

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ БЕЗВОЛЬФРАМОВОЙ МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ

В. Е. Овчаренко, О. В. Лапшин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634048 Томск

Представлены результаты численного моделирования процесса высокотемпературного синтеза металлокерамических материалов на основе карбида титана с металлической связкой в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов с металлическим наполнителем.

В области плазменного напыления износостойких и высокопрочных металлокерамических покрытий новые возможности открывают методы конструирования композиционных частиц порошковых материалов с матрицей из металлических сплавов заданного химического состава, армированных включениями высокопрочных химических соединений. Композиционные порошковые частицы должны иметь высокий уровень адгезионной и когезивной прочности компонентов, а металлическая матрица (связка) частиц — высокую термическую стабильность механических свойств при высоких температурах. Структуру композиционных частиц порошкового материала необходимо формировать на основе данных о компонентах (дисперсность, их объемная доля, характер распределения, геометрическая форма, химический состав) и об условиях эксплуатации изделия с порошковым покрытием (температура, окружающая среда, характер механических нагрузок, химический состав покрываемого изделия и т. п.).

В настоящее время наиболее широко известны композиционные порошковые материалы, которые получают методами химического, гальванического и газофазного осаждения плакирующего слоя из чистого металла на частицы других металлов или химических соединений [1, 2]. Их недостатками являются ограниченность выбора сочетаний компонентов композиций, двухэлементность композиций (ядро частицы и плакирующий слой) и низкая прочность связи ядра частицы с плакирующим покрытием.

Другой подход при напылении композиционных покрытий основан на применении конгломерированных порошков (со связками и без них), которые могут содержать одно или несколько тугоплавких ядер с любым соотно-

шением тугоплавкой и легкоплавких фаз [3, 4]. Основные недостатки порошков этого класса — невозможность равномерного распределения включений тугоплавких химических соединений (Al_2O_3 , TiC) при высоких значениях дисперсности и объемного содержания последних в исходных порошковых смесях; невысокая прочность связи между компонентами смеси; присутствие вредных примесей.

Особый интерес вызывают результаты исследований высокотемпературного синтеза композиционных порошковых материалов металлокерамического класса (TiC–Fe) из микрогранул терморреагирующих порошковых смесей непосредственно в струе плазмы при напылении покрытия [5]. Высокая дисперсность терморреагирующих компонентов исходной порошковой смеси и высокая скорость реакции синтеза карбида титана в струе плазмы создают условия для образования высокодисперсных (менее 1 мкм) включений карбидной фазы в металлических порошковых частицах. Однако высокая скорость процесса плазменного напыления затрудняет контроль и управление фазовым составом покрытия, конечный продукт имеет высокую остаточную пористость.

Указанные недостатки известных композиционных порошковых материалов устранены в [6, 7] при получении композиционного порошка путем механического измельчения металлокерамического компакта карбид титана — металлическая связка. Композиционный компакт заданного фазового состава получают путем высокотемпературного синтеза карбида титана в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов с металлическим компонентом при синхронизации процессов теплового взрыва смеси и компактирования продукта реакции синтеза.

Цель настоящей работы — оценка влияния объемной доли металлического инертного наполнителя в виде порошка сплава никель — хром на процессы нагрева, высокотемпературного синтеза и на фазовый состав конечного продукта реакции в порошковой смеси титана с углеродом стехиометрического состава.

В рамках модельных представлений о структуре порошковой смеси чистых элементов с инертным наполнителем примем следующие допущения.

1. Инертный наполнитель распределен в объеме порошковой смеси равномерно и делит ее на микрообъемы, соотношение порошковых компонентов в которых соответствует их соотношению в объеме смеси.

2. Температурой начала реакционного взаимодействия титана с углеродом считается температура плавления титана ($T_{пл}$) [8, 9]. Внешним источником энергии порошковая смесь нагревается до этой температуры; тепловыделением от химических источников на этой стадии можно пренебречь.

3. При достижении температуры $T_{пл}$ расплав титана смачивает каждую углеродную частицу.

Порошковую смесь титана с углеродом представим в виде набора элементарных сферических ячеек радиусом R_e , состоящих из частиц углерода сферической формы, окруженных титановой оболочкой. Радиус элементарной ячейки R_e связан с радиусом частицы углерода r_C соотношением

$$R_e^3 = r_C^3 \left(1 + \frac{\mu_C \nu_C \rho_{Ti}}{\mu_{Ti} \nu_{Ti} \rho_C} \right), \quad (1)$$

где μ_C, μ_{Ti} — атомные массы соответственно углерода и титана; ρ_C, ρ_{Ti} — их плотности; ν_C, ν_{Ti} — стехиометрические коэффициенты.

Количество элементарных ячеек N в единице объема порошковой смеси вычислим по формуле

$$N = \frac{3(1 - P - v_i)}{4\pi R_e^3}, \quad (2)$$

где P — пористость прессовки; v_i — относительная объемная доля инертной металлической связки.

Уравнение теплового баланса для порошковой смеси титана, углерода и металлической связки, нагреваемой внешним источником тепла, имеет вид

$$c_v V \frac{dT}{dt} = NV\Phi + WS - \alpha S'(T - T_0) -$$

$$- \varepsilon \sigma S'(T^4 - T_0^4) \quad \text{при } t = 0, T = T_0, \quad (3)$$

где c_v — объемная теплоемкость порошковой смеси; $V = \pi R_0^2 L$ — объем образца; R_0, L — радиус поперечного сечения и длина образца соответственно; T — температура прессовки, T_0 — окружающей среды; t — время; W — мощность внешнего источника нагрева; S — площадь поперечного сечения образца, S' — его поверхности; α — коэффициент теплообмена образца с окружающей средой; σ — константа излучения Стефана — Больцмана; ε — степень черноты расплава; Φ — функция скорости тепловыделения.

Объемную теплоемкость исходной прессовки вычисляли по правилу смеси:

$$c_v = c_{p,Ti} \rho_{Ti} \nu_{Ti} + c_{p,C} \rho_C \nu_C + c_{p,i} \rho_i \nu_i, \quad (4)$$

где $c_{p,Ti}, c_{p,C}, c_{p,i}$ — теплоемкости титана, углерода и инертного наполнителя, определяемые по формулам из [10]; ν_{Ti}, ν_C — относительные объемные доли титана и углерода в порошковой смеси; ρ_i — плотность инертного наполнителя.

При воспламенении порошковой системы титан — углерод, согласно ее диаграмме состояния [11], на поверхности частиц углерода образуется карбид титана. Наряду с образованием карбида титана происходит его непрерывное растворение в расплаве. Эти два процесса описываются уравнениями диффузии углерода в карбиде титана и расплаве титана [12, 13]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(T) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad r_1 < r < r_2,$$

$$C(r_1) = C_1, \quad C(r_2) = C_2,$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_l(\bar{T}) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad r_2 < r < R_e, \quad (5)$$

$$C(r_2) = C_l, \quad \frac{\partial C}{\partial r}(R_e) = 0.$$

Здесь и далее C — эффективная концентрация углерода в элементарной ячейке; C_1, C_2 — предельные значения концентрации углерода в области гомогенности карбида титана; C_l — предел растворимости углерода в расплаве титана; r — пространственная координата; r_1, r_2 — границы карбидной фазы; $D_l(T) = D_{0,l}(-E/RT)$ — коэффициенты взаимной диффузии компонентов в карбиде титана и расплаве соответственно; E, E_l — энергии активации диффузии в карбиде титана и расплаве; $D_0, D_{0,l}$ — предэкспоненциальные множители; R — газовая постоянная.

Эффективная концентрация связана с истинной концентрацией (C') соотношением [8]

$$C = (1 - \alpha) \frac{C'}{1 + \alpha C'}, \quad (6)$$

где $\alpha = (\rho_C - \rho_{Ti})/\rho_{Ti}$.

Движение межфазных границ углерод — карбид титана и карбид титана — расплав титана в процессе образования и роста карбидной фазы описывается следующими уравнениями:

$$(1 - C_1) \frac{dr_1}{dt} = D(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{1+0}, \quad (7)$$

$$(C_2 - C_l) \frac{dr_2}{dt} = -D(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{2-0} + D_l(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{2+0}.$$

Количество углерода, перешедшего к текущему моменту реакции синтеза в карбид титана, —

$$I = 4\pi \int_{r_2}^{r_1} Cr^2 dr, \quad (8)$$

и в расплав титана в пределах элементарной ячейки —

$$I_l = 4\pi \int_{R_e}^{r_2} Cr^2 dr. \quad (9)$$

Скорость тепловыделения в элементарной ячейке при образовании карбида титана

$$\dot{\Phi} = Q\rho_C \frac{dI}{dt} + Q_l\rho_C \frac{dI_l}{dt}, \quad (10)$$

где Q — тепловой эффект химической реакции образования карбида титана на единицу массы углерода; Q_l — тепловой эффект реакции взаимодействия атомов углерода с расплавом на единицу массы атома углерода.

Уравнения (1)–(10) решали численным методом [13, 14]. Значения необходимых параметров взяты из работ [9–12, 15]: $E = 251 \cdot 10^3$ Дж/моль, $E_l = 112 \cdot 10^3$ Дж/моль, $D_0 = 3,5 \cdot 10^{-2}$ м²/с, $D_{0,l} = 1,8$ м²/с, $Q = 1,5 \cdot 10^7$ Дж/кг, $Q_l = 5,0 \cdot 10^6$ Дж/кг, $R_0 = 0,005$ м, $P = 30$ %, $\rho_{Ti} = 4,5 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_C = 10,4 \cdot 10^2$ кг/м³, $\rho_i = 7,9 \cdot 10^3$ кг/м³, $\alpha = 10$ Вт/(м²·К), $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴), $\mu_{Ti} = 47,9$, $\mu_C = 12$, $\nu_C = 1$, $\nu_{Ti} = 1$, $T_0 = 300$ К, $T_{пл} = 1940$ К. Из-за отсутствия данных в справочной литературе будем считать, что степень черноты карбида титана ϵ близка к единице (в силу высокой температуры плавления карбида титана).

На рис. 1 представлены расчетные термограммы нагрева порошковой прессовки до температуры плавления титана. Зависимости 1–3

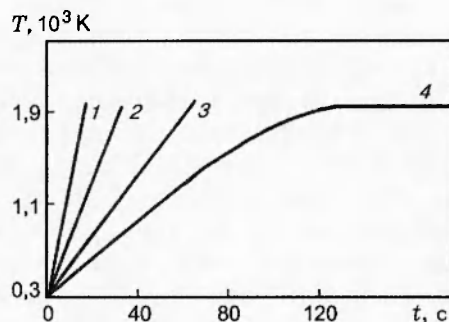


Рис. 1. Термограммы нагрева порошковой стехиометрической смеси титана с углеродом до температуры плавления титана, рассчитанные для различных значений мощности внешнего источника нагрева:

W , 10^7 Вт/м²: 1 — 14,0; 2 — 7,0; 3 — 5,0; 4 — 1,4

имеют линейный характер, так как на стадии нагрева прессовки тепловыделение от внутренних источников практически отсутствует, а теплоотвод незначительно влияет на нагрев при заданных мощностях внешнего источника энергии. Так, при $W = 5 \cdot 10^7$ Вт/м² (кривая 3) интенсивность конвективной теплоотдачи прессовки составляет не более $8,5 \cdot 10^4$ Вт/м², а интенсивность теплоотдачи излучением при $T = T_{пл}$ не превышает $1,4 \cdot 10^7$ Вт/м². При снижении температуры до 1500 К интенсивность теплоотдачи излучением становится еще меньше, снижаясь до $0,6 \cdot 10^7$ Вт/м².

Заметим, что при уменьшении мощности внешнего источника нагрева влияние теплоотвода на термокинетические параметры начальной стадии термограммы настолько увеличивается, что при некоторых значениях W порошковая прессовка не достигает температуры плавления титана (см. рис. 1, кривая 4). Поэтому для достижения условий не только воспламенения прессовки, но и полного протекания реакции синтеза карбида титана необходима оптимизация мощности внешнего источника нагрева применительно к конкретной порошковой смеси.

В исходной порошковой смеси с увеличением содержания инертного наполнителя количество элементарных ячеек углерод — титан в единице объема смеси уменьшается, что приводит к снижению максимальной температуры разогрева смеси в процессе ее теплового взрыва и увеличению времени синтеза карбида титана (рис. 2).

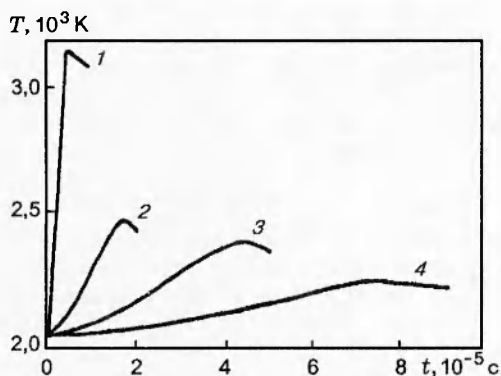


Рис. 2. Расчетные термограммы стадии горения в режиме теплового взрыва порошковой стехиометрической смеси титана с углеродом при различном содержании металлической связки:

v_i , %: 1 — 0; 2 — 20,0; 3 — 40,0; 4 — 60,0

На рис. 3 представлены расчетная и экспериментальная зависимости максимальной температуры разогрева порошковой смеси от объемного содержания в ней металлического инерта (никельхромового сплава) при размере частиц углерода $r_C = 10^{-7}$ м (экспериментальная зависимость получена для порошковых смесей титана и никельхромового сплава с ламповой сажей). Видно, что расчетная и экспериментальная зависимости достаточно близки. Превышение расчетных значений максимальной температуры разогрева над экспериментальными обусловлено, по-видимому, следующим. Расчеты проведены в приближении идеальной схемы протекания теплового взрыва прессовки, основанной на предположении, что поверхность раздела частиц взаимодействующих компонентов имеет максимально возможную величину, определяемую суммарной площадью внешней поверхности частиц тугоплавкого компонента. В действительности же реакционная поверхность контакта в силу различных причин не достигает своего максимального значения (исходная прессовка имеет пористость 30 %).

В процессе теплового взрыва особенно значительное влияние на полноту превращения (η) порошковой смеси углерода с титаном в карбид титана оказывает размер углеродных частиц r_C . С уменьшением r_C зависимость снижается и при $r_C = 2 \cdot 10^{-7}$ м полнота превращения практически не зависит от содержания инертного компонента (рис. 4, кривая 1). С увеличе-

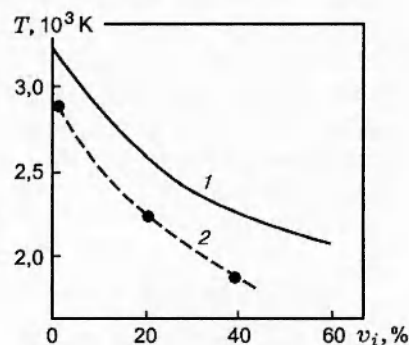


Рис. 3. Расчетная (1) и экспериментальная (2) зависимости максимальной температуры разогрева стехиометрической смеси титана с углеродом в процессе высокотемпературного синтеза карбида титана от содержания в смеси металлического инерта

нием размера частиц углерода полнота превращения смеси может оказаться неполной. Так, например, при $r_C = 4 \cdot 10^{-6}$ м и при $v_i = 60$ % расчет дает значение $\eta = 0,96$ (кривая 2). Последнее означает, что на практике при применении в качестве углеродного компонента ламповой сажи (размер частиц $2,0 \cdot 10^{-7}$ м) возможен высокотемпературный синтез композиционных материалов металлокерамического класса карбид титана — металлическая связка при объемном содержании металлического компонента до 60 % и гарантированном образовании карбидной фазы стехиометрического состава.

Увеличение времени синтеза карбидной фазы до $(5 \div 10) \cdot 10^{-5}$ с при повышении содержания металлического наполнителя в исход-

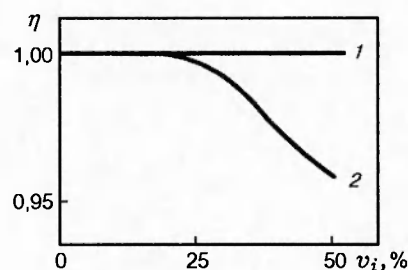


Рис. 4. Зависимость полноты превращения порошковой стехиометрической смеси титана с углеродом в карбид титана в режиме теплового взрыва смеси от содержания в ней металлического инерта при различном размере частиц углерода в смеси:

1 — $2 \cdot 10^{-7}$ м, 2 — $4 \cdot 10^{-6}$ м

ной порошковой прессовке позволяет эффективно синхронизировать процессы высокотемпературного синтеза карбида титана и компактирования продукта реакции синтеза в едином технологическом цикле получения высококачественного композиционного компакта из карбида титана, содержащего до 60 % металлической связки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов Ю. С., Борисова А. Л. Плазменные порошковые покрытия. Киев: Техника, 1986.
2. Stenberg T. H., Niemi K. J., Vuoristo P. M. J., and Mantula T. A. Preparation and properties of TiC-Ni composite coating // Proc. of the 13th Intern. Thermal Spray Conf., 28 May - 5 June 1992, Orlando, Florida, USA. 1993. V. 1. P. 661-665.
3. Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик, Ю. С. Борисов, А. С. Могутин, М. Д. Никитин. Л.: Машиностроение, 1985.
4. Lugscheid E., Loch M., and Suk H. G. Powder technology-state of the art // Proc. of the 13 Intern. Thermal Spray Conference, 28 May - 5 June 1992, Orlando, Florida, USA. 1993. V. 1. P. 555-559.
5. Cliche S. G. and Daillaire S. Synthesis and deposition of TiC-Fe coating by plasma spraying // Proc. of the 3rd National Thermal Spray Conf., 20-25 May 1990, Long Beach, California, USA. P. 761-765.
6. Ovcharenko V. E., Solonenko O. P., et al. Plasma processing and spraying of composite powders having a microdisperse inner structure // Proc. of the 3rd European Congress on Thermal Plasma Processing, 19-21 September, 1994, Aachen, Germany. P. 395-403.
7. Ovcharenko V. E., Solonenko O. P. Physical peculiarities of plasma spheroidization of composite powders having a microdisperse structure // Proc. of the 14th Intern. Thermal Spray Conf., 22-26 May 1995, Kobe, Japan. P. 1151-1156.
8. Смоляков В.К. Математическое моделирование стационарного горения переходных металлов IV, V групп и сплавов на их основе с металлами: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 1984.
9. Корчагин М. А., Александров В. В. Электронно-микроскопическое исследование взаимодействия титана с углеродом // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 27, № 1. С. 72-76.
10. Смитлз К. Д. Металлы: Справочник. М.: Металлургия, 1980.
11. Самсонов Г. В., Виноцкий И. М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976.
12. Некрасов Е. А., Смоляков В. К., Максимов Ю. М. Математическая модель горения системы «титан — углерод» // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 5. С. 39-46.
13. Самарский А. А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977.
14. Добровольский И. П., Карташкин Б. А. Расчет процесса растворения твердых тел в жидких // Физико-химические исследования в металлургии и металловедении с применением ЭВМ. М.: Наука, 1974. С. 29-36.
15. Четчин А. В., Занемонец Н. А. Тепло-техника. М.: Высш. шк., 1986.

*Поступила в редакцию 29/VI 1998 г.,
в окончательном варианте — 15/II 1999 г.*