



УДК 669.187.2.001.2

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕРРОТИТАНА С КАРБИДОМ КРЕМНИЯ В ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Г. М. Григоренко, А. Л. Борисова, Ю. С. Борисов,  
Л. И. Адеева, Л. К. Дорошенко, В. Л. Рупчев

Исследовано экзотермическое взаимодействие в системе FeTi-SiC. Максимальный экзотермический эффект был достигнут при использовании смеси 79% мас FeTi+21% мас SiC с образованием в качестве продуктов взаимодействия TiC, Ti<sub>3</sub>Si<sub>3-x</sub>C<sub>x</sub>, Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>. Порошковая смесь такого состава наиболее перспективна для получения композиционных порошков и напыления газотермических покрытий с высокой стойкостью к износу и коррозии.

Exothermal interaction in FeTiDSiC system was investigated. Maximum exothermal effect was achieved in use of 79 mass % FeTi + 21 mass % SiC mixture with the formation of TiC, Ti<sub>3</sub>Si<sub>3-x</sub>C<sub>x</sub>, Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> us products of interaction. The powder mixture of this composition is most challenging for producing composite powders and spraying of thermal coatings with a high wear- and corrosion resistance.

**Ключевые слова:** термодинамические расчеты равновесий; экзотермический эффект; дифференциальный термический анализ; микроструктура; фазы системы Fe-Ti-Si-C.

В настоящей работе с целью выбора состава композиционного порошка системы Fe-Ti-Si-C, оптимального для получения износостойких покрытий газотермическим напылением, изучали взаимодействие ферротитана с карбидом кремния с привлечением метода дифференциального термического анализа (ДТА). В ранее выполненных работах [1-3] были исследованы взаимодействие в композиционных порошках Ti-SiC и свойства покрытий, полученных из них методом плазменного напыления. При этом показана перспективность использования разработанных покрытий для защиты узлов трения топливной аппаратуры, деталей машин и оборудования от износа. С целью снижения стоимости исходных материалов для нанесения покрытий, а также уровня внутренних напряжений на границе покрытия с металлической основой (сталью) титан был заменен ферротитаном.

Исследование взаимодействия ферротитана с карбидом кремния выполнено с привлечением методов термодинамического, дифференциального термического, металлографического, микропорометрического и рентгеноструктурного фазового анализа.

На основании термодинамических расчетов изменения величины изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса)  $\Delta Z$  проведена оценка

возможности прохождения простейших реакций титана и железа с карбидом кремния. Расчеты выполнены с использованием известных методик [4, 5] и наиболее достоверных исходных термодинамических данных [6-9], при этом предполагалось, что реакции идут с участием нерастворимых фаз.

Адиабатическое возрастание температуры в результате протекания реакции можно представить в виде

$$\Delta t_{\text{ад}} = \frac{Q_{\text{экз}}}{C_p},$$

где  $Q_{\text{экз}}$  — тепловой эффект взаимодействия;  $C_p$  — теплоемкость продуктов реакции.

При отсутствии значений  $C_p$  в ряде конкретных случаев пользовались усредненным ее значением для простых веществ и соединений, которое по данным Келли [4] равно 33,5 кДж/(кг-атом-град). Результаты расчетов представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1, 2.

При взаимодействии карбида кремния с титаном термодинамически наиболее вероятны реакции образования смеси фаз: карбида титана с силицидами титана (кривые 5-7, рис. 1), причем при переходе от Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> к TiSi и затем к TiSi<sub>2</sub> вероятность реакции убывает. Термодинамически невозможна реакция образования нижшего силицида титана Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> с выделением свободного углерода (кривая 4), остальные реакции занимают промежуточное положение. Экзотермичность рассмотренных реакций достаточ-

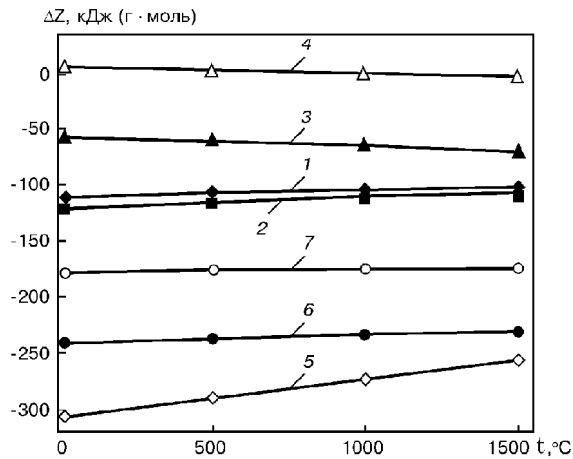


Рис. 1. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакции карбида кремния с титаном (цифры на кривых соответствуют номерам реакций в табл. 1)

но высока, наибольший адиабатический подъем температуры достигает почти 2000 °С (табл. 1).

При взаимодействии карбида кремния с железом наиболее вероятны реакции образования силицидов с выделением свободного углерода (кривые 1–3, рис. 2), причем степень их вероятности возрастает в ряду  $FeSi \rightarrow Fe_5Si_3 \rightarrow Fe_3Si$ . Реакции образования этих же силицидов в смеси с  $Fe_3C$  возможны при температурах выше 200, 400 и 700 °С для силицидов  $Fe_3Si$ ,  $Fe_5Si_3$ ,  $FeSi$  соответственно (кривые 6–8). Реакции образования  $FeSi_2$  с выделением свободного углерода,  $Fe_3C$  с выделением свободного кремния и смесей  $FeSi_2$  и  $Fe_3C$  (кривые 4, 5, 9) невозможны во всем температурном интервале (до 1500 °С). Адиабатический подъем температуры не превышает 130 °С (табл. 2).

Таким образом, при взаимодействии ферротитана с карбидом кремния следует ожидать образования смеси фаз: карбида титана, силицидов титана (в первую очередь  $Ti_5Si_3$ ) и силицидов железа (вероятность образования  $Fe_3Si$ ,  $Fe_5Si_3$  и  $FeSi$  отличается незначительно).

В связи с отсутствием исходных термодинамических данных при проведении расчетов не рассматривалась возможность образования тройных или более сложных соединений, а также твердых растворов. Между тем в системе Ti–Si–C известно существование двух тройных соединений [10]:

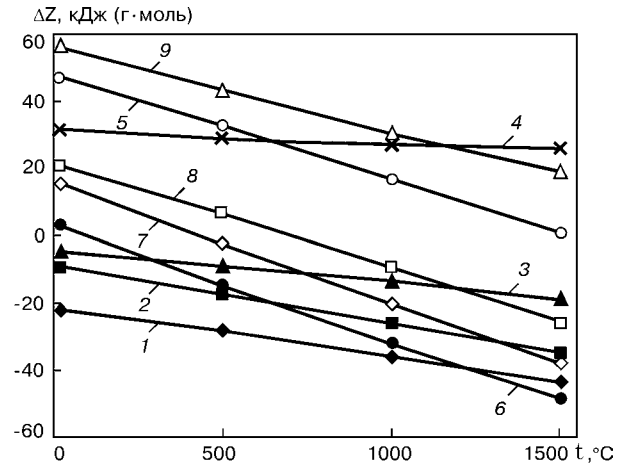


Рис. 2. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакции карбида кремния с железом (цифры на кривых соответствуют номерам реакций в табл. 2)

$Fe_3SiC_2$  и  $Ti_5Si_{3-x}C_x$ , которые были нами ранее обнаружены в продуктах взаимодействия порошковых смесей титана с карбидом кремния [1].

Для экспериментального исследования взаимодействия ферротитана с карбидом кремния были выбраны составы смесей, отличающиеся наиболее высокой степенью экзотермической активности, а именно: Ti+24% мас SiC (реакция № 5, табл. 1), Fe+19% мас SiC (реакция № 1, табл. 2). Состав смесей с ферротитаном, который содержит 50 % ат. Fe (54 % мас.) и 50 % ат. Ti (46 % мас.), должен быть таким: 79 % мас FeTi+21% мас SiC.

В качестве исходного материала для исследования использовали порошки ферротитана с размером частиц 40... 100 мкм, карбида кремния двух фракций (80... 160 мкм и < 3 мкм), полученные методом размола. Порошки чистого железа и титана имели размер частиц < 5 мкм. Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что лишь порошок ферротитана помимо фазы FeTi содержит в небольшом количестве  $Fe_2Ti$ ,  $\gamma-FeTiO$  и  $TiC_{1-x}$ . Остальные порошки примесей не содержат, причем карбид кремния имеет структуру с гексагональной решеткой.

Образцы для проведения ДТА готовили из исходных порошков путем тщательного перемешивания на смесителе HSM фирмы «Herzog» и последующего прессования при давлении 3 т/см<sup>2</sup>. Дифференциальный термический анализ проводили на установке ВДТА-8М в статической среде гелия при скорости нагрева и охлаждения 80 К/мин.

Таблица 1. Термическая активность реакций карбида кремния с титаном

№ п/п	Реакции	Содержание SiC		Величина теплового эффекта			$\Delta t_{ад}, ^\circ C$
		% мас	% об	кДж/г·моль SiC	кДж/кг смеси	кДж/см <sup>3</sup> смеси	
1	$SiC + Ti = TiC + Si$	46	54	111,70	1269	4,84	1110
2	$SiC + \frac{5}{3}Ti = \frac{1}{3}Ti_5Si_3 + C$	33	41	121,96	1016	4,04	992
3	$SiC + Ti = TiSi + C$	46	54	57,80	65	2,51	575
4	$SiC + \frac{1}{2}Ti = \frac{1}{2}TiSi_2 + C$	62,5	70	- 4,75	- 74	- 0,27	- 56
5	$SiC + \frac{8}{3}Ti = TiC + \frac{1}{3}Ti_5Si_3$	24	30	305,64	1821	7,49	1954
6	$SiC + 2Ti = TiC + TiSi$	30	37	241,48	1795	7,22	1802
7	$SiC + \frac{3}{2}Ti = TiC + \frac{1}{2}TiSi_2$	36	44	178,94	1598	6,30	1526



Таблица 2. Термическая активность реакций карбида кремния с железом

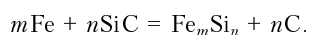
№ п/п	Реакции	Содержание SiC		Величина теплового эффекта			$\Delta t_{ад}, ^\circ\text{C}$
		% мас	% об	кДж/г-моль SiC	кДж/кг смеси	кДж/см <sup>3</sup> смеси	
1	$\text{SiC} + 3\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{Si} + \text{C}$	19	37	21,96	106	0,65	131
2	$\text{SiC} + \frac{5}{3}\text{Fe} = \frac{1}{3}\text{Fe}_5\text{Si}_3 + \text{C}$	30	51	9,67	73	0,40	79
3	$\text{SiC} + \text{Fe} = \text{FeSi} + \text{C}$	42	64	4,67	49	0,24	47
4	$\text{SiC} + \frac{1}{2}\text{Fe} = \frac{1}{2}\text{FeSi}_2 + \text{C}$	59	78	-31,25	-459	-1,95	-37
5	$\text{SiC} + 3\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{Si}$	19	37	-46,8	-225	-1,39	-279
6	$\text{SiC} + 6\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{Si}$	11	23	-3,14	-84	-0,06	-12
7	$\text{SiC} + \frac{14}{3}\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + \frac{1}{3}\text{Fe}_5\text{Si}_3$	13	27	-15,43	-51	-0,34	-69
8	$\text{SiC} + 4\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{FeSi}$	15	30	-20,43	-77	-0,5	-102
9	$\text{SiC} + 3,5\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + \frac{1}{2}\text{FeSi}_2$	17	33	-56,35	-239	-1,51	-31

Анализ дифференциальных термических кривых нагрева порошковых смесей (рис. 3) показал, что кривая 3 ДТА для FeTi-SiC имеет ряд общих признаков с кривыми 1 и 2 Ti-SiC и Fe-SiC соответственно. Так, на кривых 2 и 3 при температуре выше 1100 °С наблюдается эндотермический эффект, а на кривых 1 и 3 — острый пик экзотермического эффекта при температурах 1245 и 1480 °С соответственно.

Рентгеноструктурный фазовый анализ образцов (табл. 3) показал, что взаимодействие в смеси порошков Fe+SiC протекает преимущественно с образованием силицидных фаз железа (Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Si и FeSi). Эндотермический пик при температурах 1150...1220 °С связан с появлением жидкой фазы — эвтектики Fe<sub>3</sub>Si-Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ( $T_{пл} = 1250\text{ }^\circ\text{C}$  [11]).

В системе FeTi-SiC взаимодействие начинается, по всей вероятности, с образования силицидов железа. Появление жидкой фазы (эвтектики), способствующей ускорению переноса реагентов в зону реакции, приводит к переходу первой (медленной) стадии в стадию активного взаимодействия с резким подъемом температуры в результате реакции карбида кремния с титаном, входящим в состав ферротитана.

Наличие железа в смеси FeTi-SiC и образование силицидов железа на первой стадии в отличие от Ti-SiC приводит к смещению температурного интервала активного взаимодействия в область более высоких температур. Сравнение фазового состава слитков, полученных при ДТА, и фаз, ожидаемых на основании термодинамических оценок, показало, что продукты реакций содержат (хотя и в небольшом количестве) дополнительно тройные соединения и твердые растворы (табл. 3). В остальном результаты экспериментального исследования подтверждают данные термодинамического анализа. Основными продуктами взаимодействия FeTi с SiC являются силициды железа и титана, а также карбид титана. Последний, имеющий широкую область гомогенности, связывает углерод, выделяющийся по реакции



При сравнении микроструктуры и фазового состава слитков, полученных из смесей ферротитана с

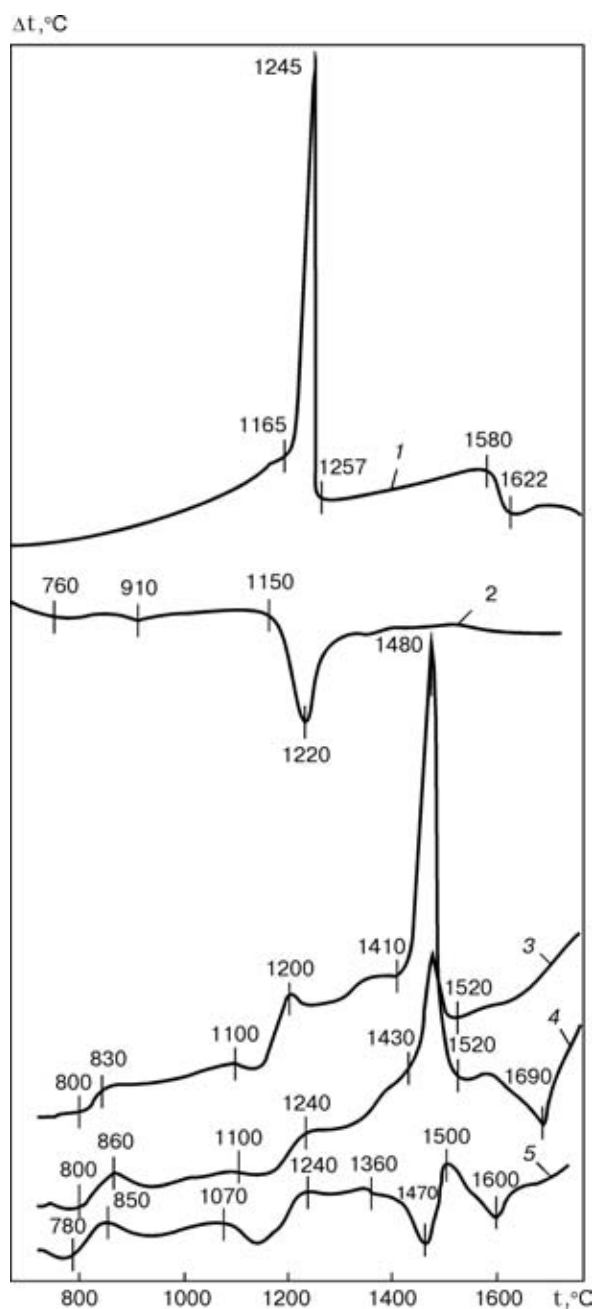


Рис. 3. Дифференциальные термические кривые нагрева порошковых смесей состава, % мас: 1 — 76Ti+24SiC; 2 — 81Fe+19SiC; 3 — 79FeTi+21SiC; 4 — 86FeTi+14SiC; 5 — 91FeTi+9SiC

**Таблица 3. Характеристика наиболее экзотермичных смесей продуктов реакций**

Состав смеси, % мас	Фазовый состав		Микротвердость, ГПа
	расчетный	экспериментальный	
79FeTi + 21SiC	TiC, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> Si, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ,	TiC <sub>1-x</sub> , Ti <sub>3</sub> Si <sub>3-x</sub> C <sub>x</sub> , Fe <sub>3</sub> Si, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ,	15,3...20,6 (карбидные включения), 9,46...11,59 (силицидная матрица)
81Fe + 19SiC	Fe <sub>3</sub> Si, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , C	Fe <sub>3</sub> Si, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Fe <sub>8</sub> Si <sub>2</sub> C, тв. p-p Fe-C	4,0...8,0
76Ti + 24SiC	TiC, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ,	TiC <sub>1-x</sub> , Ti <sub>3</sub> Si <sub>3-x</sub> C <sub>x</sub>	18,1...23,3 (карбидные включения), 12,5...12,7 (силицидная матрица)

карбидом кремния разной дисперсности (80... 160 мкм и < 3 мкм), было отмечено, что в первом случае реакция не проходит до конца (на рентгенограммах обнаружены линии SiC, FeTi и Fe<sub>2</sub>Ti) и в структуре слитка имеются поры (рис. 4, *а*). Во втором случае структура более однородная, мелкодисперсная, поры на шлифе не просматриваются даже при гораздо большем увеличении (рис. 4, *б*). Структура аналогичного типа является наиболее предпочтительной для коррозионно-стойких покрытий, работающих на износ.

Для проверки влияния содержания карбида кремния в смеси с ферротитаном на ее экзотермичность были проведены эксперименты с 14 и 9 % мас SiC (кривые 4 и 5, рис. 3). Результаты свидетельствуют о снижении термической активности смеси с уменьшением количества в ней карбида кремния. При этом структура слитка становится менее однородной (рис. 4, *в*, *г*), микротвердость матрицы снижается (для FeTi + 9 % мас SiC до 7,2 ГПа), что связано с

наличием в ней непрореагировавшего ферротитана. С повышением содержания SiC в смеси по сравнению с оптимальным (более 21 % мас) в слитке сохраняется большое количество остаточного SiC, то есть реакция проходит до конца, в результате чего понижается прочность слитка.

Таким образом, взаимодействие в порошковых смесях FeTi с SiC имеет экзотермический характер. Замена титана ферротитаном приводит к некоторому снижению экзотермичности процесса взаимодействия с SiC и повышению температуры начала активного взаимодействия приблизительно на 250 °С, что обусловлено образованием силицидов железа и их легкоплавких эвтектик. На основании экспериментальных данных, совпадающих с теоретическими расчетами, максимальный экзотермический эффект достигается при использовании смесей 79 % мас FeTi+21 % мас SiC с образованием в качестве продуктов взаимодействия TiC, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3-x</sub>C<sub>x</sub>, Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, микротвердость которых составляет

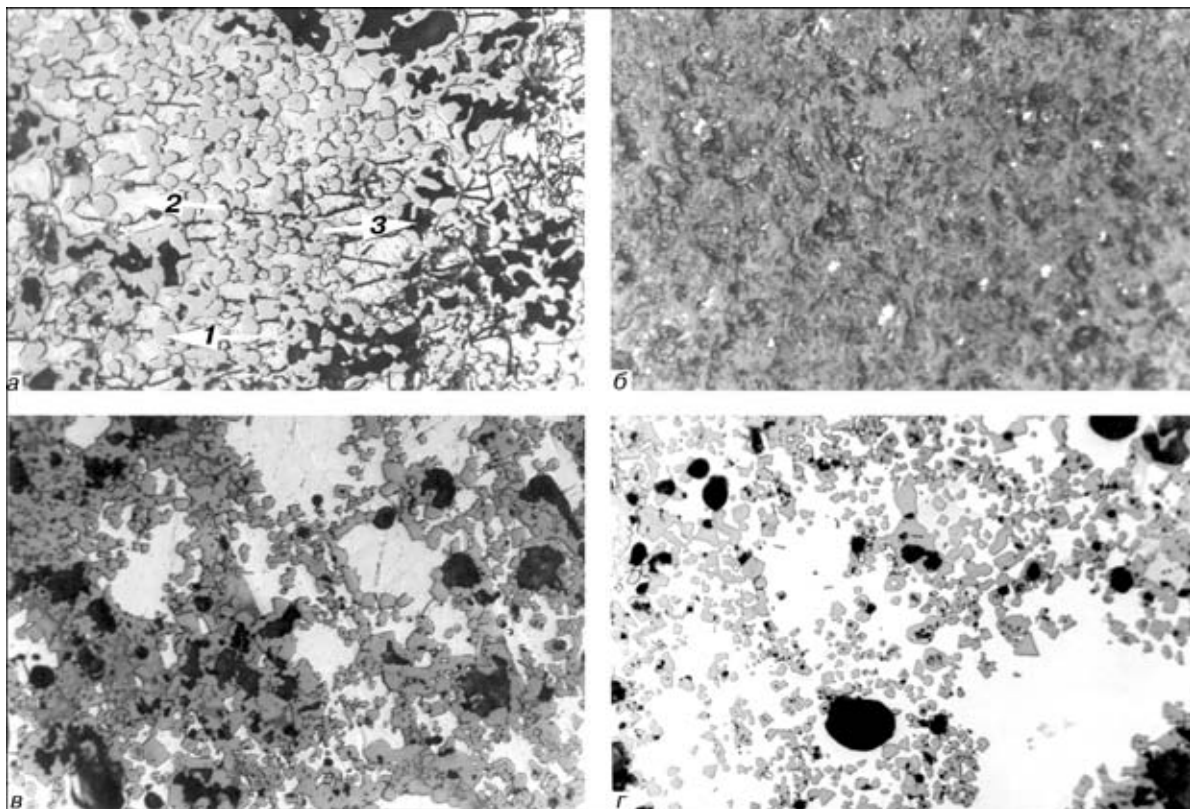


Рис. 4. Микроструктура продуктов взаимодействия ферротитана с карбидом кремния (не травлено): *а*, *б* – 21 % мас SiC (1 – карбиды титана; 2 – силициды титана и железа; 3 – карбиды кремния); *в* – 14 % мас SiC; *г* – 9 % мас SiC, X400, (*б*, X650)



15,3... 20,6 и 9,46... 11,59 ГПа для карбида и силицидной матрицы соответственно. Данное сочетание компонентов структуры — твердые карбидные включения в более мягкой и пластичной силицидной матрице — является наиболее оптимальным для газотермических покрытий с высокой стойкостью к износу и коррозии.

1. *Взаимодействие* в композиционных порошках Ti-SiC и свойства напыленных покрытий // А. Л. Борисова, Ю. С. Борисов, Б. А. Полянин и др. // Порошковая металлургия. — 1985. — № 10. — С. 92–96.
2. *Борисова А. Л., Шведова Л. К., Марченко И. С.* Межфазное взаимодействие в композиционных порошках металл-неметаллическое тугоплавкое соединение // Адгезия расплавов и пайка металлов. — 1985. — Вып. 15. — С. 59–64.
3. *Композиционные плазменные покрытия системы Ti-Si-C* // Ю. С. Борисов, А. Л. Борисова, Л. И. Адеева и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1995. — № 3. — С. 62–71.
4. *Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н.* Химическая термодинамика. — М.: Металлургиздат, 1961. — 280 с.

5. *Кубашевский О., Эванс Э.* Термохимия в металлургии // Пер. с англ. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1954. — 421 с.
6. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник* // Под ред. Т. Я. Косолаповой. — М.: Металлургия, 1986. — 928 с.
7. *Уикс К. Е., Блок Ф. Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенов // Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1965. — 236 с.
8. *Войтович Р. Ф.* Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики: Справочник. — Киев: Наук. думка, 1971. — 235 с.
9. *Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник* // У. Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев и др. — М.: Атомиздат, 1965. — 457 с.
10. *Nickl J., Schweitzer K., Luxenberg P.* Gasphasenabscheidung in system Ti-Si-C // J. Less Common Metals. — 1972. — 26, N 3. — P. 335–353.
11. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. В 2 т. — М.: Металлургиздат, 1962. Т. 2. — С. 757–772.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
Поступила 16.07.2002

УДК 669.187.2.001.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННОМ ФЕРРОСИЛИЦИИ МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

М. М. Гасик, В. Л. Зубов, М. И. Гасик

Изложены результаты экспериментального исследования фазовых превращений в ферросилиции марок ФС45, ФС65 и ФС70 методом синхронного термического анализа — дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии. Количественно оценены возникающие при нагреве и охлаждении термические эффекты, обусловленные фазовыми превращениями, определены изменение массы образцов в процессе нагрева и охлаждения, а также теплоемкость ферросилиция в температурном интервале 20... 1350 °С. Проведен сравнительный анализ температур превращений в ферросилиции различных марок по положению пиков кривых ДСК.

Results of experimental study of phase transformations in ferrosilicium of FS45, FS65 and FS70 grades by a synchronous thermal analysis using a differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry are described. Thermal effects occurring in heating and cooling as a result of phase transformations are estimated quantitatively. The change in mass of samples in the process of heating and cooling, and also the heat capacity of ferrosilicium within the temperature 20... 1350 °C interval are determined. Comparative analysis of temperature transformations by position of peaks at the DSC lines for ferrosilicium of different grades was made.

**Ключевые слова:** высококремнистый ферросилиций; диаграмма состояния кремний—железо; фазовые превращения; синхронный термический анализ (дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия); термические эффекты превращений.

Электротермический ферросилиций по своему химическому составу охватывает широкую концентрационную область диаграммы состояния системы Fe-Si — от 19 до ≥ 92 % Si (ГОСТ 1415-93) [1, 2]. В связи с этим выбор состава ферросилиция, технологии разлива, равно как и использование его в сталеплавильном производстве при раскислении

и легировании сталей и сплавов различного функционального назначения, во многом определяются уровнем знаний и наличием надежных термодинамических данных о свойствах ферросилиция каждой марки.

Анализ литературных данных свидетельствует, что диаграмма равновесного состояния системы Fe-Si благодаря фундаментальным исследованиям, выполненным в последние десятилетия конца прошлого века, достаточно полно изучена, хотя ряд вопросов, как-то: составы и типы кристаллических структур соединений, температуры фазовых прев-

© М. М. ГАСИК, В. Л. ЗУБОВ, М. И. ГАСИК, 2002