

УДК 621.762.242

Т. Л. ТАЛАКО¹, Ю. А. РЕУТЁНОК¹, А. Ф. ИЛЬЮЩЕНКО¹, А. И. ЛЕЦКО¹,
М. С. ЯКОВЛЕВА², В. Л. СИРОВАТКА²

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬЮ

¹Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,

²Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины

(Поступила в редакцию 12.02.2015)

Введение. Развитие современной техники во многом связано с созданием новых композиционных материалов, способных работать в условиях высоких скоростей, температур, механических нагрузок, при воздействии агрессивных сред. Чтобы удовлетворять этим требованиям, композиты должны обладать сложным комплексом физико-механических, химических и других специальных свойств. При разработке таких материалов в настоящее время внимание исследователей привлекают бескислородные тугоплавкие соединения, важное место среди которых занимают бориды переходных металлов и сплавы на их основе.

К перспективным материалам относятся бориды титана [1], обладающие высокими твердостью, жаропрочностью, износостойкостью, стойкостью к действию расплавленных металлов, электро- и теплопроводностью в сочетании с низкой плотностью. Однако, несмотря на целый комплекс полезных свойств, чистые бориды титана не находят широкого применения в технике из-за высокой хрупкости. Поэтому целесообразно использование боридов титана с металлической связкой.

Одним из прогрессивных методов получения боридов является открытый А. Г. Мержановым метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2]. Метод СВС благодаря особенностям процесса (высокая температура, превышающая в большинстве случаев температуру плавления хотя бы одного из реагентов; кратковременность химических и физических процессов; высокая скорость внутреннего саморазогрева; протекание реакций в условиях резкого градиента температур и др.) позволяет получать материалы со структурой и свойствами, которые сложно получить традиционными методами [3, 4].

В результате исследования закономерностей смачивания и контактного взаимодействия в системах TiB₂-металлическая связка установлено, что в качестве металлической связки для композиционных материалов на основе диборида титана целесообразно использовать сплав Fe-Mo [5]. Установлено, что покрытия из СВС-порошков на основе TiB₂ с металлической связкой имеют более высокую стойкость к абразивному изнашиванию оксидом алюминия, чем традиционные покрытия Cr₃C₂/NiCr [6, 7].

Однако вопросы повышения когезионной прочности композиций TiB₂-металл путем формирования в процессе синтеза на границах раздела боридов металлов связки до настоящего времени не исследованы.

Материалы и методики исследований. Для проведения экспериментов использованы порошки титана марки ПТС-1 ТУ 48-10-78-83, молибдена марки МПЧ ТУ 48-19-316-80, железа марки ПЖР2.200 ГОСТ 9849-86, аморфного бора марки А ТУ 2112-001-49534204-2003.

Механическая активация (МА) шихты выполнена в планетарной шаровой мельнице Pulverisette 6 с воздушным охлаждением. С помощью универсального экспериментального комплекса

проведен СВС в атмосфере аргона. Температура и скорость горения оценены термпарным методом (хромель-алюмелевые термопары диаметром примерно 0,2 мм) с использованием внешнего двухканального 24-разрядного АЦП ADSC24-2T.

Напыление покрытий осуществлено с помощью детонационно-газовой установки «Днепр 5МА». Рабочие газы – ацетилен, кислород и воздух. Покрытия нанесены на пластинки из стали 45 толщиной 4 мм после предварительной струйно-абразивной обработки поверхности образца.

Триботехнические испытания напыленных покрытий проходили в условиях трения скольжения без смазки по схеме вал – частичный вкладыш (контртело (вал) – диск из стали ШХ15) и абразивного изнашивания частицами карбида кремния.

Рентгенодифракционные исследования проведены на дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0, оснащенный системой автоматизации, включающей в себя аппаратную часть (предназначенную для автономной реализации на базе компьютера IBM PC всех функций управления гониометром и обслуживания процесса сбора данных) и программную часть (содержащую пакет программ по обработке и анализу полученных данных) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Для исследования структуры полученных образцов использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) высокого разрешения MIRA\TESCAN с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлена типичная микроструктура композиционного порошка $\text{TiB}_2/(\text{Fe}-\text{Mo})$, полученного методом СВС без применения механической обработки шихты. Как видно из рисунка, порошок характеризуется неоднородной структурой с широким разбросом размеров темно-серых частиц боридов титана (от 0,5 до 20 мкм). Кроме того, в структуре материала выделяются светлые области с повышенным содержанием молибдена.

Ведущей реакцией СВС в рассматриваемой системе является реакция образования TiB_2 , характеризующаяся наиболее высоким экзотермическим эффектом в рассматриваемой системе. Для активации менее термодинамически предпочтительных реакций образования боридов железа и молибдена в планетарной мельнице проведен предварительный совместный размол порошков железа и молибдена. Дифрактограмма синтезированного порошка представлена на рис. 2. Помимо характерных рефлексов диборида титана и твердого раствора на основе α -железа на дифрактограмме четко идентифицируются линии собственных боридов железа и молибдена (Fe_2B и MoB). Согласно полуколичественному фазовому анализу, относительное содержание

Fe_2B составляет 11%, а MoB – 4%. По границам зерен крупных частиц TiB_2 формируются включения размерами от 200 до 400 нм. Локальный микрорентгеноспектральный анализ этих включений свидетельствует о резком увеличении в них относительного содержания железа и бора, что позволяет считать их боридами железа. Моноборид молибдена формируется по границам зерен мелких боридных частиц в обогащенных молибденом областях.

Таким образом, предварительный размол металлических порошков способствует более активному образованию в процессе СВС боридов металлов связки преимущественно Fe_2B .

Микротвердость порошка составляет в среднем 16,5 (14,5–20) ГПа. Трещин и выкрашиваний частиц боридов в процессе индентирования не наблюдается. Максимальный эффект упрочнения достигается при достаточно малом размере частиц вторичных боридов (0,01–0,5 мкм), их равномерном распределении в структуре материала.

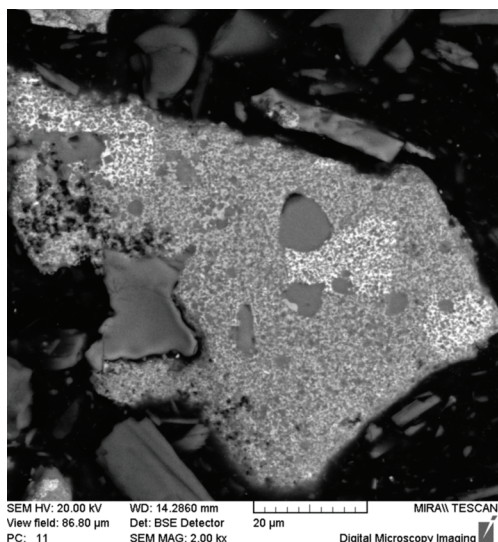


Рис. 1. СЭМ-микрофотография поперечного сечения композиционного порошка, сформированного из реакционной смеси с соотношением реагентов для образования 60 мас.% TiB_2

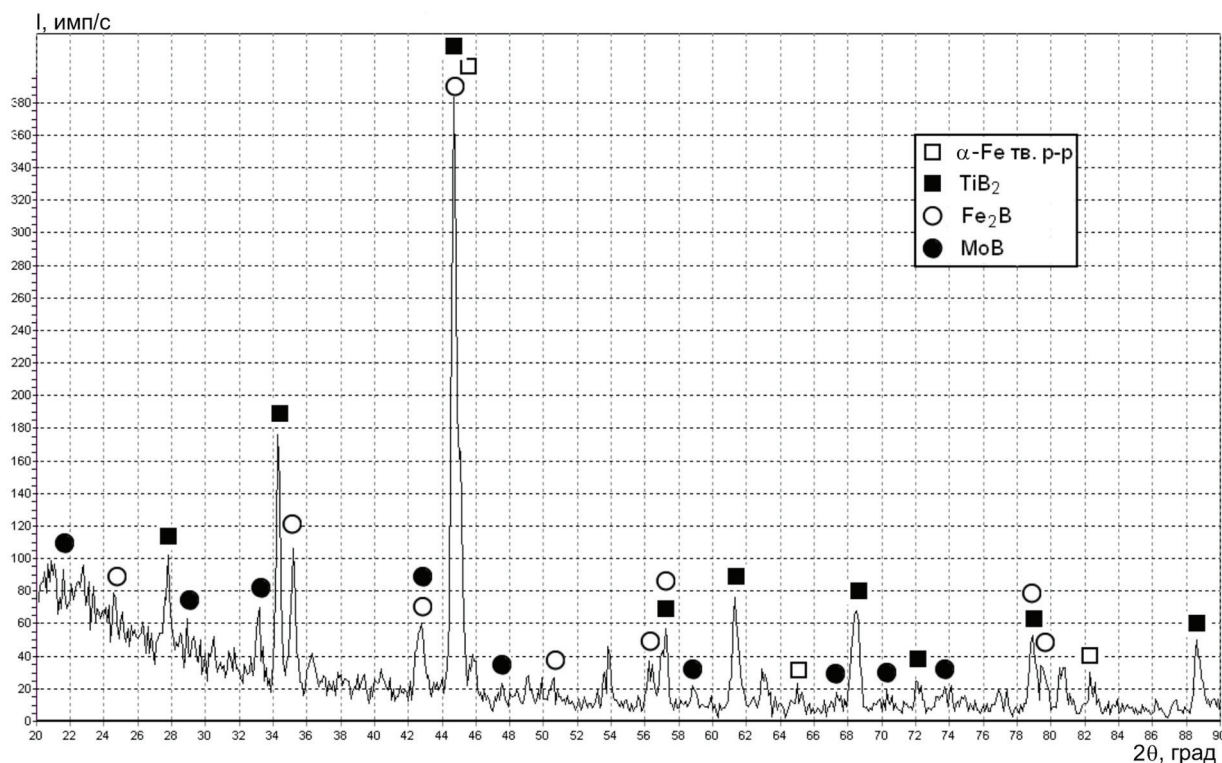


Рис. 2 Дифрактограмма СВС-порошка $TiB_2/(Fe-Mo)$, полученного с использованием предварительного размола порошков Fe и Mo

Для изучения влияния энергонапряженной механической обработки на протекание СВС готовили два образца шихты. Первый образец получали смешиванием компонентов шихты в смесителе. Второй образец содержал предварительно механоактивированную в планетарной мельнице смесь порошков железа и молибдена, далее смешанная в смесителе шихта подвергалась повторной механической обработке. Результаты сравнения основных параметров процесса СВС представлены в таблице.

Параметры процесса СВС композиционных порошков $TiB_2/(Fe-Mo)$

Параметр	СВС	МА + СВС
Время задержки иницирования, с	5,7	4,7
Максимальная температура, °С	1910	2480
Скорость волны горения, см/с	0,78	1,37
Скорость нагрева вещества в волне, °С/с	840–1100	870–1200
Скорость охлаждения, °С/с	14–60	8–150

Иницирование реакции в обоих случаях начинается при комнатной температуре. Более длительное время задержки иницирования для образца без МА связано с тем, что в такой шихте компоненты имеют более крупный размер частиц (4–200 мкм против 1–30 мкм при применении МА) и требуют более длительного приложения теплового импульса (5,7 с против 4,7 с при применении МА) для прогрева и «запуска» реакции взаимодействия. Скорость волны горения в активированной шихте почти в два раза выше, что можно объяснить большой контактной поверхностью. Повышение однородности распределения и измельчение реагентов приводят к увеличению скорости волны горения. МА шихты создает благоприятные условия для протекания реакции взаимодействия титана и бора в системе из хорошо перемешанных мелких частиц. Рост температуры горения объясняется высокой скоростью тепловыделения за счет протекания химической реакции образования TiB_2 .

Быстрое охлаждение образца с МА шихты свидетельствует о высокой скорости кристаллизации TiB_2 из жидкой фазы и препятствует росту его размеров. Неактивированная система на 15–17 с дольше находится при высоких температурах (более 900 °С), что способствует росту размеров частиц TiB_2 . Предварительная обработка смеси с использованием методов МА улучшает твердость и структурную однородность синтезируемого продукта.

Механизм формирования структуры полученных материалов на основе TiB_2 методом СВС согласуется с механизмом, предложенным в работе [8]. На начальном этапе на поверхности зерен титана в процессе твердофазных реакций формируются TiB и TiB_2 . Поскольку реакции образования TiB и TiB_2 сопровождаются выделением большого количества тепла, локальная температура начинает увеличиваться и процесс СВС инициируется. СВС-реакция приводит к ускоренной диффузии и формированию продукта. Установлено, что реакция образования TiB_2 из элементов $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$ протекает со значительной скоростью до начала плавления титана.

Значительное увеличение температуры приводит к плавлению непрореагировавшего на начальной стадии процесса титана. Бор, присутствующий в реакционной смеси, может частично растворяться в жидком титане и выделяться в виде TiB_2 . Таким образом, после появления жидкой фазы СВС протекает по механизму растворение–кристаллизация. Скорость этой реакции зависит от скорости нагрева системы до начала реакции. Чем медленнее нагревают образец, тем длительнее время задержки зажигания и выше скорость реакции. Кристаллизация продукта осуществляется из жидкой фазы в процессе охлаждения. Скорость тепловыделения, а также количество жидкой фазы зависят не только от состава реакционной смеси, но и от размера частиц компонентов.

В реакционной смеси $Ti-B-Fe-Mo$ железо плавится раньше титана. Это может приводить к замедлению твердофазных реакций образования боридов титана по механизму конкурентного заполнения реакционной поверхности элементарной ячейки. Относительная термодинамическая инертность железа обусловлена более высоким сродством титана к бору. С повышением температуры формируется металлический расплав переменного состава. Из-за высокой температуры плавления молибден может оставаться в твердом состоянии, что приводит к формированию неоднородной структуры продукта синтеза.

Синтез композиционного порошка $TiB_2/(Fe-Mo)$, содержащего наноразмерные включения, осуществлен комбинированием методов МА и СВС. Результаты исследований показали, что получен композиционный порошок, содержащий зерна TiB_2 размерами от 80 до 500 нм (рис. 3), достаточно равномерно распределенные в объеме материала.

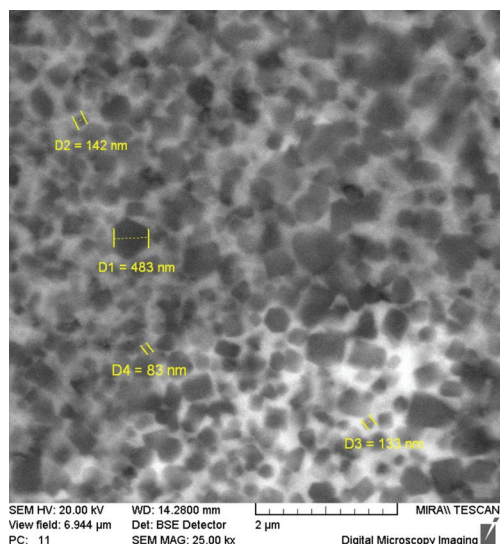


Рис. 3. СЭМ-микрофотография поперечного сечения композиционного порошка $TiB_2/(Fe-Mo)$, полученного комбинированным методом МА и СВС

Для детонационного напыления использован композиционный порошок $TiB_2/(Fe-Mo)$, полученный комбинацией МА и СВС. Получены покрытия толщиной от 100 до 300 мкм, имеющие невысокую пористость до 2,5%. Граница покрытие–основа ровная, без видимых дефектов (рис. 4, а). На поверхности покрытия отсутствуют трещины и отслоения. Средняя микротвердость покрытия составила 21–23 ГПа.

Гетерофазная структура покрытия представляет собой металлическую связку на основе твердого раствора молибдена в железе, в которой равномерно распределены зерна TiB_2 и Fe_2B , дополнительно упрочняющие покрытие. Зерна TiB_2 имеют размер менее 1 мкм (рис. 4, б).

Наилучшей стойкостью к абразивному износу обладают покрытия, полученные из композиционного порошка, содержащего около 40 мас.% металлической связки $Fe-Mo$. Износ детонационного покрытия из композиционного порошка $TiB_2/(Fe-Mo)$ составляет 6–6,5 мг.

Проведены триботехнические испытания напыленных покрытий в условиях трения скольжения без смазки

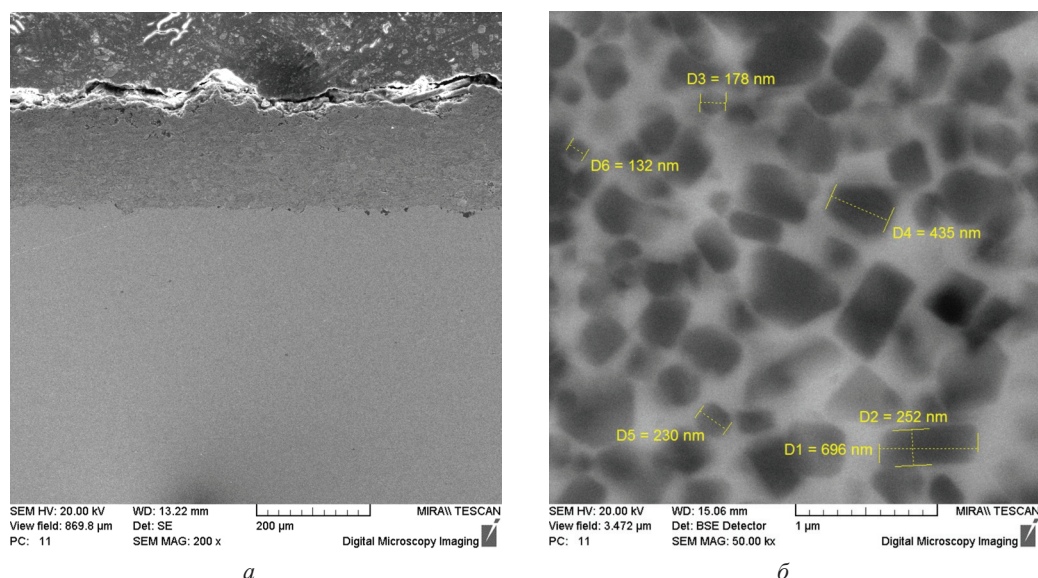


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии поперечного сечения детонационного покрытия из композиционного порошка $TiB_2/(Fe-Mo)$: а – $\times 200$, б – $\times 50000$

по схеме вал – частичный вкладыш. Для оценки износа использовали величину потери массы образцов (0,6–1 мг/км). Коэффициент трения скольжения составил 0,25.

Заключение. Исследованы особенности получения композиционных порошковых материалов на основе диборида титана и детонационных покрытий из них. Установлено, что в неактивированной реакционной смеси $Ti-B/(Fe-Mo)$ формируется неоднородная композиционная структура продукта с широким спектром размеров частиц диборида титана и областями локального обогащения молибденом. Исследованы особенности процессов СВС композиционных порошков $TiB_2/(Fe-Mo)$ с применением энергонапряженной механической обработки. Определены основные параметры процесса синтеза при использовании механической обработки исходной шихты. Предварительная обработка смеси с применением методов механической активации улучшает плотность, твердость и структурную однородность синтезируемого продукта.

Показана возможность активации реакций образования собственных боридов металлов связи при использовании предварительного совместного размола металлических порошков в планетарной мельнице. Включения Fe_2B формируются преимущественно по границам более крупных частиц TiB_2 . Моноборид молибдена формируется по границам зерен мелких боридных частиц в обогащенных молибденом областях. Формирование боридов металлов связи на межфазных границах приводит к повышению прочности связи между компонентами композиции $TiB_2/(Fe-Mo)$ и микротвердости. Максимальный эффект упрочнения достигается при достаточно малом размере частиц вторичных боридов (0,01–0,5 мкм), их равномерном распределении в структуре материала.

Установлено, что использование комбинации предварительной механической активации и СВС позволяет получать композиционные порошки с размерами зерен диборида титана от 80 до 500 нм, достаточно равномерно распределенных в объеме материала.

Из синтезированных наноконпозиционных порошков получены детонационные покрытия с пористостью до 2,5%, микротвердостью 21–23 ГПа и высокой изностостойкостью.

Работа выполнена в рамках совместного проекта БРФФИ–ГФФИУ Т13К-034.

Литература

1. Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. М., 1991.
2. А.с. 255221 СССР: МКИ С 01 В 21/02. Способ получения тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, В. М. Шкиров, И. П. Боровинская № 1170795; опубл. 1971. Бюл. № 10.
3. Леваиов А. Е. и др. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М., 1999.

4. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М., 2012.
5. Уманський О. П., Акопян В. В., Стороженко М. С. // Матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених «Інженерна механіка та транспорт». Львів, 2011. С. 62.
6. Jones M., Horlock A. J., Shipway P. H. et al. // Wear. 2001. Vol. 251. P. 1009–1016.
7. Horlock A. J., McCartney D. G., Shipway P. H., Wood J. V. // Mater. Sci. Eng. 2002. A 336. P. 88–98.
8. Лепакова О. К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов титана в системах Ti–B и Ti–B–Fe: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2000.

*T. L. TALAKO, Yu. A. REUTSIONAK, A. F. ILYUSCHENKO, A. I. LETSKO,
M. C. YAKOVLEVA, V. L. SIROVATKA*

TITANIUM DIBORIDE–BASED COMPOSITE MATERIALS FOR THERMAL SPRAY COATINGS WITH HIGH LEVEL OF WEAR-RESISTANCE

Summary

The principles of producing composite materials based on titanium diboride with a metal binder and coatings from them with improved wear resistance have been studied. Composite powder $\text{TiB}_2/(\text{Fe–Mo})$ having a grain size of titanium diboride of 80–500 nm fairly uniformly distributed in the material volume, was obtained by a combination of mechanical activation and SHS. Testing of detonation coatings from the composite powder $\text{TiB}_2/(\text{Fe–Mo})$ has been carried out. The designed composition shows promise for strengthening machine parts and mechanisms operating in conditions of abrasion and friction without lubrication.