

О МЕХАНИЗМЕ ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ Ti–B–Fe В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

О. К. Лепаква, Л. Г. Расколенко, Ю. М. Максимов

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск

Представлены результаты исследования механизма фазовых превращений в волне горения системы Ti–B–Fe для смеси порошков элементов Ti, B, Fe и смеси ферроборного сплава с титаном с тем же соотношением элементов. Показано существенное влияние типа контактов между исходными компонентами на механизм структурообразования. Проведены рентгенофазовый, микрорентгено-спектральный, микроструктурный анализы закаленных слоев образцов, и установлено, что первые возникающие в волне горения контактные расплавы либо ферроборные (первый тип смеси), либо ферротитановые (второй тип). В результате расчетное тугоплавкое соединение TiB₂ в первом случае образуется в результате взаимодействия двух расплавов, а во втором — в результате взаимодействия расплава с твердым ферробором, что, в свою очередь, обуславливает разный тип микроструктуры конечных продуктов горения. Более мелкодисперсная и однородная структура продуктов образуется после сгорания смеси второго типа. В работе также показан способ получения беспористого СВС-композиата Ti–B–Fe совмещением процесса горения с прокаткой продуктов синтеза. Полученный материал по свойствам аналогичен карбидовольфрамовым материалам.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее внимание уделяется изучению процессов горения многокомпонентных составов с целью получения сложных композиционных материалов. К такому относится и система Ti–B–Fe, обладающая большими потенциальными возможностями для практического применения [1]. Исследования [2–5] позволили сделать ряд выводов о механизме превращения в волне горения этой системы. В [5] на примере горения порошков Ti, B, Fe показана роль возникающих во фронте волны контактных эвтектических расплавов, интенсифицирующих горение. В [6] выявлена взаимосвязь количества тугоплавкой фазы с двойными диаграммами состояний, а также показана роль промежуточных расплавов в формировании конечного продукта. В перечисленных выше работах особенностям фазовых и структурных превращений, определяющим в конечном итоге свойства синтезируемых материалов в системе Ti–B–Fe, не уделялось должного внимания. Вместе с тем знание таких процессов позволяет выявить параметры синтеза, управляя которыми можно получать материалы с определенной структурой и свойствами.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение процессов фазо- и структурообразования при горении системы Ti–B–Fe с использованием метода закалки [7].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фазо- и структурообразование при горении системы Ti–B–Fe изучалось с использованием двух типов шихт: в первом случае шихта представляла собой смесь порошков титана, бора и железа (смесь 1), во втором — смесь порошков ферроборного сплава и титана (смесь 2). В обоих случаях атомное отношение титана к бору составляло 1 : 2. Массовое содержание железа в смесях $\approx 50\%$.

Фазо- и структурообразование при горении обеих типов смесей изучали на образцах с «остановленным» фронтом горения. Закалку осуществляли либо сбрасыванием горящих образцов в воду, либо сжиганием смеси второго типа на массивном медном поддоне. Возможности и оценки метода закалки образцов в воде для изучения макрокинетики структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков приведены в [7].

Закаленные образцы исследовали металлографически (ММР-2), методами локального микрорентгеноспектрального (ЛРС) («КАМЕКА») и рентгенофазового (ДРОН-2,0) анализов. В исследованиях использовали порошки титана ПТМ и ПТС, железо карбонильное, бор аморфный МРТУ-602-292-14. Ферроборный сплав эквивалентного состава получали двукратным спеканием порошков железа и бора. Средний размер частиц титана в случае горения

смеси 1 составлял ≈ 150 мкм, для смеси 2 — ≈ 80 мкм; средний размер частиц порошка железа ≈ 10 мкм (частицы образуют довольно прочные спеки размером до 50 мкм), ферроборного сплава ≈ 40 мкм. СВС-реакция для смеси 2 реализуется при начальном подогреве до температуры $T = 600$ °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Основное различие двух типов смесей, влияющее на кинетику горения, — разные типы контактов между исходными реагентами. В шихте, состоящей из смеси 1, основная доля контактов приходится на контакты Fe–B, Ti–B и лишь незначительная часть — на контакты Fe–Ti. Это обусловлено тем, что аморфный бор в силу низкой насыпной плотности занимает 2/3 объема шихты, разделяя тем самым частицы железа и титана. В смеси 2 осуществляется только один тип контакта между реагентами: ферробор — титан. Наличие разных контактов в двух типах смесей приводит на начальных этапах взаимодействия в волне горения к образованию различных по составу первых порций контактных жидкостей.

На рис. 1, 2 приведены серии микроструктур закаленных образцов для двух типов смесей, анализ которых с учетом данных послыного рентгенофазового и ЛРС-анализов позволяет представить последовательность фазовых и структурных превращений по мере повышения температуры в волне горения и увеличения глубины превращений.

Смесь порошков Ti, B, Fe. На рис. 1,а приведена микроструктура области вблизи обрыва горения для смеси 1. В нижней части снимка показано зафиксированное закалкой практически исходное состояние шихты: мелкие светлые частицы карбонильного железа и крупные светлые частицы титана, сохранившие исходную огранку. Темный фон на микрофотографии — это аморфный бор. Хорошо видно, что основную долю контактов составляют контакты Fe–B и Ti–B. В верхней части снимка представлена общая картина взаимодействия между реагентами: мелкие частицы железа проплавились, слились в тонкие ручейки, которые и достигают частиц титана.

Последующие микрофотографии закаленных слоев позволяют более детально проследить структурные превращения в волне горения при больших увеличениях. На рис. 1,б

виден зафиксированный закалкой момент контактного плавления частиц порошков железа и бора. Частица железа окружена широким слоем закристаллизовавшейся жидкости, состав которой согласно данным ЛРС-анализа близок к составу эвтектики Fe+Fe₂B. Образовавшийся контактный расплав растекается по аморфному бору, который по мере повышения температуры растворяется в нем. При затвердевании такого расплава в соответствующих участках закаленного образца обнаруживаются фазы Fe, Fe₂B и FeB. Увеличивающийся в объеме ферроборный расплав окружает твердые частицы титана, которые в местах контактов начинают проплаваться через эвтектики FeTi + Ti (температура плавления $T_{пл} = 1085$ °С) и Fe₂Ti+Fe ($T_{пл} = 1290$ °С). Начало проплавления титана зафиксировано на рис. 1,в. Представленный на этом же рисунке затвердевший ферроборный расплав состоит из зерен FeB, разделенных эвтектическими прослойками FeB + FeB_n, что свидетельствует об интенсивном растворении бора в ферроборном расплаве, который в условиях волны горения представлял собой высокобористый расплав.

После полного расплавления частиц титана (рис. 1,г) в волне горения образуются фактически два взаимодействующих между собой расплава: железоборный и ферротитановый. Между расплавами непрерывно образуется слой из диборида титана, который частично растворяется при повышении температуры, а частично уносится конвективными потоками жидкости и распределяется в виде мелких частиц в обоих расплавах.

Следует отметить, что взаимодействие титана с бором с образованием контактной жидкости Ti + TiB, по-видимому, не успевает реализоваться, поскольку к моменту достижения в волне горения температуры плавления этой эвтектики (1300 °С) во фронте уже образовалось большое количество жидкой фазы на основе другой эвтектики, которая и определила характер взаимодействия между титаном и бором через эту жидкую фазу.

Окончательное формирование структуры конечного продукта горения системы Ti–B–Fe в случае смеси порошков элементов происходит в результате конвективного перемешивания твердожидких расплавов, отличающихся вязкостью из-за разного наполнения их тугоплавкими частицами, с одной стороны, и разного химического состава — с другой. Следует отметить, что диффузионные процессы так-

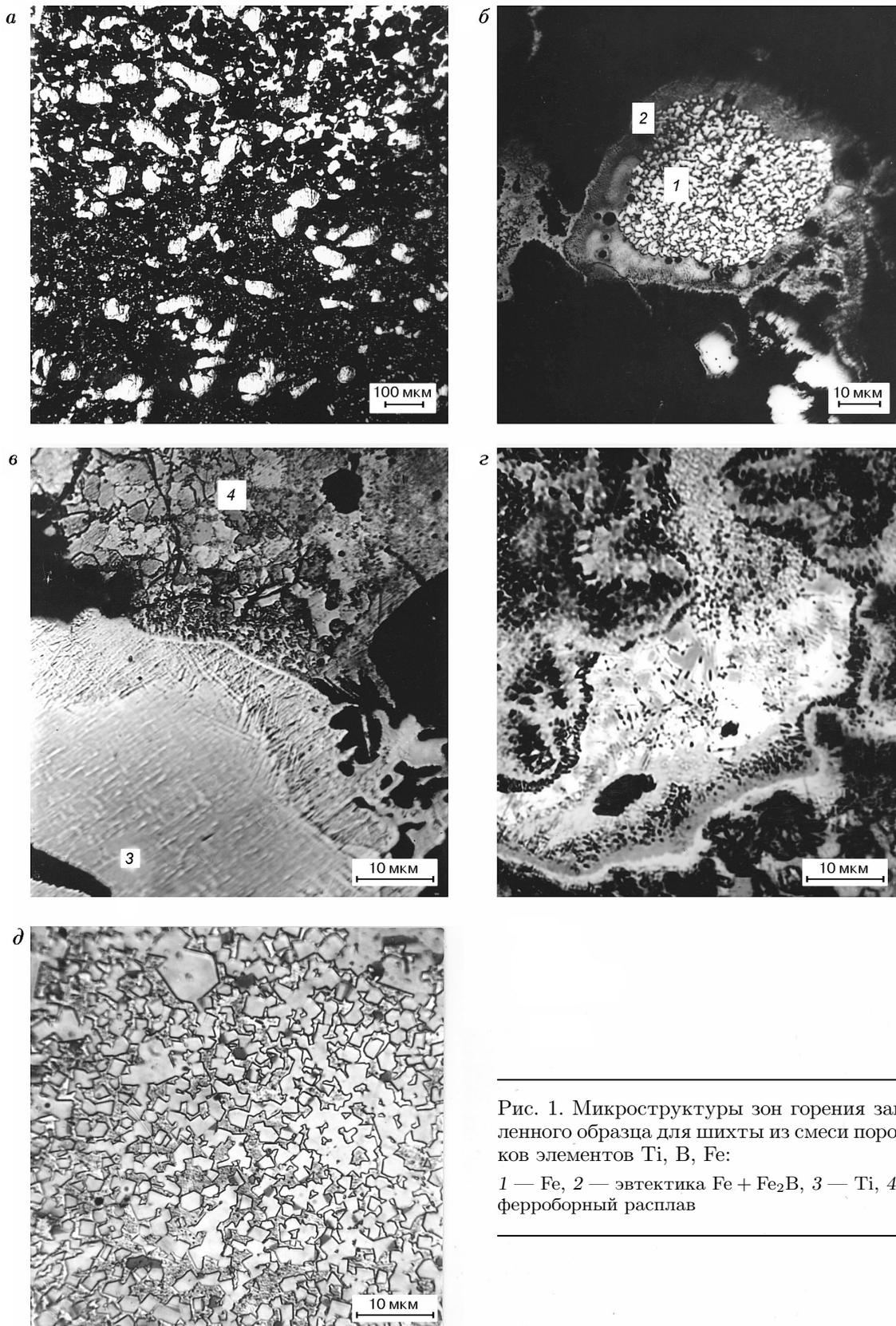


Рис. 1. Микроструктуры зон горения закаленного образца для шихты из смеси порошков элементов Ti, B, Fe:

1 — Fe, 2 — эвтектика Fe + Fe₂B, 3 — Ti, 4 — ферроборный расплав

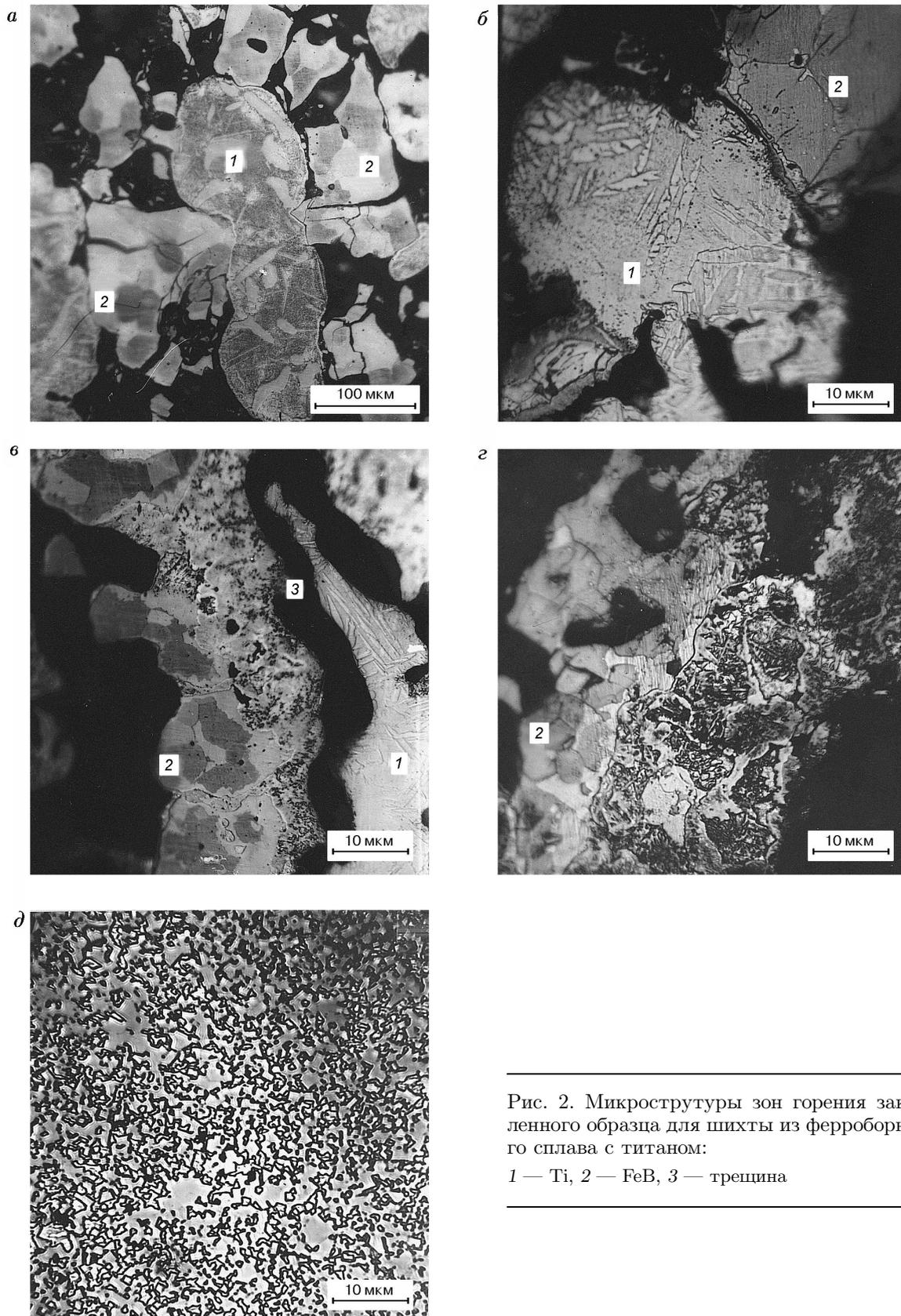


Рис. 2. Микроструктуры зон горения закаленного образца для шихты из ферроборного сплава с титаном:

1 — Ti, 2 — FeB, 3 — трещина

же вносят вклад в формирование однородного расплава, но основную роль несомненно играет конвективный массоперенос.

В незакаленных образцах в волне горения к моменту начала кристаллизации образуется сравнительно однородный расплав, затвердевающий с образованием равновесных частиц TiB_2 на фоне псевдобинарной эвтектики $TiB_2 + Fe$ (рис. 1, *d*). Таким образом, в конечном продукте фиксируются три типа частиц TiB_2 : первичные, равновесные из расплава согласно диаграмме состояния и эвтектические.

Смесь порошков FeB, Ti. Аналогично предыдущему по результатам структурных исследований образцов с «остановленным» фронтом горения воссоздается последовательность процессов в волне горения смеси 2. Согласно [3] максимальная температура горения этой смеси при начальном подогреве $600\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $\approx 1450\text{ }^\circ\text{C}$, т. е. ниже температуры плавления исходных компонентов. Конечный продукт представляет собой результат затвердевания расплава. Появление во фронте горения жидкой фазы, так же как и в первом случае, обусловлено контактным плавлением компонентов шихты. При рассмотрении процесса структурообразования в волне горения мы полагали, что жидкая фаза в местах контакта частиц образуется в результате контактного плавления по бездиффузионному механизму, когда для ее появления в волне горения достаточно двух факторов: контакта между частицами и соответствующей температуры [8].

На рис. 2 показана серия микроструктур из различных зон «закаленного» образца по мере увеличения глубины превращения. На рис. 2, *a* показаны частицы ферробора и титана, внешняя огранка которых не отличается от исходной (округлые частицы титана и ферробор осколочной формы). Однако микроструктура частиц титана отличается от микроструктуры исходного титана. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в частицах титана с измененной микроструктурой присутствует $1 \div 2\%$ железа. Это свидетельствует о твердофазном характере начального этапа взаимодействия титана с ферробором. На рис. 2, *b* закалкой зафиксирован начальный момент появления жидкой фазы в местах контакта частиц титана и ферробора. Ввиду незначительной толщины закристаллизовавшейся контактной прослойки не удалось определить ее состав. Но можно предположить, что первые

порции жидкой фазы появляются в системе при достижении в волне горения температуры, соответствующей низкотемпературной эвтектике $FeTi + Ti$ ($T_{пл} = 1085\text{ }^\circ\text{C}$). Возможно, что при достижении температуры, соответствующей второй эвтектике $Fe_2Ti + Fe$ ($T_{пл} = 1290\text{ }^\circ\text{C}$), в местах контактов образуется жидкая фаза другого состава. Но в любом случае с момента появления в системе жидкой фазы ферробор и титан взаимодействуют через контактный расплав, в котором по мере повышения температуры растворяются железо, бор и титан.

Следует также отметить, что с появлением в волне горения жидкой фазы наблюдается частичное диспергирование частиц как ферробора, так и титана. Мелкие исходные и диспергированные частицы FeB быстро растворяются в ферротитановом расплаве, насыщая его бором. Более крупные частицы ферробора стягиваются контактным расплавом в конгломерат, на границе которого с расплавом образуются слои из TiB_2 . Эти слои, как и в случае смеси 1, отходят в расплав (рис. 2, *b, z*). Темное пространство на рис. 2, *б* между остатками титана и затвердевшим (примыкающим к ферроборному конгломерату) расплавом — это трещина, которая образовалась при закалке из-за разных коэффициентов термического расширения и плохой смачиваемости титана образовавшимся расплавом.

На рис. 2, *z* зафиксирована микроструктура области при большей степени реагирования. Как видно, титан полностью растворился в промежуточном расплаве, который широким слоем контактирует с остатками объединившихся между собой ферроборных частиц. На рис. 2, *в, z* участки ферробора, граничащие с расплавом, имеют светлую окраску. По данным ЛРС-анализа это участки практически чистого железа, которые появились вследствие интенсивной диффузии бора в «промежуточный» расплав. В ферроборных частицах обеднены бором и границы между зернами, которые являются местами преимущественных диффузионных потоков.

При полном расплавлении оставшегося ферробора через промежуточный расплав вблизи обрыва горения образуется неоднородный по концентрации расплав, кристаллизующийся с образованием боридов титана и нескольких типов эвтектик: $FeTi + Ti$, $Fe_2B + Fe$, $Fe + Fe_2Ti$, $TiB_2 + Fe$.

Конечная микроструктура незакаленного образца представляет собой результат затвердевания более или менее однородного расплава и состоит из мелких кристаллов TiB_2 ($\approx 1 \div 2$ мкм) на фоне преимущественно псевдобинарной эвтектики $Fe + TiB_2$ (рис. 2, *d*).

Сравнительный анализ продуктов горения двух типов смесей. Различия в типах контактов между исходными реагентами проявились в реализации разных механизмов физико-химических превращений. Общим моментом в этих механизмах являются образование в волне горения контактных эвтектических расплавов и та существенная роль, которую они играют в процессах взаимодействия элементов. Однако, несмотря на большие различия в механизмах фазо- и структурообразования на промежуточных этапах, структуры образовавшихся конечных продуктов близки к состоянию термодинамического равновесия и не имеют принципиальных различий между собой. Согласно данным рентгенофазового анализа основными фазами в продуктах горения смесей обоих типов являются TiB_2 и Fe . В незначительном количестве ($\approx 5\%$) фиксируются дополнительные фазы, которые чаще всего являются структурными составляющими неравновесных эвтектик. Основное различие в продуктах сгорания проявляется в размерах и морфологии кристаллов TiB_2 . В случае горения смеси 1 частицы диборида титана имеют ярко выраженную кристаллографическую огранку и их средний размер составляет $\approx (5 \div 6)$ мкм (см. рис. 1, *z*). В продуктах горения смеси 2 того же состава частицы TiB_2 намного меньше (≈ 1 мкм) и не имеют четкой огранки (см. рис. 2, *z*).

Некоторые физико-механические характеристики материалов на основе СВС-композита $TiB_2 + Fe$. Микроструктура, фазовый состав, микротвердость ($H_\mu = 1500$ кг/мм²) полученных СВС-материалов определяют их высокие эксплуатационные свойства. Однако наличие пор (до $10 \div 15\%$) в продуктах горения снижает прочностные характеристики СВС-композиционного материала $TiB_2 + Fe$.

Для получения беспористого материала необходимо сочетать метод СВС с дополнительными физическими воздействиями (ультразвуковые колебания, давление, прокатка) либо получать порошок из СВС-материала, а затем с помощью методов порошковой металлургии получать плотный композиционный материал.

В настоящей работе с использованием методов давления, прокатки и спекания получены практически беспористые композиционные материалы ($TiB_2 + Fe$) с высокими физико-механическими характеристиками. В качестве примера на рис. 3 приведены микроструктуры образца, полученного прокаткой продуктов горения системы $Ti-B-Fe$, причем для осуществления СВС-процесса использовали смесь, состоящую из порошков промышленных ферросплавов — ферробора марки ФБО и ферротитана марки ТиВ. При прокатке учитывались особенности СВС-процесса для данной смеси — температурно-временные характеристики образца как в волне горения, так и после нее, вплоть до затвердевания. Анализ этих характеристик показал, что твердожидкое состояние для этого состава сохраняется ≈ 6 с. Поэтому прокатку заготовки стремились проводить сразу после СВС-процесса в течение этого времени и осуществляли ее за один проход со скоростью $0,15$ м/с. Степень деформации при этом достигала 50% .

Анализ микроструктуры продукта с помощью световой и электронной микроскопии показал, что почти все частицы диборида титана имеют одинаковый размер, равный $1 \div 2$ мкм. Прокатка разрушила крупные сросшиеся блоки кристаллов TiB_2 , что привело к увеличению протяженности границ зерен. На рис. 3, *z* представлена частица TiB_2 с полосами скольжения, полученными при прокатке. Полосы скольжения свидетельствуют о том, что при данном режиме обработки имела место пластическая деформация TiB_2 .

Плотность продукта после прокатки составила $\approx 98\%$ предельного значения, твердость $HRA \approx 91$, а износостойкость — на уровне сплава ВК-6. Приведенные данные и сравнение их с характеристиками материалов, полученных с использованием модельных сплавов из смесей порошков элементов, показывают, что замена последних промышленными ферросплавами не приводит к существенному снижению физико-механических свойств конечного продукта. В то же время затраты на производство СВС-материалов системы $Ti-B-Fe$ с использованием промышленных ферросплавов будут намного меньше, чем при применении дорогостоящих порошков отдельных элементов. Все это свидетельствует о целесообразности создания конструкционных и инструментальных СВС-материалов системы $TiB_2 - Fe$ с использованием промышленных ферросплавов.

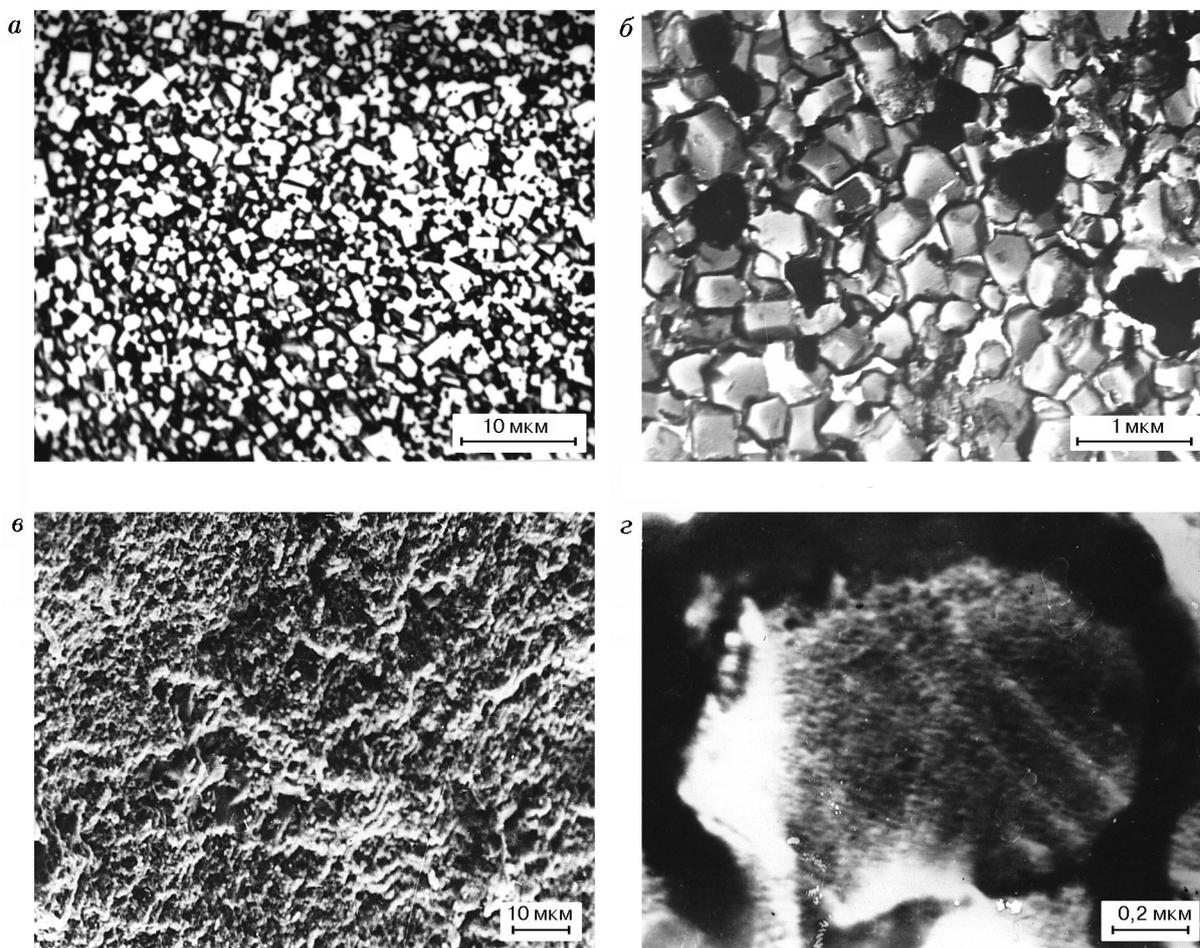


Рис. 3. Микроструктуры прокатанного сплава СВС-смеси FeV + FeTi:

а — оптическая микроскопия, *б* — электронная просвечивающая микроскопия, *в* — фрактограмма поверхности излома, *г* — частица TiB_2

ВЫВОДЫ

- Формирование структуры конечных продуктов при горении системы Ti–B–Fe идет при активном участии контактных эвтектик. Состав эвтектических расплавов определяется типом контактов между исходными реагентами. На морфологию конечного продукта оказывает влияние физико-химическое состояние исходной смеси.

- Использование в качестве исходного реагента промышленного ферросплава позволяет при сочетании процессов СВС и прокатки получить материал с высокими эксплуатационными свойствами.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Интеграция».

Авторы выражают благодарность А. Т. Паку за осуществление прокатки СВС-композиата $TiB_2 + Fe$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. М.: Металлургия (Челябинское отделение), 1991.
2. Максимов Ю. М., Пак А. Т., Мерзанов А. Г. и др. Высокотемпературный синтез системы Ti–B–Fe // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 219-223.

3. Максимов Ю. М., Пак А. Т., Расколенко Л. Г., Зенин А. А. Закономерности и механизм горения системы Ti–B–Fe // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 2. С. 74–79.
4. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т. и др. К механизму формирования структуры продукта в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276, № 4. С. 881–894.
5. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Расколенко Л. Г. и др. Роль контактного плавления в процессах безгазового горения // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286, № 4. С. 911–914.
6. Raskolenko L. G., Maksimov Yu. M. and Lepakova O. K. Construction of hypothetical Ti–B diagram by analysis of combustion products of three-component systems // J. Mater. Synthesis and Processing. 1995. V. 3, N 3. P. 153–163.
7. Максимов Ю. М., Лепакова О. К., Расколенко Л. Г. Исследование механизма горения системы титан — бор с использованием закалки фронта горения // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 1. С. 48–53.
8. Залкин В. М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Metallurgia, 1987. С. 150.

Поступила в редакцию 12/VII 1999 г.
