Исследование продуктов СВ-синтеза в порошковых смесях титана и углерода, содержащих избыток титана

Г. А. Прибытков, М. Г. Криницын, В. В. Коржова

Методами рентгеноструктурного анализа, оптической и растровой электронной микроскопии исследованы продукты самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в реакционных порошковых смесях титана и углерода (сажи), содержащих избыток титана с целью получения из продуктов синтеза композиционных порошков “карбид титана – титановая связка”. На основе результатов исследования фазового и элементного состава СВС порошков, синтезированных в аргоне, установлено образование карбида титана нестехиометрического состава, что привело к уменьшению содержания титановой связки в композиционных порошках по сравнению с расчетными значениями. Результаты исследования зависимостей морфологии и структуры карбидной фазы в композиционных порошках от содержания титана в реакционных смесях обсуждены в совокупности с результатами определения термокинетических характеристик послойного горения.

Ключевые слова: композиционные порошки, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), карбид титана, титан, структура.

Введение

Хорошо известно, что композиционные материалы и покрытия со структурой из дисперсных твердых частиц, заключенных в металлическую матрицу (связку), обладают уникальным сочетанием твердости, прочности, пластичности и износостойкости при абразивном износе и трибосопряжениях. Характерным примером таких материалов являются инструментальные твердые сплавы, получаемые спеканием порошковых смесей из дисперсных карбидов и металлической связки. Хорошо известно также, что физико-механические и триботехнические свойства композиционных материалов и покрытий, кроме свойств дисперсных включений и металлической связки, во многом определяются структурой (объемная доля, дисперсность и морфология упрочняющей фазы).

Для повышения износостойкости деталей, подвергающихся интенсивному износу, широко применяют покрытия, наносимые на изнашиваемые поверхности наплавкой или напылением. В большинстве применяемых технологий для наплавки и напыления используют серийно выпускаемые порошки на железной или никелевой основе. В качестве основных легирующих элементов в этих порошках применяют бор и кремний, которые понижают температуру плавления сплавов и улучшают жидкотекучесть. При кристаллизации эти элементы образуют твердые включения силицидов и боридов, присутствие которых в металлической основе покрытия обеспечивает повышение износостойкости. Однако кристаллизационное происхождение этих включений накладывает ограничения на возможность целенаправленного регулирования морфологии и дисперсности упрочняющих фаз в структуре композиционного покрытия.

Особый практический интерес представляют износостойкие покрытия для титана и его сплавов, широко используемые в аэрокосмической промышленности. Известно, что титан и его сплавы обладают низкой износостойкостью из-за склонности к схватыванию в контактных парах практически со всеми металлическими материалами [1]. Толщина покрытий, наносимых на поверхность титана и его сплавов методами азотирования, оксидирования, хромиро-

вания, никелирования, вакуумно-дугового и магнетронного осаждения слишком мала, чтобы обеспечить необходимый ресурс работы деталей с покрытиями. Кроме того, в большинстве перечисленных выше методов существует проблема адгезии — надежного сцепления покрытия с подложкой.

Для получения "толстых" износостойких покрытий используется порошковая наплавка, причем состав порошковой присадки подбирают таким образом, чтобы получить композиционное покрытие, имеющее структуру матричного композита с дисперсными включениями частиц тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов) в титановой матрице. Наибольший интерес в качестве твердой и тугоплавкой упрочняющей фазы в металломатричных композитах на основе титана представляет карбид титана. Для наплавки композиционных покрытий "TiC – Ti" обычно используют механические смеси порошков титана, карбида титана и графита в различных сочетаниях [2 – 5]. Характерно, что практически во всех описанных случаях лазерной или электронно-лучевой наплавки частицы карбида титана выпадают из расплава — раствора титан – углерод на стадии его кристаллизации при охлаждении. Поэтому контролировать морфологию, дисперсность и объемную долю карбидных включений в структуре металломатричного композита очень трудно. Эта проблема контроля структуры наплавленного покрытия легко решается применением для наплавки композиционных порошков "TiC – титановая связка" с заранее заданными вышеперечисленными характеристиками структуры. Необходимо подобрать такие технологические режимы наплавки, при которых не происходит перегрева гранул порошка с растворением карбидных включений в расплаве.

В настоящей работе исследована структура и фазовый состав композиционных порошков, полученных методом СВС в порошковых смесях титан – углерод. Термодинамика и макрокинетика СВС в порошковых смесях титана и углерода подробно исследованы, а результаты обобщены в монографиях Мержанова А.Г., Рогачева А.С. и др. (последняя из которых [6]). В работе [7] исследованы продукты синтеза в порошковых смесях титана и углерода в широком концентрационном интервале содержания компонентов. Установлено образование карбида титана нестехиометрического состава (в соответствии с равновесной диаграммой титан – углерод [8]) и исследована зависимость скорости движения фронта реакции от соотношения компонентов в реакционных смесях C/Ti. Установлено также, что предельное значение C/Ti сильно зависит от диаметра образцов в интервале 12 – 20 мм. Поэтому наряду с исследованием продуктов синтеза целью нашей работы было выяснить концентрационные пределы послойного горения (предельное содержание титана в реакционных смесях) в прессовках большого диаметра, которые мы использовали для наработки порошков для нанесения покрытий. Другой целью работы было установить действительное содержание титановой связки в композиционных порошках — продуктах синтеза.

Материалы и методики

Композиционный порошок с расчетным содержанием связки от 30 до 60 об. % был получен послойным горением цилиндрических прессовок диаметром 34 и 57 мм и массой 200 и 400 г из порошковых смесей титана ТПП-8 и сажи П-803. Смеси готовили сухим смешиванием порошковых навесок в смесителе типа "пьяная бочка" в течение 4 ч. В емкость смесителя для ускорения смешивания добавляли спиралевидные стальные полоски. Давление подбирали для достижения исходной пористости прессовок 40 – 45 %. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. На периферийную часть прессовки, которая имела диаметр больше диаметра поджигающей таблетки, сверху дополнительно подсыпали поджигающую смесь, чтобы увеличить инициирующий тепловой импульс и приблизить форму фронта к плоскости. Синтез проводили в двух режимах: в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением около 0,5 атм с последующим медленным охлаждением в реакторе и синтез на воздухе с быстрым охлаждением в воде. Целью было выяснить, влияет ли скорость охлаждения СВС продукта на его структуру. При этом предполагалось, что при синтезе на воздухе значительного взаимодействия горячего продукта с атмосферными газами в течение нескольких секунд от начала реакции до охлаждения в воде не происходит. Это предположение основано на известном факте повышения давления газов в окрестности фронта реакции, которое вызывает направленный газовый поток изнутри прессовки к ее поверхности [9]. Этот поток должен препятствовать обратной фильтрации атмосферных газов с поверхности в объем СВС спека. Для четырех составов, на которых реализуется СВС без предварительной механоактивации реакционных смесей, были измерены максимальные температуры $T_г$ и скорости движения фронта реакции v (скорости горения). Температуру измеряли с помощью термопары с термоэлектродами диаметром 0,1 мм, спай которой

был помещен в глухое отверстие в образце. Скорость движения фронта реакции вычисляли по времени прохождения фронта от поджигающей таблетки до противоположного конца цидиндрического образца. Поверхностный слой пористых спеков СВС продукта толщиной 1 – 2 мм удаляли, а очищенный спек дробили с рассевом на фракции.

Продукты синтеза были исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования "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

Предельное (минимальное) содержание углерода в реакционных смесях при наших условиях синтеза составило 8,42 масс. %, что соответствует расчетному (при условии образования карбида титана эквиатомного состава) содержанию титановой связки 60 об. %.

Рентгенофазовый анализ порошков дисперсностью меньше 50 мкм показал, что, как и ожидалось, фактическое содержание титановой связки, рассчитанное по сумме интенсивностей рентгеновских линий, во всех СВС продуктах значительно меньше значений, рассчитанных в предположении образования карбида титана эквиатомного состава (табл. 1, 2). Линии титана полностью отсутствуют на рентгенограммах порошка с расчетным содержанием связки 20 об. %, синтезированного в аргоне (табл. 1). В табл. 1 приведены значения стехиометрического коэффициента X в формуле TiC_X, рассчитанные по параметру решетки и известным зависимостям параметра решетки от содержания углерода в карбиде.

На рентгенограммах порошков (рис. 1), синтезированных на воздухе, линии титана появляются только на рентгенограмме порошка с расчетным содержанием титановой связки 60 об. % (табл. 2). Кроме этого было установлено, что во всех случаях параметр решетки карбида титана значительно меньше, чем известное значение 0,4327 нм для карбида эквиатомного состава [10]. Полученные нами результаты зависимости величины параметра решетки от состава реакционных смесей согласуются с результатами [7].

Для СВС продуктов, синтезированных на воздухе, кроме нестехиометричности можно предполагать еще одну возможную причину уменьшения параметра решетки карбида: вхождение атомов атмосферных газов (кислород или азот) в решетку карбида с образованием оксикарбида или карбонитрида. Параметр кубической решетки этих сложных соединений значительно меньше параметра решетки эквиатомного карбида титана [12, 13].

Согласно результатам рентгенофазового анализа в продуктах синтеза на воздухе присутствует диоксид титана (табл. 2), что свидетельствует о взаимодействии титана с кислородом. Присутствие оксида титана в

Таблица 1

Содержание фаз в СВС продуктах, синтезированных в аргоне, параметр решетки a карбида титана TiC_X и значение стехиометрического коэффициента X, рассчитанное по параметру решетки

Расчетный фазовый состав СВС порошков	Фактическое содержание фаз, об. %		a, нм	X		
	TiC_X	Ti		[10]	[11]	[7]
TiC + 30 об. % Ti	100	—	0,4320	0,71	0,69	0,65
TiC + 40 об. % Ti	95,5	4,5	0,4310	0,58	0,58	0,58
TiC + 50 об. % Ti	93,5	6,5	0,4302	< 0,53	0,50	0,50
TiC + 60 об. % Ti	75,4	24,6	0,4299	< 0,53	< 0,50	0,48

Таблица 2

Содержание фаз в СВС продуктах, синтезированных на воздухе, параметр решетки кубической фазы и значение стехиометрических коэффициентов карбида и оксикарбида титана

Расчетный фазовый состав	Фактическое содержание фаз, об. %			a, нм	Стехиометрические коэффициенты		
	TiC	Ti	TiO_2		X [10]	TiC_XO_Y [12]	TiC_XO_Y [13]
TiC + 30 % Ti	91,3	—	8,7	0,4308	0,56	X = 0,57, Y = 0,42	X = 0,73, $У$ = 0,22
TiC + 40 % Ti	91,3	—	8,7	0,4301	< 0,50	X = 0,49, Y = 0,50	X = 0,44, $У$ = 0,50
TiC + 50 % Ti	95,3	—	4,7	0,4292	< 0,50	X = 0,48, Y = 0,51	X = 0,43, $У$ = 0,50
TiC + 60 % Ti	74,4	23,2	2,4	0,4311	0,58	X = 0,75, Y = 0,24	X = 0,33, $У$ = 0,59 Либо X = 0,73, $У$ = 0,23

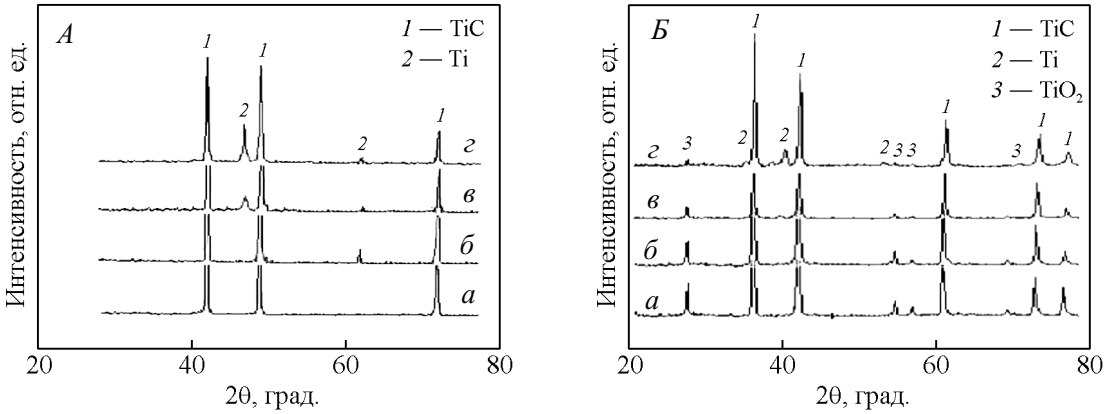


Рис. 1. Рентгенограммы СВС-порошков TiC_X + Ti, синтезированных: *А* — в аргоне, *Б* — на воздухе. Расчетное (при $X = 1$) содержание титановой связки, об. %: *а* — 30, *б* — 40, *в* — 50, *г* — 60.

продуктах синтеза на воздухе является дополнительным доводом в пользу образования оксикарбида титана. Однако подтвердить или опровергнуть предположение о замещении вакансий в решетке карбида титана атомами кислорода или азота на основе только дифракционных исследований невозможно по причине совпадения параметров решетки нестехиометрического карбида титана и оксикарбидов (табл. 2).

Морфология и структура продуктов синтеза

На рис. 2 представлена морфология композиционных порошков дисперсностью меньше 50 мкм, полученных отсевом после дробления СВС спеков, синтезированных в аргоне из реакционных смесей с разным содержанием титана. Порошковый продукт синтеза, не содержащий титановой связки (рис. 2*а*),

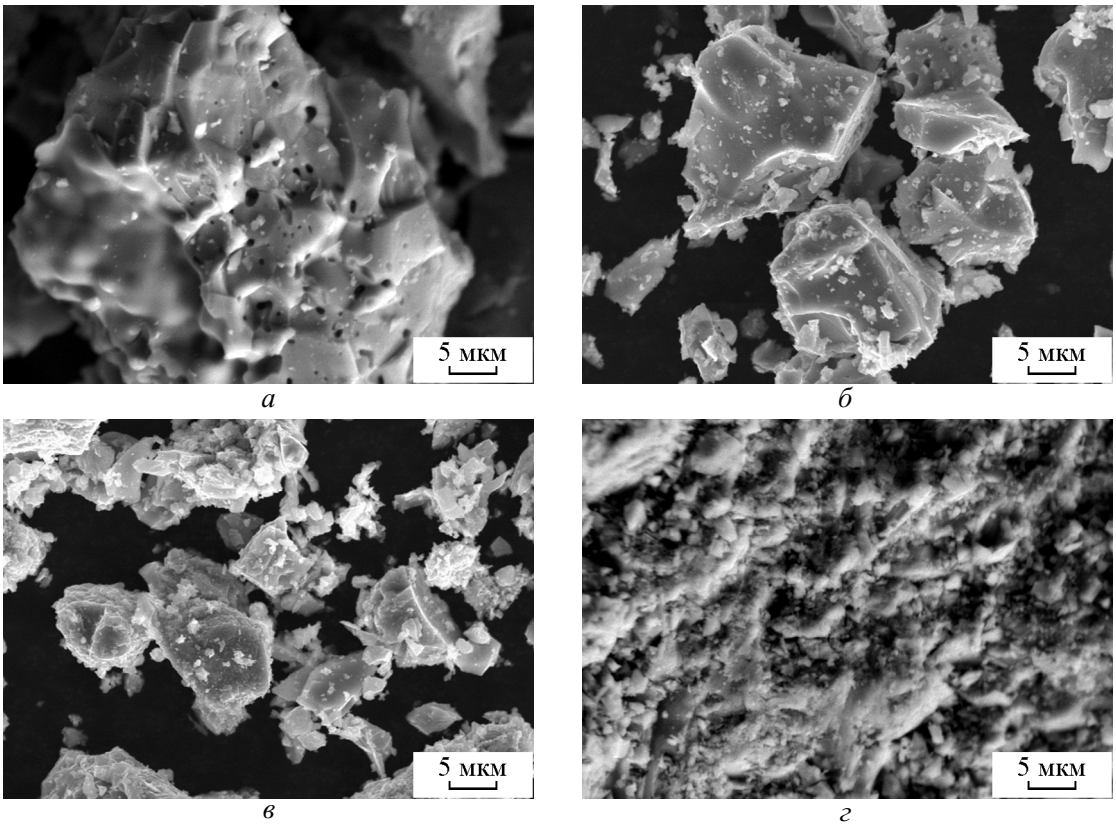


Рис. 2. Морфология СВС продуктов, синтезированных в аргоне, с различным расчетным (фактическим) содержанием титановой связки, об. %: *а* — 30 (0); *б* — 40 (4,5); *в* — 50 (6,5); *г* — 60 (24,6).

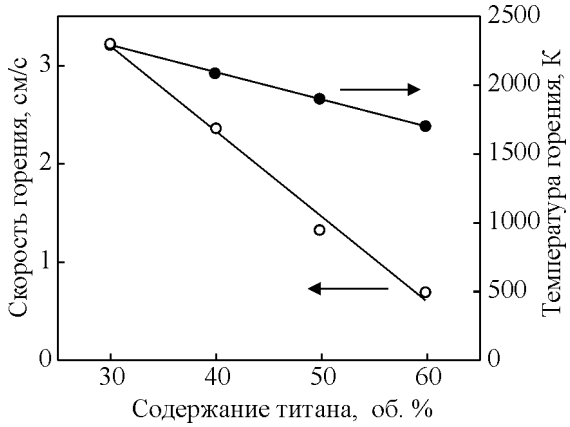


Рис. 3. Зависимость максимальной температуры и скорости горения Ti – C смесей от расчетного содержания Ti связки в TiC + Ti композите (в предположении стехиометричности TiC).

представляет собой сростки карбидных зерен или отдельные крупные частицы. Структура СВС продуктов, содержащих титановую связку (рис. 2*б*, 2*в*, 2*г*), более дисперсная, причем дисперсность зависит от фактического содержания связки.

Наблюдается корреляция между дисперсностью карбидной фазы в продуктах синтеза (рис. 2) и термокинетическими характеристиками послойного горения в реакционных смесях с разным содержанием титана (рис. 3). Чем больше титана в реакционных смесях, тем меньше максимальная температура и скорость движения фронта горения. Однако во всех случаях температура горения превышала температуру плавления титана (1670 °С). Подобные зависимости размера карбидных частиц в СВС продуктах от содержания инертной в тепловом отношении металлической связки являются типичными для СВС процессов в реакционных смесях с инертом. В частности, ранее мы обнаружили кратное уменьшение среднего размера частиц карбида титана в СВС композитах “карбид титана – чугунная связка” при увеличении содержания чугунного порошка в реакционных смесях [14]. Однако, в исследованном нами концентрационном интервале послойного горения смесей титан – углерод, содержащих избыток титана, бóльшая часть титана расходуется на образование нестехиометрического карбида. Количество оставшегося свободного титана, который служит инертом, слишком мало, чтобы объяснить сильное понижение

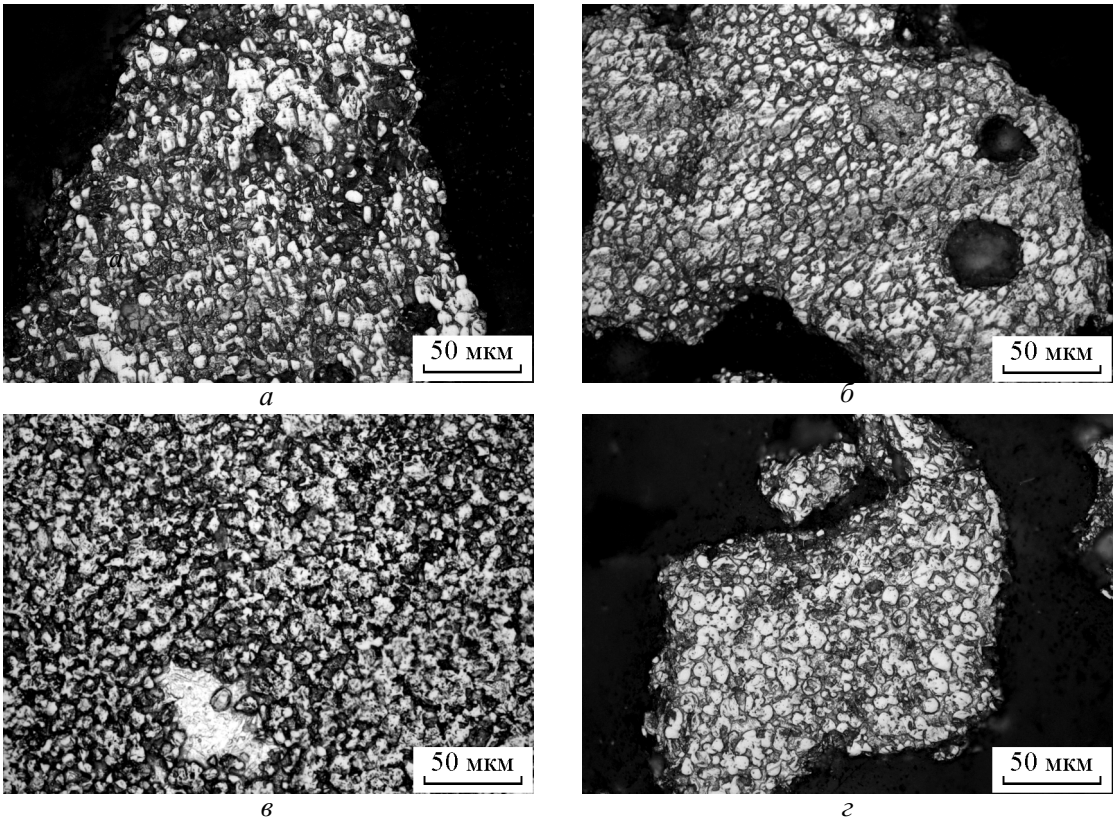


Рис. 4. Структура СВС композиционных порошков TiC + Ti, синтезированных в аргоне (*а*, *в*) и на воздухе с закалкой в воду (*б*, *г*). Расчетное (фактическое) содержание титановой связки, об. %: *а*, *б* — 50 (6,5); *в*, *г* — 60 (24,6).

максимальной температуры горения (рис. 3). По нашему мнению, основной причиной этого понижения является зависимость энтальпии образования карбида титана от содержания в нем углерода. Чем ниже содержание углерода в карбиде, тем меньше возникает парных связей “титан – углерод”, ответственных за тепловыделение.

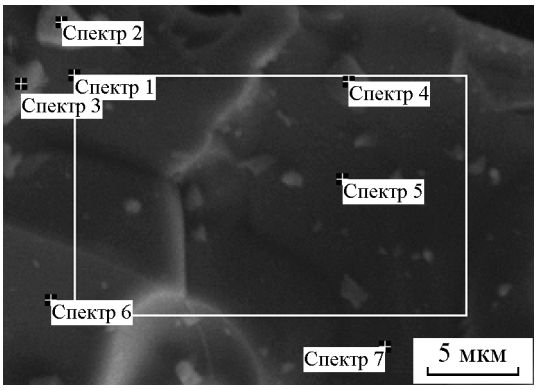
Для выяснения вопроса о возможной зависимости дисперсности и морфологии карбидной фазы от скорости охлаждения продуктов синтеза (закалка в воду или медленное охлаждение в реакторе) методом оптической металлографии была исследована структура порошков, залитых в эпоксидную смолу. Металлографические шлифы удовлетворительного качества удалось получить только на порошках, содержащих титановую связку (рис. 4). Анализируя структуры, представленные на рис. 4, можно сделать вывод о том, что скорость охлаждения после завершения синтеза не влияет на структуру продуктов синтеза.

Элементный состав продуктов синтеза

Для оценки степени возможного загрязнения продуктов синтеза атмосферными газами элементный состав порошков был исследован методом рентгеноспектрального анализа (EDX — энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия). Определяли содержание титана, углерода, кислорода и азота в поверхностном слое (около 3 мкм) гранул композиционных порошков с разным расчетным содержанием титановой связки. Результаты представлены на рис. 5 – 7.

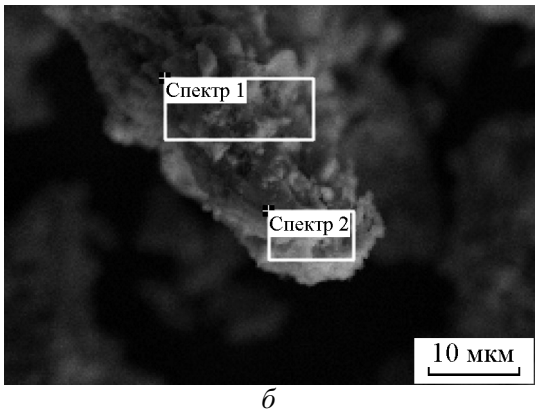
Согласно результатам анализа (рис. 5) продукты синтеза в аргоне не содержат примесей других элементов, в том числе кислорода и азота. Среднее содержание титана и углерода, определенное методом рентгеноспектрального анализа согласуется со значениями, вычисленными ранее по параметрам решетки карбида титана и значениям стехиометрического коэффициента X (табл. 1). Локальный элементный состав поверхностного слоя порошков изменяется в пределах нескольких процентов, что является следствием неравновесности продуктов синтеза и двухфазностью одного из исследованных порошков (рис. 5*б*).

Еще более неоднородный элементный состав имеют порошки, синтезированные на воздухе. Все эти порошки содержат кислород, структурное состояние которого может быть различным. На равновесной диаграмме [8] имеется широкая область твердого раствора кислорода в α-Ti. Кислород может находиться также в составе оксикарбида и в виде оксидов титана. Присутствие диоксида титана подтверждается результатами рентгенофазового анализа (табл. 2). Сопоставляя содержание кислорода в спектре 2 (рис. 6*а*) и в точке (рис. 6*б*), можно утверждать, что диоксид титана присутствует в виде дисперсных частиц (светлые частицы на поверхности



а

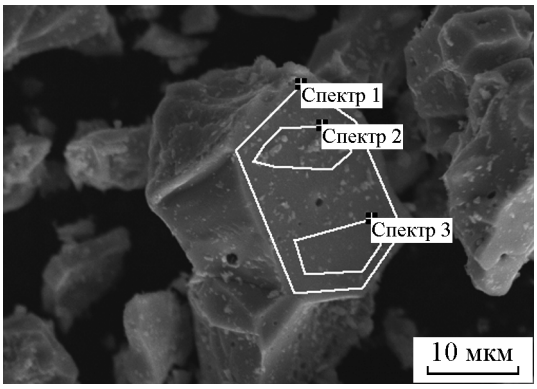
Спектр	C, ат. %	Ti, ат. %
1	35,08	64,92
2	50,08	49,92
3	40,58	59,42
4	45,67	54,33
5	37,39	62,61
6	38,69	61,31
7	34,06	65,94



б

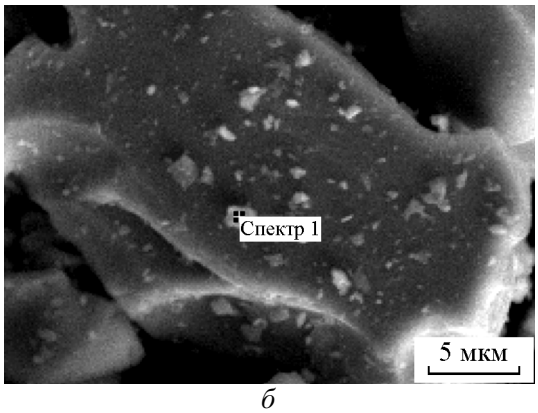
Спектр	C, ат. %	Ti, ат. %
1	30,77	69,23
2	38,60	61,40
Среднее	34,69	65,31

Рис. 5. Элементный состав продуктов синтеза в аргоне. Расчетное (фактическое) содержание связки, об. %: *а* — 30 (0); *б* — 60 (24,6).



а

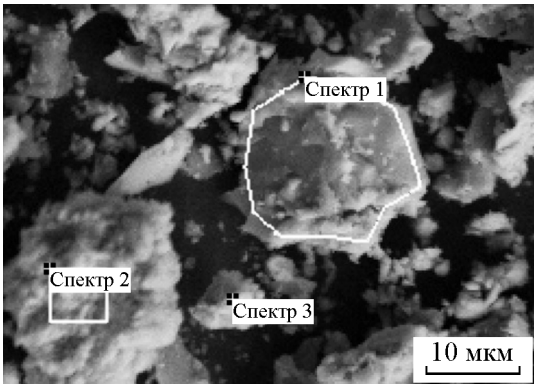
Спектр	C, ат. %	O, ат. %	Ti, ат. %
1	37,00	6,88	56,12
2	33,47	13,39	53,13
3	38,57	2,08	59,35
Среднее	36,35	7,45	56,20



б

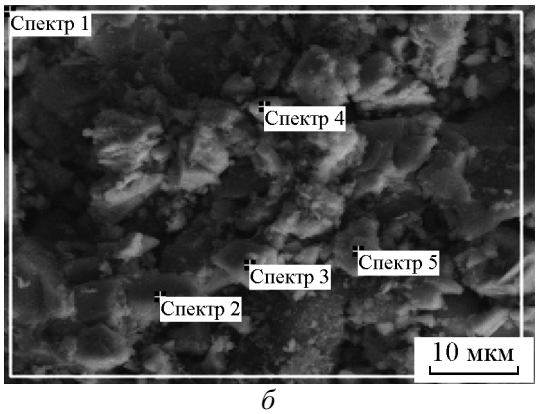
Спектр	C, ат. %	O, ат.%	Ti, ат. %
1	12,15	50,45	37,40

Рис. 6. Элементный состав (ат. %) продуктов синтеза на воздухе с расчетным (фактическим) содержанием связки 30 об. % (0 об. %).



а

Спектр	C, ат. %	O, ат. %	Ti, ат. %
1	36,97	4,82	58,20
2	32,72	8,11	59,17
3	44,19	13,15	42,66
Среднее	37,96	8,69	53,34



б

Спектр	C, ат. %	O, ат. %	Ti, ат. %
1	27,81	12,04	60,15
2	25,24	1,02	73,74
3	28,35	5,79	65,87
4	37,76	2,63	59,61
5	38,57	0	61,43

Рис. 7. Элементный состав (ат. %) продуктов синтеза на воздухе с расчетным (фактическим) содержанием связки 60 об. % (24,6 об. %).

ограненных крупных кристаллов, Подобные частицы встречаются также на изображениях поверхности порошков, содержащих титановую связку (рис. 7), однако их идентификация затруднена более дисперсной многофазной структурой этих порошков.

То, что кислород в небольшом количестве определяется на грани кристалла, свободной от мелких светлых частиц (рис. 6*а*, спектр 3) можно считать прямым доказательством образования оксикарбида, по крайней мере, в поверхностном слое толщиной около 5 мкм, в котором генерируется характеристическое рентгеновское излучение под действием электронного зонда.

Ввиду дисперсности структуры композиционного порошка (рис. 7) нам не удалось методом локального анализа выяснить, содержит ли титановая

Таблица 3

Параметры гексагональной решетки титана, рассчитанные по экспериментальным результатам и известные литературные данные

Объект исследования или Литература	Условия синтеза	*a*, нм	*c*, нм
TiC + 60 (24,6) об. %Ti	аргон	0,2953	0,4678
TiC + 60 (24,6) об. %Ti	воздух	0,2954	0,4665
[15]	—	0,2950	0,4686
[16]	—	0,2950	0,4665

связка растворенный кислород. Однако суждения по этому вопросу можно вынести на основе результатов рентгеноструктурного анализа.

В табл. 3 приведены значения параметров гексагональной решетки α-Ti, рассчитанные по угловому положению линий на рентгенограммах (рис. 1). Выяснилось, что у порошков, синтезированных на воздухе, параметр решетки *c* титановой связки значительно меньше, чем параметр решетки *c*, определенный на порошке, синтезированном в аргоне. Однако это различие в величине *c* не выходит за пределы значений, которые приведены в различных источниках [15, 16]. Кроме того известно, что растворение кислорода в решетке α-Ti приводит не к уменьшению, а к увеличению *c*, которое по данным [16] достигает 0,4820 нм при концентрации 15 масс. % кислорода.

Таким образом, из наших результатов следует, что кислород в продуктах синтеза на воздухе присутствует в виде дисперсных частиц диоксида титана и в растворенном виде в решетке карбида титана (оксикарбид титана). Признаков растворения кислорода в решетке титана обнаружено не было.

Так как EDX метод позволяет анализировать только поверхностный слой толщиной несколько мкм, то вопрос об интегральном содержании кислорода в продуктах синтеза на воздухе остается открытым. Однако поверхностное окисление карбида может ухудшить его смачивание металлическим расплавом при использовании СВС порошков для наплавки. Поэтому синтез композиционных порошков для нанесения покрытий необходимо вести в инертном газе.

При элементном анализе методом EDX возникли методические трудности при попытке определения азота (наложение линий титана и азота в спектре характеристического рентгеновского излучения). Поэтому вопрос об отсутствии или наличии азота в продуктах синтеза нуждается в дополнительном исследовании.

Выводы

1. В порошковых смесях титана и углерода, содержащих избыток титана (по сравнению с количеством, необходимым для получения карбида титана эквиатомного состава), в процессе СВС образуется нестехиометрический карбид TiC_X. Значение стехиометрического коэффициента X уменьшается с увеличением содержания титана в реакционных смесях вплоть до $X = 0,5$ на краю концентрационного интервала устойчивого послойного горения.

2. Изменением содержания титана в реакционных смесях можно эффективно регулировать средний размер частиц карбидной фазы в продуктах синтеза. При большом содержании титана образуется продукт с композиционной структурой из дисперсных карбидных частиц и несвязанного титана.

3. При синтезе на воздухе происходит частичное окисление продуктов синтеза с образованием диоксида титана в виде дисперсных частиц и растворения кислорода в поверхностном слое крупных кристаллов карбида титана. Растворения кислорода в решетке α-Ti, а также присутствия азота в продуктах синтеза не обнаружено.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 16-38-00493 и № 16-08-00493а).

Литература

1. Zwikker Ulrich. Titan und Titanlegirungen. Springer-Verlag, 1974, 717 p.
2. Hamedy M.J., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment. Optics and lasers in engeneering, 2011, v. 49, p. 557 – 563.
3. Zhang Ke-min, Zou Jian-xin, Li Jun, Yu Zhi-shui, Wang Hui-ping. Surface modification of TC_4 alloy by laser cladding with TiC+Ti powders. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010, v. 20, p. 2192 – 2197.
4. Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovski M.G., Krivizhenko D.S., Losinskaya A.A., Lenivtseva O.G. Structure of surface layers obtained by atmospheric electron beam cladding of graphite-titanium powder mixture on to titanium surface. Applied Surface Science, 2013, v. 284, p. 472 – 481.
5. Weiping Liu, DuPont J.N. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by Laser Engeneering Net Shaping. Scripta Materialia, 2003, v. 48, iss. 9, p. 1337 – 1342.
6. Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2013, 398 с.
7. Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения. Физика горения и взрыва, 1978, № 3, с. 70 – 73.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3 т. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996, 992 с.

9. Щербаков В.В., Сычев А.Е., Штейнберг А.С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС. Физика горения и взрыва, 1986, № 4, с. 55 – 61.
10. Современные инструментальные материалы на основе тугоплавких соединений. Сб. трудов ВНИИТС. М.: Металлургия, 1985, 128 с.
11. Зуев Л.В., Гусев А.И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана. ФТТ, 1999, т. 41, вып. 4, с. 1134 – 1141.
12. Жиляев В.А., Штин А.П. Взаимодействие карбонитридов, оксикарбидов и оксинитридов титана с концентрированными минеральными кислотами. Журнал неорганической химии, 2003, т. 48, № 8, с. 1402 – 1408.
13. Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA групп. М.: Наука. 1981, 144 с.
14. Kalambaeva S.S., Korosteleva E.N., Pribytkov G.A. Structure of composite powders “TiC – high chromium cast iron binder” produced by SHS method. IEEE conference publications. MEACS Conference Proceedings (International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems), 2014, DOI: 10.1109/MEACS.2014.6986945, Publication Year: 2014, p. 1 – 4.
15. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронноптический анализ. М.: Металлургия, 1970, 368 с.
16. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. Справочник. М.: Машиностроение, 1979, 132 с.

References

1. Zwikker Ulrich. Titan und Titanlegirungen. Springer-Verlag, 1974, 717 p.
2. Hamedy M.J., Torkamany M.J, Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment. Optics and lasers in engineering, 2011, vol. 49, pp. 557 – 563.
3. Zhang Ke-min, Zou Jian-xin, LШ Jun, Yu Zhi-shui, Wang Hui-ping. Surface modification of TC4 alloy by laser cladding with TiC+Ti powders. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010, vol. 20, pp. 2192 – 2197.
4. Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovski M.G., Krivizhenko D.S., Losinskaya A.A., Lenivtseva O.G. Structure of surface layers obtained by atmospheric electron beam cladding of graphite-titanium powder mixture on to titanium surface. Applied Surface Science, 2013, vol. 284, pp. 472 – 481.
5. Weiping Liu, J.N. DuPont. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineering net shaping. Scripta Materialia, 2003, vol. 48, iss. 9, pp. 1337 – 1342.
6. Rogachev A.S., Mukasian A.S. *Gorenie dlja sinteza materialov* [Burning for the materials synthesis]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2013, 398 p.
7. Akopyan A.G., Doluhanyan S.K., Borovinskaya I.P. Vzaimodejstvie titana, bora i ugleroda v rezhime goreniya [Interaction of titanium, boron and carbon in the combustion mode]. *Fizika goreniya i vzryyva — Combusion, explosion and shock waves*, 1978, no. 3, pp. 70 – 73.
8. Lyakishev N.P. *Diagrammyi sostoyaniya dvoynyih metallicheskih sistem: spravochnik v 3 tomakh* [The diagrams of binary metallic systems: Handbook. 3 vol.]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996, vol. 1, 992 p.
9. Sherbakov V.V., Sichev A.E., Shteynberg A.S. Makrokinetika degazatsii v SHS prosess. [Degassing macrokinetics during SHS]. *Fizika goreniya i vzryyva — Combusion, explosion and shock waves*, 1986, no. 4, pp. 56 – 61.
10. Sovremennyie instrumentalnyie materialyi na osnove tugoplavkih soedineniy [Modern tool materials based on refractory compounds]. Proceedings VNIITS, Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, 128 p.
11. Zuev L.V., Gusev A.I. Vliyanie nestehiometrii i uporyadochenia na period bazisnoy strukturyi kubicheskogo karbida titana [Effect of non-stoichiometry and ordering on the basic structure of cubic titanium carbide]. *Phizika tverdogo tela — Solid state physics*, 1999, vol. 41, no. 4, pp.1134 – 1141.
12. Zilyaev V.A., Shtin A.P. Vzaimodeystvie karbonitridov, oksikarbidov i oksinitridov titana s kontsentrirovannyimi mineralnyimi kislotami [Interaction carbonitrides, oxycarbides and oxynitrides of titanium with concentrated mineral acids]. *Zhurnal neorganicheskoy himii — Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, vol. 48, no. 3, pp. 1402 – 1408.
13. Alyamovskiy S.I., Zaynulin Yu.G., Shveykin G.P. *Oksikarbidyi i oksinitridyi metallov IVA i VA grupp* [Oxycarbides and oxynitrides of metals of IVA and VA groups]. Moscow, Nauka Publ., 1981, 144 p.
14. Kalambaeva S.S., Korosteleva E.N., Pribytkov G.A. Structure of composite powders TiC – high chromium cast iron binder produced by SHS method. IEEE conference publications. MEACS Conference Proceedings. International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, 2014, pp. 1 – 4. DOI: 10.1109/MEACS.2014.6986945.
15. Gorelik S.S., Rastorguev L.N., Skakov Yu.A. *Rentgenograficheskiy i elektronnoopticheskiy analiz* [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970, 368 p.
16. Mirkin L.I. *Rentgenostrukturnyiy kontrol mashinostroitelnyih materialov. Spravochnik* [X-ray inspection of engineering materials. Reference book]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1979, 132 p.

Статья поступила в редакцию 18.11.2015 г.

Прибытков Геннадий Андреевич *— Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (634055, г. Томск, Академический пр-т, 2/4), доктор технических наук, доцент, специалист в области порошковой металлургии и композиционных материалов. E-mail: gapribyt@mail.ru.*

Криницын Максим Германович *— Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (634055, г. Томск, Академический пр-т, 2/4), технолог, специалист в области порошковой металлургии и композиционных материалов. E-mail: krinmax@gmail.com.*

Коржова Виктория Викторовна *— Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (634055, г. Томск, Академический пр-т, 2/4), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области порошковой металлургии и композиционных материалов. E-mail: vicvic5@mail.ru.*

Composite powders TiC-Ti binder for cladding and spraying of the coatings

G. A. Pribytkov, V. V. Korzhova, M. G. Krinitsyn

X-ray diffraction, optical and scanning electron microscopy study of self-propagating high temperature synthesis (SHS) products in the reaction mixture of titanium powder and carbon black containing an excess of titanium in order to obtain composite powders “titanium carbide – titanium bunch” from products of the synthesis was conducted. Based on the results of phase and elemental composition studies of SHS powders synthesized in argon, was founded non-stoichiometric composition of titanium carbide, resulting in a decrease in the content of titanium binder in the composite powder compared with the calculated values. Results of the study of morphology and structure dependencies of the carbide phase in the composite powders, the content of titanium in the reaction mixtures are discussed in conjunction with the results of determination of thermos-kinetic characteristics after combustion.

Keywords: composite powders, SHS, titanium carbide, titanium, structure.

Pribytkov Gennady *— Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia), Ph.D., senior scientist, specialist in powder metallurgy and composite materials scientist. E-mail: gapribyt@mail.ru.*

Krinitsyn Maksim *— Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia), technologist, specialist in powder metallurgy and composite materials. E-mail: krinmax@gmail.com.*

Korzhova Victoria *— Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia), scientist, specialist in powder metallurgy and composite materials. E-mail: vicvic5@mail.ru.*