

На правах рукописи

**ЛепакOVA Ольга Клавдиевна**

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ БОРИДОВ ТИТАНА  
В СИСТЕМАХ ТI – В И ТI – В – FE.**

05.17.11 – Технология керамических, силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2000г.

Работа выполнена в Отделе структурной макрокинетики  
Томского научного центра СО РАН

Научный руководитель: доктор технических наук  
профессор Максимов Ю.М.

Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук,  
с.н.с. Ильин А.П.  
кандидат физ.-мат. наук,  
с.н.с. Табаченко А.Н.

Ведущая организация: Институт структурной макрокинетики и  
проблем материаловедения РАН

Защита состоится 26 декабря 2000 г. в 14 часов на заседании  
диссертационного Совета К 063.80.11 в Томском политехническом  
университете по адресу: 634034, Томск, пр. Ленина, 30, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической  
библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан 25 ноября 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Петровская Т.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

К наиболее перспективным материалам относятся бориды титана [1], которые обладают высокой твердостью, жаропрочностью, износостойкостью, стойкостью к действию расплавленных металлов, высокой электро- и теплопроводностью в сочетании с низким удельным весом. Однако, несмотря на целый комплекс полезных свойств, бориды титана не нашли широкого применения в технике. Последнее связано с трудностями получения боридов вследствие высоких температур плавления, высокой реакционной способностью бора и титана с материалом тиглей. Кроме того, в системе титан-бор хорошо изучены только две фазы  $TiB$  и  $TiB_2$  и отсутствуют данные о существовании фаз с высоким содержанием бора.

Одним из прогрессивных методов получения боридов является открытый Мержановым с сотрудниками метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [2]. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) относится к экстремальным технологиям получения материалов, который позволяет получать разнообразные продукты, в том числе материалы со структурой и свойствами, которые невозможно или трудно получить традиционными методами. Для получения этим методом материалов с определенной структурой и свойствами необходимы исследования как закономерностей горения (прежде всего, скорости и максимальной температуры горения от различных параметров процесса), так и изучение процессов, происходящих в микрообъеме реагирующей среды в каждой конкретной системе. В качестве объектов исследования в данной работе выбраны системы  $Ti - B$  и  $Ti - B - Fe$ , которые являются перспективными при разработке СВС - методом безвольфрамовых твердых сплавов. Если закономерности горения в указанных системах изучены достаточно полно [3-5], то особенностям фазовых и структурных превращений в волне горения, определяющим, в конечном счете, свойства синтезируемых материалов, не было уделено достаточного внимания. Вместе с тем, знание механизма взаимодействия

компонентов в экстремальных условиях позволяет грамотно подойти к решению технологических вопросов синтеза, обеспечивающих получение материалов с определенным уровнем свойств.

**Целью работы** является синтез и исследование процессов формирования структуры и фазового состава СВС - материалов на основе боридов титана.

В соответствии с целью в работе поставлены и решались следующие задачи:

- изучение механизма формирования фазового состава и микроструктуры продуктов в бинарной системе титан - бор и в трехкомпонентной системе титан - бор - железо в процессе СВС;
- изучение фазового состава и микроструктуры конечных продуктов в системах титан - бор и титан - бор - железо при широком варьировании концентрационных соотношений компонентов в исходных смесях, а также технологических параметров СВС -процесса;
- поиск наиболее эффективных областей применения СВС -композиционного порошка  $TiB_2 - Fe$ ;
- определение оптимальных условий получения методами порошковой металлургии твердого сплава на основе СВС -композиционного порошка  $TiB_2 - Fe$ .

### **Научная новизна.**

Предложен механизм взаимодействия компонентов - порошков в системах  $Ti - B$  и  $Ti - B - Fe$  в процессе СВС. Впервые исследования фазо- и структурообразования проведены для трехкомпонентной смеси, в которой в качестве одного из реагентов взят ферроборный сплав. Показана интенсифицирующая роль контактных эвтектических расплавов в процессах СВС.

С привлечением современных методов исследования изучены микроструктура и фазовый состав продуктов горения системы  $Ti - B$  в широкой области концентраций. Подтверждено существование в системе титан - бор фаз:  $Ti_2B_5$ ,  $TiB_{12}$ ,  $TiB_{\sim 25}$ . Показано, что фазы  $Ti_2B_5$  и  $TiB_{12}$  имеют по три модификации. Обнаружено два совершенно новых боридных соединения  $TiB_{\sim 55}$  и  $TiB_{\sim 100}$ . Для всех выявленных фаз определены кристаллохимические характеристики. Для боридов  $TiB_{\sim 12}$ ,  $TiB_{\sim 55}$  и  $TiB_{\sim 100}$  определены некоторые микромеханические и химические свойства, представляющие практическую ценность.

Механические и микромеханические испытания материалов проводили по стандартным методикам.

Состав структурных составляющих в синтезированных материалах определяли с помощью микроанализатора "Самеса".

**В третьей главе** приведены результаты экспериментального исследования фазовых и структурных превращений в волне горения системы Ti - В, а также дан подробный анализ продуктов синтеза в этой системе.

Исследование процессов фазоструктурообразования в волне СВС системы Ti - В изучали на "закаленных" образцах. Закалку осуществляли сбрасыванием горящих образцов в воду. В работе дана оценка возможности использования метода закалки в воду СВС - образцов системы Ti - В для описания процессов, протекающих в волне СВС.

На основании данных послойного рентгенофазового анализа, а также серии микроструктур, полученных из разных зон закаленного образца, дается описание эволюции реакционной среды от исходных компонентов до конечной структуры. Основные особенности структурных превращений в волне горения смеси порошков Ti и В заключаются в следующем:

- образование по механизму твердофазной диффузии вокруг частицы титана тонкого слоя из TiB<sub>2</sub> на начальном этапе взаимодействия;
- образование первых порции жидкой фазы появляются в результате контактного плавления эвтектики TiB - Ti ( $T_{пл.}=1540^{\circ}\text{C}$ ), интенсифицирующей процессы взаимодействия компонентов;
- коагуляция частиц аморфного бора с последующим их плавлением и образованием отдельного расплава, взаимодействующего с титановым расплавом;
- формирование структуры конечного продукта определяется степенью однородности образовавшегося в волне горения единого расплава.

Вторая часть третьей главы посвящена исследованию боридных фаз титана, полученных методом СВС в широкой области составов исходных реагентов Ti:В = (90 - 5):(10 -95) мас. %.

Данные исследований фазового состава и микроструктуры конечных продуктов показали, что в смесях с соотношением исходных реагентов Ti:В = 1:2; 1:0,8 при использовании порошка титана дисперсностью менее 40 мкм удается получить СВС - методом практически однофазные продукты, состоящие из TiB<sub>2</sub> в первом случае, и из TiB - во втором. Для всех остальных исследованных в работе составов продукты синтеза состоят из двух и более фаз.

Анализ микроструктуры сгоревших образцов состава Ti+2B при использовании порошка титана размером ~650 - 1000 мкм позволил сделать заключение о характере образования фаз Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> и TiB, а именно обе фазы образуются по перитектическим реакциям: TiB<sub>2</sub> + L <-> Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> и Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> + L <-> TiB соответственно.

Следует отметить, что до выхода нашей работы [6], а также появившейся одновременно с нашей работы [7], в литературе отсутствовали сведения о характере образования фазы Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>.

Изучение СВС боридов с высоким содержанием бора позволило обнаружить новые фазы.

Фаза Ti<sub>2</sub>B<sub>3</sub> была обнаружена в образцах состава Ti:B = 60:40 мас. %. Микроструктура указывает на перитектический характер ее образования по реакции L + TiB<sub>2</sub> <-> Ti<sub>2</sub>B<sub>3</sub>. На микрофотографиях сгоревших образцов с содержанием бора менее 40 мас.% фаза Ti<sub>2</sub>B<sub>3</sub> выявляется в виде светлых слоев вокруг первичных кристаллов TiB<sub>2</sub> (рис. 1а). На микрофотографиях конечных продуктов с содержанием бора ~40 мас. % фаза Ti<sub>2</sub>B<sub>3</sub> выявляется в виде светлых округлых зерен, между которыми отчетливо видна закристаллизовавшаяся в последнюю очередь эвтектика состава ~40 мас.% титана и ~55 мас. % бора (рис. 1б).

Рентгенографический анализ этих сплавов выявил наличие трех систем линий, проиндцированных с помощью аналитических методов и отнесенных к трем модификациям фазы Ti<sub>2</sub>B<sub>3</sub>.

Данные о кристаллической структуре трех модификаций Ti<sub>2</sub>B<sub>3</sub> и всех выявленных в работе новых фаз приведены в табл.1.

Фаза TiB<sub>12</sub> в трех модификациях α, β и γ была обнаружена в продуктах горения смесей с содержанием бора 55 - 75 мас.%. Рентгенограммы, на которых присутствовали рефлексы указанных фаз, были проиндцированы с помощью аналитических методов, а также с использованием рентгеноструктурных данных для изоструктурных соединений.

Металлографически фаза TiB<sub>12</sub> в литых образцах выявлена в составе эвтектики, усредненный состав которой соответствует содержанию Ti~45 мас.% и 55 мас.% B (рис. 2). Электронно - микроскопический анализ объектов в виде диспергированного порошка и чешуек, полученных с образцов в виде спека, показал, что одна система колец принадлежит фазе α - Ti<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, другая может быть приписана соединению α-TiB<sub>12</sub>.

Фаза TiB<sub>~25</sub> была обнаружена в наибольших количествах в сплаве состава Ti:B =13:87 мас.%. Наибольшее количество этой фазы наблюдалось в сплавах, в которых присутствовала низкотемпературная фаза α-Ti<sub>2</sub>B<sub>3</sub>.

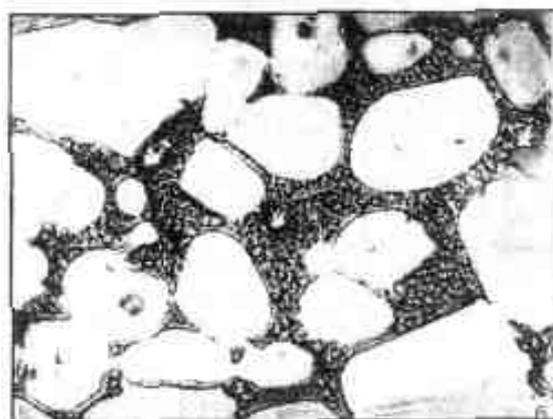
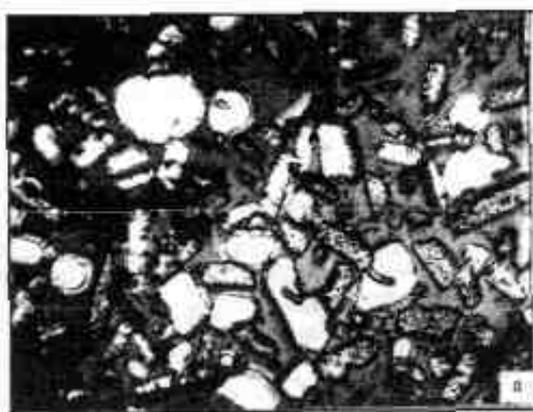


Рис. 1. Микроструктуры титаноборных композитов с содержанием бора 35 (а) и 40 мас.% (б); x500 (а), x2000 (б).

Можно предположить, что кристаллизация сплавов в этих случаях идет в соответствии с метастабильной диаграммой состояния, когда высокотемпературная фаза  $\omega$  -  $Ti_2B_5$  переходит в низкотемпературную  $\alpha$ - $Ti_2B_5$  с выделением  $TiB_{\sim 25}$  в виде мелкодисперсных частиц.

Таблица 1

Кристаллографические характеристики боридов титана

Фаза	Содержание бора, мас. %	Структурный тип	Элементарная ячейка	Параметры		
				a, Å	b, Å	c, Å
$\beta$ - $Ti_2B_5$	35 – 37	$\beta$ - $W_2B_5$	гексагон.	2,99	-	12,60
$\omega$ - $Ti_2B_5$	35 – 37	-	ромбоэдрическая (гексагональная)	3,64	-	27,51
$\alpha$ - $Ti_2B_5$	35 – 37	$\alpha$ - $W_2B_5$	гексагональная	2,98	-	20,48
$\beta$ - $TiB_{12}$	~73	$\beta$ - $AlB_{12}$	орторомбическая	12,43	12,79	10,16
$\gamma$ - $TiB_{12}$	~73	$\gamma$ - $AlB_{12}$	орторомбическая	16,62	17,94	10,16
$\alpha$ - $TiB_{12}$	~73	$\alpha$ - $AlB_{12}$	тетрагональная	10,26	-	14,41
$TiB_{\sim 25}$	85 – 90	$AlB_{10}$	орторомбическая	8,84	9,14	5,88
$TiB_{\sim 55}$	92 – 93	$CrB_{\sim 46}$	гексагональная	11,78	-	23,43
$TiB_{\sim 100}$	95 – 96	$SmB_{100}$	кубическая	23,575	-	-

Электронно - микроскопический анализ с микродифракцией подтвердил наличие выделений  $TiB_{\sim 25}$  в кристаллах  $Ti_2B_5$ .

Дифрактограммы, на которых присутствовали отражения этой фазы, были проиндексированы на основе орторомбической ячейки. Данные о кристаллической структуре приведены в табл. 1.



Рис.2. Микроструктура композита с содержанием бора 55 мас.%; x1000

Фазы  $TiB_{\sim 55}$  и  $TiB_{\sim 100}$  рентгенографически и металлографически были выявлены в образцах с содержанием бора 80 - 95 мас.%. На рис.3 приведена микроструктура сплава с содержанием бора  $\sim 95$  мас.%. Отчетливо видны три составляющие перитектического взаимодействия: первоначально кристаллизующаяся в виде звездчатых сростков фаза темного цвета ( $\sim 45 - 80$  об.%), вокруг которой расположены кристаллы светлой фазы ( $\sim 20 - 35$  об.%), разделенные остатками закристаллизовавшейся в последнюю очередь эвтектики. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, фаза темного цвета имеет формульный состав  $TiB_{\sim 100}$ , а фаза светлого цвета -  $TiB_{\sim 55}$ . Эвтектика содержит 90 мас.% бора и представляет, по-видимому, смесь кристаллов  $TiB_{\sim 55}$  и  $TiB_{\sim 25}$ .

Кристаллографические характеристики  $TiB_{\sim 55}$  и  $TiB_{\sim 100}$  приведены в табл.1.

Для композитов с содержанием бора 80 - 95 мас.% были определены некоторые микромеханические характеристики как отдельных структурных составляющих  $TiB_{\sim 55}$  и  $TiB_{\sim 100}$ , так и гетерофазного материала в целом, состоящего из кристаллов  $TiB_{\sim 100}$ , расположенных в матрице из  $TiB_{\sim 55}$  (табл.2).

Таблица 2

Микромеханические и абразивные свойства материалов

Материал	Микротвердость, Н $\mu$ , ГПа	Микрохрупкость при нагрузке на индентор 0,196 Н	Относительная абразивная способность (по отношению к электрокорунду)
$TiB_{\sim 100}$	$\sim 50$	3,0	3,06
$TiB_{\sim 55}$	$\sim 45$	2,0	2,80
80 $TiB_{\sim 100}$ : 20 $TiB_{\sim 55}$	$\sim 49$	2,4	3,62
Электрокорунд белый	22	0,97	1,00

Как видно из табл. 2, высокие значения микромеханических свойств как отдельных соединений, так и гетерофазного материала позволяют надеяться на возможность их практического применения в качестве абразивных материалов.

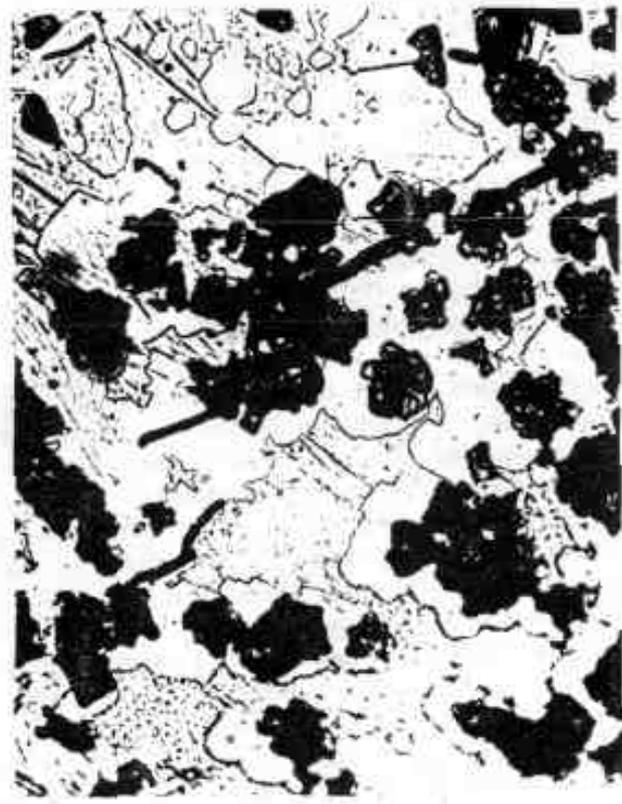


Рис.3. Микроструктура титаноборной смеси с содержанием бора 95 мас. %: темные кристаллы - фаза TiB<sub>100</sub> ; светлые кристаллы - перитектическая фаза TiB<sub>55</sub> прослойка между кристаллами TiB<sub>55</sub> - эвтектика TiB<sub>55</sub> + TiB<sub>25</sub>; x2000

**В четвертой главе** приведены результаты исследования процессов фазо- и структурообразования при горении трехкомпонентной системы Ti -B - Fe, а также результаты исследований продуктов горения в этой системе.

Фазо- и структурообразование изучали на образцах с остановленным фронтом горения для двух типов шихт: в первом случае шихта представляла смесь порошков элементов: титана, бора и железа (смесь №1); во втором - смесь порошков ферроборного сплава с титаном (смесь №2).

Основное различие двух типов шихт, влияющих на кинетику горения, - образование разных типов контактов между исходными реагентами. В шихте, состоящей из элементарных порошков, основная доля контактов приходится на контакты железо - бор и титан - бор и лишь незначительная часть на контакты железо - титан. 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 двумя 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.

Анализ серии микрофотографий (рис. 4), полученных из разных зон закаленных образцов, показал, что в случае горения смеси №1 во фронте волны горения образуется несколько расплавов на базе контактных эвтектик:  $Fe_2B + Fe$  ( $T_{пл} = 1200^\circ C$ ),  $Fe - Ti + Ti$  ( $T_{пл} = 1085^\circ C$ ),  $Fe_2Ti + Ti$  ( $T_{пл} = 1290^\circ C$ ).

После полного расплавления частиц титана в волне горения образуются фактически два взаимодействующих расплава: ферроборный 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. Окончательное формирование структуры конечного продукта горения системы Ti - B - Fe в случае смеси элементарных порошков происходит в результате конвективного перемешивания твердо - жидких расплавов, отличающихся вязкостью из-за разного наполнения их тугоплавкими частицами с одной стороны и разного химического состава - с другой. Следует отметить, что диффузионные процессы также вносят свой 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

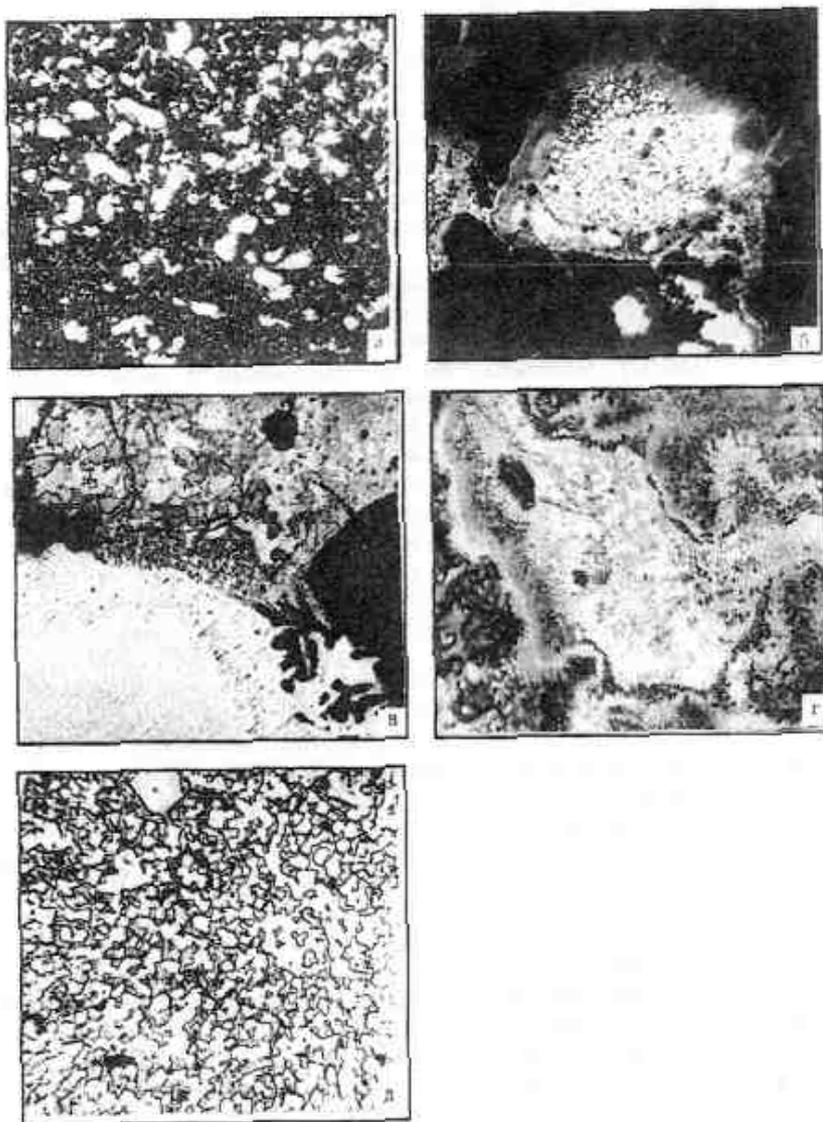


Рис.4. Микроструктуры различных зон горения закаленного образца дня шихты из смеси элементарных порошков Ti, B, Fe.

а-х70; б-х200; в,г,д-х1500

псевдобинарной эвтектики  $TiB_2 + Fe$ . Таким образом, в конечном продукте фиксируются три типа частиц  $TiB_2$ : первичные - образуются на границе взаимодействия двух расплавов: равновесные из расплава, согласно диаграмме состояния  $Ti - B - Fe$  и эвтектические.

По результатам структурных исследований образцов с остановленным фронтом горения аналогично воссоздается последовательность процессов, протекающих в волне при горении смеси №2. Также как и в первом случае, появление во фронте горения жидкой фазы обусловлено контактным плавлением компонентов шихты. Первые порции жидкой фазы появляются в системе при достижении в волне горения температуры, соответствующей низкотемпературной эвтектике  $FeTi + Ti$  ( $T_{пл.} = 1085^{\circ}C$ ). Возможно, что при достижении в волне горения температуры, соответствующей второй эвтектике  $Fe_2Ti + Fe$  ( $T_{пл.} = 1290^{\circ}C$ ), в местах контактов образуется жидкая фаза другого состава. Но в любом случае, с момента появления в системе жидкой фазы, взаимодействие между ферробором и титаном осуществляется через контактный расплав, в котором по мере повышения температуры растворяются железо, бор и титан (рис. 5).

С появлением в волне горения жидкой фазы наблюдается частичное диспергирование частиц ферробора и титана. Мелкие, как исходные, так и диспергированные частицы ферробора быстро растворяются в ферротитановом расплаве, насыщая его бором. Более крупные частицы ферробора стягиваются контактным расплавом в конгломерат, на границе которого с расплавом образуются тонкие слои из  $TiB_2$ . Эти слои, как и в случае смеси №1, отходят в расплав (рис. 5 в, г).

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:  $FeTi + Ti$ ,  $Fe_2B + Fe$ ,  $TiB_2 + Fe$ .

Конечная микроструктура незакаленных образцов представляет собой результат затвердевания более или менее однородного расплава и состоит из мелких кристаллов  $TiB_2$  (1-2 мкм) на фоне преимущественно псевдобинарной эвтектики  $Fe + TiB_2$  (рис. 5 д).

Таким образом, различия в типах контактов между исходными реагентами проявились в реализации разных механизмов физико-химических превращений. Общим моментом в механизмах этих систем является образование контактных эвтектических расплавов, играющих существенную роль в процессах взаимодействия

элементов. Основное различие продуктов синтеза проявляется в размерах и морфологии кристаллов  $TiB_2$ . В случае горения смеси элементов частицы  $TiB_2$  имеют ярко выраженную кристаллографическую огранку и средний размер их составляет  $\sim 5 - 6$  мкм. В продуктах горения смеси №2, рассчитанной на тот

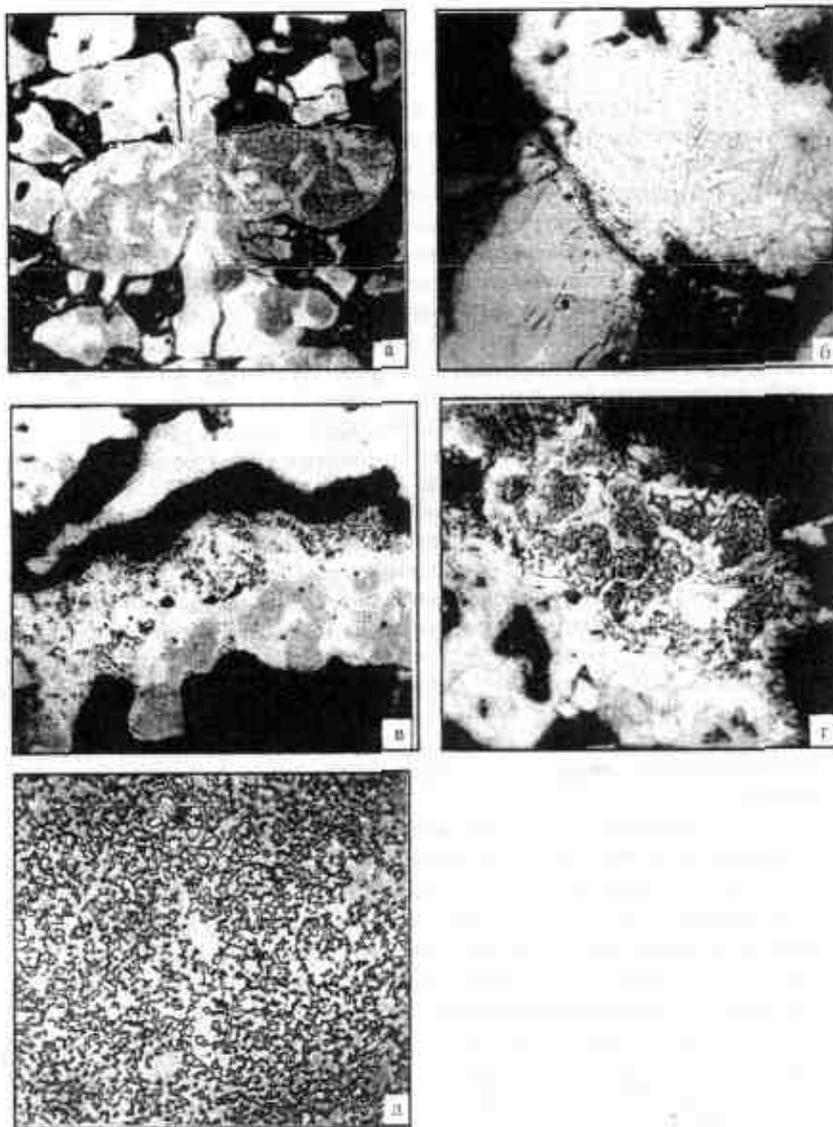


Рис.5. Микроструктуры различных зон горения закаленного образца для шихты из ферроборного сплава с титаном.

а-х200; б-д-х1500.

же состав конечного продукта, частицы  $TiB_2$  значительно меньше ( $\sim 1$  мкм) и не имеют четкой огранки.

То обстоятельство, что при изучении процессов фазоструктурообразования в трехкомпонентной системе  $Ti - B - Fe$  в качестве одного из реагентов использовали ферроборный сплав имеет практическое значение, поскольку при разработке СВС - композиционных материалов на основе боридов титана в качестве исходных реагентов могут быть использованы более дешевые, по сравнению с элементарными порошками, промышленные ферросплавы.

Пористость СВС - композиционных материалов является одним из основных факторов, сдерживающих широкое использование их в различных областях техники. Организация спекания образующегося в ходе СВС твердого продукта с целью получения изделий заданной формы и размеров - одна из перспективных задач в технологии СВС - процессов.

В работе рассмотрено влияние некоторых факторов на пористость конечных продуктов в системе  $Ti - B - Fe$ .

На рис. 6 приведены зависимости остаточной пористости конечных продуктов от максимальной температуры горения реакционных смесей (рис. 6,а) и от содержания железа в исходных смесях (рис. 6,б). Из анализа этих зависимостей следует, что основным фактором, влияющим на пористость конечного продукта, является максимальная температура горения. Введение железа в базовую систему  $Ti - 2B$  приводит к существенным изменениям параметров процесса горения: снижению максимальной температуры и скорости горения.

Влияние температуры на пористость конечного продукта непосредственно связано с процессами структурообразования в волне горения.

Из приведенных на рис. 6 а. б зависимостей также следует, что пористость конечных продуктов меньше в случае использования в качестве реагентов ферроборных сплавов ( $FeB_n$ ). Кроме температурного фактора (максимальные температуры горения всегда ниже при использовании в качестве исходных реагентов ферроборных сплавов), это обусловлено также гораздо меньшим количеством адсорбированных газов на частицах ферроборных сплавов по сравнению с частицами аморфного бора.

Отжиг в вакуумной печи при  $T = 600^\circ C$  в течение 2 часов реакционной смеси состава  $FeR_2 + Ti$  привел к снижению пористости конечного продукта (рис. 7). Из этого рисунка вытекает еще один важный технологический параметр. Поскольку смеси,

содержащие ферроборные сплавы, в большинстве своем слабоэкзотермичны, то для инициирования самоподдерживающегося режима воспламенения требуется предварительный нагрев, и как видно, для каждого состава имеется своя

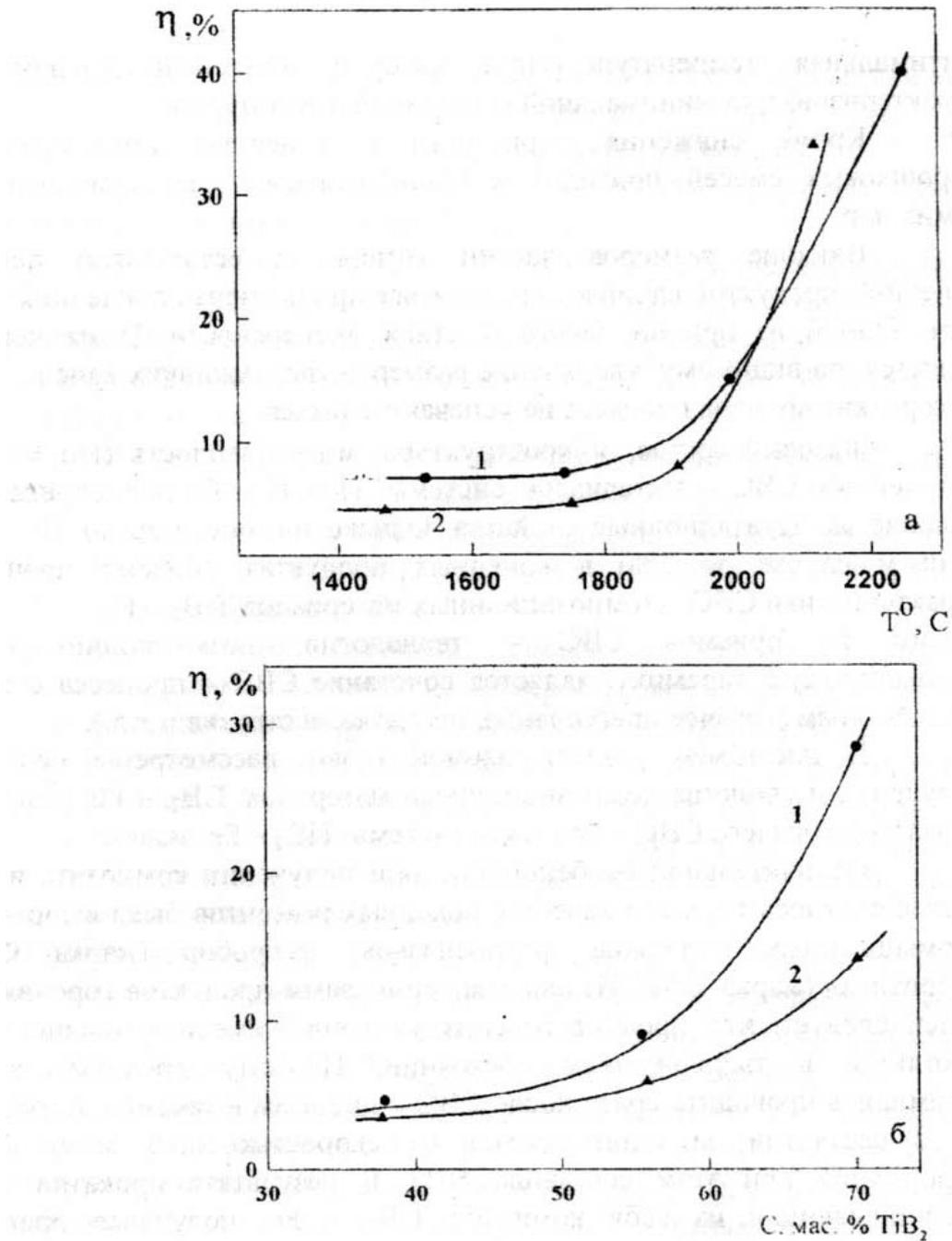


Рис. 6. Зависимость остаточной пористости конечных продуктов от максимальной температуры горения (а) и от содержания железа в конечных продуктах (б): 1 - смесь порошков Ti, B, Fe; 2 - смесь ферроборных сплавов с титаном

оптимальная температура, при которой конечный продукт будет характеризоваться минимальной остаточной пористостью.

Кроме снижения пористости в конечных продуктах, отжиг порошковых смесей приводит к существенному уменьшению размеров самих пор.

Влияние размеров частиц титана на остаточную пористость конечных продуктов начинает проявляться при размерах последних более 50 мкм. Одной из причин такого влияния дисперсности Ti на пористость является, по-видимому, увеличение размеров твердожидких капель, которые за короткие времена процесса не успевают слиться.

Фазовый состав, микроструктура, микротвердость ( $H_{\mu} \sim 15$  ГПа) полученных СВС - материалов системы Ti - В - Fe определяют их высокие эксплуатационные свойства. Однако наличие пор до 10 - 15% (в лучшем случае до 5%) в конечных продуктах снижает прочностные характеристики СВС - композиционных материалов TiB<sub>2</sub> - Fe.

Одним из приемов СВС - технологии, позволяющим получать высокоплотную керамику, является сочетание СВС - процесса с силовым воздействием (горячее прессование, прокатка, экструзия и т.д.).

В последнем разделе данной главы рассмотрены особенности получения и свойства композиционного материала TiB<sub>2</sub> - Fe, полученного прокаткой горячего СВС - продукта системы TiB<sub>2</sub> - Fe.

Отличительной особенностью при получении композита в данном случае являлось то, что в качестве исходных реагентов была выбрана смесь промышленных порошков ферросплавов: ферробор (марка ФБО) и ферротитан (марка TiB). Из анализа термограмм продуктов горения данной смеси следует, что продукт горения указанной смеси в течение 15 сек. находится в твердожидком состоянии. Поэтому прокатку заготовки стремились проводить сразу после СВС - процесса в течение этого времени и осуществляли за один проход со скоростью 0,15 м/сек. Степень деформации при этом составила 50%. В результате прокатки продукт, представляющий из себя композит TiB<sub>2</sub> - Fe, получался практически беспористым, с мелкодисперсной и однородной структурой. Прокатка разрушила крупные сросшиеся блоки кристаллов TiB<sub>2</sub>, что привело к увеличению протяженности границ зерен.

Плотность продукта после прокатки составила -98%, твердость HRA~91, а износостойкость на уровне ВК6.

Приведенные данные и сравнение их с характеристиками материалов, полученных с использованием модельных сплавов из смесей элементарных порошков,

показали, что замена последних промышленными ферросплавами не привела к существенному снижению физико-механических свойств конечного продукта. В то же время затраты на производство СВС - материалов системы Ti - В - Fe с использованием промышленных ферросплавов будут намного меньше, чем при использовании дорогостоящих порошков отдельных элементов.

**Пятая глава** посвящена практическому использованию СВС - композиционных порошков системы Ti - В - Fe.

В работе показано, что СВС - порошок TiB<sub>2</sub> - Fe дисперсностью 20 - 40 мкм может быть использован в качестве абразивного наполнителя в составе полирующих алмазных паст. Значительное содержание железа в порошках TiB<sub>2</sub> - Fe (до 50 мас.%) позволяет использовать их в качестве магнитно-абразивных порошков.

Перспективным направлением является создание на основе СВС - композиционных порошков TiB<sub>2</sub> - Fe износостойких покрытий.

Лабораторные испытания показали высокую износостойкость покрытий из СВС - порошка TiB<sub>2</sub> - Fe, нанесенных методами плазменного напыления и электронно-лучевой наплавки.

Эксплуатационные свойства спеченных твердых сплавов определяются не только составом, но и характером структуры (зеренное строение, пористость, равномерность распределения компонентов и т.п.), формирование которой в значительной степени определяется температурой и временем спекания. СВС композиционные порошки TiB<sub>2</sub> - Fe являются новым порошковым материалом. Поэтому для оценки возможности их использования в производстве твердосплавных изделий необходимо было определить оптимальные режимы спекания.

В работе приводятся данные по спеканию СВС - композиционных порошков TiB<sub>2</sub> - Fe, синтезированных из различных исходных смесей. Порошок, полученный СВ-синтезом смесей ферроборных сплавов с титаном обозначен в работе как КП-I; в случае сжигания смеси элементов КП-II.

Исследования показали, что режимы спекания для получения твердых сплавов со сравнимыми свойствами из КП-I и КП-II отличаются как по температуре спекания, так и по времени выдержки. При использовании КП-II требуются более высокие температуры спекания и длительные выдержки по сравнению с КП-I.

Различия в режимах спекания КП-I и КП-II заложены, очевидно, в продуктах, получаемых при СВ-синтезе.

При изучении параметров спекания СВС - композиционных порошков обоих типов была установлена взаимосвязь между температурами спекания и максимальными

температурами горения соответствующих смесей (рис. 8). Из рисунка видно, что для КП-1 температуры горения и спекания идут ниже, чем для КП-II. Основной причиной более низких температур спекания КП-1 является, по-видимому, присутствие в их составе

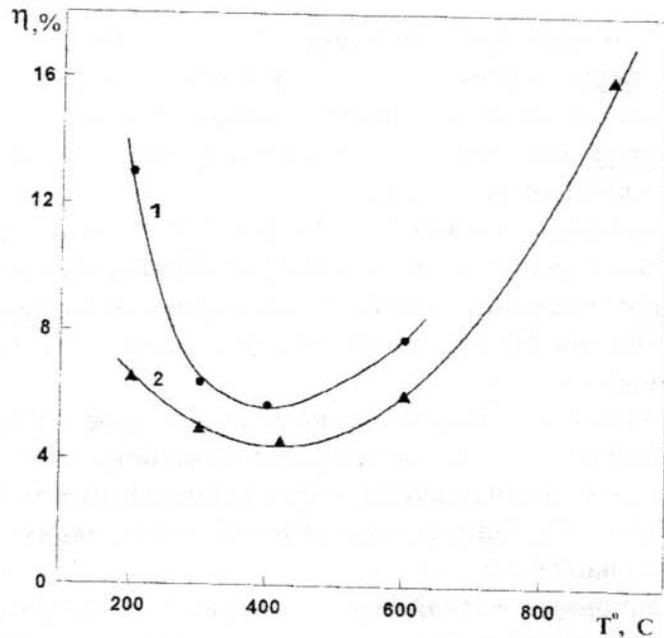


Рис. 7. Зависимость остаточной пористости конечных продуктов от температуры предварительного подогрева смеси ферроборного сплава с титаном ( $\text{FeB}_2 + \text{Ti}$ ): 1 – неотожженная смесь; 2 – отожженная смесь ( $T_{\text{отж.}}=660^\circ\text{C}$ ;  $t=2$  ч.)

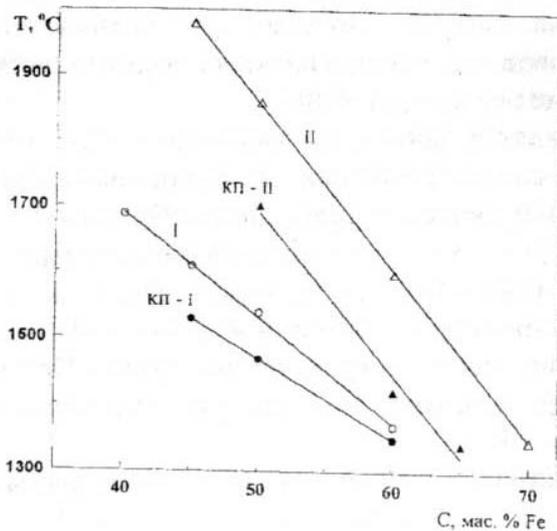


Рис. 8. Соотношение максимальных температур горения смесей порошков I и II типов и оптимальных температур спекания соответствующих СВС – композиционных порошков КП – I и КП – II: I – горение смесей порошков ферроборных ( $\text{FeB}_n$ ) сплавов с титаном; II – горение смесей порошков железа, бора и титана; КП – I – спекание композиционных порошков I-го типа; КП – II – спекание композиционного порошка II-го типа.

в большем количестве неравновесных фаз, являющихся составляющими неравновесных эвтектик.

Последние вносят существенный вклад в процесс уплотнения СВС - композиционных порошков.

Спеченные из СВС - композиционных порошков твердые сплавы характеризуются более равновесным фазовым составом по сравнению с исходными порошками, хотя в некоторой степени наследуют неравновесность исходных порошков.

Анализ микроструктуры спеченных образцов свидетельствует о том, что спекание сопровождается перекристаллизацией боридных частиц через жидкую фазу. Перекристаллизовавшиеся частицы диборида титана склонны к коалесценции. Незначительная передержка во времени спекания приводит к образованию конгломератов из боридных частиц, достигающих размеров 40 мкм. Без коалесценции частицы  $TiB_2$  в спеченных по оптимальным режимам образцах имеют размеры не более 5 мкм.

Исследования показали, что наилучшими свойствами обладают образцы, спеченные из композиционного порошка состава  $TiB_2: Fe = 52 : 48$  мас.% при температуре  $T = 1400^\circ C$  и выдержке  $\tau = 60$  мин. При всех дальнейших исследованиях, связанных с практическим применением разработанного СВС - порошка, в качестве базисного был выбран порошок-указанного состава.

Было изучено влияние легирующих добавок, а также способа их введения на свойства спеченного материала. Исследования показали, что добавки, активирующие процесс спекания ( $Ni$ , сплав  $Ni - Cr$ ), целесообразнее всего вводить в шихту перед прессованием и спеканием, в то время как фазообразующие добавки типа хрома следует вводить в шихту перед СВ-синтезом.

В главе приведены результаты исследования влияния механической активации на параметры спекания и свойства спеченного твердого сплава на основе диборида титана.

Основные результаты проведенных исследований сводятся к следующему.

Механоактивация СВС - композиционного порошка приводит к существенному уменьшению размеров частиц, увеличению дефектности структуры, что, в конечном счете, приводит к снижению температуры спекания на  $\sim 100^\circ C$  и сокращению продолжительности спекания до 40 мин. Полученный из активированного порошка твердый сплав имеет тонкозернистую структуру, низкую пористость и, как следствие, более высокие прочностные характеристики.

Наиболее существенное влияние механической активации проявилось при добавлении к СВС - композиту легирующих добавок (Cr, Mo) и последующей активации полученных смесей в среде бензина. Результатом такой обработки явилось образование в спеченных образцах новой структурной составляющей, которая, согласно данным химического и микрорентгеноспектрального анализов, имеет формульный состав  $\sim Ti, Fe(Cr, Mo)(B, C)_3$ .

Спеченные из обработанного таким способом СВС - порошка образцы имеют высокую твердость (HRA=90).

В таблице 3 приведены некоторые свойства спеченного композита  $TiB_2-Fe$ .

Таблица 3

Состав композита $TiB_2-Fe$ , мас. %	Режим спекания		Режим МА		Свойства		
	T, °C	t, мин.	t, мин.	Отношение Т:Ш	HRA	$\sigma_{изг.}$ , МПа	Плотность, % отн.
52% $TiB_2$ + 48% Fe	1400	60	-	-	90	1200	98,0
52% $TiB_2$ + 48% Fe	1300	40	60	1 : 20	90	1350	98,5
52% $TiB_2$ + 48% Fe	1270	60	30	1 : 20	88	1270	98,0

Технологический процесс получения СВС - продуктов является достаточно универсальным. Поэтому для наработки больших объемов СВС -порошка  $TiB_2 - Fe$  может быть использована любая технологическая линия по производству и переработке СВС - порошков.

На рис. 9 приведена общая технологическая схема получения СВС - порошка  $TiB_2- Fe$ .

В приложении приведены акты производственных и лабораторных испытаний на:

1. Алмазную пасту с наполнителем из диборида титана. Абразивная способность

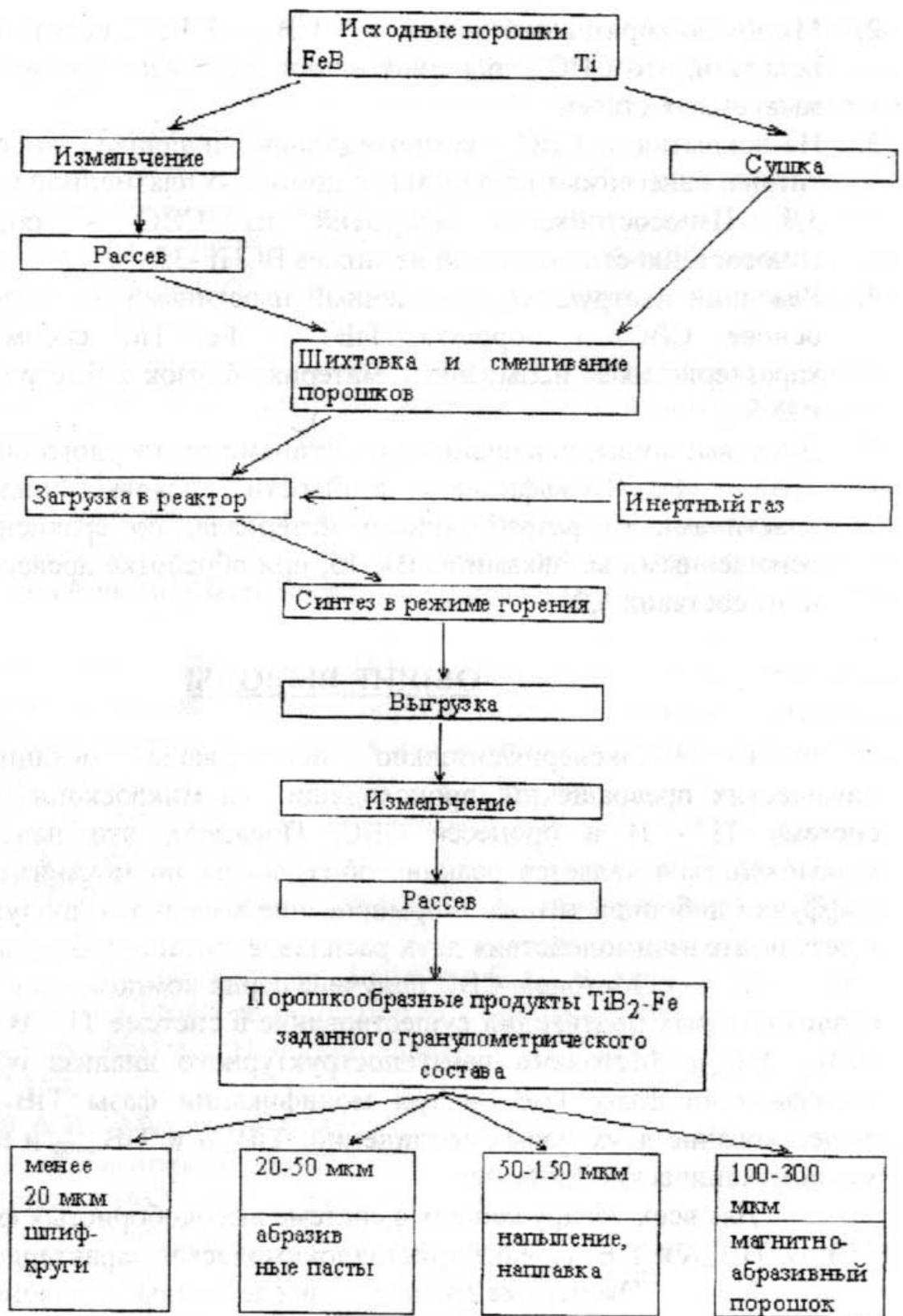


Рис. 9. Схема технологической линии получения порошка  $TiB_2 - Fe$  методом СВС

алмазной пасты с наполнителем " $\text{TiB}_2 - \text{Fe}$ " на 40 % выше абразивной способности пасты без наполнителя и на 20% выше паст с наполнителем из карбида титана.

2. Магнитно-абразивный порошок " $\text{TiB}_2 - 55\text{Fe}$ ". Результаты испытаний показали, что СВС порошок может быть использован при обработке закаленных сталей.

3. На покрытия из СВС - композиционных порошков на основе диборида титана, нанесенные на образцы с помощью плазменной установки УПУ-ЗД. Износостойкость покрытий из СВС - порошков выше износостойкости покрытий из сплава ВСНГ-35.

4. Режущий инструмент, оснащенный пластинами из твердого сплава на основе СВС - порошка  $\text{TiB}_2 - \text{Fe}$ . По своим стойкостным характеристикам испытанный материал близок к быстрорежущей стали Р9К5.

5. Дисковые пилы, оснащенные пластинами из твердого сплава на основе  $\text{TiB}_2 - \text{Fe}$ . Коэффициент стойкости дисковых пил, оснащенных пластинами из разработанного материала, по сравнению с пилами, оснащенными вставками из ВК-15, при обработке древесностружечных плит составил 1,2.

### **ОБЩИЕ ВЫВОДЫ**

1. Экспериментально исследованы механизмы физико-химических превращений, происходящих на микроскопическом уровне в системе  $\text{Ti} - \text{B}$  в процессе СВС. Показано, что начальным этапом взаимодействия является реакция образования по механизму реакционной диффузии диборида титана. Формирование конечного продукта происходит в результате взаимодействия двух расплавов: титано- и боронасыщенных.

2. Методом СВС получена серия композитов в системе  $\text{Ti} - \text{B}$ , анализ которых подтвердил существование в системе  $\text{Ti} - \text{B}$  фаз типа  $\text{Ti}_2\text{B}_5$ ,  $\text{TiB}_{12}$ ,  $\text{TiB}_{\sim 25}$ . Методами рентгеноструктурного анализа обнаружены при модификации фазы  $\text{Ti}_2\text{B}_5$  и три модификации фазы  $\text{TiB}_{12}$ . Установлено существование двух новых соединений;  $\text{TiB}_{\sim 55}$ ; и  $\text{TiB}_{\sim 100}$  и исследованы их микромеханические свойства.

Для всех обнаруженных в системе высокобористых фаз:  $\text{Ti}_2\text{B}_5$ ,  $\text{TiB}_{12}$ ,  $\text{TiB}_{\sim 25}$ ,  $\text{TiB}_{\sim 55}$  и  $\text{TiB}_{\sim 100}$  дана кристаллохимическая характеристика.

3. Экспериментально исследованы закономерности и механизм физико-химических превращений, происходящих на микроскопическом уровне в системе  $\text{Ti} - \text{B} - \text{Fe}$  в процессе СВС. Впервые при изучении процессов фазоструктурообразования в волне горения многокомпонентных систем в качестве одного из исходных реагентов использован сплав. Формирование конечного продукта осуществляется в результате взаимодействия двух основных расплавов: ферроборного и ...

10. Балашов В.Б., Лепаква О.К. Некоторые закономерности высокотемпературного

взаимодействия титана с бором в присутствии магния // Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции "Применение аппаратов порошковой технологии и процессов термосинтеза в народном хозяйстве". Томск, 1987. -С. 154.

11. Кирдяшкин А.И., Лепакова О.К., Максимов Ю.М. Влияние структурных превращений исходных компонентов в волне горения на протекание СВС-процесса // Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции "Применение аппаратов порошковой технологии и процессов термосинтеза в народном хозяйстве". Томск, 1987. - С.174.

12. Кирдяшкин А.И., Лепакова О.К., Максимов Ю.М., Пак А.Т. Структурные превращения компонентов порошковой смеси в волне безгазового горения // Физика горения и взрыва. - 1989. - №6. - С.67-72.

13. Лепакова О.К., Рзколенко Л.Г. Получение методом СВС композиционного материала на основе диборида титана с металлической матрицей. // Тезисы докладов III региональной научно-технической конференции "Порошковые материалы и покрытия". Барнаул, 1990. - С. 109-110.

14. Расколенко Л.Г., Лепакова О.К., Максимов Ю.М. Спекание композиционных частиц на основе диборида титана, полученных методом СВС // В сб.: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Под редакцией Ю.М. Максимова. - Томск, 1991.-С. 110-116.

15. Kirdyashkin A.I., Maximov Yu.M., Lepakova O.K. et. al. SHS processes investigations with using of laser hardenind // First International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Alma-Ata. Abstract Book, 1991. -P.99.

16. Raskolenko L.G., Maksimov Yu.M., Lepakova O.K., Killer V.D. The Role of Melts During Phase and Structure Formation in Combustion Wave // PAC RIM Meeting Program and Abstract. Honolulu, Hawaii. USA. The American Ceramic Society, 1993. P 150.

17. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Лепакова О.К. и др. Исследование СВС-процессов с использованием лазерной закалки // Инженерно-физический журнал. - 1993. - т.65. - №5. - С.598-601.

18. Raskolenko L.G., Maksimov Yu.M., Lepakova O.K. Construction of a Hypothetical Ti-B Diagram by analysis of Component Systems // J. of Materials Synthesis and Processing. New-York. USA. - 1995. - v.3. - № 3. - P. 153-163.

19. Терехова О.Г., Лепакова О.К. Влияние механической активации на фазовый состав и структуру спеченного композиционного материала на основе диборида титана, полученного методом СВС // Неорганические материалы. - 1998. - № 3. - С. 309-312.

20. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Китлер В.Д., Лепакова О.К., Буркин В.В.,

- Синяев С.В. Особенности формирования продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в магнитном поле // Физика горения и взрыва. - 1999. - т.35. - №3. - С. 63-66.
21. Терехова О.Г., Лепакова О.К., Костикова В.А. Влияние механической активации на фазовый состав, структуру и прочностные свойства композиционного материала на основе диборида титана с легирующими добавками // Химия в интересах устойчивого развития. - 1998. - №6. - С Л 95-198.
22. Лепакова О.К., Расколенко Л.Г., Максимов Ю.М. Исследование боридных фаз титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Неорганические материалы. - 2000. - т.36. -№6.-С. 690-697.
23. Лепакова О.К., Расколенко Л.Г., Касацкий Н.Г. Материал на основе бора: Патент РФ № 1770433. // Б.И. № 39. 23.10.92.
24. Лепакова О.К., Расколенко Л.Г., Китлер В.Д., Максимов Ю.М. Материал на основе бора: Патент РФ № 2060938. // Б.И. № 15. 27.05.96.
25. Лепакова О.К., Расколенко Л.Г., Китлер В.Д. Материал на основе боридов титана: Патент РФ № 2109684. // Б.И. № 12. 27.04.98.
26. Расколенко Л.Г., Лепакова О.К., Максимов Ю.М. и др. Способ получения спеченного твердого сплава: Патент РФ № 1748452. // Б.И. №9. 1995.
27. Лепакова О.К., Терехова О.Г. Способ получения спеченного композиционного материала на основе борида титана: Патент РФ № 2034928.//Б.И. № 13. 1995.
28. Raskolcnko L.G., Lepakova O.K., Maksimov Yu.M. Combustion Diagram of Titanium-Boron System // V Russian-Chinese Symposium "Advanced materials and Pocesess. Fundamental Problems of Developing Advanced Materials and Processes of the XXI Century". - Baikalsk. Russia. - 1999. - P. 105-106.
29. Panin V,E., Galchenko N.K., Lepakova O.K. et. al. Peculiarities of Structural Formation of Composite Coverings on the basis Titanium Diboride During Electron-Beam Surfacing // V Russian-Chinese Symposium "Advanced materials and Pocesess. Fundamental Problems of Developing Advanced Materials and Processes of the XXI Century". -Baikalsk. Russia. - 1999.-P. 181-182.
30. Лепакова О.К., Расколенко Л.Г., Максимов Ю.М. О механизме фазоструктурообразования системы Ti-B-Fe в волне горения. // Физика горения и взрыва. - 2000. - №5. - В печати.