

Д.А. Гончарук¹, вед. инж., Г.А. Баглюк² д-р техн.наук, проф.
1-Институт проблем материаловедения НАНУ, г.Киев, Украина
2-НТУ Украины «Киевский политехнический институт», г.Киев, Украина

РЕАКЦИОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНОЙ ГУБКИ ИЗ БРИКЕТИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ СИСТЕМ Fe-Ti-B-C

Досліджено процес реакційного термічного синтезу карбідосталей в системі Fe-Ti-B₄C. Показано, що процеси носять істотно екзотермічний характер. Рентгенофазовий аналіз отриманих композитів показав наявність в їх структурі карбиду та дибориду титану, бориду заліза та α -Fe. Результати рентгенофазового та диференційного термічного аналізів дозволяють пояснити механізм формування структури при реакційному термічному синтезі композиту системи Fe-Ti-B₄C.

The process of steel matrix reinforced composites reaction thermal synthesis of Fe-Ti-B₄C system was investigated. It is shown essentially exothermal character of the process proceed. The results of obtained composite X-ray diffraction examination testified presence in their structure titanium carbide and diboride, FeB and α -iron phases. On a basis of differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD) results the structure formation mechanism is suggested.

Введение

Среди большой группы износостойких материалов на основе железа, которые изготавливаются методами порошковой металлургии, особое место занимают карбидостали - композиты на основе, как правило, легированных сталей с дисперсными включениями частиц карбидов переходных металлов (главным образом – карбида титана) и массовой долей последних от 20 до 70 % [1-3]. Объемное содержание тугоплавкой фазы в карбидосталиях значительно больше, чем в инструментальных сталях, но меньше, чем в традиционных твердых сплавах, поэтому по комплексу свойств они занимают промежуточное положение между твердыми сплавами и инструментальными сталями. Это позволяет после отжига подвергать их всем видам механической обработки, а после закалки и отпуска карбидостали отличаются высокими характеристиками твердости (до 86-88 HRA) и износостойкости, которая в ряде случаев не уступают соответствующим характеристикам традиционных твердых сплавов [1, 2].

В промышленном производстве изделий из карбидосталей в основном применяют технологию, которая включает подготовку шихты (размол смесей порошков карбида титана и металлической составляющей), прессование заготовок и их спекание при температурах, превышающих температуру солидус для металлической составной шихты (жидкофазное спекание) [1-3].

В тоже время, при использовании известной технологии не удается в полной мере реализовать положительные свойства карбидосталей в связи с тем, что после жидкофазного спекания достаточно сложно получить мелкозернистую структуру, так как необходимость получения плотного сплава предопределяет применение достаточно высокой температуры спекания, активирующей, наряду с уплотнением композита, интенсивный рост зерен. Кроме того, невозможность надежно обеспечить чистоту межфазных границ в спеченном материале (из-за неполной смачиваемости частиц карбида титана стальной связкой в результате их частичного окисления, происходящего при размоле шихты) снижает межфазную прочность композита, что также отрицательно сказывается на его прочностных и эксплуатационных характеристиках.

Однако, из опыта получения и обработки гетерофазных материалов известно, что наилучшая связь между фазами обеспечивается в условиях выделения фаз при распаде твердых растворов. Это же явление может наблюдаться при выделении карбидных фаз из матрицы на основе интерметаллидов. В случае реализации этого эффекта появляется возможность влиять на скорость роста зарождающихся карбидных зерен, и тем самым формировать мелкозернистую структуру, способную повысить как физико-механические параметры материала, так и его износостойкость.

В связи с вышеизложенным, был предложен новый подход к получению высокоизносостойких мелкозернистых композитов системы карбид титана – сплав на основе железа, заключающийся в том, что твердая фаза не вводится в исходную шихту в виде порошка карбида титана, а формируется в процессе сплавообразования при спекании порошковых смесей, состоящих из порошков титана, железа (стали) и углерода [4, 5].

В то же время, представляет интерес возможность использования в качестве твердой тугоплавкой фазы карбидостали, наравне с карбидом титана также и диборида титана TiB₂ в связи с его более высокой микротвердостью, модулем упругости и коррозионной стойкости по сравнению с TiC [2].

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы являлось исследование особенностей реакционного синтеза карбидостали из смесей элементарных порошков железа, титана и карбида бора, а также исследовать взаимодействие компонентов смеси в процессе нагрева.

Экспериментальный раздел

Для исследования использовали элементарные порошки: железа (марки ПЖР 3.200.28-30), титана (марки ПТХ8) и карбида бора зернистостью 4Н (Запорожского абразивного комбината). Содержание компонентов в исходной смеси составляло 20 % масс. Fe, 64 % масс. Ti и 16 % масс. B₄C. Смешивание смеси проводили в смесителе

типа «пьяная бочка» в среде раствора машинного масла и бензина с добавлением тел интенсифицирующих процесс смешивание, на протяжении 1,5 часов. Полученная смесь до полного высыхания просушивались на воздухе, после чего из нее прессовали брикеты под давлением 700 МПа. Термический синтез осуществляли при температуре 1200 °С в печи сопротивления в контейнере с плавким затвором [6]. Для защиты заготовок от окисления в процессе нагрева в засыпку добавляли парафиновую стружку, образующую при ее испарении и термической деструкции летучие углеводороды. Полученные в результате термического синтеза образцы были исследованы методами физического материаловедения: микрорентгеноспектральный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL модели JSM-6510A; рентгеноструктурный - на установке ДРОН-3М, металлографические исследования – на микроскопе XJL-17AT.

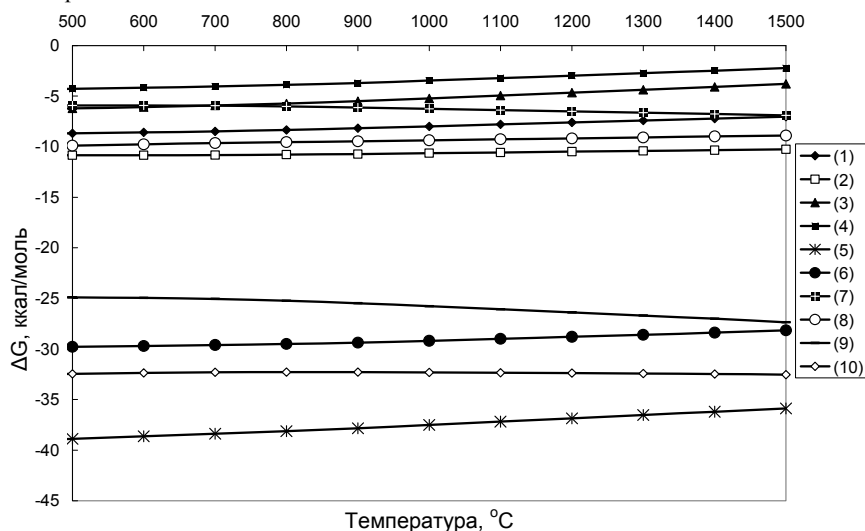
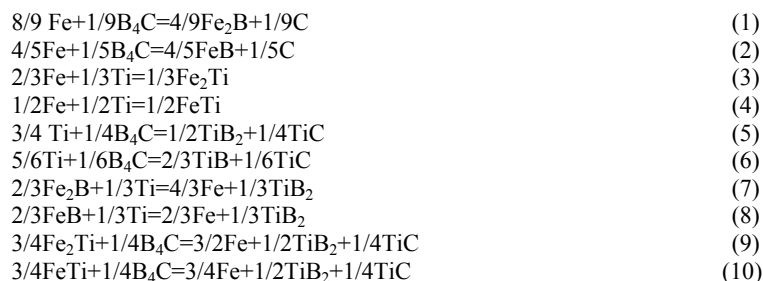


Рис. 1. Изменения свободной энергии Гиббс как функции температуры для реакций (1-10) в диапазоне температур 500-1500 °С

Результаты и обсуждение

Процессы фазо- и структурообразования в системе Fe-Ti-B₄C имеют весьма сложный характер. Термодинамический анализ возможных химических реакций в данной системе, позволил определить какие из реакций энергетически выгодны, и какие из них наиболее вероятны. Потенциально возможные реакции в системе Fe-Ti-B₄C с образованием промежуточных продуктов приведены ниже [7]:



Расчет изменения свободной энергии Гиббса в диапазоне температур от 500 до 1500 °С для приведенных реакций проводился с использованием программного обеспечения HSC Chemistry 5.11; результаты расчетов показаны на рис. 1.



Рис. 2. Внешний вид образца до спекания (слева) и после спекания (справа) при 1200 °С

Как видно, значения ΔG во всех реакциях в указанном диапазоне температур – отрицательны, что говорит об их термодинамической возможности. Кроме того, образование TiC и TiB₂ непосредственно при взаимодействии Ti и B₄C наиболее вероятно, потому что абсолютная величина ΔG в реакции (5) является по модулю наибольшей.

Результаты экспериментального спекания показывают, что при температуре 1000 °С образцы практически не спекаются и представляют собой рыхлую губку со слабыми межчастичными связями. Повышение температуры спекания до 1150 и 1200 °С существенно изменяет характер получаемого материала. Образцы после спекания при тех же температурах представляют собой достаточно прочные, но разделенные на прослойки конгломераты, напоминающие по внешнему виду

образцы, получаемые при СВС. При этом после спекания наблюдается заметный объемный рост прессовки (рис. 2).

Дифференциальный термический анализ порошковой смеси системы Fe-Ti-B₄C, показывает (рис. 3), что образование фазы FeB происходит через взаимодействие между B₄C и Fe₂B. При переходе Fe₂B в FeB, количество фазы Fe₂B уменьшается, при температуре 1174 °C происходит образование эвтектического расплава в результате взаимодействия между Fe и Fe₂B (согласно фазовой диаграмме Fe-B [8]), хотя на кривой этот эндотермический процесс не отображен, так как перекрывается более сильной экзотермической реакцией между Fe-Ti при температуре 1155 °C (реакции 3, 4).

Природа экзотермического эффекта при температуре 1150 °C связана с увеличением количества Fe₂Ti в результате взаимодействия железа и титана в соответствии с реакцией (3), на что указывает выделение тепла, возможно генерируемого большей частью при образовании Fe₂Ti.

Фаза FeTi образуется первой в результате взаимной диффузии между Fe и Ti, а затем формируется расплав из FeTi и Ti при температуре 1089 °C. Так как диффузия Fe в Ti намного быстрее, чем Ti в Fe при одной и той же температуре [9], концентрация Fe в расплаве FeTi быстро возрастает, и приводит к кристаллизации Fe₂Ti из расплава.

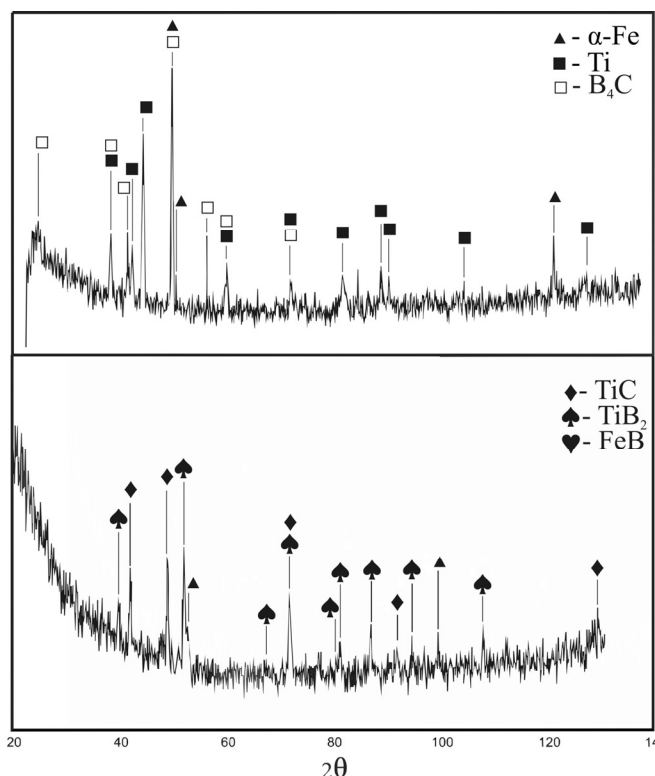


Рис. 4. Диффрактограммы исходной порошковой смеси и синтезированного композита системы Fe-Ti-B₄C, соответственно

Ti, формируется при температуре 1089 °C, хотя эндотермического пика на кривой ДТА не наблюдается. Диффузия атомов C и B, растворенных в расплаве Fe-Ti, приводит к образованию расплава Fe-Ti-C-B; когда концентрация C и B достигла определенного значения, Ti реагирует с C и B, на что указывает образование в жидкой фазе TiC и TiB₂ с одновременным выделением значительного количества тепла.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа приведенные в таблице 1 и рис. 5, показывают, что структура получаемого материала носит существенно гетерофазный характер.

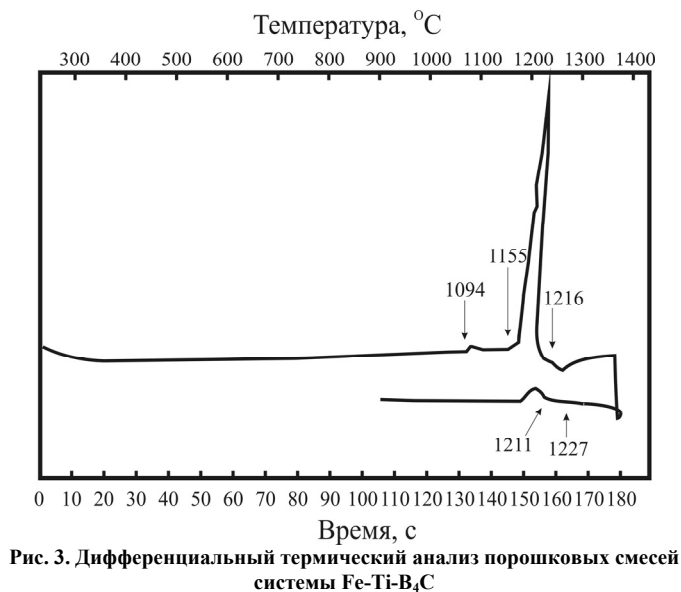


Рис. 3. Дифференциальный термический анализ порошковых смесей системы Fe-Ti-B₄C

В результате взаимодействия в системе Ti-B₄C, согласно [10], отмечается слабый и широкий экзотермический пик при температуре около 1100 °C, что совпадает с пиком на кривой при 1094 °C.

Конечный продукт состоит из FeB, TiC, TiB₂. Присутствие Fe в значительной степени способствует реакции между Ti и B₄C (реакции 1, 2 и 5). Эндотермический пик, следующий сразу после стадии образования FeB, TiC, TiB₂, можно объяснить прохождением процесса превращения изначально образовавшегося TiC_{0,5}→TiC_{1,0}, что, по мнению авторов работы [10], происходит вследствие одновременного прохождения процессов растворения нестехиометрических карбидов в расплаве и их перекристаллизации в карбиды с большей концентрацией углерода.

Рентгенофазовый анализ сплавов (рис. 4) показал наличие в сплаве фаз TiC, TiB₂ и FeB.

Установить присутствие цементита или других веществ и соединений не удалось (рис. 4). Пики Ti перемещаются к малым углам, подразумевая увеличение параметра решетки в результате диффузии и растворения атомов C, B или Fe в Ti. Образование FeB в смеси Fe-Ti-B₄C затруднено, так как TiB, Ti₃B₄ и TiB₂, могут образоваться, только когда температура поднимается до 1100 °C, потому что свободная энергия образования фаз Ti-B намного больше, чем, фаз Fe-B. Расплав Fe-

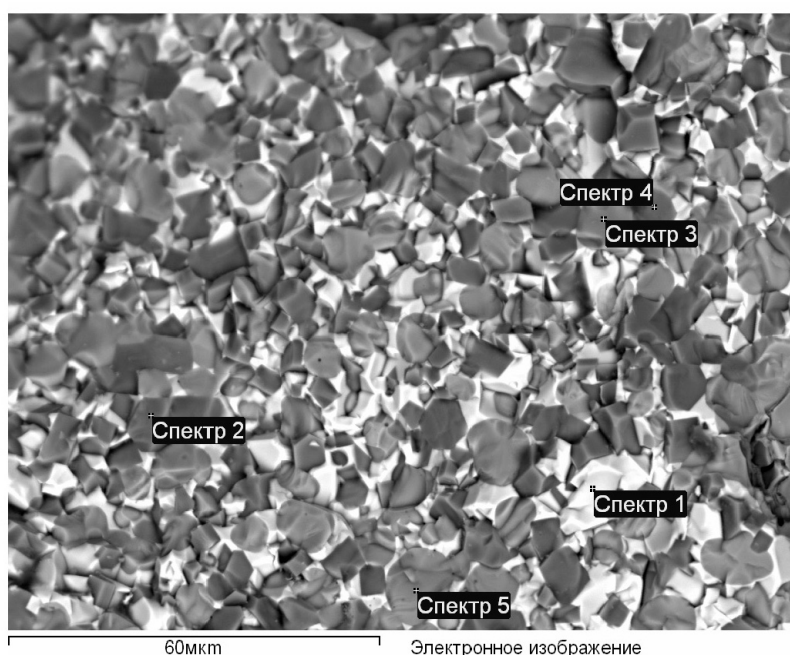
Рис. 5. Микроструктуры системы Fe-Ti- B₄C в отраженных электронах

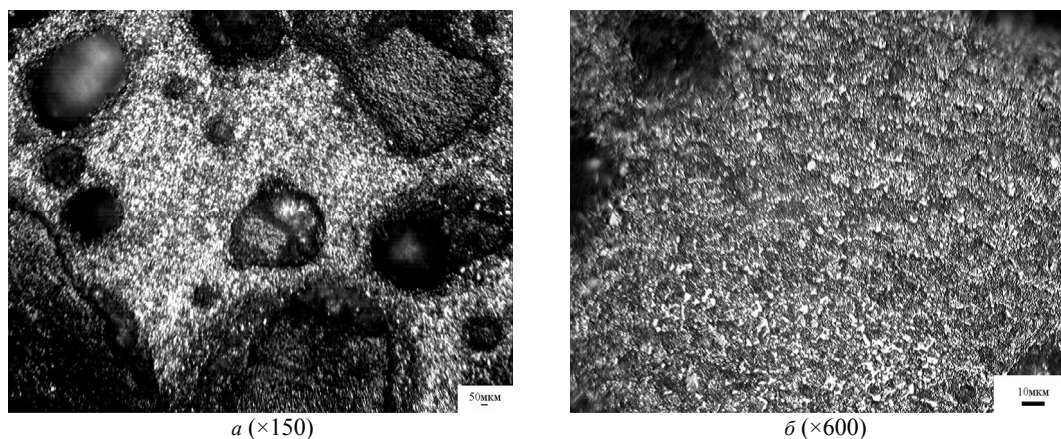
Таблица 1

Локальный химический состав композита системы Fe-Ti- B₄C

№ спектра	Содержание элементов, % вес					
	C	Ti	Fe	B	Cr	Si
1	-	35,85	63,74	-	0,18	0,23
2	-	56,17	0,29	43,54	-	-
3	18,38	81,16	0,46	-	-	-
4	-	61,71	0,35	37,94	-	-
5	20,29	79,39	0,32	-	-	-

В структуре наблюдается наличие стехиометрического карбида титана, что видно из спектров 3 и 5 (табл. 1). Зоны спектра 1 являются интерметаллидом FeTi с незначительными примесями Cr и Si. Включения зоны 4 представляют собой твердый раствор бора в подрешетке FeTi.

Микроструктура сплавов характеризуется равномерно распределенными карбидными и боридными зернами размером 0,1-1,0 мкм, окруженными прослойками металлической связи. Металлографическое исследование поверхности шлифов показывает, что при структурообразовании происходит аккомодация карбидных и боридных зерен в местах их сближения, причем металлическая прослойка между зернами сохраняется и практически не наблюдается срастание карбидных и боридных зерен, которые равномерно распределены и относительно однородные по размеру (рис. 6).

Рис. 6. Микроструктура композитов системы Fe-Ti-B₄C после реакционного спекания при 1200 °C

Выводы

Исходя из полученных результатов механизм структурообразования при реакционном термическом синтезе композитов в системе Fe–Ti–B₄C по данным ДТА и рентгеноструктурного анализа происходит следующим образом:

- по мере разогрева смеси до температур 786 °С, в системе появляются Fe₂B и C в результате взаимодействия Fe с B₄C;
- с ростом температуры, происходит формирование FeTi при взаимной диффузии Fe и Ti. При нагреве до температур 1089 °С, FeTi реагирует с Ti, приводя к образованию расплава Fe–Ti; свободные C и B растворяются в расплаве;
- когда концентрация C и B достигает определенного значения, Ti реагирует с ними, образуя TiC и TiB₂, с одновременным выделением значительного количества тепла.
- поглощение тепла следующие за образованием TiC и TiB₂ проявляется вследствие процесса перекристаллизации менее стехиометрических карбидов титана в карбиды с более правильной стехиометрией.

Список літератури

1. Гуревич Ю.Г., Нарва В.К., Фраге Н.Р. Карбидостали. - М.: Металлургия, 1988. - 144 с.
2. Кюбарсепп Я. Твердые сплавы со стальной связкой. - Таллин: Валгус - ТГУ, 1991. - 164 с.
3. Быков И.Д., Дубров Г.Л., Бокий Ю.Ф. и др. Опыт изготовления инструмента из карбидосталей // Там же. –1984. - №5. –С.40-44.
4. Декларацийний патент 47662 А (Україна). Спосіб виготовлення виробів із порошкових композиційних матеріалів / Г.А.Баглюк, Л.О.Позняк, С.В.Тихомиров // Бюл. -№7. – 15.07.2002.
5. Baglyuk G.A., Pozniak L.A., Gumeniuk S.V. The Resection of Wear-Resistant Steel Composites at the Expense of Carbide Phases Formation from Matrix Pseudo-Alloy // Second International Conference “Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization”. Proceedings of Conference. – 16-20 September, 2002. – Katsiveli-town, Crimea, Ukraine. – P.96-97.
6. Сосновский Л.А., Баглюк Г.А., Слысь И.Г. Спекание порошковых материалов без использования проточных газовых сред (обзор) // Порошковая металлургия. –2010. –№11/12. –С.140-149.
7. Zhiqiang Zhang, Ping Shen, Qichuan Jiang Differential thermal analysis (DTA) on the reaction mechanism in Fe–Ti–B₄C system // Journal of Alloys and Compounds. — 2008. — P.498–502.
8. Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L. Binary Alloy Phase Diagrams, ASMInternational. — 1996.
9. Liu Y., Chen L.F., Tang H.P., Liu C.T., Liu B., Huang B.Y. Design of powder metallurgy titanium alloys and composites // Mater. Sci. Eng. — A 418. — 2006. — P. 25–35.
10. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Менделеева. – 1979. – 24, №3. – С.223-227.