

УДК 66-936.48+621.762.222

DOI: 10.15372/KhUR2019150

Исследование композиционных порошков “карбид титана – металлическая связка”, обработанных в планетарной шаровой мельнице

Г. А. ПРИБЫТКОВ¹, А. В. БАРАНОВСКИЙ^{1,2}, В. В. КОРЖОВА¹, М. Г. КРИНИЦЫН^{1,2}¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: gapribyt@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск (Россия)

(Поступила 04.02.19; после доработки 20.02.19)

Аннотация

Методами рентгеноструктурного анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии исследованы металломатричные композиционные порошки на основе карбида титана со связками из титана и быстрорежущей стали Р6М5. Порошки получены дроблением спеков – продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) – в реакционных порошковых смесях титана, углерода (сажи) и стали и подвергнуты дополнительной обработке в планетарной мельнице “Активатор-2S”. Установлено, что скорость измельчения композиционных СВС-порошков зависит от содержания в них металлической связки. Для приготовления порошка, пригодного для использования в аддитивных технологиях, предварительно измельченный СВС-порошок карбида титана подвергали дополнительной обработке в смеси с порошком титана. В результате сформирован композиционный порошок квазиравноосной формы, в гранулах которого субмикронные частицы карбида титана однородно распределены в объеме титановой связки. Результаты исследования микроструктуры образцов, полученных методами селективного лазерного плавления (SLM) и электроннолучевого плавления (EBM), свидетельствуют о преимуществах метода SLM перед EBM.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карбид титана, металломатричный композит, планетарная мельница, аддитивные технологии, микроструктура

ВВЕДЕНИЕ

Обработка порошковых материалов в энергонапряженных планетарных мельницах широко используется для повышения реакционной способности как за счет увеличения удельной поверхности порошков, так и за счет увеличения запасенной внутренней энергии [1, 2]. В частности, механическая активация реакционных порошковых смесей, применяемых для синтеза тугоплавких фаз и промежуточных соединений в волновом режиме горения и в режиме теплового взрыва, способствует снижению темпера-

туры горения вплоть до перехода реакции, протекающей в присутствии жидкой фазы, в твердофазный режим синтеза [3, 4]. Еще одно перспективное использование планетарных мельниц – получение квазиравноосных порошков, пригодных для применения в аддитивных технологиях для изготовления изделий сложной формы [5]. Однако во всех аддитивных технологиях необходимы преимущественно порошки сферической формы. Для технологии Direct deposition, в которой порошок подается непосредственно в зону сплавления, сферическая форма частиц обеспечивает хорошую сыпу-

честь и бесперебойную подачу порошка. В технологии *Bed deposition*, в которой проплавляется предварительно нанесенный слой порошка, сферическая форма частиц способствует плотной укладке в слое, что важно для снижения пористости после сплавления.

Сферические порошки металлов и сплавов получают двумя основными методами, которые обеспечивают расплавление сплава целевого состава и последующую кристаллизацию. В методе, основанном на распылении расплава, кристаллизуются сферические капли, которые образуются при распылении. В другом методе сфероидизация порошков произвольной формы происходит при их оплавлении в низкотемпературной плазме. Оба метода требуют специализированного дорогостоящего оборудования, в этой связи актуален поиск более простых в исполнении и экономически эффективных способов сфероидизации металлических порошков.

Особое значение имеет задача сфероидизации порошков со структурой металломатричных композитов (ММК), в которой дисперсные частицы тугоплавких соединений однородно распределены в металлической матрице (связке). Хорошо известно, что по твердости и износостойкости ММК в разы превосходят стали и сплавы, поэтому широко применяются в качестве материала износостойких покрытий, наносимых на изнашиваемые поверхности ответственных деталей и инструмента методами порошкового напыления или наплавки. Основной способ приготовления сферических порошков для напыления и наплавки покрытий со структурой ММК – распылительная сушка суспензий [6]. Суспензии состоят из смеси мелких порошков тугоплавких соединений и металла или сплава с органической жидкостью, химически не взаимодействующей с порошками. При распылении суспензий жидкость из капель испаряется, и на выходе образуются гранулы из механической смеси порошков тугоплавкой фазы и металлической связки. Кроме распылительной сушки суспензий, для формирования порошков со структурой ММК применяется также обработка в планетарных мельницах смесей порошка металлической связки с керамическим порошком [7].

Композиционные порошки со структурой ММК можно приготовить высокопроизводительным и экономичным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из реакционных порошковых смесей [8–10]. В отличие от порошков, полученных методом распылительной сушки, в СВС-порошках меж-

ду частицами упрочняющей фазы и металлической связки прочная “металлургическая” связь образуется уже на стадии синтеза. В порошках аналогичного фазового состава, приготовленных методом распылительной сушки, эта связь образуется в расплаве наплавочной ванны (порошковая наплавка), при расплавлении металлической связки в гранулах в плазме (плазменное напыление) или при соударении гранул с подложкой (детонационное напыление). В случае неполной смачиваемости тугоплавкой фазы расплавом связки возможно образование пор в покрытиях.

Основной недостаток композиционных СВС-порошков – несферическая форма гранул, полученных дроблением пористых СВС-спеков – продуктов синтеза.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения гранул квазиравноосной формы обработкой композиционных СВС-порошков в планетарной мельнице и перспектив применения обработанных в мельнице порошков в аддитивных технологиях выращивания образцов со структурой ММК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

В качестве исходных материалов для синтеза композиционных порошков со структурой ММК использовали порошки титана марки ТПП-8 (размер частиц менее 190 мкм; 99.4 мас. % основного компонента и примеси: Fe – 0.33 мас. %; Cl – 0.12 мас. %; O – менее 0.1 мас. %); сажи П-803 (средний размер частиц 0.3 мкм) и стали ПР-10Р6М5 (размер частиц 90 мкм). Стальной порошок содержал углерод (1 мас. %), легирующие элементы (Cr – 4 мас. %, W – 6.5 мас. %, Mo – 5 мас. %, V – 2 мас. %) и примеси (Si – 0.5 мас. %, Mn – 0.55 мас. %, Ni – 0.4 мас. %). Морфология исходных порошков показана на рис. 1.

Реакционные смеси готовили сухим смешиванием навесок исходных порошков в течение 4 ч. Пористые спекы СВС-продукта с расчетным содержанием связки (титан ТПП-8 или сталь ПР-10Р6М5) 50 об. % получены горением цилиндрических прессовок диаметром 35 мм из реакционных порошковых смесей. Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением примерно 0.5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. Поверхностный слой по-

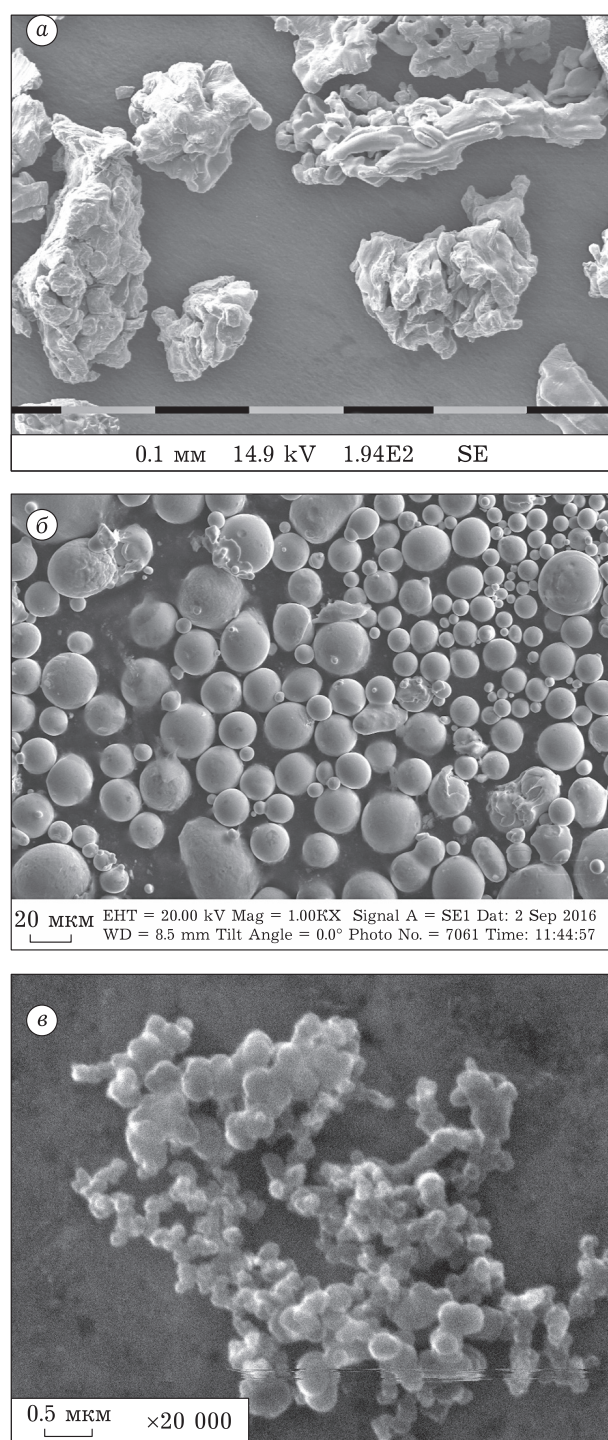


Рис. 1. Морфология исходных порошков: а – титан ТПП-8; б – сталь ПР-10Р6М5; в – сажа П-803.

ристых спеков СВС-продукта толщиной 1–2 мм удаляли, а очищенный спек дробили с рассевом на фракции.

Обработку СВС-порошков проводили в планетарной мельнице “Активатор-2S”, объем барабанов 250 мл, соотношение массы шаров и порошковой загрузки 10 : 1. Масса порошковой

загрузки в каждый из барабанов составляла 30 г, скорость вращения барабанов 960 об/мин.

Эксперименты по выращиванию объемных (3D) образцов из композиционных порошков методами селективного лазерного плавления (SLM) или электроннолучевого плавления (EBM) проводились с использованием оборудования научно-производственной лаборатории “Современные производственные технологии” Томского политехнического университета. Основные параметры EBM: ускоряющее напряжение – 40 кВ, сила тока луча – 5 мА, диаметр электронного луча при сплавлении – 200 мкм. Основные параметры SLM: мощность лазера – 200 Вт, диаметр лазерного луча – 250 мкм. Для всех образцов расстояние между проходами составляло 150 мкм, толщина насыпного слоя порошка – 200 мкм, скорость сканирования – 30 мм/с.

Композиционные порошки и образцы, выращенные по аддитивным технологиям с применением этих порошков, исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования “Нанотех” Института физики прочности и материаловедения СО РАН методами рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-7, “Буревестник”, Россия), оптической металлографии (инвертированный микроскоп AXIOVERT-200MAT, Zeiss, Germany) и растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп EVO 50, Zeiss, Germany).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 приведена морфология порошков, полученных дроблением СВС-спеков. Частицы СВС-порошка TiC + ПР-10Р6М5 имеют осколочно-комковатую и преимущественно равноосную форму (см. рис. 2, а). Содержание карбида титана в СВС-продукте, согласно результатам рентгенофазового анализа [9], превышает 50 %. В структуре композита карбид титана присутствует в виде дисперсных частиц со средним размером 1.3 мкм, которые видны на поверхности гранул СВС-порошка (см. рис. 2, б) и на оптических фотографиях протравленных металлографических шлифов (см. рис. 2, в).

В отличие от СВС-порошков со стальной связкой, гранулы СВС-порошков с титановой связкой имеют неравноосную осколочную форму (см. рис. 3, а, б), так как фактическое содержание титановой связки в СВС-продукте лишь 6.5 об. % вместо расчетного значения 50 об. % (в предположении образования карбида титана

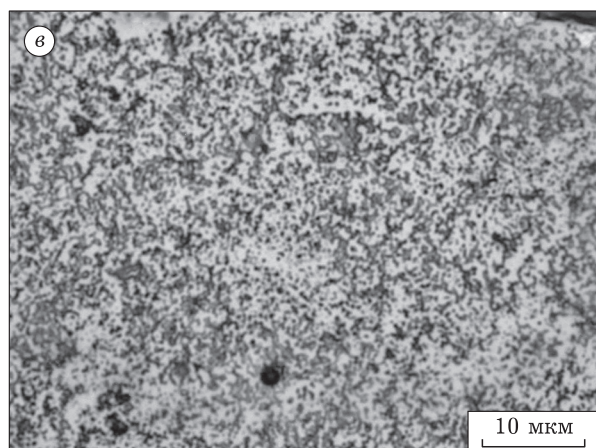
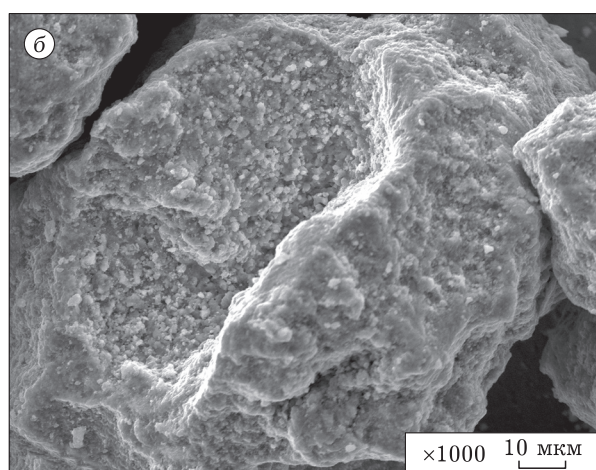
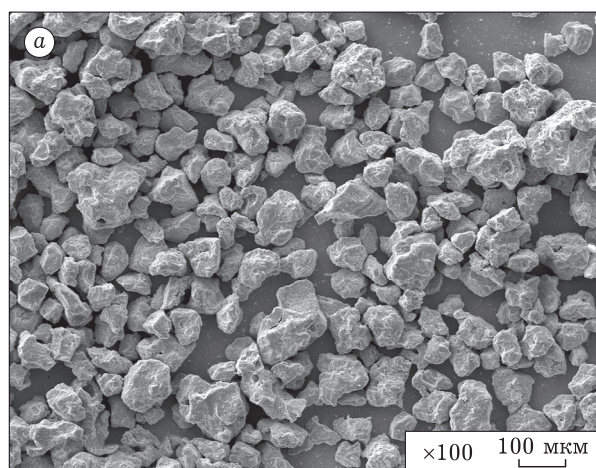


Рис. 2. Морфология (а, б) и микроструктура (в) композиционных порошков TiC + ПР-10Р6М5, полученных дроблением СВС-спеков.

эквиатомного состава). Это хорошо коррелирует с данными равновесной диаграммы “титан – углерод”, согласно которым при синтезе в таких условиях образуется карбид титана нестехиометрического состава TiC_x ($x = 0.5$) [8]. Из-за низкого содержания титановой связки карбидная фаза трещиноватая (см. рис. 3, б) и легко

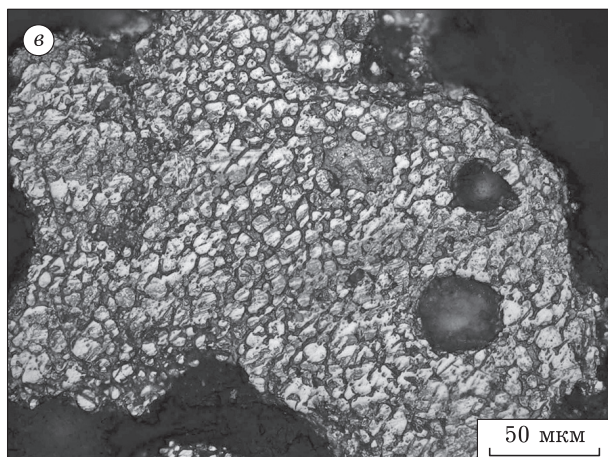
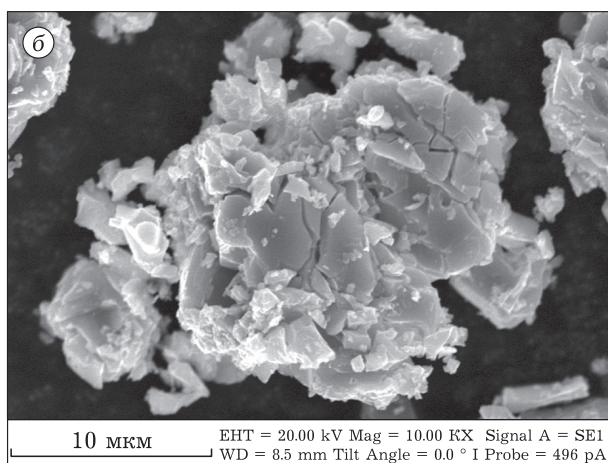
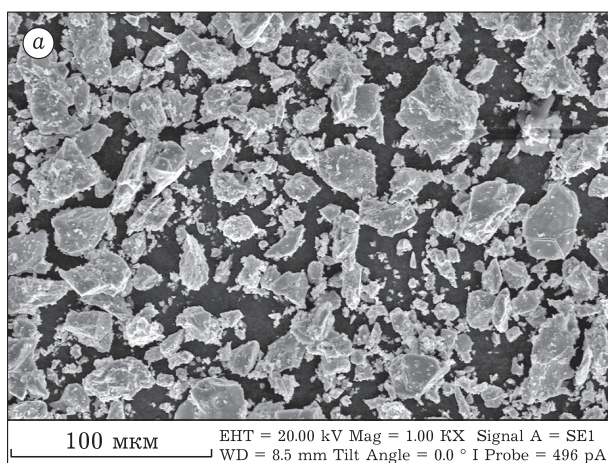


Рис. 3. Морфология (а, б) и микроструктура (в) композиционных порошков TiC + Ti, полученных дроблением СВС-спеков.

дробится. Размер карбидных включений в СВС-гранулах с титановой связкой (см. рис. 3, в) значительно больше, чем в СВС-гранулах со стальной связкой (см. рис. 2, б, в), так как инертная в тепловом отношении стальная связка понижает температуру горения [9], что способствует измельчению структуры.

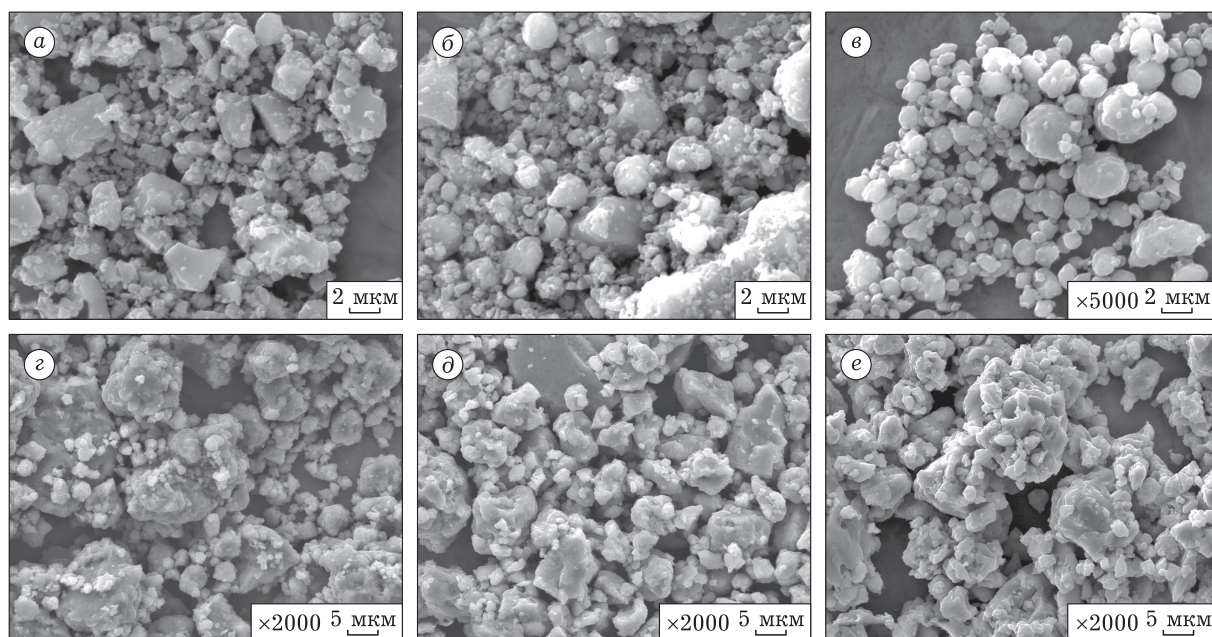


Рис. 4. Морфология композиционных СВС-порошков TiC + Ti (а-в) и TiC + ПР-10Р6М5 (г-е) после обработки в планетарной мельнице в течение различного времени, мин: 2 (а), 10 (б), 180 (в), 30 (г), 60 (д), 180 (е).

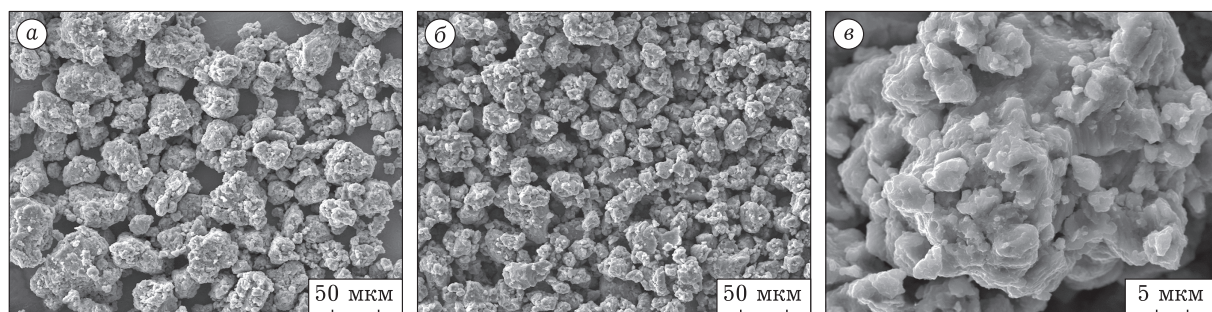


Рис. 5. Морфология гранул, полученных путем дополнительной обработки в планетарной мельнице смеси предварительно молотого СВС-порошка TiC + Ti с порошком титана ТПП-8 в течение 10 (а) и 40 мин (б, в).

Значительный разрыв в содержании металлической связки в двух исследованных СВС-композитах определяет различное поведение СВС-порошков при обработке в планетарной мельнице. Уже после 2 мин обработки СВС-порошков с титановой связкой формируются частицы размером менее 1 мкм, однако преобладают более крупные остроугольные частицы (рис. 4, а). При увеличении времени обработки до 10 мин доля остроугольных частиц сильно уменьшается, а размер равноосных частиц колеблется от субмикронного диапазона до нескольких микрометров (см. рис. 4, б). После продолжительной обработки (180 мин) более крупные (до 5 мкм) частицы еще сохраняются и приобретают форму, близкую к сферической. Вероятнее всего, это окатанные включения ти-

тановой связки, а частицы размером 1 мкм и меньше – карбид титана, включения которого, как известно, в ММК обычно характеризуются равноосной округлой формой.

При обработке СВС-порошков со стальной связкой изменения в морфологии и дисперсности исходных порошков менее значительны (см. рис. 4, г-е). Независимо от времени обработки порошок содержит мелкие (1–2 мкм) и крупные (10 мкм и больше) частицы. Из сравнения размеров включений на поверхности (см. рис. 2, б) и на сечениях (см. рис. 2, в) гранул СВС-порошка после дробления с размером мелких частиц порошка после его обработки в планетарной мельнице (см. рис. 4, г-е) можно утверждать, что это карбидные частицы, образовавшиеся при синтезе. Крупные частицы – это гранулы,

которые не разрушаются даже при длительном помоле из-за большого (50 об. %) содержания в них относительно пластичной связки. Они играют роль демпферов, препятствующих разрушению свободных карбидных частиц под ударами шаров. При длительном помоле большая часть свободных карбидных частиц вбивается в поверхностный слой гранул, не изменяя своего размера (см. рис. 4, е).

СВС-порошки $\text{TiC} + \text{Ti}$ содержат всего 6.5 об. % титановой связки, поэтому непригодны для применения в аддитивных технологиях, основанных на полном или частичном расплавлении присадочного порошка. С целью увеличить содержание титана в наплавляемых по-

рошках к предварительно молотым СВС-порошкам добавляли порошок титана, затем смесь подвергали дополнительной обработке в планетарной мельнице. Морфология полученных в результате дополнительной обработки гранул показана на рис. 5. Видно, что большинство гранул имеют квазиравноосную форму. Под действием ударов шаров крупные частицы титана с характерной разветвленной формой губчатого титана (см. рис. 1, а) измельчаются, а часть мелких объединяется. В результате фракционный состав исходного полидисперсного порошка сужается до необходимого в аддитивных технологиях размера частиц 30–50 мкм. Одновременно твердые карбидные частицы внедряются в пла-

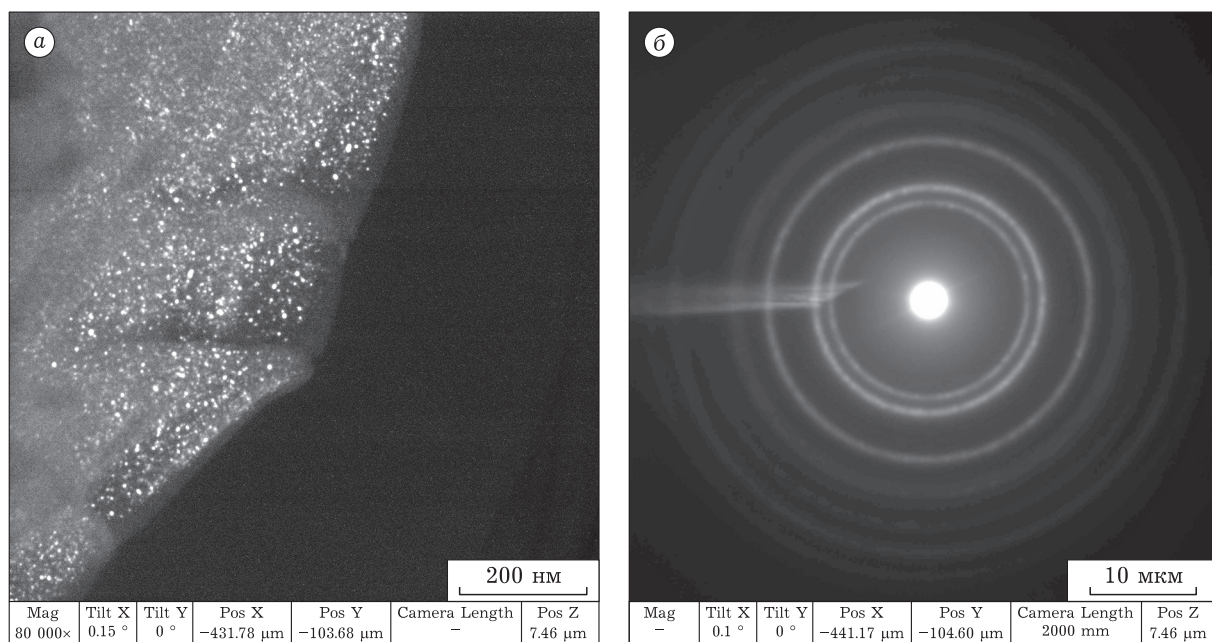


Рис. 6. Просвечивающая электронная микроскопия гранул после дополнительной обработки в планетарной мельнице смеси предварительно молотого СВС-порошка $\text{TiC} + \text{Ti}$ с порошком титана ТПП-8: а – темнопольное изображение периферийной части гранул; б – картина электронной дифракции.

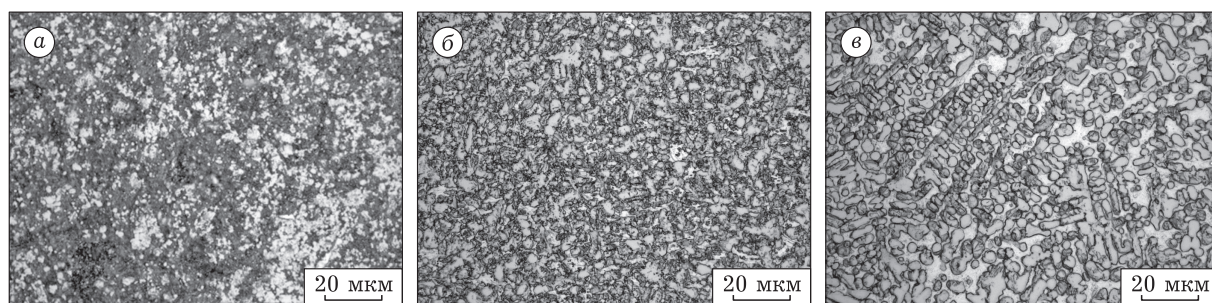


Рис. 7. Микроструктура исходных гранул (а), полученных путем дополнительной обработки в планетарной мельнице смеси предварительно молотого СВС-порошка $\text{TiC} + \text{Ti}$ с порошком титана ТПП-8, и 3D-образцов, наплавленных методами аддитивных технологий SLM (б) и EBM (в) с применением этих гранул.

стичный титан и гранулы приобретают структуру ММК, что подтверждается исследованием их тонкой структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 6).

На темнопольном изображении периферийной области гранул (см. рис. 6, а) видны субмикронные частицы карбида титана (см. рис. 6, б), равномерно распределенные в титановой связке.

Полученные в результате дополнительной обработки гранулы композиционного порошка $TiC + Ti$ были использованы для изготовления 3D-образцов методами SLM или EBM. Микроструктура полученных объемных образцов приведена на рис. 7.

Несмотря на близость энерговкладов, структура образцов, полученных разными методами, отличается. Карбидные частицы в образцах, полученных SLM-методом (см. рис. 7, б), обладают более мелкой и разупорядоченной структурой, тогда как в EBM-образцах карбида формируют дендритную структуру с осями вплоть до третьего порядка (см. рис. 7, в). Наблюдаемые различия связаны с более быстрой кристаллизацией, протекающей в процессе SLM. В EBM-технологии необходим предварительный прогрев рабочей области выращивания образца до температуры 700–800 °С. При таком прогреве происходит подпекание порошка в нанесенном слое, что предотвращает его разлет под действием электростатических сил.

Из сравнения микроструктуры гранул наплавляемого порошка (см. рис. 7, а и 6, а) и образцов, выращенных методами аддитивных технологий (рис. 7, б, в), следует, что при использовании композиционных порошков $TiC + Ti$ в EBM и SLM аддитивных технологиях происходит полная перекристаллизация карбидной фазы. Дисперсность и морфология карбидов, кристаллизующихся из расплава-раствора “титан — углерод”, полностью определяется скоростью охлаждения наплавочной ванны.

ВЫВОДЫ

1. Комбинированием СВС и механообработки в планетарной шаровой мельнице получены композиционные порошки карбида титана с титановой (титан марки ТПП-8) или стальной (сталь марки ПР-10Р6М5) связкой.

2. Композиционные порошки имеют квазиравноосную форму и пригодны для применения в аддитивных технологиях получения материалов и покрытий, которые по износостойкости многократно превышают быстрорежущую сталь, титан и его сплавы.

3. Способ получения 3D-образцов из композиционных порошков, основанный на применении лазерного луча (SLM), превосходит электроннолучевое плавление (EBM) по технологичности, структуре и свойствам материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-19-01425).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Авакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 306 с.
- 2 Григорьева Т. Ф. Баринаева А. П., Ляхов Н. З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
- 3 Корчагин М. А., Ляхов Н. З. // Химическая физика. 2008. Т. 27, № 1. С. 73–78.
- 4 Корчагин М. А. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51, № 5. С. 77–86.
- 5 Шишковский И. В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. М.: Физматлит, 2009. 424 с.: ил.
- 6 Pawlowski L. // Surface & Coatings Technology. 2008. Vol. 202. P. 4318–4328.
- 7 Панин В. Е., Степанова И. В., Панин С. В., Корчагин М. А., Почивалов Ю. И., Дураков В. Г., Дудина Д. В. // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 7. Спецвыпуск. С. 125–128.
- 8 Прибытков Г. А., Криницын М. Г., Коржова В. В. // Перспективные материалы. 2016. № 5. С. 59–68.
- 9 Прибытков Г. А., Коржова В. В., Барановский А. В., Криницын М. Г. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функционал. покрытия. 2017, № 2. С. 64–71.
- 10 Прибытков Г. А., Фирсина И. А., Коржова В. В., Криницын М. Г., Полянская А. А. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функционал. покрытия. 2018. № 2. С. 43–53.

