



УДК 669.187.2.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕРРОТИТАНА С КАРБИДОМ БОРА В ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

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

Исследовано взаимодействие ферротитана с карбидом бора, которое сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Установлено, что максимальный экзотермический эффект достигается при взаимодействии ферротитана с карбидом бора в порошковой смеси следующего состава: 85 % мас FeTi+15% мас B_4C с образованием продуктов реакции TiB_2 , TiC, Fe_2B , Fe_3B , Fe_3C . Эта порошковая смесь является перспективным материалом для нанесения покрытий методами газотермического напыления.

Interaction of ferrotitanium with boron carbide, which is accompanied by a significant exothermal effect, is investigated. It was established that the maximum exothermal effect is attained at ferrotitanium interaction with boron carbide in powder mixture of the following composition: 85 mass % FeTi+15 mass % B_4C with the formation of reaction products TiB_2 , TiC, Fe_2B , Fe_3B , Fe_3C . This powder mixture is the promising material for coating deposition using the methods of thermal spraying.

Ключевые слова: экзотермическое взаимодействие; дифференциальный термический анализ; микроструктура; фазы системы Fe-Ti-B-C

Карбид бора благодаря своим уникальным свойствам — высокой твердости, износостойкости, химической стойкости и др. — находит широкое приме-

нение в современной технике как в чистом виде, так и в виде керметов. Сплавы на основе диборидов переходных металлов с добавками железа и карбида бора (5... 15 % мас) используются в качестве наплавочных материалов [1], сплав карбида бора с 5 % мас титана, по данным работы [2] обладающий

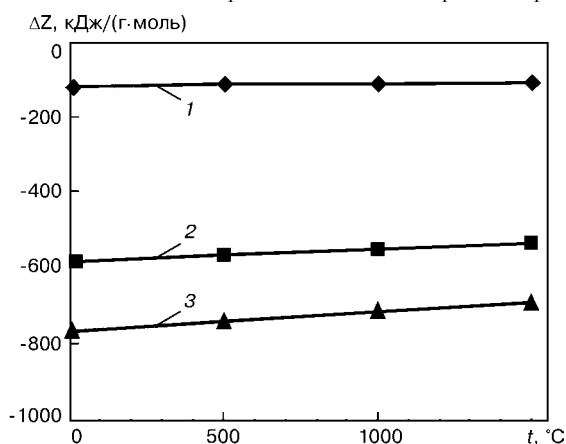


Рис. 1. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для реакций карбида бора с титаном (номера кривых соответствуют номерам реакций в табл. 1)

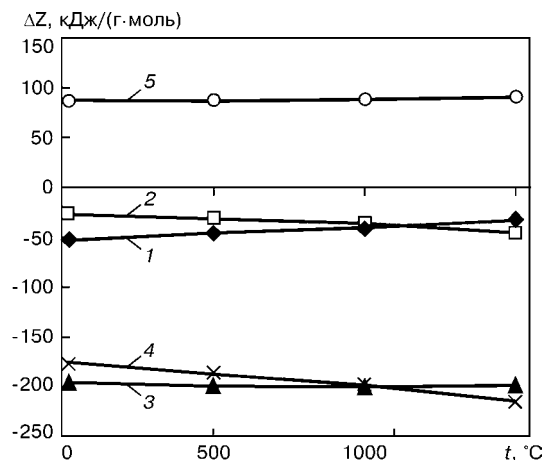


Рис. 2. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для реакций карбида бора с железом (номера кривых соответствуют номерам реакций в табл. 2)



Таблица 1. Термическая активность реакций карбида бора с титаном

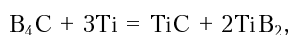
№ п/п	Реакции	Содержание В ₄ С		Величина теплового эффекта			Δ <i>t</i> _{ад} , °С
		% мас	% об	кДж/(г·моль) В ₄ С	кДж/кг смеси	кДж/см ³ смеси	
1	В ₄ С+Ti=TiC+4B	54	67	121,68	1180	3,72	605
2	В ₄ С+2Ti=2TiB ₂ +C	37	51	585,26	3874	13,52	2483
3	В ₄ С+3Ti=TiC+2TiB ₂	28	41	768,94	3860	14,26	2869

Таблица 2. Термическая активность реакций карбида бора с железом

№ п/п	Реакции	Содержание В ₄ С		Величина теплового эффекта			Δ <i>t</i> _{ад} , °С
		% мас	% об	кДж/(г·моль) В ₄ С	кДж/кг смеси	кДж/см ³ смеси	
1	В ₄ С+8Fe = 4Fe ₂ B+C	11	28	51,8	103	6,58	119
2	В ₄ С+11Fe=4Fe ₂ B+Fe ₃ С	8	22	26,7	40	2,67	50
3	В ₄ С+4Fe=4FeB+C	20	44	196,4	705	3,90	651
4	В ₄ С+7Fe=4FeB+Fe ₃ С	12	30	171,3	384	2,4	426
5	В ₄ С+3Fe=Fe ₃ С+4B	25	50	-87,1	-39	-2,0	-3,25

наибольшей твердостью среди материалов на основе карбида бора и металлов IV–V групп (0,5... 10 % мас металла), — в качестве индентера для измерения микротвердости при высоких температурах [3]. Как было показано ранее [4], карбид бора в композиции с тугоплавкими металлами, в частности с титаном, является перспективным материалом и для нанесения износостойких покрытий методами газотермического напыления. Кроме того, в процессе газотермического напыления взаимодействие между компонентами композиции приводит к образованию карбоборидных сплавов титана, которые имеют более высокий уровень механических свойств, чем карбид и борид титана. По данным работы [5] минимальные значения коэффициентов трения и износа для системы Ti–B–C отмечены у сплавов эвтектического состава.

Карбид TiC и бориды титана Ti₂B₅, TiB₂, Ti₃B₄, TiB относятся к числу соединений, образование которых в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) сопровождается высоким экзотермическим эффектом и адиабатическим подъемом температуры *t*_{ад} как в случае прямого синтеза из элементов [6, 7], так и в результате реакции титана с карбидом бора [4, 8]. Термодинамическая оценка взаимодействия титана с карбидом бора (табл. 1, рис. 1) показывает, что при концентрации исходных веществ, соответствующей стехиометрическим коэффициентам уравнения



адиабатический подъем температуры достигает 2869 °С.

Что касается системы Fe–В₄С, то она не относится к высокоэкзотермичным. Для термодинамически наиболее вероятной реакции образования бориды железа в смеси с углеродом (реакция 3, табл. 2, рис. 2) адиабатический подъем температуры составляет 651 °С. В результате СВС образуются, как правило, пористые продукты взаимодейст-

вия. Одна из причин их пористости — значительные объемные изменения компонентов в процессе

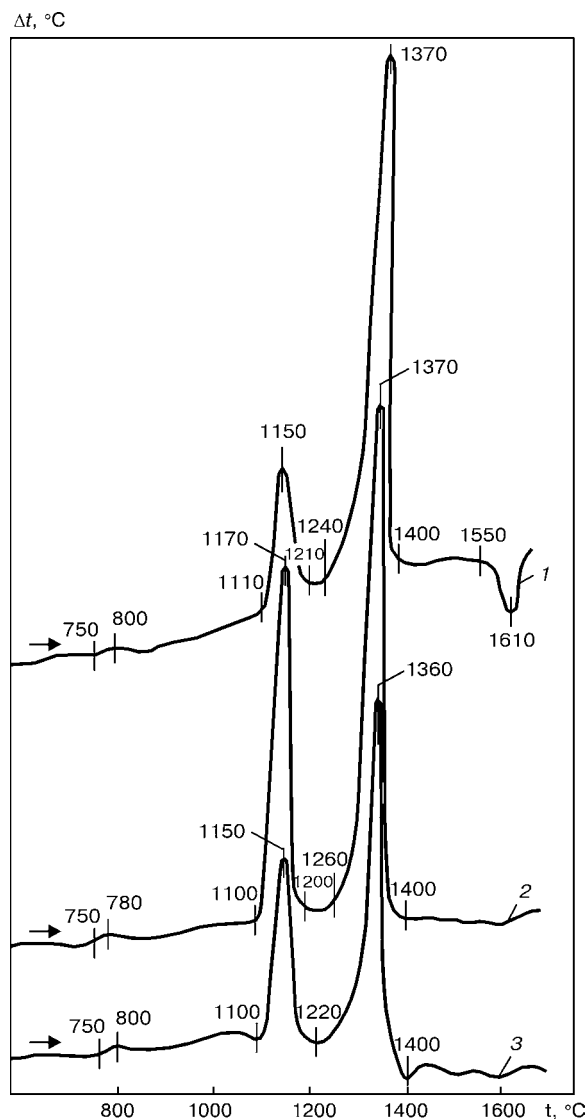


Рис. 3. Термограммы порошковых смесей ферротитана с 30 (1), 15 (2) и 10,5 (3) % мас В₄С



Таблица 3. Результаты исследования продуктов взаимодействия FeTi с B₄C

№ п/п	Состав смеси, % мас	Параметры экзотермических пиков		Суммарная площадь пиков, мм ²	Соотношение площадей пиков	Фазовый состав* слитков ДТА
		температура максимума, °C	площадь, мм ²			
1	70FeTi+30B ₄ C	1150	470	2180	0,3	TiB ₂ , TiC, Fe ₂ Ti, B ₄ C, B ₁₃ C ₂ , FeTi
		1370	1710			
2	85FeTi+15B ₄ C	1170	1000	2750	0,6	TiB ₂ , TiC, Fe ₃ B, Fe ₂ B, Fe ₃ C, B ₄ C, B ₁₃ C ₂ , Fe ₂ Ti
		1370	1750			
3	89,5FeTi+10,5B ₄ C	1150	570	1813	0,5	TiB ₂ , TiC, Fe ₂ Ti, B ₁₃ C ₂ , B ₄ C, Fe ₃ C, Fe ₂ B, Fe ₃ B
		1360	1243			

* Фазы исходных смесей: FeTi (основная), Fe₂Ti (примесь), B₄C (основная), B₁₃C₂ (примесь).

синтеза. Поэтому, как показано в работе [9], получение беспористого СВС-композиата Ti–B–C возможно совмещением процесса горения с последую-

щей прокаткой продуктов синтеза. Полученный материал по своим свойствам аналогичен карбидовольфрамовым материалам.

С целью выбора состава композиционного материала для нанесения покрытий методами газотермического напыления в настоящей работе исследовано взаимодействие ферротитана с карбидом бора. В качестве исходных материалов использовали порошки ферротитана (44,8 % мас Ti) с размером частиц 40... 100 мкм и карбида бора с размером частиц 5... 40 мкм (содержание частиц размером до 5 мкм составляло около 70 % об).

Взаимодействие изучали с привлечением метода дифференциального термического анализа (ДТА) на образцах, изготовленных из смеси порошков ферротитана с 10, 15 и 30 % мас карбида бора. Указанные составы охватывают области термодинамически наиболее вероятных реакций: Ti — 28 % мас B₄C и Fe — 20 % мас B₄C. Нагрев и охлаждение при ДТА проводили с постоянной скоростью 80 К/мин в среде гелия высокой чистоты при давлении 50 Па. Предварительно спрессованные при давлении 3 т/см² образцы цилиндрической формы и массой 0,5 г помещали в тигли из диоксида циркония. Полученные слитки изучали методами металлографического, микродюретрического и рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА). Результаты ДТА представлены на рис. 3 и в табл. 3. Характер кривых ДТА свидетельствует о том, что механизм взаимодействия одинаков для всех трех исследованных составов. Изменяется лишь соотношение интенсивности экзотермических пиков. Максимальная суммарная площадь под кривыми, соответствующая величине теплового эффекта реакции, относится к составу FeTi+15 % мас B₄C. Во всех трех составах, согласно данным рентгеноструктурного фазового анализа, основными фазовыми составляющими являются диборид титана TiB₂ и карбид титана TiC_{1-x}. Кроме них, обнаружены остаточные карбид бора (B₄C с примесью B₁₃C₂) и ферротитан состава Fe₂Ti (в смесях с содержанием 10 и 15 % мас B₄C). Бориды и карбид железа обнаружены в слитках из смесей ферротитана с 10 и 15 % B₄C.

Образцы после ДТА были пористыми (рис. 4). Поскольку реакция сопровождается значительными объемными изменениями (уменьшение объема при

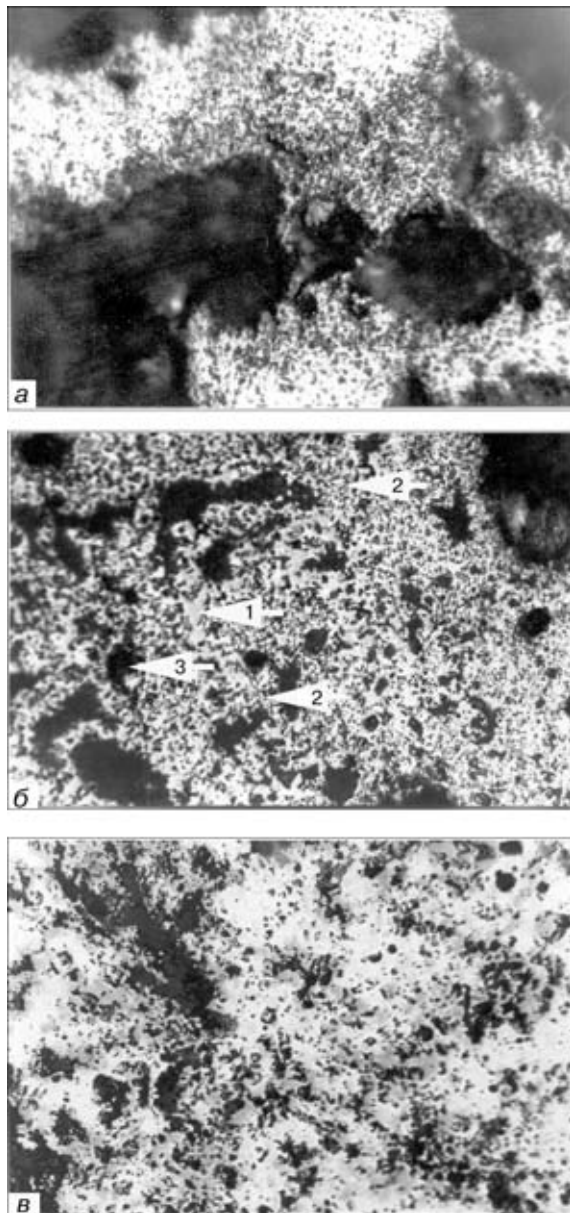


Рис. 4. Микроструктуры (X 400) продуктов взаимодействия ферротитана с 30 (а), 15 (б) и 10,5 % мас B₄C; 1 — карбид титана; 2 — диборид титана; 3 — карбид бора



образовании смеси $TiC+TiB_2$ составляет около 10 %), реагенты вскоре оказываются разделенными не только продуктами взаимодействия, но и сплошной зоной пористости [8]. Скорость протекания реакции при этом резко снижается, а в образце сохраняются непрореагировавшие исходные вещества. В результате взаимодействия исходных компонентов формируется мелкодисперсная многофазная структура, микротвердость которой составляет 11... 19,3 ГПа.

Для выяснения последовательности образования новых фаз при ДТА порошковую смесь нагревали до температуры завершения первой стадии экзотермической реакции (1170 °С) с последующим резким охлаждением (со скоростью ~200 К/мин).

Методом РСФА в образце после ДТА были обнаружены фазы TiC (основная), TiB_2 , Fe_3C и исходные $FeTi$ и B_4C . Это свидетельствует о том, что первый экзотермический пик связан с протеканием СВС с образованием карбида титана, а второй (большой по величине) — с образованием диборида титана, поскольку после нагрева выше 1370 °С в продуктах реакции преобладает TiB_2 . Что касается синтеза боридов и карбидов железа, то вклад экзотермичности процессов их образования в суммарную теплоту реакции незначителен, о чем свидетельствуют и результаты термодинамических расчетов.

Основываясь на данных ДТА и РСФА, можно предположить следующий механизм взаимодействия $FeTi$ с B_4C . Карбид бора вступает в реакцию с титаном, входящим в состав ферротитана, с образованием в первую очередь TiC , поскольку коэффициент диффузии углерода в титане выше, чем коэффициент диффузии бора [8]. Диборид титана образуется при более высокой температуре (вторая стадия). Снижение содержания титана в ферротитане приводит к переходу $FeTi$ в Fe_2Ti , о чем свидетельствует перераспределение интенсивности рентгеновских линий указанных фаз в ДТА-образцах по сравнению с исходной смесью порошков. Если в исходной смеси основной фазой является $FeTi$, а Fe_2Ti — лишь примесью, то в слитках ДТА, наоборот, $FeTi$ обнаружен лишь в слитке с 30 % мас B_4C и то в небольшом по сравнению с Fe_2Ti количестве.

Что касается вновь образовавшихся фаз на основе железа, то их содержание в продуктах ДТА невелико, а в образце из исходной смеси с 30 % мас. B_4C методом РСФА они не обнаружены.

Сравнение полученных результатов с данными ранее выполненными исследованиями взаимодействия в системе $Ti-B_4C$ [4] показывает, что замена Ti на $FeTi$ приводит к смещению температуры начала активного взаимодействия с B_4C в область более низких температур (с 1300 до 1110 °С). Кроме того, в случае взаимодействия в системе $Ti-B_4C$ оба экзотермических пика сливаются в один, ширина которого, соответственно, увеличивается. Характерно, что продукты взаимодействия как в системе $Ti-B_4C$,

так и $FeTi-B_4C$ получаются пористыми, реакция не завершается даже после нагрева до температуры 2000 °С. Однако, как это было показано ранее [4], специальная подготовка исходных материалов (например, прокатка и предварительное спекание исходных смесей указанных порошков с последующим дроблением и выделением нужной фракции) позволяет получать методом плазменного напыления плотные покрытия с высокой прочностью сцепления с основой.

Таким образом, взаимодействие ферротитана с карбидом бора сопровождается значительным экзотермическим эффектом за счет синтеза TiB_2 - и TiC -фаз, характеризующихся наиболее высокими значениями теплоты образования. Максимальный экзотермический эффект достигается при использовании смеси 85 % мас $FeTi$ + 15 % мас B_4C . При этом формируется мелкодисперсная многофазная структура, состоящая из боридных и карбидных фаз TiB_2 , TiC , Fe_2B , Fe_3B , Fe_3C , со средней микротвердостью 13,6 ГПа. Порошковая смесь с таким сочетанием исходных компонентов является перспективным материалом для нанесения защитных покрытий методами газотермического напыления. Для уменьшения пористости необходима предварительная обработка порошковой смеси перед напылением либо прокатка уже напыленного покрытия.

1. Артамонов А. Я., Юрченко Д. З., Кирилец Н. Ф. Наплавочные сплавы на основе тугоплавких соединений // Тугоплавкие карбиды. — Киев: Наук. думка, 1970. — С. 220–222.
2. Жемелинский В. В., Ковальченко М. С., Макаренко Г. Н. Материалы инденторов для измерения твердости при высоких температурах // Порошковая металлургия. — 1973. — № 2. — С. 97–100.
3. Макаренко Г. Н., Марек Э. В. Твердые материалы на основе карбида бора // Высокотемпературные карбиды. — Киев: Наук. думка, 1975. — С. 233–236.
4. Взаимодействие карбида бора с титаном в условиях термического и плазменного нагрева / А. Л. Борисова, Ю. С. Борисов, Л. К. Шведова и др. // Порошковая металлургия. — 1980. — № 9. — С. 47–53.
5. Концентрационная зависимость характеристик трения карбоборидных сплавов Ti и Zr в широком интервале температур / Ю. Г. Ткаченко, С. С. Ордынян, В. К. Юлюгин и др. // Порошковая металлургия. — 1978. — № 6. — С. 82–87.
6. Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. // Физика горения и взрыва. — 1978. — № 5. — С. 79–85.
7. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения / А. И. Кардашкин, Ю. М. Максимов, Е. А. Некрасов и др. // Там же. — 1981. — № 4. — С. 33–36.
8. Акопян А. Г., Долуханян С. К., Боровинская И. П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения // Там же. — 1978. — № 3. — С. 70–76.
9. Ленакова О. К., Расколенко Л. Г., Максимов Ю. М. О механизме фазо- и структурообразования системы $Ti-B-Fe$ в волне горения // Там же. — 2000. — № 5. — С. 27–34.

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