

Получение сплавов TiB₂-Fe с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе Ti – B – Fe

О.К. Ленакова, О.А. Шкода*

Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

**klavdievna.k@yandex.ru*

Аннотация. Изучены режимы проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и спекания композиционного порошка TiB₂-Fe. Исследованы температуры при синтезе, показаны микроструктуры продуктов. Подобраны режимы спекания для различных составов композиционных порошков. Приведены результаты исследования закономерностей уплотнения спрессованного композиционного порошка на основе дибрида титана в зависимости от температурно-временных параметров спекания. Для каждого состава изучены механические свойства, показана практическая ценность.

Ключевые слова: синтез, горение, спекание, композиционный порошок, микроструктура, дибрид титана.

1. Введение

Бориды титана являются перспективными материалами, обладающие, высокой твердостью, жаропрочностью, износостойкостью, стойкостью к действию расплавленных металлов, высокой электро- и теплопроводностью [1]. Но пока бориды титана не нашли широкого применения в технике, что связано с трудностями получения боридов из-за высоких температур плавления, высокой реакционной способностью бора и титана с материалом тиглей. В системе титан-бор хорошо изучены только две фазы TiB и TiB₂ и отсутствуют данные о фазах с высоким содержанием бора.

Высокие физико-механические характеристики дибрида титана позволяют его использовать в качестве конструкционного и инструментального материала. Однако использование в технике изделий из индивидуального дибрида титана сдерживается технологическими трудностями. Изготовление изделий из боридов титана методами литья ограничено из-за высоких температур плавления дибрида титана (Тпл. 2980 °C) [2]. В связи с этим, распространение для изготовления изделий из тугоплавких соединений, получили методы порошковой металлургии: спекание, горячее прессование, пропитка пористого материала из TiB₂ расплавами.

Основным методом получения композиционных материалов на основе дибрида титана с металлической связкой является спекание при высоких температурах $T = 1800\text{--}2200$ °C. В качестве исходных материалов используют порошки TiB₂, полученные различными способами [3–7]. Металлическая связка повышает пластические свойства материала на основе дибрида титана и интенсифицирует процесс спекания за счет образующейся жидкой фазы, которая ускоряет диффузионные процессы и проникает в поры между частицами.

Введенный в небольшом количестве металл группы железа на предварительной стадии спекания образует с тугоплавкими соединениями твердый раствор, а при повышении температуры спекания испаряется, создавая на поверхности частиц тугоплавкого соединения дефектный слой, который способствует спеканию материала [8–10].

В последние годы интенсивно ведутся работы по получению ультрадисперсных порошков TiB₂ [2, 11, 12]. Использование таких порошков для получения твердых сплавов позволит улучшить их эксплуатационные характеристики.

Методы прессования и спекания позволяют получать композиционные материалы на основе TiB₂ с металлической матрицей с довольно высокими физико-механическими характеристиками. Но высокие температуры спекания, необходимость использования

мелкодисперсного порошка, а также отсутствие высококачественного сырья являются основными причинами, сдерживающими использование данных материалов в различных областях техники.

Сплавы системы Ti-B-Fe представляют интерес при разработке новых материалов инструментального и конструкционного назначения с высокими эксплуатационными характеристиками. Поэтому, данная работа является актуальной и посвящена исследованию возможности получения твердого сплава (TiB₂-Fe) спеканием измельченного материала системы Ti-B-Fe, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

2. Методика эксперимента

Для приготовления реакционных смесей использовали: порошки титана (ПТС, менее 280 мкм, ПТМ, менее 100 мкм), бор аморфный (дисперсность 0.1–10 мкм.), железо карбонильное (дисперсность 10 мкм), ферробор ФБ20 (содержание бора 20 масс. %). Для расширения возможностей проведения СВС с участием ферроборных сплавов с большим содержанием бора, получали модельные сплавы FeBn-Ti в лабораторных условиях.

Для проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) исходные порошки сушили в вакуумном шкафу при температуре 150–200 °С. Реакционные смеси готовили смешением порошков в определенных концентрационных соотношениях в фарфоровой ступке в течение 30–40 минут. Далее – прессовали цилиндрические образцы диаметром 10–20 мм, высотой 15–20 мм, относительной плотностью 0.6–0.7. Синтез проводили в установке постоянного давления в атмосфере аргона при давлении 5 МПа. Инициирование волны горения осуществляли при помощи поджигающей таблетки (Ti:B = 1:2), которую поджигали накаливаемой вольфрамовой спиралью. СВС полученный материал измельчали до размера частиц 60–80 мкм. размолотом в шаровой мельнице.

Исследуемый композиционный порошок со средним размером частиц от 60 до 80 мкм формировали в пресс-форме одностороннего сжатия при удельном давлении 40 кг/мм², спекание ферроборных сплавов проводили в вакуумной печи СВШ 1-2/25-И1. Плотность спечённых образцов измеряли методом гидростатического взвешивания.

Микроструктурный анализ СВС-материалов проводили с помощью оптической микроскопии: Микроскоп Olympus GX 53 (Япония), рентгенофазовый анализ проводили на SHIMADZU XRD 6000 с Co излучением.

Механические испытания прочности ($\sigma_{изг}$) и пластичности материала проводили на установке INSTRON 3368 (Великобритания) при комнатной температуре.

3. Результаты

Ранее проведённые исследования [13] показали, что конечный продукт горения системы Ti-B-Fe является результатом затвердевания твердожидких расплавов. Также показано, что наиболее плотные образцы получаются при горении ферроборных сплавов с титаном. Такое различие в самоуплотнении при СВС шихт объясняли двумя причинами: во-первых, большим количеством адсорбированных газов на аморфном боре и разными максимальными температурами, развиваемыми в волне горения

Формирующиеся в волне, и за волной горения продукты, различаются полнотой превращения исходных реагентов. Фазовый состав конечных продуктов отличается от равновесного, который рассчитан на получение диборида титана и железа. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что все они состоят в основном из диборида титана и железа. Кроме него, во всех образцах в разных количествах присутствуют неравновесные фазы: FeB, Fe₂B, FeTi, Fe₂Ti, которые являются структурными составляющими неравновесных эвтектик.

На Рис. 1 приведена микроструктура спеченного образца из СВС-порошка TiB_2 -Fe. При изучении микроструктуры различных составов выяснили, что увеличение содержания железа в реакционных смесях приводит к значительному уменьшению размеров частиц TiB_2 , что продукты горения ферроборных сплавов с титаном характеризуются более мелкодисперсной структурой по сравнению с продуктами горения смесей элементных порошков Fe, В и Ti при тех же соотношениях компонентов. Объясняется это тем, что максимальные температуры горения смесей отдельных элементов значительно выше температур горения составов, в которых в качестве реагентов используются сплавы.

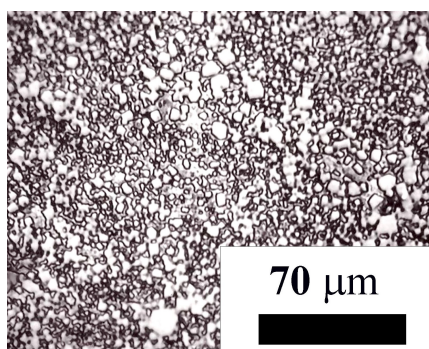


Рис.1. Микроструктура спеченного образца из СВС-порошка TiB_2 -Fe.

Из анализа микроструктур, спеченных по разным режимам образцов, следует, что перекристаллизовавшиеся частицы диборида титана склонны к коалесценции. Без коалесценции частицы диборида титана, в спеченных по оптимальным режимам образцах, имеют размеры не более 5 мкм. Незначительная передержка во времени спекания приводит к образованию конгломератов из боридных частиц достигающих размеров до 40 мкм.

Верхний временной предел температурных выдержек при спекании определяется коалесценцией частиц и не должен превышать 100–120 минут при $T_{сн.} = 1400$ °С. Для композиционного порошка с соотношением фаз $TiB_2 : Fe = 50 : 50$ (масс. %) оптимальное время выдержки при температуре 1400 °С составляет 40–60 минут.

Было определено, что наилучшими свойствами обладают образцы, спеченные из композиционного порошка состава $TiB_2 : Fe = 52 : 48$ (масс. %) при температуре спекания 1400 °С и выдержке 60 минут. Полученный композиционный материал из этого СВС порошка был применен для упрочнения зубьев дисковой пилы. Результаты испытания показали, что использование напаяк из твердого СВС композита TiB_2 -Fe превосходит по износостойкости в 1.2 раза вольфрам-кобальт сплавы (ВК-15).

4. Заключение

Изучены режимы проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и спекания композиционного порошка TiB_2 -Fe.

Подобраны режимы спекания для различных исходных составов композиционных порошков. Для каждого состава изучены механические свойства, показана практическая ценность.

Разработан СВС-композиционный порошок TiB_2 -Fe, имеющий практическую ценность при разработке спеченных твердых сплавов инструментального и конструкционного назначения, износостойких покрытий.

Разработаны основы технологии получения методами порошковой металлургии твердых сплавов на основе СВС-композиционного порошка TiB_2 -Fe с высокими эксплуатационными характеристиками (HRA 88–90, $\sigma_{изг} = 1200$ МПа, износостойкость – на уровне ВК 15).

5. Список литературы

- [1] Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев, *Высокотемпературные бориды*, М.: Металлургия, 1991.
- [2] *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений*, Под ред. Т.Я. Косолаповой, М.: Металлургия, 1986.
- [3] Р. Киффер, Ф. Бенезовский, *Твердые материалы*, М.: Металлургия, 1968.
- [4] L. Brewer, D. Sawyer, and D. Tempenton, A Study of the Refractory Borides, *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. **34**(6), 173, 1951.
- [5] H. Blumenthal, Production of transition metal diborides and their solid solutions from metal oxides and boron oxide, *Powder Metallurgy Bull*, vol. **7**(3), 79, 1956.
- [6] Г.В. Самсонов, К вопросу о прохождении реакции восстановления двуокиси титана углеродом через стадии низших окислов, *Журнал прикладной химии*, т. **28**, 919, 1955.
- [7] О.К. Лепакова, Л.Г. Расколенко, Н.И. Афанасьев, В.Д. Китлер, Синтез, фазовый состав и структура твердых сплавов на основе диборида титана, *Физика и химия обработки материалов*, №1, 54, 2012.
- [8] V.J. Finch, C.S. Yust, and G.M. Clark, Structure-property correlations for TiB₂-based ceramics densified using active liquid metals, *Sci. Hard Mater. Proc. Int. Conf.*, Jackson, New York, London, 891, 1983.
- [9] R. Meyer, H. Pastor, Etude du frittage et de la compression a chaud des diborures de titane et de zirconium avec addition de metaux de transition et de quelques proprietes des alliages obtenus, *Planseeberichte fur Pulvermetallurgie*, vol. **17**(2), 111, 1969.
- [10] О.К. Лепакова, Л.Г. Расколенко, and Y.M. Maksimov, Self-propagating high-temperature synthesis of composite material TiB₂-Fe, *J. Mater. Sci.*, vol. **39**(11), 3723, 2004; doi: 10.1023/B:JMASC.0000030726.29507.2b
- [11] Р.А. Андриевский, С.Е. Кравченко, С.П. Шилкин, Получение и некоторые свойства ультрадисперсных боридов циркония и титана, *Неорганические материалы*, т. **31** (8), 1048, 1995.
- [12] Y. Song, S. Dong, O. Stasiuk, D. Savvakina, and O. Ivasishin, Synthesis of Ti/TiB Composites via Hydrogen-Assisted Blended Elemental Powder Metallurgy, *Front. Mater., Structural Materials*, vol. **7**, 2020; doi: 10.3389/fmats.2020.572005
- [13] О.К. Лепакова, Л.Г. Расколенко, and Y.M. Maksimov, The mechanism of phase and structure formation of the Ti-B-Fe system in a combustion wave, *Combust. Explos. Shock. Waves*, vol. **36**, 575 (2000); doi: 10.1007/BF02699520