скорости горения, повышению его температуры, увеличению относительной плотности консолидированного тугоплавкого продукта до 93–95 % и уменьшению среднего размера зерен TiC. Таким образом, использование эффекта МА при смешении порошковых компонентов в шаровой мельнице позволяет управлять микроstructureм консолидированных тугоплавких материалов и открывает новые перспективы для создания СВС-керамики с уникальными структурой и свойствами.

Литература/References

1. *Кунарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П.* Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
Kiparisov S.S., Levinsky Yu.V., Petrov A.P. Titanium carbide. Obtaining, application properties. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
2. *Третьяков В.И.* Основы металловедения и технологии производства твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976.
Tret'yakov V.I. Fundamentals of metal science and technology for the production of hard alloys. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
3. *Vasanthakumar K., Bakshi S.R.* Effect of C/Ti ratio on densification, microstructure and mechanical properties of TiC_x prepared by reactive spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. No. 1. P. 484–494.
4. *Liu G., Li J., Chen K.* Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 90–102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.09.002>.
5. *Lixia Cheng, Zhipeng Xie, Guanwei Liu, Wei Liu, Weinjiang Xui.* Densification and mechanical properties of TiC by SPS-effects of holding time, sintering temperature and pressure condition. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. P. 3399–3406.
6. *Aziz Babapoo, Mehdi Shahedi Asl, Zohre Ahmadi, Abbas Sabahi Namini.* Effects of spark plasma sintering temperature on densification, hardness and thermal conductivity of titanium carbide. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. Iss. 12. P. 14541–14546. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.071>.
7. *Питюлин А.Н.* Силовое компактирование в СВС процессах. В кн.: *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика.* Черногловка: Территория, 2001. С. 333–353.
Pityulin A.N. Power compaction in SHS processes. In: *Self-propagating high-temperature synthesis: theory and practice.* Chernogolovka: Territoriya, 2001. P. 333–353 (In Russ.).
8. *Богатов Ю.В., Левашов Е.А., Питюлин А.Н.* Влияние особенностей процесса СВС на структуру компактного карбида титана. *Порошковая металлургия.* 1991. No. 7. С. 76–78.
Bogatov Yu.V., Levashov E.A., Pityulin A.N. The influence of the features of the SHS process on the structure of compact titanium carbide. *Poroshkovaya Metallurgiya.* 1991. No. 7. P. 76–78 (In Russ.).
9. *Capaldi M.J., Saidi A., Wood J.V.* Reaction synthesis of TiC and Fe–TiC composites. *ISIJ Intern.* 1997. Vol. 37. No. 2. P. 188–193.

10. Xing-Hong Zhang, Jie-Cai Han, Xiao-Dong He, Kvanin V.L. Combustion synthesis and thermal stress analysis of TiC—Ni functionally graded materials. *J. Mater. Synth. Process.* 2000. Vol. 8. No. 1. P. 29—34.
11. Xinghong Zhang, Xiaodong He, Jiecai Han, Wei Qu, Kvanin V.L. Combustion synthesis and densification of large-scale TiC—xNi cermets. *Mater. Lett.* 2002. Vol. 56. No. 3. P. 183—187.
12. Shcherbakov V.A., Telepa V.T., Shcherbakov A.V. Fused TiC by electrothermal explosion under pressure. *Int. J. SHS.* 2015. Vol. 24. No. 4. P. 251—252. DOI: 10.3103/S1061386215040111.
13. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Telepa V.T., Shcherbakov A.V. Electrothermal explosion in Ti—C mixtures under pressure. *Int. J. SHS.* 2014. Vol. 23. No. 2. P. 122—124.
14. Alam M.S., Shafirovich E. Mechanically activated combustion synthesis of molybdenum silicides and borosilicides for ultrahigh-temperature structural applications. *Proc. Combust. Inst.* 2015. Vol. 35. P. 2275—2281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.019>.
15. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2000. No. 6. С. 61—67.
Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kolesnichenko K.V. Regularities of the effect of preliminary mechanical activation on the reactivity of titanium-based SHS mixtures. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy).* 2000. No. 6. P. 61—67 (In Russ.).
16. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deida C., Delogu F., Cocco G., Munir Z.F. Role mechanical activation in SHS synthesis of TiC. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5227—5230.
17. Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Погожев Ю.С. Влияние способа механического активирования реакционной смеси на скорость распространения волны СВС-реакций и микроструктуру твердого сплава TiC—Ni. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2009. No. 3. С. 31—35.
Kochetov N.A., Rogachev A.S., Pogoshev Yu.S. The influence of the method of mechanical activation of the reaction mixture on the wave propagation velocity of SHS reactions and the microstructure of the TiC—Ni alloy. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings).* 2009. No. 3. P. 31—35 (In Russ.).
18. Богатов Ю.В., Баринов В.Ю., Щербakov В.А. Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана. *Перспект. материалы.* 2020. No. 3. С. 50—60. DOI: 10.30791/1028-978X-2020-3-50-60.
Bogatov Yu.V., Barinov V.Yu., Shcherbakov V.A. The effect of the morphology of titanium powders on the SHS parameters and the structure of compact titanium diboride. *Perspektivnye materialy.* 2020. No. 3. P. 50—60 (In Russ.). DOI: 10.30791/1028-978X-2020-3-50-60.
19. Дымченко Н.П., Шишлянникова Л.М., Ярославцева Н.Н. Применение ЭВМ при расчете тонкой кристаллической структуры поликристаллов методом вторых и четвертых моментов. *Аппаратура и методы рентг. анализа.* 1974. Вып. 15. С. 37—45.
Dymchenko N.P., Shishlyannikova L.M., Yaroslavtseva N.N. The use of computers in calculating the fine crystalline structure of polycrystals by the second and fourth moments method. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza.* 1974. Iss. 15. P. 37—45 (In Russ.).
20. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. Учеб. пос. М.: Металлургия, 1976.
Saltykov S.A. Stereometric metallography. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
21. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1991.
Kiparisov S.S., Libenson G.A. Powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
22. Шадрин Н.В., Капитонов Е.А. Влияние активации технического углерода на свойства бутадиен-нитрильной резины. *Перспект. материалы.* 2014. No. 8. С. 50—55.
Shadrinov N.V., Kapitonov E.A. Effect of carbon black activation on the properties of nitrile butadiene rubber. *Perspektivnye materialy.* 2014. No. 8. P. 50—55 (In Russ.).
23. Rubber technology. Compounding and testing for performance. Ed. J.S. Dick. Munich: Hanser Publ.; Cincinnati: Hanser Gardner Publ., 2001.
24. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск: ОАО «Техуглерод», 2004.
Ivanovskii V.I. Carbon black. Processes and apparatuses. Omsk: ОАО «Tekhuglerod», 2004 (In Russ.).
25. Ковальченко М.С. Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением. Киев: Наук. думка, 1980.
Koval'chenko M.S. The theoretical basis of the hot processing of porous materials by pressure. Kiev: Naukova dumka, 1980 (In Russ.).